

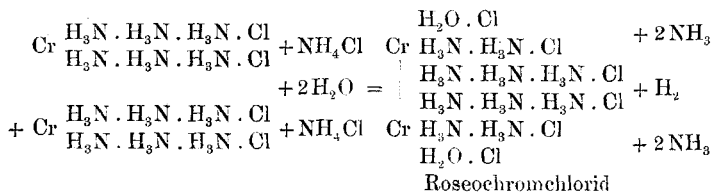
Beiträge zur Chemie der Chromammoniak- verbindungen;

von

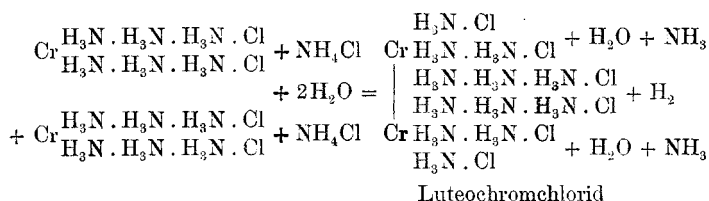
S. M. Jörgensen.

VII. Ueber die Luteochromsalze.

In meiner letzten Arbeit über Chromammoniaksalze hob ich hervor¹⁾, dass eine salmiakhaltige Lösung von Chromchlorürammoniak bei Abschluss der Luft sich unter Wasserzersetzung, erheblicher Wärmeentwicklung und sehr reichlicher Wasserstoffentwicklung oxydirt, und dass unter diesen Verhältnissen hauptsächlich Roseochlorid entsteht. Genannte Wasserstoffentwicklung verläuft schnell und ist wesentlich im Verlauf von $\frac{3}{4}$ — 1 Stunde beendigt. Wird aber das Gemisch abgekühlt, so geht der Process weit langsamer, nimmt 18—24 Stunden in Anspruch, und unter diesen Verhältnissen wird wesentlich Luteochromchlorid gebildet. Zum Verstehen des Vorganges kann auch hier angenommen werden, es bilde sich zuerst basisches Luteochlorid, welches dann sofort den Salmiak zersetzt. Die Bildungen von Roseo- und Luteosalz verlaufen ganz analog:



¹⁾ Dies. Journ. [2] 25, 427.



Zur Darstellung von Luteochromsalzen dient dann folgendes Verfahren: 80 Grm. gepulvertes Kaliumdichromat wird in einem Becherglas von 2 $\frac{1}{2}$ Lit. Inhalt mit 100 Ccm. Weingeist und dann mit 250 Ccm. höchst concentrirter Salzsäure übergossen. Beim Umrühren verläuft die Reduction plötzlich und unter bedeutender Wärmeentwicklung. Die weitere Reduction zu Chromchlorür mit Zink wird auf einmal in Christensen's Apparät, welchem jedoch hier zweckmässig etwas grössere Dimensionen gegeben werden, vorgenommen. Die reducirte blaue Flüssigkeit wird wie gewöhnlich durch den Wasserstoffdruck in ein Gemisch von 700 Grm. Salmiak und 750 Ccm. Ammoniakflüssigkeit von 0,91 spec. Gew., welches in steter schwenkender Bewegung erhalten wird, übergetrieben. Das Gemisch ist in einer Flasche enthalten, die fast ganz von den gemischten Flüssigkeiten gefüllt wird. Die Flasche wird sogleich mit einem Stopfen mit Gasableitungsröhre, die unter Wasser mündet, verschlossen und in ein geräumiges Gefäss ganz unter kaltes Wasser gestellt. Nachdem die Wasserstoffentwicklung aufgehört (d. h. nach 18—24 Stunden), sieht man deutlich auf dem ungelösten Salmiak eine reichliche Menge Luteochromchlorid in gelben Krystallen abgeschieden. Die überstehende Flüssigkeit enthält ausserdem viel gelöst. Die Flüssigkeit und das feste Salz werden für sich behandelt.¹⁾

¹⁾ Ich bemerke schon hier, dass man nach längerem Stehenlassen des Gemenges nicht mehr Luteosalz abgeschieden erhält. Im Gegentheil geht das schon abgeschiedene in der verkorkten Flasche allmählich (und im Verlauf mehrerer Monate fast vollständig) in ein neues, rothes Chromammoniakchlorid über, welches so in recht erheblicher Menge gewonnen werden kann, und das später beschrieben werden soll.

Die möglichst scharf abgegossene rothe Flüssigkeit wird mit einem gleichen Volum Weingeist von 95% Tr. vermischt, wodurch sich eine reichliche Menge Luteochlorid ausscheidet, welches in ein paar Stunden sich gut absetzt. Die überstehende Flüssigkeit wird so scharf wie möglich decantirt, das Luteochlorid auf ein Filter gebracht, einmal mit Weingeist gewaschen und vollständig an der Luft getrocknet, dann in lauwarmem Wasser gelöst, und die Lösung in gut abgekühlte rohe Salpetersäure von 1,39 spec. Gew. einfiltrirt. Hierbei scheidet sich das Luteosalz in langen gelben Nadeln des Nitrats ab, während anhängende Verunreinigungen in der Mutterlauge bleiben. Der Niederschlag wird ein paar Mal mit roher Salpetersäure decantirt, dann mit einem Gemenge von 1 Vol. reiner Salpetersäure und 2 Vol. Wasser, in welchem er fast unlöslich ist, chlorfrei, mit Weingeist säurefrei gewaschen und an der Luft getrocknet.

Der luteochloridhaltige Salmiak wird wiederholt mit je 150 Ccm. Wasser von gewöhnlicher Temperatur behandelt, wo sich allmählich alles Luteosalz löst, während rein weisser Salmiak zurückbleibt. Sobald die rothe Mutterlauge entfernt ist, sieht man die gelben Luteochloridkrystalle über dem Salmiak geschichtet liegen. Hat man das oxydirte Gemisch längere Zeit (eine Woche oder mehr) stehen lassen, so bleibt, nach dem Auflösen des Luteochlorids, ein Gemisch von Salmiak und sehr schön carmoisionrothen Krystallen des neuen Chlorids zurück. Dasselbe wird zuerst mit kleinen Antheilen Wasser, da das neue Chlorid in gesättigter Salmiaklösung unlöslich ist, schliesslich mit halbverdünnter Salzsäure getrennt, welche den Salmiak löst, aber das rothe Chlorid ungelöst lässt.

Die ersten Auszüge des Luteochlorids sind tief roth, dann werden sie wie Portwein und schliesslich gelb gefärbt. Durch die Farbe erkennt man sehr leicht, wenn es sich nicht mehr lohnt sie aufzuarbeiten. Die annähernd einfarbigen Auszüge werden in Antheilen von 300 Ccm. gesammelt, und unter guter Abkühlung mit etwa ihrem gleichen Volum roher Salpetersäure von 1,39 spec. Gew. versetzt. Aus den

reichhaltigen Auszügen setzt sich sogleich, aus den schwächeren nach einigen Stunden Luteonitrat ab, welches wie oben gereinigt wird und gewöhnlich ziemlich gross krystallinisch ist (lange Nadeln). Bei weniger guter Abkühlung kann sich während des Stehens Stickoxyd und Stickstoffoxychlorid in ganz ansehnlicher Menge entwickeln, was jedoch kaum die Ausbeute, wohl aber das Absitzen der Krystalle beeinträchtigt¹⁾.

Die Ausbeute beträgt etwa 50 Grm. Luteonitrat, und zwar erhält man aus dem luteochromhaltigen Salmiak etwa 40 Grm., aus der abgegossenen rothen Flüssigkeit etwa 10 Grm. Ich führe drei Versuche an, welche sämmtlich mit obiger Menge Rohmaterial angestellt wurden.

I. Temp. des Kühlwassers 19°. Die Wasserstoffentwicklung dauerte 18 Stunden. Dann wurde die Flasche gut verkorkt sieben Tage hingestellt. Aus dem festen Salz wurden 38,4 Grm., aus der Flüssigkeit 10,5 Grm. Luteonitrat, zusammen 48,9 Grm. gewonnen. Noch wurden 2,5 Grm. schön krystallisirtes neues rothes Chlorid erhalten.

II. Temp. des Kühlwassers 15°. Die Wasserstoffentwicklung dauerte 22 Stunden. Das sogleich behandelte oxydirte Gemisch ergab aus dem festen Salz 41,1 Grm., aus der Flüssigkeit 9,0 Grm., zusammen 50,1 Grm. Luteonitrat. Hier war kein rothes Chlorid abgeschieden.

III. Temp. des Kühlwassers 0°. Die Wasserstoffentwicklung dauerte 26 Stunden und war während der ganzen Zeit langsam. Das sogleich behandelte oxydirte Gemisch ergab aus dem festen Salz 42,8 Grm., aus der Flüssigkeit 10,0 Grm., zusammen 52,8 Grm. Luteonitrat. Hier hatte sich ebenfalls kein rothes Chlorid abgesetzt.

Nach Auflösen in kaltem Wasser und sofortigem Filtriren ist das so erhaltene Luteonitrat für die meisten Zwecke hinlänglich rein. In ganz reinem Zustande scheidet es sich aus

¹⁾ Es kann hierbei bemerkt werden, dass eine conc. Lösung von Luteochromnitrat, mit salpetrigsaurem Natron und dann mit halbverdünnter Salpetersäure versetzt, das Luteonitrat in unveränderter Gestalt und Menge abscheidet.

beim Einfiltriren dieser Lösung in verdünnte Salpetersäure (1 Vol. reiner Säure von spec. Gew. 1,4 und 2 Vol. Wasser). Der glänzend krystallinische gelbe Niederschlag wird mit Weingeist säurefrei gewaschen und an der Luft getrocknet. Er soll bei Lichtabschluss aufbewahrt werden, wo er sich jahrelang hält. Am Lichte röthet er sich allmählich unter Ammoniakverlust.

So wird das Luteochromnitrat in grösster Menge und am wohlfeilsten erhalten. Es verdient aber bemerkt zu werden, dass Blomstrand's Weise zur Darstellung von Luteokobaltsalzen¹⁾ auch Luteochromsalze liefert. Die Ausbeute ist aber verhältnissmässig sehr gering. Die aus 25 Grm. Kaliumdichromat wie gewöhnlich dargestellte Chromchlorürlösung wird in eine Lösung von 40 Grm. Ammoniumsulfat in 400 Ccm. starker Ammoniakflüssigkeit übergedrückt und sofort mit 15 — 20 Grm. gepulvertem Jod oxydirt. Beim Schütteln und Abkühlen scheidet sich hierbei Luteochromjodidsulfat in unreinem Zustande als bräunlichgelbes Pulver ab, mit verdünntem Ammoniak zu waschen und in kalter verdünnter Salpetersäure zu lösen. Die filtrirte Lösung wird stark ammoniakalisch gemacht und mit pyrophosphorsaurem Natron gefällt, wo sich alles Luteochrom als Natriumpyrophosphatdoppelsalz abscheidet. Letzteres wird mit Wasser gewaschen, mit überschüssiger Salpetersäure (1 : 2) behandelt, die es in rohes Nitrat umwandelt. Letzteres wird mit verdünnter Salpetersäure gewaschen, auf dem Filter in heissem Wasser gelöst und in überschüssige, gut abgekühlte verdünnte Salpetersäure einfiltrirt, wo sich reines Nitrat absetzt.

Aus der salzsauren Mutterlauge des Chloropurpureochromchlorids lässt sich, wie ich früher auseinandersetzte²⁾, etwas Luteochromquecksilberchlorid gewinnen, das, wie unten erörtert werden soll, zur Darstellung von Luteochlorid dienen kann. Bequemer ist es jedoch, die mit Luteochloridkrystallen durchsetzte Salmiakkruste, welche sich aus der noch ziemlich

¹⁾ Dies. Journ. [2] 3, 206. Vergl. Krok (Lunds Univers. Årsskr. 1870).

²⁾ Das. [2] 20, 109.

heiss abgessenen Mutterlauge vom Chlorpurpureochlorid¹⁾ bei vollständigem Erkalten und mehrtägigem Stehen absetzt, zu zerdrücken, mit kaltem Wasser in Antheilen auszuziehen, bis fast alles Luteosalz gelöst, und letzteres aus den Auszügen wie oben mittelst conc. Salpetersäure als Nitrat abzuschcheiden. So kann man, von 50 Grm. dichromsaurem Kali ausgehend, bis 10 Grm. Luteonitrat als Nebenprodukt gewinnen.

Ich gehe jetzt zur Einzelbeschreibung der Luteochromsalze über.

Luteochromnitrat, $(Cr_2 \cdot 12NH_3) \cdot 6NO_3$.

Das wie oben gereinigte Salz bildet, aus conc. Lösung durch verdünnte Salpetersäure gefällt, orangegelbe, glänzende quadratische Tafeln. Wird dagegen eine halbverdünnte Luteonitratlösung durch das gleiche Volum conc. Salpetersäure gefällt, so bildet das Salz lange schmale, schief abgeschnittene oder durch ein Doma begrenzte Prismen, häufig zu vier- oder sechsstrahligen Aggregaten unter Winkeln von annähernd 60° und 120° zusammengewachsen. Aus siedendem salpetersaurem Wasser umkrystallisirt, bildet es kleine Combinationen von quadratischen Pyramiden mit der basischen Endfläche. Neben Vitriolöl verliert es nur Spuren hygroskopischen Wassers. So auch beim Erwärmen auf 100° während einiger Stunden. Bei ein- bis zweitägigem Verweilen bei 100° fängt es an sich langsam zu zersetzen und wird bei weiterem Erhitzen auf 100° allmählich grün. Ueber der Lampe erhitzt zersetzt es sich vor Glühhitze unter blendender Feuererscheinung und lässt ein ziemlich poröses Chromoxyd zurück.

0,4383 Grm. (neben Vitriolöl) lieferten nach Kochen mit Baryt u. s. w.²⁾ 0,4538 Grm. $BaSO_4 = 47,99$ Proc. N_2O_5 oder 12,44 Proc. Stickstoff.

0,4600 Grm. (desgl.) gaben nach Eindampfen mit halbverdünnter Salzsäure und Glühen an der Luft 0,1022 Grm. Cr_2O_3 .

0,3583 Grm. (desgl.) lieferten 0,0800 Grm. Cr_2O_3 .

¹⁾ Vergl. Christensen, dies. Journ. [2] 23, 57.

²⁾ Vergl. das. [2] 25, 337.

0,3005 Grm. (desgl.) lieferten 95,2 Cem. Stickstoff, feucht gemessen bei 763,2 Mm. und 16,2° oder 37,29 Proc. Davon die als Salpetersäure gefundenen 12,44 Proc. giebt 24,85 Proc. Stickstoff als Ammoniak.

		Rechnung.	Gefunden.	
12 N	168	24,67	24,85	—
36 H	36	5,29	—	—
2 Cr	105	15,42	15,27	15,33
3 N ₂ O ₅	324	47,58	47,99	—
3 O	48	7,04	—	—
(Cr ₂ , 12NH ₃) . 6 NO ₃	681	100,00		

Das Salz löst sich in 35—40 Thln. kaltem Wasser mit orangegelber Farbe. In kalter verdünnter Salpetersäure ist es fast, in Weingeist ganz unlöslich. Die kalt gesättigte Lösung zersetzt sich beim Stehen theilweise unter Abscheidung von Chromoxydhydrat. Kurzes Kochen mit reinem Wasser scheint nicht zu zersetzen, längeres zersetzt unter Abscheidung von Chromoxydhydrat. Einige Tropfen verdünnter Salpetersäure beugen dieser Zersetzung vor. In heisser verdünnter Salpetersäure löst sich das Salz fast unzersetzt und krystallisirt beim Erkalten wieder aus. Längeres Erwärmen mit conc. Salpetersäure zersetzt dagegen vollständig zu blauem Chromnitrat und Ammoniumnitrat. Das Salz verträgt Kochen mit Ammoniak; bei längerem Kochen scheidet sich ein wenig Chromoxydhydrat ab. Das Filtrat hiervon giebt mit Salpetersäure übersättigt unverändertes Luteonitrat, die überstehende Flüssigkeit ist aber roth. Durch Kochen mit Natron wird das Salz wie die übrigen Chromammoniaksalze, jedoch auffällig langsam, zersetzt.

Die in der Kälte gesättigte, frisch bereitete Lösung zeigt folgende Reactionen:

Verdünnte Salpetersäure fällt unverändertes Salz, doch nicht ganz vollständig.

Conc. Salzsäure fällt nicht, selbst zu 4 Vol. zugesetzt; wird aber das Gemisch jetzt mit ebenso viel Weingeist von 95° Tr. versetzt, so entsteht ein reichlicher, weissgelber, krystallinischer Niederschlag von Luteochlorid.

Conc. Bromwasserstoffsäure fällt sogleich,* und zwar bei weniger als dem gleichen Volumen vollständig.

Der Niederschlag besteht aus Luteobromid, ist deutlich krystallinisch und schön gelb mit einem Stich ins Orange.

Conc. Jodwasserstoffsäure fällt in noch geringerer Menge vollständig. Das gefällte Luteojodid ist chromgelb. Eine viertel-normale Jodkaliumlösung fällt nicht; wird aber die Nitratlösung mit festem Jodkalium geschüttelt, so scheidet sich alles Chrom als Luteojodid ab.

Verdünnte Schwefelsäure giebt sehr bald einen schön glänzenden, gelben Niederschlag von Luteonitratsulfat in mikroskopischen, scharf ausgebildeten Oktaëdern. Die Fällung ist bei weitem nicht vollständig.

Fluorsiliciumwasserstoffsäure fällt sogleich und vollständig weissgelben, selbst bei 500maliger Vergrösserung nur körnig-krystallinisch erscheinenden Niederschlag von Nitratsiliciumfluorid. Aus sehr verdünnten Lösungen kommt der Niederschlag langsamer hervor, besteht aus sehr kleinen oktaëdrischen Formen und ist gelb.

Gelbes Schwefelammonium fällt nicht. Bei Zusatz von wenig Weingeist erstarrt das Ganze zu einem Magma von feinen Nadeln.

Wasserstoffplatinchlorid giebt in der conc. Lösung einen chamoisgelben, aus sehr kleinen Nadeln bestehenden, in der verdünnten einen orangegelben, glänzenden, gewöhnlich aus flachen, zu vier andreaskreuzförmig verwachsenen Nadeln bestehenden Niederschlag von Nitratplatinchlorid.

Wasserstoffplatinchlorid, mit verdünnter Schwefelsäure gemischt, giebt in der verdünnten Lösung einen reichlichen seideglänzenden Niederschlag, aus sechsseitigen Tafeln bestehend, von Luteosulfatplatinchlorid.

Wasserstoffgoldchlorid fällt prächtig seideglänzende, gelbe deutliche Nadeln, sicher Salpetersäure enthaltend, denn Luteochromchlorid giebt sechsseitige Tafeln.

Quecksilberchlorid fällt erst beim Stehen und Schütteln und ganz unvollständig. Der blass chamoisfarbene schwere Niederschlag zeigt sich unter dem Mikroskop als ein Gemenge kurzer und langer Prismen. Wird das Filtrat mit ein wenig verdünnter Salzsäure versetzt, so entsteht in sehr

reichlicher Menge derselbe blass chamoisfarbene, fast weisse Niederschlag, der auch aus dem Nitrat mit

Natriumquecksilberchlorid erhalten wird, und der unter dem Mikroskop sich in kleinen, schlecht ausgebildeten Nadeln zeigt.

Ammoniumoxalat fällt nicht sogleich, sondern beim Schütteln oder Stehenlassen oder nach Zusatz von Ammoniak fast ganz vollständig als chromgelbes Krystallpulver des Luteooxalats.

Zweidrittel-gesättigtes Natriumphosphat fällt nicht; wird aber Ammoniak zugesetzt, so entsteht ein fast ganz vollständiger Niederschlag von langen, hellgelben, glänzenden Nadeln des normalen Orthophosphats.

Natriumpyrophosphat fällt selbst aus ganz verdünnten Lösungen sofort oder jedenfalls beim Schütteln oder nach Zusatz von Ammoniak (welches überhaupt sehr häufig die Fällung der Luteosalze beschleunigt) einen reichlichen, blassgelben, schön seideglänzenden Niederschlag des Natriumluteochrompyrophosphats.

Natriumdithionat, in geringer Menge zugesetzt, giebt weissgelben voluminösen Niederschlag so reichlich, dass das Ganze fast erstarrt. Die Fällung ist fast vollständig, der Niederschlag löst sich aber in überschüssigem Natriumdithionat. Das gefällte Salz ist salpetersäurehaltig und zeigt sich unter dem Mikroskop als aus sehr dünnen, besen- oder garbenförmig vereinigten Nadeln bestehend.

Kaliumchromat giebt sofort chromgelben Niederschlag von mikroskopischen sehr kleinen Oktaëdern, Kaliumdichromat ebenfalls sofort orangefarbenes Krystallpulver mikroskopischer undeutlicher Blätter.

Jod in Jodkalium fällt aus der kalt gesättigten Nitratlösung graugrüne, cantharidenglänzende Nadeln so reichlich, dass das Ganze erstarrt. Der Niederschlag ist sicher salpetersäurehaltig (vergl. Luteochrombromid).

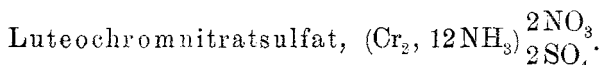
Ferrocyankalium, in geringer Menge zugesetzt, liefert sehr voluminösen blassgelben Niederschlag aus mikroskopischen, schlecht ausgebildeten Nadeln, im Ueberschuss des Fällungsmittels löslich. Versetzt man aber umgekehrt

Ferrocyanalkalium mit Luteochromnitrat, so löst sich anfangs der gebildete Niederschlag wieder, scheidet sich aber bald wieder aus, und zwar jetzt gelb, feinkörnig und unter dem Mikroskop als kleine sechsseitige und rhombische Tafeln erscheinend. Ich bemerke hier, bei dem eigenthümlichen Verhältniss zwischen Luteo- und Roseosalzen, dass Roseokobaltsalze durch Ferrocyanalkalium u. a. unter Bildung von Ferridcyanalkalium zersetzt werden, dass dagegen Roseochromsalze mit wenig Ferrocyanalkalium einen reichlichen Niederschlag von dünnen Nadeln liefern, in überschüssigem Ferrocyanalkalium leicht löslich und sich bald zersetzend, und dass Roseorhodiumsalze ebenfalls mit wenig Ferrocyanalkalium sehr reichlich dünne Nadeln erzeugen; die letzteren lösen sich im Ueberschuss von Ferrocyanalkalium, und diese Lösung setzt beim Stehen und Schütteln scharf ausgebildete, sehr unregelmässige hemiëdrische Formen ab.

Ferridcyanalkalium fällt auch aus verdünnten Lösungen des Nitrats einen mattglänzenden, schwach bräunlichgelben Niederschlag, aus schon mit blossem Auge erkennbaren Nadeln bestehend. S. weiter unten.

Kobaltidcyanalkalium ebenso. Der Niederschlag ist schön chamoisgelb. S. unten.

Chromidcyanalkalium ebenso. Der Niederschlag ist chamoisgelb. S. unten.



1) Die kalt gesättigte Nitratlösung giebt, mit etwa 2 Mol. verdünnter Schwefelsäure versetzt, bald einen schön glänzenden gelben Niederschlag von mikroskopischen, scharf ausgebildeten Quadratoktaëdern. Die Fällung ist bei weitem nicht vollständig. Der Niederschlag wird trocken gesogen und mit verdünntem Weingeist gewaschen.

2) Man löst 5 Grm. Luteonitrat in 200 Ccm. kaltem Wasser und versetzt die filtrirte Lösung mit 10 Ccm. Ammoniumsulfatlösung (1 : 5), d. h. wenig mehr als 2 Mol. Die Fällung ist annähernd vollständig, besonders auf Zusatz von 100 Ccm. conc. Ammoniakflüssigkeit. Der Niederschlag wird

zuerst mit verdünntem Ammoniak, worin er fast, dann mit Weingeist, worin er ganz unlöslich ist, gewaschen. Gleichet ganz dem unter (1) dargestellten.

Das lufttrockne Salz verliert nur Spuren hygroskopischen Wassers neben Vitriolöl, dann nichts bei 100°. Bei dieser Temperatur wird es dunkler, beim Erkalten wieder hell. Die Lösung in warmer verdünnter Schwefelsäure entfärbt bedeutende Mengen Indigolösung und zeigt auch sonst starken Salpetersäuregehalt.

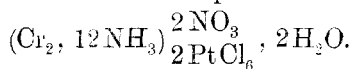
0,3000 Grm. (1. Darst., bei 100°) ergaben, mit Salzsäure eingetrocknet, zuletzt anhaltend geglüht, 0,0728 Grm. Cr_2O_3 .

0,3477 Grm. (2. Darst., desgl.) lieferten 0,0851 Grm. Cr_2O_3 .

0,4235 Grm. (desgl.) gaben nach Kochen mit Natron u. s. w. 0,327 Grm. BaSO_4 .

		Rechnung.		Gefunden.
2 Cr	105	16,80	16,80	16,64
2 SO_3	160	25,60	—	25,95

Luteochromnitratplatinchlorid.



Man löst 2 Grm. reines Nitrat in 1200 Ccm. kaltem Wasser und 20 Ccm. verdünnter Salpetersäure und versetzt die filtrirte Lösung mit 4,6 Grm. krystallisirtem H_2PtCl_6 , $6\text{H}_2\text{O}$, in 500 Ccm. kaltem Wasser gelöst. Der orangegelbe krystallinische Niederschlag setzt sich schnell ab und wird, nach scharfem Decantiren, mit Weingeist säurefrei gewaschen und an der Luft getrocknet. Die Fällung ist eine fast ganz vollständige. Unter dem Mikroskop erscheint das Salz in eigenthümlichen Aggregaten, häufig zu vier verwachsen (s. auch S. 8), welche nicht selten an der typischen Gestalt der Platinsalze der Chloropurpureochloride erinnern und denen der entsprechenden Luteokobalt- und Roseosalze ganz ähnlich sind.

Neben Vitriolöl verliert das lufttrockne Salz sehr langsam 1 Mol. Wasser, dann nichts mehr, auch nicht in 24 Stunden bei 95°. Wenig über 100° beginnt langsame Zersetzung unter grünlicher Färbung. Beim Erhitzen über der Lampe findet lebhaftere Zersetzung statt, welche jedoch bei hin-

reichender Vorsicht keinen Verlust bei der Analyse veranlasst. Mit conc. Schwefelsäure angerührt, schwärzt es sogleich eine darüber geschichtete Eisenvitriollösung. Mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt, löst es sich. Beim Erkalten krystallisirt Luteochromsulfatplatinchlorid in hexagonalen Tafeln. Das Filtrat entfärbt, auf Zusatz concentrirter Schwefelsäure, erhebliche Mengen Indigolösung.

0,6182 Grm. (lufttr.) verloren in 24 Stunden bei 95° 0,0090 Grm. und gaben beim Rösten 0,2623 Grm. Cr_2O_3 + Pt, worin 0,1880 Grm. Pt.

0,4591 Grm. (desgl.) verloren in mehreren Wochen neben Vitriolöl 0,0065 Grm., dann nichts bei 95° in 24 Stunden, und lieferten nach Schmelzen mit Soda und Salpeter 0,1392 Grm. Pt und 0,6176 Grm. Ag Cl.

0,5011 Grm. (2. Darst.; desgl.) verloren bei 95° 0,0078 Grm. und lieferten 0,2131 Grm. Cr_2O_3 + Pt.

0,5722 Grm. (desgl.) verloren in vier Wochen neben Vitriolöl 0,0083 Grm. und ergaben nach Schmelzen mit Soda und Salpeter 0,1746 Grm. Pt.

Lufttrocken.			Rechnung.	Gefunden.			
2 Cr	105	8,17	8,25	—	8,24	—	—
2 Pt	390	30,35	30,41	30,32	30,51	—	—
12 Cl	426	33,15	33,27	—	—	—	—
1 H_2O	18	1,40	1,46	1,44	1,36	1,45	—
Cr_2O_3 + 2 Pt	543	42,26	42,43	—	42,51	—	—

Luteochromchlorid, $(\text{Cr}_2 \cdot 12\text{NH}_3) \cdot \text{Cl}_6, 2\text{H}_2\text{O}$.

Da das Salz sehr schwierig durch Fällen mit Salzsäure und Weingeist (S. 7) rein zu erhalten ist, habe ich es aus dem Quecksilberchloriddoppelsalz dargestellt, welches als Nebenprodukt bei der Darstellung von Chloropurpureochromchlorid und auch leicht aus dem Nitrat (s. weiter unten) erhalten werden kann, und dessen Zusammensetzung $(\text{Cr}_2 \cdot 12\text{NH}_3) \cdot \text{Cl}_6, 2\text{HgCl}_2$ ist. Das mit Wasser fein zerriebene und darin vertheilte Salz wird mit Schwefelwasserstoff in einer Flasche zersetzt. Nach vollständiger Sättigung wird die Flasche wohl verstopft und unter häufigem Umschütteln hingestellt. Nach Filtriren vom Schwefelquecksilber lässt man den Schwefelwasserstoff freiwillig verdunsten. Bei freiwilligem Verdunsten des orangegelben Filtrats in starkem Luftzug scheidet sich allmählich etwas Chloro-

purpureochlorid ab (vergl. unten), zuletzt grosse gelbe, schön ausgebildete Krystalle, die aber sehr leicht schon an der Luft und noch leichter neben Vitriolöl verwittern. Die verwitterten Krystalle verlieren nichts bei 100°. Sonderbar genug ist das Kobaltsalz wasserfrei.

0,7179 Grm. (zwischen Papier gepresst, gequetscht und wieder zwischen Papier gepresst) verloren neben Vitriolöl in 24 Stdn. 0,0468 Grm., dann nichts mehr in 24 Stdn. bei 100°. Nach Kochen mit Natron u. s. w. ergaben sie 1,1050 Grm. AgCl.

0,4270 Grm. (desgl., andere Darstellung) verloren neben Vitriolöl 0,0271 Grm.

0,3630 Grm. (bei 100° getr.) ergaben beim Rösten 0,1065 Grm. Cr₂O₃.

		Rechnung.	Gefunden.	
12 NH ₃	204	36,56	—	—
2 Cr	105	18,82	18,82	—
6 Cl	213	38,17	38,08	—
2 H ₂ O	36	6,35	6,52	6,37
(Cr ₂ , 12 NH ₃). Cl ₆ , 2 H ₂ O		558	100,00	

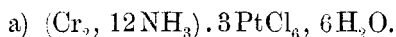
Das Salz löst sich sehr leicht in Wasser. Unter conc. Salzsäure geht es schon in der Kälte langsam, aber vollständig in Chloropurpureochlorid über (nachgewiesen durch H₂SiF₆, H₂PtCl₆, HNO₃). Dasselbe geschieht schon in Verlauf einer halben Stunde beim Erwärmen in dem Wasserbade mit einer grösseren Menge halb verdünnter Salzsäure. Hieraus darf geschlossen werden, dass 2NH₃ in den Luteosalzen loser, und zwar an denselben Angriffspunkten des hexavalenten Metaldoppelatoms wie die radicalen Chloratome in den Chloropurpureosalzen, gebunden sind.

Gegen mehrere Reagentien verhält sich das Chlorid wie das Nitrat; so gegen Salpetersäure, Brom- und Jodwasserstoffsäure, Jodkalium, zweidrittel-gesättigtes orthophosphorsaures Natron mit Ammoniak, phosphorsaures Natron, oxalsaures Ammon, Ferro-, Ferrid-, Kobaltid- und Chromidcyankalium. Gegen andere dagegen verhält es sich eigenthümlich.

So gegen Wasserstoffplatinchlorid (s. S. 15 u. 16); gegen Quecksilberchlorid, welches sogleich einen blass chamoisfarbenen, fast farblosen Niederschlag vom Doppel-

salze mit 6HgCl_2 abscheidet; gegen Wasserstoffgoldchlorid, welches sechsseitige Tafeln ausfällt; gegen Wasserstoffsiliciumfluorid, welches eine unvollständige Fällung von langen, flachen, schlecht ausgebildeten Nadeln erzeugt; gegen verdünnte Schwefelsäure oder Ammoniumsulfat, welche ohne fällende Wirkung sind; gegen normales Kaliumchromat, welches, besonders nach Zusatz von Ammon, beim Stehenlassen und Schütteln eine unvollständige Fällung von millimeterlangen Nadeln hervorbringt; gegen Natriumdithionat, welches sehr bald einen hellgelben, krystallinischen Niederschlag von mikroskopischen rechtwinkeligen Tafeln erzeugt; gegen Jod in Jodkalium, welches ohne fällende Wirkung ist.

Luteochromplatinchlorid,



1) Setzt man Natriumplatinchlorid zu der verdünnten Lösung des neutralen Luteochlorids, so entsteht sogleich ein reichlicher orangegelber Niederschlag, dessen Formen bei 500maliger Vergrößerung eben erkennbar sind als sehr kleine sechseckige Tafeln oder kurze gerade abgeschnittene sechsseitige Prismen. Wird aber das neutrale Luteochlorid in sehr verdünnter Lösung angewandt, so liefert Natriumplatinchlorid einen gelben, prachtvoll diamantglänzenden Niederschlag von dünnen, quadratischen und achtseitigen Blättern, deren Gestalt schon mit dem blossen Auge erkennbar ist. Letzteres schöne Salz lässt sich jedoch nicht genauer untersuchen (das entsprechende Luteochromplatinbromid wird unten beschrieben), denn bei kurzem Verweilen unter der Flüssigkeit verliert es sehr erheblich an Volum und geht in ein anderes, schön rothgelbes Salz über, das sich unter dem Mikroskop als sechsseitige Tafeln und gerade abgeschnittene sechsseitige Prismen zeigt, somit identisch mit obigem, aus der concentrirten Lösung erhaltenen ist, aber hier in weit deutlicheren und grösseren Krystallen auftritt.

2) Die Salze b (mit 2PtCl_4) und c (mit 1PtCl_4) zersetzen sich, mit kaltem Wasser behandelt, in Luteochlorid,

das gelöst bleibt, und Salz a, welches sich in obiger Gestalt abscheidet.

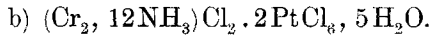
Fast ganz unlöslich in Wasser. Das lufttrockne Salz verliert nur schwache Spuren neben Vitriolöl, aber bei 100° in 24 Stunden 3 Mol. Wasser und wird dabei ledergelb, dann nichts mehr bei mehrtägigem Verweilen bei 100°.

0,4977 Grm. (Darst. 1, neben Vitriolöl getr.) verloren in 24 Stdn. bei 100° 0,0172, dann nichts mehr in weiteren 24 Stunden bei 100°, und hinterliessen beim Rösten 0,2234 Grm. Cr_2O_3 + Pt.

0,6088 Grm. (desgl.) ergaben nach Schmelzen mit Soda und Salpeter 0,2173 Grm. chromfreies Platin und 0,9500 Grm. AgCl.

0,5246 Grm. (Darst. 2, aus b; neben Vitriolöl) verloren in 24 Stdn. bei 100° 0,0173 Grm., hinterliessen beim Rösten 0,2357 Grm. Cr_2O_3 + Pt, welche nach Schmelzen mit Soda und Salpeter 0,1877 Grm. Pt ergaben.

Rechnung.			Gefunden.	
2 Cr	105	6,40	6,31	6,28
3 Pt	585	35,65	35,69	35,78
18 Cl	639	38,94	38,60	—
Cr_2O_3 + 3 Pt	738	44,97	44,89	44,93
3 H_2O	54	3,29	3,46	3,30



Füllt man die aus 5 Grm. Luteochromquecksilberchlorid (mit 2HgCl_2) durch Zersetzen mit Schwefelwasserstoffwasser (siehe beim Luteochromchlorid) erhaltene saure Lösung, die somit etwa 2,5 Grm. Luteochlorid und 0,7 Grm. Chlorwasserstoff hält, zu 200 Ccm. auf, so erhält man auf Zusatz von Wasserstoffplatinchlorid von gewöhnlicher Stärke (1 Thl. $\text{H}_2\text{PtCl}_6, 6\text{H}_2\text{O}$: 20 Thle. Wasser) sogleich einen gelben glänzenden Niederschlag von quadratischen und achtseitigen Tafeln, welcher sich jedoch bald unter der Flüssigkeit in hexagonales Salz a verändert und dabei orange gelb wird. Werden aber die 200 Ccm. Luteochloridlösung mit 600 Ccm. drei- bis vierprocentiger Salzsäure und dann mit 5 — 6 Grm. Wasserstoffplatinchlorid, in 200 Ccm. Wasser gelöst, versetzt, so erhält man einen reichlichen Niederschlag von langen, orange gelben Nadeln. Dieselben sind gewöhnlich gerade, häufig aber auch unter einem Winkel von 114° — 115° abgeschnitten, ausserdem hohl und stark gestreift, ganz wie das später zu beschreibende entsprechende Kobaltsalz. Da

das Salz durch Wasser unter Bildung von a zersetzt wird, ist es sogleich mit Weingeist, worin es ganz unlöslich ist, zu waschen und an der Luft zu trocknen.

Das lufttrockne Salz verliert neben Vitriolöl sehr langsam (es dauert mehrere Wochen, bevor das zu einer Analyse Abgewogene constantes Gewicht zeigt) annähernd 8 pCt. oder alles Wasser. Denselben Gewichtsverlust erleidet es nach 24stündigem Erwärmen auf 100° und wird dabei ledergelb. Fortwährend auf diese Temperatur erhitzt, erleidet es unter langsamem Gewichtsverlust (0,2—0,3% in 24 Stunden) allmähliche Zersetzung. Der Gewichtsverlust neben Vitriolöl entspricht allerdings ziemlich nahe $6\text{H}_2\text{O}$ (gef. 7,88 und 7,98; Rechn. 8,23 pCt.). Aus Gründen, die ich beim Kobaltsalz auseinandersetzen werde, glaube ich doch, das Salz enthalte höchstens $5\text{H}_2\text{O}$ (Rechn. 7,00 pCt.).

0,7288 Grm. (lufttrocken) verloren in 24 Stunden bei 100° 0,0574 Grm. H_2O ; die rückständigen 0,6714 Grm. lieferten beim Rösten 0,3050 Grm. $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Pt}$, woraus beim Schmelzen mit Soda und Salpeter 0,2186 Grm. Pt erhalten wurden.

0,6714 Grm. (desgl.) verloren sehr langsam neben Vitriolöl 0,0532 Grm.; die rückständigen 0,6190 Grm. ergaben 0,2825 Grm. $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Pt}$.

0,6290 Grm. (vollständig getrocknet neben Vitriolöl) gaben 0,2858 Grm. $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Pt}$, worin 0,2054 Grm. Pt.

0,6294 Grm. (2. Darst.; lufttr.) verloren sehr langsam neben Vitriolöl 0,0502 Grm. Die rückständigen 0,5792 Grm. lieferten nach Schmelzen mit Soda und Salpeter 0,9702 Grm. Ag Cl und 0,1888 Grm. Pt.

Neben Vitriolöl.			Rechn.				Gefunden.			
2 Cr	105	8,78	8,83	8,78	—	—	—	—	—	—
2 Pt	390	32,61	32,56	32,65	32,60	—	—	—	—	—
14 Cl	497	41,56	—	—	41,45	—	—	—	—	—
$\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2 \text{Pt}$	543	45,40	45,43	45,44	—	45,64	—	—	—	—

c) $(\text{Cr}_2, 12\text{NH}_3)\text{Cl}_4 \cdot \text{PtCl}_6, 2\text{H}_2\text{O}$.

Dieses Salz wird erhalten beim Waschen des Salzes b mit kalter, halbverdünnter Salzsäure, bis die anfangs (durch H_2PtCl_6) stark gelbe Farbe der Waschflüssigkeit nicht mehr abnimmt. Hierbei ändert das nadelige Salz seine Gestalt und wird dunkler orangefarben, aber bei zu langem Behandeln mit Salzsäure wird das Präparat durch Chloropurpureochromchlorid verunreinigt, was unter dem Mikroskop sehr leicht

erkannt wird. Das Salz c bildet mikroskopische, sehr kurze, schief abgeschnittene Prismen oder rhombische Tafeln (möglicher Weise Rhomboëder).

Das lufttrockene Salz verliert nur Spuren neben Vitriolöl. Bei 100° geht sehr langsam 1 Mol. Wasser fort, dann nichts mehr.

Kaltes Wasser zersetzt dasselbe, indem Luteochrombromid gelöst wird, und Salz a zurückbleibt. Das Salz ist daher mit Weingeist zu waschen. Derselbe löst nicht, halbverdünnte Salzsäure etwas.

0,5135 Grm. (neben Vitriolöl getr.) verloren, mehrere Wochen bei 100° getrocknet, 0,0110 Grm. = 2,14 Proc. und lieferten beim Rösten 0,2000 Grm. Cr_2O_3 + Pt, worin 0,1117 Grm. Pt gefunden wurden.

0,4268 Grm. (2. Darst.; desgl.) ergaben 0,1660 Grm. Cr_2O_3 + Pt und 0,0931 Grm. Pt.

Rechnung.			Gefunden.	
2 Cr	105	11,73	11,80	11,71
Pt	195	21,79	21,75	21,82
Cr_2O_3 + Pt	348	38,88	38,95	38,89
1 H_2O	18	2,01	2,14	—

Luteochromquecksilberchlorid,

a) $(\text{Cr}_2, 12\text{NH}_3)\text{Cl}_4 \cdot 2\text{HgCl}_2$.

1) Wird als Nebenprodukt bei der Darstellung von Chlorpurpureochromchlorid erhalten¹⁾.

2) 10 Grm. rohes Luteonitrat wurden in 400 Ccm. kaltem Wasser gelöst, und die filtrirte, fast gesättigte Lösung mit 200 Ccm. conc. Salzsäure, welche ohne fällende Wirkung ist, und dann mit 250 Ccm. viertel-normalem 2HCl , HgCl_2 (etwas mehr als 6 Mol.; 2 Mol. genügen selbstverständlich) versetzt, wo sogleich eine annähernd vollständige Fällung entstand, aus gelben, regelmässigen oder symmetrischen sechs- und dreiseitigen Tafeln, Oktaëdern und mehreren anderen Formen bestehend. Der Niederschlag wurde zuerst mit halbverdünnter Salzsäure, die sehr wenig, schliesslich mit Weingeist, der nichts löst, gewaschen. Erhalten wurden 14,7 Grm. lufttrocknes Salz (Rechn. 15,6).

¹⁾ Dies. Journ. [2] 20, 109.

Journal f. prakt. Chemie [2] Bd. 30.

Das lufttrockne Salz verliert nur unerhebliche Spuren neben Vitriolöl. Wasser zersetzt dasselbe (vergl. b).

0,6280 Grm. (Darst. 1; neben Vitriolöl getr.) ergaben beim Rösten 0,0906 Grm. Cr_2O_3 .

0,7679 Grm. (Darst. 2; desgl.) lieferten 0,1107 Grm. Cr_2O_3 .

0,6185 Grm. (desgl.) wurden in Cyankalium gelöst und mit Schwefelwasserstoff gefällt. Sie lieferten 0,2690 Grm. HgS .

		Rechnung.		Gefunden.
2 Cr	105	9,87	9,90	9,89
2 Hg	400	37,59	—	37,49

b) $(\text{Cr}_2, 12\text{NH}_3) \cdot 6\text{HgCl}_3, 2\text{H}_2\text{O}$.

1) 4 Grm. des Salzes a werden in eine siedende Lösung von 4,2 Grm. Quecksilberchlorid (4 Mol.) in 400 Ccm. Wasser und sechs Tropfen halbverdünnter Salzsäure gebracht. Auf dem Wasserbade löst sich bald Alles. Unterlässt man die Lösung anzusäuern, so tritt sehr bald Zersetzung ein. Die Lösung wird so heiss wie möglich durch einen Plantamour-trichter in ein erwärmtes Glas filtrirt und scheidet bei freiwilligem Erkalten eine Menge diamantglänzende, vier- oder sechseckige, oftmals mehrere Cm. lange, gelbe bis chamoisgelbe Nadeln ab, die nach vollständigem Erkalten ein paar Mal mit kaltem Wasser decantirt werden.

2) 4 Grm. des Salzes a wurden in 400 Ccm. siedendem Wasser und sechs Tropfen verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbade gelöst. Das Salz b schied sich genau in derselben Gestalt wie nach (1) ab. Die Mutterlauge hielt nur wenig HgCl_2 (denn das Salz ist nicht unlöslich), sondern Luteochromchlorid in reichlicher Menge, sodass sie fast eben so gelb wie die ursprüngliche Lösung ist, wie sie auch mit Quecksilberchlorid einen reichlichen Niederschlag liefert, der sich bei der grossen Verdünnung sofort in deutlichen Nadeln abscheidet, welche bei Umkrystallisation ganz dasselbe Aussehen wie oben annehmen.

3) Es ist dasselbe Salz, welches sich aus Luteochrom-nitratlösung mit überschüssigem Natriumquecksilberchlorid abscheidet (S. 9).

Das lufttrockne Salz verliert nur Spuren hygroskopischen Wassers neben Vitriolöl. Beim Erhitzen giebt das so ge-

trocknete Salz Wasser ab, dann schmilzt es, sodass beim Rösten behufs der Chrombestimmung viel Vorsicht nöthig ist. Beim Behandeln mit halbverdünnter Salzsäure geht es unter Verlust von Quecksilberchlorid in a über.

0,5610 Grm. (Darst. 1; neben Vitriolöl getr.) lieferten 0,0388 Grm. Cr_2O_3 .

0,5070 Grm. (desgl.) gaben 0,3225 Grm. HgS .

0,8337 Grm. (Darst. 1; lange Zeit mit Wasser und dann mit Weingeist gewaschen; neben Vitriolöl getr.) gaben 0,0586 Grm. Cr_2O_3 .

0,5301 Grm. (Darst. 2; neben Vitriolöl getr.) lieferten 0,0368 Grm. Cr_2O_3 .

Rechnung.			Gefunden.		
2 Cr	105	• 4,81	4,75	4,82	4,77
6 Hg	1200	54,95	54,83	—	—

Luteochrombromid, $(\text{Cr}_2, 12\text{NH}_3) \cdot \text{Br}_6$.

Man filtrirt die kalt gesättigte Nitratlösung in gut gekühlte starke Bromwasserstoffsäure. Die Fällung ist eine fast vollständige. Sobald sich der Niederschlag abgesetzt hat, wird die Flüssigkeit decantirt, denn die freigemachte Salpetersäure wirkt sonst sehr bald oxydirend auf den Bromwasserstoff. Das Salz wird mit halbverdünnter Bromwasserstoffsäure salpetersäurefrei, mit Weingeist säurefrei gewaschen. Orangegelbes, glänzendes Salz, das sich unter dem Mikroskop als rhombische Tafeln von $57\frac{1}{2}^\circ$ und $122\frac{1}{2}^\circ$ zeigt. Oftmals sind die spitzen Ecken abgeschnitten, so dass sechseckige Tafeln von $122\frac{1}{2}^\circ$ und 115° entstehen. Das lufttrockene Salz verliert nur Spuren hygroskopischen Wassers neben Vitriolöl oder bei 100° .

0,4008 Grm. (neben Vitriolöl) lieferten beim Rösten 0,0781 Grm. Cr_2O_3 .

0,3922 Grm. (bei 100°) ergaben nach Kochen mit Natron u. s. w. 0,5600 Grm. AgBr .

		Rechnung.	Gefunden.
12 NH_3	204	25,86	—
2 Cr	105	13,31	13,36
6 Br	480	60,84	60,76
$(\text{Cr}_2, 12\text{NH}_3) \cdot \text{Br}_6$	789	100,00	

Das Salz löst sich leicht in Wasser, jedoch schwieriger als das Chlorid, mit orangegelber Farbe. Gegen viele

Reagentien verhält es sich wie das Nitrat, so gegen verdünnte Salpetersäure, Brom- oder Jodwasserstoffsäure, Jodkalium, $\frac{2}{3}$ -gesättigtes orthophosphorsaures Natron und Ammon, pyrophosphorsaures Natron, oxalsaures Ammon, Ferro-, Ferrid-, Cobaltid-, Chromidcyankalium. Gegen andere dagegen eigenthümlich. So lieferte es mit:

Natriumplatinbromid einen prächtig glänzenden, zinnoberrothen Niederschlag von mikroskopischen quadratischen und achtseitigen Tafeln; siehe weiter unten.

Wasserstoffgoldbromid beim Schütteln und Stehenlassen einen prächtig metallglänzenden rothbraunen Niederschlag von nicht dichroistischen sechsseitigen Tafeln.

Wasserstoffgoldchlorid und dann schwefelsaure Magnesia: einen dunkelbraunen glänzenden Niederschlag von rectangulären Tafeln, stark dichroistisch: || dunkelblauviolett bis undurchsichtig, + hellgelb.

Ammoniumsulfat oder verdünnte Schwefelsäure (in geringer Menge): einen orangegelben Niederschlag von scharf ausgebildeten Oktaëdern. Die Fällung ist eine fast vollständige, und der Niederschlag besteht nach Untersuchung in der Kobaltreihe aus Luteochrombromidsulfat.

Kaliumchromat verhält sich ganz ähnlich. Der Niederschlag besteht aus Bromidchromat.

Jod in Jodkalium fällt nicht das Bromid, während dieselbe Lösung, zu der Nitratlösung gesetzt, das Ganze zum Erstarren bringt (vergl. S. 9).

Fluorsiliciumwasserstoff giebt einen blassgelben reichlichen Niederschlag. Aus verdünnter Bromidlösung gefällt, ist derselbe gelb und besteht aus sehr kleinen Tetraëdern, bisweilen sechsseitigen Tafeln und ähnlichen nicht gut ausgebildeten Formen.

Natriumdithionat liefert sehr bald eine grosskrystallinische, annähernd vollständige Fällung aus dicken, gewöhnlich rectangulären, häufig kreuzförmig verwachsenen Prismen bestehend.

Natriumquecksilberbromid verhält sich gegen das Bromid analog wie Natriumquecksilberchlorid gegen das Chlorid.

Beim Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure im Wasserbade geht das Luteobromid allmählich in Brompurpureobromid über. Die Umsetzung ist jedoch so langsam, dass sie mehrerer Tage Erhitzen bedarf, um vollständig zu werden.

Luteochromplatinbromid, $(\text{Cr}_2, 12\text{NH}_3) \cdot 3\text{PtBr}_6, 4\text{H}_2\text{O}$.

Luteochrombromid wird selbst in verdünnter Lösung sofort durch neutrales Natriumplatinbromid gefällt unter Abscheidung von einem bräunlich-zinnoberrothen, anscheinend amorphen Niederschlag, welcher sich jedoch unter dem Mikroskop als aus sehr kleinen quadratischen und achtseitigen Tafeln bestehend zeigte. Bei ein- bis zweitägigem Stehen unter der Flüssigkeit geht derselbe theilweise in fast schwarze Krystallkörner über, welche unter dem Mikroskop als Combinationen eines sechsseitigen Prismas mit einem spitzen Rhomboëder erscheinen, somit sicherlich aus dem Salz $(\text{Cr}_2, 12\text{NH}_3) \cdot 3\text{PtBr}_6, 6\text{H}_2\text{O}$ (vergl. S. 14) bestehen. Wird aber mit sehr verdünnten Lösungen gearbeitet (z. B. 1 Grm. Luteochrombromid in 600 Ccm. kaltem Wasser gelöst, und mit 3 Grm. [3 Mol.] $\text{Na}_3\text{PtBr}_6, 6\text{H}_2\text{O}$, in 600 Ccm. Wasser gelöst, versetzt), so erhält man einen prachtvoll kupferglänzenden, tief zinnoberrothen Niederschlag, aus weit grösseren quadratischen und achtseitigen Tafeln bestehend, und welcher nach Abgiessen der Mutterlauge ein paar Mal mit kaltem Wasser und dann mit Weingeist ohne Veränderung gewaschen werden kann. Ich habe das Salz analysirt, weil es so viel beständiger als die entsprechende Chlorverbindung (S. 15) ist, und weil es als gegeben betrachtet werden kann, dass die letztere analog zusammengesetzt ist.

Das lufttrockene Salz verliert neben Vitriolöl 3 pCt. (4 Mol.) Wasser, dann auch bei mehrtägigem Erhitzen auf 100° nichts mehr. Löst sich ein wenig in Wasser mit rothgelber Farbe, nicht in Weingeist.

0,5014 Grm. (neben Vitriolöl getr., wo sie 3,00 Proc. verloren hatten), lieferten nach Schmelzen mit Soda und Salpeter 0,1255 Grm. Pt und 0,7275 Grm. AgBr.

0,4960 Grm. (bei 100° getr., wo sie 3,20 Proc. verloren hatten)

ergaben beim Rösten 0,1571 Grm. Cr_2O_3 + Pt, worin 0,1253 Grm. Pt gefunden wurden.

Bei 100°.		Rechnung.	Gefunden.	
12 NH_3	204	8,74	—	—
2 Cr	105	4,50	—	4,58
3 Pt	585	25,07	25,02	25,01
18 Br	1440	61,69	61,72	—
(Cr ₂ , 12NH ₃), 3 PtBr ₆		2334	100,00	
4 H ₂ O	92	2,99	3,00	3,20

Luteochromjodid, $(\text{Cr}_2, 12\text{NH}_3) \cdot \text{J}_6$.

Man schüttelt die filtrirte Lösung von 5 Grm. Luteonitrat in 200 Ccm. Wasser mit 20 Grm. festem Jodkalium, wo sich das Jodid annähernd vollständig abscheidet als gelber Niederschlag, welcher selbst bei starker Vergrößerung nur äusserst kleine und undeutliche Krystalle erkennen lässt. Er wird mit verdünnter Jodwasserstoffsäure (1:3) gewaschen, dann in kaltem Wasser gelöst, und die Lösung in halbverdünnte Jodwasserstoffsäure einfiltrirt, wo es sich in derselben Gestalt, aber rein, abscheidet. Es wird zuerst mit halbverdünnter Jodwasserstoffsäure, dann mit Weingeist säurefrei gewaschen. Wird die kaltwässrige Lösung in ganz verdünnte Jodwasserstoffsäure filtrirt, so ist der Niederschlag glänzend krystallinisch und zeigt sich unter dem Mikroskop hauptsächlich in rhombischen Tafeln von 64° und 116° , deren spitze Ecken oftmals so abgeschnitten sind, dass sechsseitige Tafeln von 122° und 116° entstehen. Das Salz ist somit isomorph mit dem Bromid.

Das lufttrockne Salz verliert nur Spuren hygroskopischen Wassers bei 100° .

0,2678 Grm. (bei 100°) lieferten beim Rösten 0,0382 Grm. Cr_2O_3 .

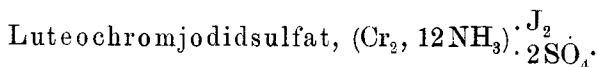
		Rechnung.	Gefunden.
2 Cr	105	9,80	9,76

Das Salz ist schwer in Wasser löslich. Die kalt gesättigte Lösung verhält sich gegen Ferro- und Ferridcyankalium etc., Na_2HPO_4 und Ammon, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ wie das Nitrat; gegen andere Reagentien verhält es sich aber eigenthümlich. So giebt sie mit

verdünnter Salpetersäure: gelbe rectanguläre Tafeln, möglicherweise von einem Jodidnitrat¹⁾;

Ammoniumsulfat: orangegelbes Jodidsulfat (s. unten).

Quecksilberchlorid: rothes Quecksilberjodid, löslich im Ueberschuss des Luteochromjodids.



Das Salz lässt sich nicht direkt aus dem Nitrat darstellen. So fällt es nämlich immer salpetersäurehaltig aus. Aus 1 Mol. Nitrat, 2 Mol. Jodammonium und überschüssigem Ammoniumsulfat dargestellt, hielt der Niederschlag annähernd $(\text{Cr}_2, 12\text{NH}_3) \cdot \text{J}_{5/7} (\text{NO}_3)^{6/7} \cdot 2\text{SO}_4$ (gef. 15,25 pCt. Cr, 20,87 J, 7,40 NO_3 ; Rechn. 15,0; 20,7; 7,7), und aus 1 Mol. Nitrat, 6 Mol. Ammoniumjodid und 2 Mol. Ammoniumsulfat wurde ein Salz erhalten, welches reichlich Salpetersäure und 14,6 pCt. Cr enthielt (Rechn. für $(\text{Cr}_2, 12\text{NH}_3) \cdot \text{J}_{5/3} (\text{NO}_3)^{2/3} \cdot 2\text{SO}_4 = 14,72$). Hier wird somit gleichzeitig Nitratsulfat (S. 10) gebildet, dessen Löslichkeit annähernd dieselbe wie die des Jodidsulfats ist. Weil aber das entsprechende Chloridsulfat viel leichter löslich ist, so erhält man leicht das Jodidsulfat beim Versetzen einer lauwarmen ammoniakalischen Lösung des Chlorids mit einer Lösung von gleichen Theilen Jodammonium und Ammoniumsulfat. Der aus reinen Oktaedern bestehende Niederschlag wird zuerst mit verdünntem Ammon, worin das Salz fast unlöslich ist, dann mit Weingeist gewaschen. Neben Vitriolöl verliert das lufttrockne Salz nur Spuren hygroskopischen Wassers, dann nichts bei 100°.

0,3297 Grm. (bei 100° getr.) lieferten beim Rösten und zuletzt vor dem Gebläse geglüht 0,0667 Grm. Cr_2O_3 .

0,5263 Grm. (desgl.) wurden mit Natron gekocht. Das Filtrat wurde in zwei gleiche Theile getheilt. Der eine gab 0,1642 Grm. AgJ , der andere 0,1645 Grm. BaSO_4 .

¹⁾ Vergl. über eine solche Luteokobaltverbindung, die auch in rectangulären Tafeln auftritt, dies. Journ. [2] 23, 229, Note.

		Rechnung.	Gefunden.
2 Cr	105	13,91	13,88
2 J	254	33,64	33,72
2 SO ₃	160	21,19	21,46

Luteochromsulfat, $(Cr_2, 12 NH_3) \cdot 3 SO_4, 5 H_2O$.

Werden 5 Grm. reines Luteochrombromid mit aus etwa 20 Grm. Silbernitrat frisch gefälltem und ausgewaschenem Silberoxyd und nicht viel mehr Wasser, als letzteres beim Absitzen einschliesst, einige Minuten zusammengerieben, so erhält man ein dunkelgelbes Filtrat, das Luteochromhydrat enthält. Dasselbe ist stark alkalisch, zieht Kohlensäure aus der Luft an, treibt Ammoniak aus dessen Salzen, fällt verschiedene Metallsalze (z. B. Magnesium-, Kupfer- und Silbersalze) ganz wie Kalihydrat, wird nicht durch starken Weingeist, wohl aber bei gleichzeitigem Zusatz von Aether gelb und undeutlich krystallinisch gefällt. Wird das Gemenge von Silberoxyd und Bromsilber mit kaltem Wasser gewaschen, bis das gesammte Filtrat etwa 150 Ccm. beträgt, so hat man fast alles Chrom in der Lösung als Luteochromhydrat. Diese Lösung wird mit verdünnter Schwefelsäure etwas übersättigt, dann im Wasserbade bis 60° erwärmt, jetzt mit Weingeist bis eben bleibender Trübung versetzt, dieselbe beim kurzen Erwärmen im Wasserbade zum Verschwinden gebracht, und nun die Lösung zum Erkalten bei Seite gestellt. Das Luteosulfat scheidet sich dann bald in zolllangen gelben glänzenden Nadeln ab von derselben Gestalt wie das Kobaltsalz. Sie werden einmal mit Wasser, dann mit halbverdünntem, schliesslich mit starkem Weingeist gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausbeute 3,3 Grm. (Rechn. 4,36). Aus der Mutterlauge lässt sich fast alles Salz beim Zusatz der Waschflüssigkeit als gelbes Krystallpulver (0,8 Grm. wiegend) gewinnen.

Das Salz verwittert nicht an der Luft, sondern neben Vitriolöl, wo es 4 Mol. Wasser verliert. Dieselbe Wassermenge geht fort nach einstündigem Erwärmen auf 100°; bei längerem Verweilen bei dieser Temperatur erleidet das Salz erheblichen Gewichtsverlust (in vier Tagen 25 pCt.) und

wird dabei der Reihe nach grüngelb, grau, blau und schliesslich grün.

0,4664 Grm. (lufttrocken) verloren neben Vitriolöl 0,0482 Grm. und lieferten nach Kochen mit Natron u. s. w. 0,4775 Grm. BaSO_4 .

0,5427 Grm. (desgl.) verloren in einer Stunde bei 100° 0,0557 Grm. und gaben beim starken Glühen zuletzt vor dem Gebläse 0,1209 Grm. Cr_2O_3 .

		Rechnung.	Gefunden.	
12 NH_3	204	23,69	—	—
Cr_2O_3	153	22,29	—	22,28
3 SO_3	240	34,93	35,15	—
H_2O	18	2,61	—	—
4 H_2O	72	10,48	10,33	10,36
<hr/> (Cr_2 , 12 NH_3). 3 SO_4 , 5 H_2O		687	100,00	

Das Salz löst sich ziemlich leicht in Wasser, nicht in Weingeist. Die wässrige Lösung reagirt neutral und verhält sich gegen Ferridcyankalium und die analogen, gegen Ferrocyankalium, pyrophosphorsaures Natron, Na_2HPO_4 und Ammon, oxalsaures Ammon, conc. Salpetersäure, Natriumquecksilberchlorid wie das Nitrat. Aber die conc. Lösung liefert mit

verdünnter Salpetersäure in geringer Menge: Nitratsulfat;

Bromkalium in geringer Menge, besonders nach Zusatz von Ammon: Bromidsulfat, beide jedoch erst beim Stehenlassen und beide in scharf ausgebildeten Oktaëdern;

Jodkalium in geringer Menge: sofort kleine Oktaëder des Jodidsulfats;

Wasserstoffplatinchlorid giebt selbst in der verdünnten Lösung gelbes glänzendes Sulfatplatinchlorid, ausschliesslich in hexagonalen Tafeln;

Wasserstoffplatinbromid in der verdünnten, am besten schwefelsauren Lösung orangefarbenes glänzendes Sulfatplatinbromid, in regelmässig oder symmetrisch hexagonalen oder in trigonalen Tafeln;

Natriumgoldchlorid in conc. Lösung chamoisgelbes Sulfatgoldchlorid in rectangulären durch Domen zugespitzten, nicht selten kreuzförmig verwachsenen, schwach dichroitischen Tafeln;

Wasserstoffgoldbromid in nicht zu grosser Menge selbst mit der verdünnten Lösung dunkelbraunes metallglänzendes Sulfatgoldbromid in denselben Gestalten wie die der Chlorverbindung, aber stark dichroitisch: || dunkel violblau, fast undurchsichtig, + hellgelb, fast farblos.

Luteochromsulfatplatinchlorid, $(\text{Cr}_2, 12\text{NH}_3) \cdot 2\text{SO}_4 \cdot \text{PtCl}_6$.

Löst man 2 Grm. reines Luteochromnitrat in 500 Ccm. zweiprocentiger Schwefelsäure und filtrirt zu der Flüssigkeit eine Lösung von 3,5 Grm. H_2PtCl_6 , $6\text{H}_2\text{O}$ (wenig mehr als 2 Mol.; 1 Mol. wird selbstverständlich genügen) in 200 Ccm. Wasser, so scheidet sich sofort ein reichlicher orangegelber, seidenglänzender Niederschlag ab, der mit kaltem Wasser säurefrei gewaschen wird, worin das Salz fast völlig unlöslich ist. Ausbeute 2,6 Grm. (Rechn. 2,67). Unter dem Mikroskop zeigt es ausschliesslich sechsseitige Tafeln, deren Winkel an besonders scharf ausgebildeten Individuen gemessen, sich so nahe bei 120° zeigten, dass sie sicherlich regelmässig sind.¹⁾

Das lufttrockne Salz verliert nur wenig neben Vitriolöl, und das so getrocknete wieder wenig bei 100° , im Ganzen gegen 0,5 pCt.

0,5431 Grm. (bei 100° getr.) lieferten, vorsichtig geröstet und schliesslich stark erhitzt, 0,208 Grm. $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Pt}$, worin 0,1161 Grm. Pt gefunden wurden.

0,4878 Grm. (desgl.) ergaben nach Schmelzen mit Soda und Salpeter u. s. w. 0,1047 Grm. Pt und nach gehöriger Vorbereitung 0,2512 Grm. BaSO_4 .

		Rechnung.	Gefunden.	
2 Cr	105	11,55	11,61	—
Pt	195	21,45	21,38	21,46
2 SO_3	160	17,60	—	17,68

Luteochromorthophosphat, $(\text{Cr}_2, 12\text{NH}_3) \cdot 2\text{PO}_4, 8\text{H}_2\text{O}$.

Die fast gesättigte Lösung von 5 Grm. Luteonitrat in 200 Ccm. kaltem Wasser lässt sich mit einer Lösung von

¹⁾ Vergl. über die Gestalt der entsprechenden Roseochrom- und Roseokobaltsalze dies. Journ. [2] 20, 121.

10 Grm. krystallisirtem, zweidrittel-gesättigtem orthophosphorsauren Natron in 200 Ccm. Wasser ohne Fällung vermischen. Versetzt man aber das Gemisch mit etwa 100 Ccm. Ammon, so entsteht sogleich ein reichlicher gelber Niederschlag, der sich bald in Gestalt von langen, glänzenden, gelben Nadeln absetzt. Die überstehende Flüssigkeit wird abgegossen, und das Salz zuerst mit verdünntem Ammon, welches kaum löst, gewaschen. Dann wird die Ammoniakflüssigkeit abgesogen, und der Niederschlag mit kaltem Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Die Verbindung entspricht dem von Braun¹⁾ dargestellten $(\text{Co}_2, 12\text{NH}_3) \cdot 2\text{PO}_4, 8\text{H}_2\text{O}$, dessen Zusammensetzung ich bestätigen kann, und bildet wie dies gewöhnlich gerade abgeschnittene flache Nadeln, bisweilen durch ein Doma von 92° begrenzt. Sie hält keine Spuren von Salpetersäure oder Natron, löst sich sehr schwer in Wasser, leicht in schwachen Säuren, aus welchen sie unverändert durch Ammon abgeschieden wird.

Neben Vitriolöl verliert das Salz sehr langsam (erst während mehrerer Monate) alles Wasser. Der Wasserverlust ist auch anfangs langsam. Auch nach einstündigem Erwärmen auf 100° geht alles Wasser ohne tiefere Zersetzung weg. Bei längerem Verweilen bei 100° tritt Zersetzung ein, leicht durch grüne Färbung erkennbar. Dabei ist der Verlust anfangs ziemlich schnell (in 24 Stunden beträgt er im Ganzen 38,5 pCt.; Rechn. für $8\text{H}_2\text{O} + 6\text{NH}_3 = 38,26$), später sehr langsam (in 72 Stunden nur 1 pCt.). Das wiederholt aus ganz reinen Materialien dargestellte und ausserdem in verdünnter Salzsäure gelöste und wieder gefällte Salz liefert constant 47,4 pCt. Glührückstand (Rechn. für $\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_8 = 45,88$), ohne dass ich den Grund anzugeben vermag.

0,4068 Grm. (lufttr.) verloren in einer Stunde bei 100° 0,0918 Grm. und hinterliessen beim Glühen 0,1925 Grm.

0,4071 Grm. (desgl.) verloren bei sehr langem Stehen neben Vitriolöl 0,0894 Grm. und hinterliessen beim Glühen 0,1923 Grm.

0,4248 Grm. (eines Salzes, das in Salzsäure gelöst und wieder mit Ammon ausgeschieden worden war; lufttr.) lieferten beim Glühen 0,2016

¹⁾ Untersuchgn. über ammoniak. Cobaltverbindgn. 1862, S. 39.

Grm., welche nach Schmelzen mit Soda und wenig Salpeter u. s. w. 0,1452 Grm. $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ergaben.

0,3995 Grm. (aus reinem Bromid dargestellt) gaben beim Glühen 0,1892 Grm.

0,5070 Grm. (aus ganz reinem Nitrat dargest.) hinterliessen einen Glührückstand von 0,2411 Grm.

0,5583 Grm. (desgl.) gaben nach Kochen mit Natron u. s. w. 0,1922 Grm. $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Rechnung.			Gefunden.				
P_2O_5	142	22,08	—	—	21,87	—	22,03
$8\text{H}_2\text{O}$	144	22,39	22,57	21,96	—	—	—
$\text{Cr}_2\text{P}_2\text{O}_8$	295	45,88	47,32	47,24	47,46	47,36	47,55

Luteochromoxalat, $(\text{Cr}_2, 12\text{NH}_3) \cdot 3\text{C}_2\text{O}_4, 4\text{H}_2\text{O}$.

Löst man 5 Grm. Luteonitrat in 500 Ccm. kaltem Wasser und 100 Ccm. conc. Ammon und versetzt die filtrirte Flüssigkeit mit 120 Ccm. einer gesättigten Lösung von oxalsaurem Ammon, so ist die Fällung nach einiger Zeit eine fast vollständige. Der gelbe, deutlich krystallinische Niederschlag wird mit kaltem Wasser gewaschen, worin das Salz fast unlöslich ist. Aggregate von vielerlei Gestalt, wie es scheint ausschliesslich aus rechtwinkligen Formen gebaut. Das lufttrockne Salz verliert nur Spuren neben Vitriolöl. Es verträgt nicht längeres Erwärmen auf 100° ohne Zersetzung.

0,4048 Grm. (neben Vitriolöl getr.) lieferten beim Rösten 0,0961 Grm. Cr_2O_3 .

0,4001 Grm. (2. Darst.; desgl.) ergaben 0,0945 Grm. Cr_2O_3 .

0,4995 Grm. (desgl.) wurden mit Natron gekocht bis zum Austreiben allen Ammoniaks, das Filtrat vom Chromoxyd mit Essigsäure übersättigt und mit salpetersaurem Kalk gefällt. Erhalten 0,1305 Grm. gebrannter Kalk, entsprechend 0,1677 Grm. Cr_2O_3 .

		Rechnung.	Gefunden.	
2 Cr	105	16,28	16,29	16,22
2 C_2O_3	216	33,49	—	33,59

Luteochromnatriumpyrophosphat, $(\text{Cr}_2, 12\text{NH}_3) \cdot 2\text{P}_2\text{O}_7\text{Na}, 23\text{H}_2\text{O}$.

Das Salz entsteht in selbst sehr verdünnten Lösungen von Luteochromsalzen auf Zusatz von Natriumpyrophosphat und besonders, wenn etwas conc. Ammoniak zugefügt wird.

Zur Darstellung kann man 5 Grm. Nitrat in 400 Ccm. kaltem Wasser lösen, dann 7 — 8 Grm. Natriumpyrophosphat, in 100 Ccm. kaltem Wasser gelöst, und endlich 100 Ccm. conc. Ammoniak zusetzen. Das Salz scheidet sich sogleich und vollständig aus als prächtig seideglänzender gelber Niederschlag, in kaltem Wasser fast, in verdünntem Ammon ganz unlöslich. Unter dem Mikroskop erscheint es in sehr dünnen, oftmals zerrissenen, regelmässig sechseitigen Tafeln. In vollständig lufttrocknem Zustande verliert es neben Vitriolöl im Verlauf von ein paar Monaten anfangs schneller, schliesslich sehr langsam 33,7 pCt. Wasser (Rechn. für $21\text{H}_2\text{O} = 33,84$), womit es verdient zusammengehalten zu werden, dass auch das entsprechende Roseokobaltsalz¹⁾ neben Vitriolöl oder bei 100° 2 Mol. H_2O zurückhält. Bei 100° verliert das Chromsalz etwas mehr als 40 pCt. in 24 Stunden, dann sehr langsam mehr, ohne dabei ein homogenes Aussehen zu zeigen. Bei mehrtägigem Verweilen bei 130° wird der Rückstand einfarbig grün und das Gewicht constant. Der Verlust beträgt dann im Ganzen 47 pCt. (Rechn. für $8\text{NH}_3 + 23\text{H}_2\text{O} = 47,09$).

0,4118 Grm. (lufttrockn. Salz) lieferten beim Glühen 0,1859 Grm. $\text{Na}_2\text{Cr}_2 \cdot 2\text{P}_2\text{O}_7$.

0,4067 Grm. (desgl.) ergaben nach Schmelzen mit Soda und Salpeter u. s. w. 0,161 Grm. $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

0,8228 Grm. (desgl.) wurden in verdünnter Salzsäure gelöst, mit Barythydrat in der Platinschale gekocht, bis alles Ammoniak entwichen war, und das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure gefällt. Das Filtrat von BaSO_4 gab 0,1004 Grm. Na_2SO_4 .

0,5306 Grm. (2. Darst.; lufttr.; mit mehreren Litern kaltem Wasser gewaschen) hinterliessen beim Glühen 0,2376 Grm. $\text{Na}_2\text{Cr}_2 \cdot 2\text{P}_2\text{O}_7$.

		Rechnung.	Gefunden.	
Na_2O	62	5,55	5,33	—
Cr_2O_3	153	13,70	13,74	—
$2\text{P}_2\text{O}_5$	284	25,43	25,32	—
$21\text{H}_2\text{O}$	378	33,84	33,70	—
$\text{Na}_2\text{Cr}_2 \cdot 2\text{P}_2\text{O}_7$	499	44,68	44,39	44,78

¹⁾ Dies. Journ. [2] 23, 258.

Luteochromferridcyanid, $(\text{Cr}_2, 12\text{NH}_3) \cdot \text{Fe}_2\text{Cy}_{12}$.

Wird aus der schwach angesäuerten Lösung des Nitrats (oder anderen Luteochromsalzen) oder aus der ammoniakalischen Lösung desselben Salzes auf Zusatz von Ferridcyankalium als mattglänzender orangegelber Niederschlag mit einem Stich ins Grünbraune erhalten. Derselbe besteht aus mit blossem Auge erkennbaren Nadeln, welche unter dem Mikroskop aus reisförmig oder parallel zusammengewachsenen viel dünneren Nadeln bestehend erscheinen. Aus stark saurer Lösung gefällt ist der Niederschlag glänzend, bräunlich orangegelb und zeigt unter dem Mikroskop genau dieselbe augitische Gestalt wie die analogen Roseosalze von Chrom, Kobalt und Rhodium. Zur Darstellung kann man 1) die filtrirte Lösung von 5 Grm. Luteochromnitrat in 200 Ccm. Wasser mit 6 Grm. Ferridcyankalium, in 200 Ccm. Wasser gelöst, und dann mit 50 Ccm. Ammon versetzen, nach Absetzen des Niederschlages sogleich decantiren und mit kaltem Wasser auswaschen (Ausbeute annähernd die berechnete) oder 2) dieselbe Lösung von Nitrat mit 200 Ccm. halbverdünnter Salzsäure und dann mit der Ferridcyankaliumlösung versetzen.

Das Salz verliert neben Vitriolöl nur geringe Spuren hygroskopischen Wassers, so auch beim Trocknen in 24 Stunden bei 90° . Wenig über 100° beginnt langsame Zersetzung, durch immer dunkler werdende Farbe erkennbar. Eine Probe verlor so ganz regelmässig 0,7—0,8 pCt. für je 48 Stunden bei 115° und wurde nach Verlust von etwa 13 pCt. glänzend schwarz. Alle diese Verbindungen, sowohl Luteo- wie Roseosalze zeigen beim Glühen an der Luft auf einem gewissen Punkte eine von Funkensprühen begleitete Feuererscheinung, besonders wenn sie zuerst in verschlossenem und dann in geöffnetem Tiegel erhitzt werden, indem die Metalle zuerst durch die organische Substanz reducirt und dann oxydirt werden. Bei sehr vorsichtigem Erhitzen einer nicht zu grossen Menge der Salze über einem Flammenverbreiter und zwar schon vom Anfange an im offenen Tiegel, gelingt

es mit einiger Uebung das Rösten ohne Verlust zu Ende zu führen. In kaltem Wasser und verdünnten Säuren sehr schwer löslich.

0,5010 Grm. (1. Darst., neben Vitriolöl getr.) lieferten 0,2121 Grm. = 42,34 Proc. $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$ (Rechn. 42,70).

0,4960 (desgl.) lieferten 0,2115 Grm. $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$, welche nach Befeuchten mit Salpetersäure, Abrauchen derselben und Glühen ihr Gewicht nicht änderten, = 42,64 Proc.

0,5217 Grm. (2. Darst. bei 90°) ergaben auf dieselbe Weise 0,2223 und 0,2224 Grm. $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3 = 42,61$ Proc.

Ein Salz mit 1 Mol. Wasser, wie es Gibbs und Genth in dem entsprechenden Kobaltsalz annehmen, würde nur 41,68 pCt. Metalloxyde liefern können.

Luteochromkobaltidcyanid, $(\text{Cr}_2, 12\text{NH}_3) \cdot \text{Co}_3\text{Cy}_{12}$.

Das aus ammoniakalischer oder schwach saurer Lösung gefällte Salz erscheint in schön chamoisgelben Nadeln, das aus stark saurer Lösung (1 Vol. gesättigter Nitratlösung und 2 Vol. conc. Salzsäure) gefällte als tief gelber Niederschlag, ausschliesslich aus augitähnlichen Prismen bestehend. Fast ganz unlöslich, auch im letztgenannten stark saurem Gemisch, sowie in Wasser.

Verliert nichts neben Vitriolöl, nur schwache Spuren in 24 Stunden bei 100°. Bei anfangs sehr vorsichtigem, schliesslich starkem Glühen an der Luft bleibt ein Gemenge von Chromoxyd und Co_3O_4 . Das Luteokobaltsalz hinterlässt, wie später gezeigt werden soll, auch alles Kobalt als Co_3O_4 .

0,6316 Grm. (bei 100° getr.) lieferten 0,2674 Grm. $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \frac{2}{3}\text{Co}_3\text{O}_4 = 42,34$ Proc. (Rechn. für wasserfreies Salz: 42,44 Proc.; für Salz mit $1\text{H}_2\text{O}$: 41,44 Proc.).

0,5202 Grm. (desgl.) ergaben 0,2199 Grm. $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \frac{2}{3}\text{Co}_3\text{O}_4 = 42,28$ Proc.

Luteochromchromidcyanid, $(\text{Cr}_2, 12\text{NH}_3) \cdot \text{Cr}_2\text{Cy}_{12}$.

Die Lösung von 2,5 Grm. Luteochromnitrat in 100 Ccm. kaltem Wasser, mit der von 2,5 Grm. Chromidcyanalkalium ebenfalls in 100 Ccm. Wasser vermischt, scheidet sofort das Salz in langen, orangegelben Nadeln ab, unter dem Mikroskop ganz denen der vorhergehenden, aus schwach sauren Lösungen

gefällten Verbindungen ähnlich. Sobald sich der Niederschlag abgesetzt hat, wird scharf decantirt und mit kaltem Wasser gewaschen. Sonst, sowie auch in saurer Lösung, mischen sich Verunreinigungen bei.

Das lufttrockne Salz verliert nur Spuren neben Vitriolöl.

0,4985 Grm. (neben Vitriolöl getr.) lieferten 0,2097 Grm. Cr_2O_3
= 42,07 Proc. (Rechn. für wasserfreies Salz: 42,15, für Salz mit $1\text{H}_2\text{O}$:
41,13 Proc.).

Auch bei dieser Arbeit ist es mir eine angenehme Pflicht, Hrn. Cand. O. Christensen für den werthvollen Beistand, welchen er mir bei den vielen Versuchen über eine ergiebige Darstellungsweise des Luteochromnitrats geleistet hat, meinen besten Dank abzustatten.

Kopenhagen, Laboratorium der polytechnischen
Lehranstalt, Mai 1884.

Mittheilungen des agriculturchemischen Laboratoriums der Universität Königsberg.

16. Ueber Betaïn aus Pressrückständen der Baumwollsamensamen;

von

H. Ritthausen und Dr. Felix Weger.

Die Mutterlaugen der Melitose aus Baumwollsamensamen¹⁾ gaben, in 90proc. Spiritus gelöst, bei Zusatz von Platinchlorid beträchtliche krystallinische Niederschläge, welche zu weiterer Untersuchung gesammelt wurden. Bei Verarbeitung von ungefähr 9 Ko. der Pressrückstände wurden gegen 110 Grm. Platinniederschlag (mit 90proc. Spiritus gewaschen) erhalten.

¹⁾ Dics. Journ. [2] 29, 351.