

## Zur Kenntnis der chlor- und amidochromsauren Salze.

Von

Dr. S. LÖWENTHAL.

### Einleitung.

Nachdem bereits im Jahre 1833 PELIGOT<sup>1</sup> das chlorchromsaure Kalium in großen gelben Krystallen von der Formel  $\text{CrO}_3 \cdot \text{KCl}$  auf zwei verschiedene Arten erhalten hatte, kam 25 Jahre später GEUTHER<sup>2</sup> gelegentlich einer Untersuchung über die Acichloride von Chrom, Wolfram und Molybdän auf das chlorchromsaure Kalium oder, wie es PELIGOT nennt, „chromsaures Chlorkalium“.

Er stellte das Salz dar durch Zusammenbringen von Chromacichlorid und neutralem Kaliumchromat, letzteres gelöst in mit Salzsäure angesäuertem Wasser. Derselbe stellte auch zuerst die Formel  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{K}_2\text{CrO}_4$  auf, welche heute noch den Ansichten über die Molekulargröße des Chromacichlorids entspricht. Diese Darstellung unterscheidet sich von derjenigen PELIGOTS wesentlich, es wird jetzt das Chlor nicht mehr mit Kalium, sondern mit Chrom in unmittelbarer Bindung stehend, angesehen.

HEINTZE<sup>3</sup> faßte hierauf im Jahre 1871 die PELIGOTSchen Salze als Metallverbindungen der gechlorten Chromsäure, bezw. als Derivate des Chromylchlorids auf. Zur Begründung versuchte er die Überführung dieses Säurechloridrestes in den Säureamidrest. Dies gelang ihm auch. Nach vielen Versuchen wendete er als indifferentes Lösungsmittel wasserfreien Äther an. Das Salz, das er erhielt, entsprach ganz dem Verhalten der organischen Säureamide. Es war somit die Berechtigung dargethan, die PELIGOTSchen Salze als Salze einer gechlorten Chromsäure aufzufassen. Obwohl jetzt die Stellung dieser Verbindungen im chemischen System geklärt war, so waren doch die einzelnen Salze der beiden Reihen noch nicht, oder nur wenig bekannt.

Diesem half bei den Chlorchromaten PRAETORIUS<sup>4</sup> ab und zwar durch seine Arbeit über diese Salze. Zur Darstellung benutzte er

---

<sup>1</sup> PELIGOT, *Ann. d. chim. et phys.* **52**, 267.

<sup>2</sup> GEUTHER, *Ann. Chem. Pharm.* (1858) **106**, 239.

<sup>3</sup> HEINTZE, *Journ. pr. Chem.*, N. F., (1871) **4**, 211.

<sup>4</sup> PRAETORIUS, *Ann. Chem.* (1880) **201**, 1.

teils die PELIGOTSchen Methoden, teils die GEUTHERSche Reaktion,<sup>1</sup> teils wieder änderte er letztere ab, indem er die Einwirkung in Eisessiglösung unter Zutritt von überschüssigem Chromsäureanhydrid vor sich gehen liefs. PRAETORIUS erhielt in dieser Weise 10 Salze der Chlor-

chromsäure und eine Verbindung  $\begin{matrix} \text{Cl} \\ \diagup \\ \text{CrO}_2 \\ \diagdown \\ \text{O.Ba.Cl} \end{matrix}$ , die er „chlorochromsaures Chlorbaryum“ nennt.

Folgendes Schema giebt die Übersicht über die sämtlichen Methoden der Darstellung der Chlorochromate.

Methode	Urheber der Methode	Nach derselben dargestelltes Chlorochromat
I. Einwirkung von Salzsäure auf Dichromat in wässriger Lösung	PELIGOT	K (PELIGOT)
II. Einwirkung von Metallechlorid auf Chromsäureanhydrid in wässriger Lösung	PELIGOT	K (PELIGOT)
III. Einwirkung von Chromacichlorid:		
1. auf Metallechloride in wässriger Lösung	PELIGOT	Na, NH <sub>4</sub> , Mg, Ca (PELIGOT)
2. auf Chromate:		
a. in wässriger Lösung	GEUTHER	K (GEUTHER) Na, Ni, Co, Zn (PRAETORIUS)
b. in Eisessiglösung unter Zusatz von freier Chromsäure	PRAETORIUS	Ca, Ba, Sr (PRAETORIUS)

Es wurde nun von mir versucht, einen wenn auch bescheidenen Beitrag zur Kenntnis der seit ihrer Auffindung durch HEINTZE nicht weiter bearbeiteten Amidochromate zu liefern; es ist aber selbstverständlich, dafs hierbei auch dem Ausgangsmaterial, den chlorchromsauren Salzen, näher getreten werden mußte. Es finden sich also auch hierüber Beobachtungen; ferner ist es bei einzelnen Salzen durch das freundliche Entgegenkommen des Herrn Dr. FOCK möglich gewesen, die krystallographischen Eigenschaften der dargestellten Salze festzustellen.

Die erhaltenen Resultate zerfallen in zwei Gruppen:

1. Chlorochromate.
2. Amidochromate.

<sup>1</sup> In der Originalarbeit von PRAETORIUS ist des Umstandes, dafs GEUTHER zuerst auf diese Darstellung hinwies, nicht gedacht.

### 1. Chlorochromate.

#### Chlorchromsaures Ammonium.

PELIGOT hat neben dem Kaliumchlorochromat auch schon die entsprechende Ammoniumverbindung hergestellt und analysiert. Er benutzte zu diesem Zwecke Chromacichlorid, das er auf wässrige Salmiaklösung einwirken liefs. Auch jetzt wurde es so gewonnen. Es ist von leuchtend roter Farbe und löst sich in Wasser unter eigentümlich knisterndem Geräusch, giebt ziemlich gut ausgebildete Krystalle und schmilzt sehr leicht.

#### Zusammensetzung:<sup>1</sup>

Angew. Substanz:	Gefunden:	%	Berechnet für (NH <sub>4</sub> )ClCrO <sub>3</sub> :
0.4495	0.2850 g NH <sub>4</sub>	13.30	11.69
1.9100	0.4222 g Cl	22.14	23.05
1.9100	1.2635 g CrO <sub>3</sub>	66.15	65.26
		101.59	100.00

#### Chlorchromsaures Lithium.

Dieses Salz ist bis jetzt noch nicht dargestellt worden. Dasselbe wurde nach der schon in der Einleitung angegebenen Methode von GEUTHER durch Einwirkung von Chromazichlorid auf Lithiumchromat in wässriger Lösung gewonnen. Die mit Essigsäure angesäuerte Mischung wurde in ein Eisgemenge zur Krystallisation gestellt. Die sich ausscheidenden roten Krystalle wurden auf Thonplatten getrocknet. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren in mit Salzsäure angesäuertem Wasser wurde das reine Salz erhalten.

Die Farbe desselben ist gelbrot, es krystallisiert in glänzenden, blätterigen Krystallen. Es schmilzt zu einer rotbraunen Masse. Seine krystallographische Messung ergab:

Krystallsystem: monosymmetrisch.

$$a:b:c = 1.1589:1:?$$

$$\beta = 64^\circ 50'.$$

Beobachtet ferner:

$$a = \{100\} \infty P \infty, m = \{110\} \infty P \text{ und } e = \{001\} oP.$$

<sup>1</sup> Die Analysen des obigen, sowie der folgenden Chromate wurden im allgemeinen in ziemlich ähnlicher Weise ausgeführt. Das Ammoniak wurde durch Kochen mit Kalilauge und Einleiten in Salzsäure in Salmiak übergeführt und dann als Ammoniumplatinchlorid gewogen, das Chlor als Silberchlorid und das Chrom, nach Fällung mit Ammoniak als Chromhydroxyd in der Wärme, als Chromoxyd bestimmt.

Die Krystalle bilden dünne, nach der Vertikallage verlängerte Tafeln. Als Randflächen wurden in der Regel nur diejenigen des Prismas beobachtet, an einzelnen Individuen fand sich aber auch die Basis.

	Beobachtet:	Berechnet:
a:m=(100):(110)=	46° 22'	—
a:c=(100):(001)=	64° 50'	—
m:c=(110):(001)=	72° 40'	72° 56'

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Ebene der optischen Axen = Symmetrieebene.

Durch das Orthopinakoid a tritt eine Axe scheinbar um circa 25° geneigt gegen die zugehörige Normale im stumpfen Winkel β aus.

#### Zusammensetzung:<sup>1</sup>

Angew. Substanz:	Gefunden:	%	Berechnet für LiClCrO <sub>3</sub> :
0.7265	0.5215 g CrO <sub>3</sub>	71.78	70.279
0.7265	0.3005 g Li	4.13	4.896
0.8450	0.2043 g Cl	24.17	24.825
		100.08	100.00

#### Chlorchromsaures Magnesium.

Dieses Salz wurde sowohl von PELIGOT wie auch von PRAETORIUS dargestellt. PELIGOT erwähnt am Schlusse seiner Abhandlung, dafs er durch Behandeln einer gesättigten Magnesiumchloridlösung mit Chromacichlorid dasselbe gewonnen habe. PRAETORIUS hingegen erhielt es folgendermafsen: Er brachte beliebige Mengen von kohlen-saurer Magnesia, fester oder in Wasser gelöster Chromsäure und verdünnte, reine Salzsäure unter Anwendung mäfsiger Wärme zusammen. Hierbei mufs darauf geachtet werden, dafs die Chrom-säure im Überschufs in der Lösung vorhanden ist und letztere sehr stark eingedampft wird. Das Salz wurde von der anhaftenden Mutterlauge mit Hilfe poröser Thonplatten getrennt.

Es wurden nun, da PRAETORIUS nicht angiebt, ob die PELIGOTSche Methode ihm beim Magnesiumsalz etwa keine guten Resultate geliefert habe, einige Versuche angestellt, um über die Brauchbarkeit

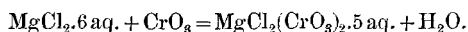
<sup>1</sup> Die Bestimmung der Chromsäure erfolgte als Chromoxyd, nur wurde die Reduktion mit schwefliger Säure unter Zusatz von Schwefelsäure vorgenommen. Im Filtrate war Lithium als Lithiumsulfat, als welches es nach dem Eindampfen und Glühen gewogen wurde. Das Chlor wurde als Silberchlorid bestimmt.

dieser Methode ins klare zu kommen. Eine konzentrierte gesättigte Magnesiumchloridlösung wurde mit Chromacichlorid versetzt, es schied sich kein Salz aus. Hierauf wurde beim Vermischen Wärme angewandt, es trat sofort eine Zersetzung ein. Erst als das Gemenge in eine Kältemischung gebracht wurde, schieden sich nach längerer Zeit, während welcher fortdauernd geschüttelt wurde, Krystalle von rotgelber Farbe aus. Die quantitative Analyse ergab, dafs sich das chlorchromsaure Magnesium gebildet hatte.

Zusammensetzung:<sup>1</sup>

Angew. Substanz:	Gefunden:	%	Berechnet für MgCl <sub>2</sub> (CrO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .9H <sub>2</sub> O:
1.8125	0.7886 g CrO <sub>3</sub>	42.23	43.886
1.8125	0.0999 g Mg	5.52	5.241
1.8125	0.2772 g Cl	15.48	15.502
		H <sub>2</sub> O 36.77	H <sub>2</sub> O 35.371
		100.00	100.000

Infolge des günstigen Resultates wurden weitere Versuche an- gestellt. Statt des von PRAETORIUS angegebenen Gemisches von Magnesiumkarbonat und Salzsäure nahm man eine konzentrierte Magnesiumchloridlösung, dieselbe wurde mit fester Chromsäure und etwas Eisessig versetzt, letzteres zur Vermeidung von Chlorentwicke- lung. Nachdem das Gemisch in eine Kältemischung gebracht wurde, erhielt man das chlorchromsaure Magnesium, jedoch hatte das Salz, wie die Analyse ergab, statt 9 Moleküle Krystallwasser, nur 5 Mole- küle Wasser



Es ist schwierig festzustellen, woher diese Wasserentziehung herrührt; nur Vermutungen lassen sich hierüber aussprechen.

Das Salz ist rot bis rotbraun, es giebt im Exsiccator über Schwefelsäure sein Krystallwasser ab und backt hierbei zu einer braunen Masse zusammen. Es ist sehr hykroskopisch und giebt auch bei öfterem Umkrystallisieren aus saurer Lösung keine gut ausgebildeten Krystalle.

<sup>1</sup> Das Chrom wurde auf die gewöhnliche Art als Chromoxyd, im Filtrat die Magnesia in bekannter Weise als Magnesiumpyrophosphat bestimmt. — Das Chlor wurde in essigsaurer Lösung, nach der Reduktion mit Schwefelwasser- stoff und nach dessen Verjagung, mit Silbernitrat gefällt.

Zusammensetzung:<sup>1</sup>

Angew. Substanz:	Gefunden:	%	Berechnet für MgCl <sub>2</sub> (CrO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·5H <sub>2</sub> O.
0.49695	0.9950 g Cl	20.2	18.39
0.49695	0.0263 g Mg	5.9	6.22
0.49695	0.2535 g CrO <sub>3</sub>	52.7	52.07
		5H <sub>2</sub> O	23.32
		100.0	100.00

Die Versuche, das Salz zu entwässern, werden bei der Beschreibung des amidochromsauren Doppelsalzes des Magnesiums näher angegeben.

Chlorchromsaures Zink.

Diese Verbindung wurde zuerst von PRAETORIUS dargestellt und zwar durch Zusammenbringen einer bestimmten Menge kohlen-sauren Zinks mit einer konzentrierten wässrigen Chromsäurelösung und der berechneten Menge Chromacichlorid. —

Als eine konzentrierte Zinkchloridlösung in einem Eisgemenge mit der berechneten Menge fester Chromsäure unter Zusatz einiger Tropfen Eisessig versetzt wurde, schied sich ein Salz aus von schön gelbroter Färbung, welches auf porösen Thonplatten getrocknet wurde. Ein Umkrystallisieren des erhaltenen Salzes war unmöglich, weil sich die Lösung unter dem Exsiccator zersetzte. Es mußte also das direkt erhaltene Salz zur Analyse verwendet werden.

Eigenschaften: Das Zinkchlorochromat ist von gelbroter Farbe, kleinkrystallinisch. Bei Versuchen, dasselbe zwecks Gewinnung größerer Krystalle umzukrystallisieren, zersetzt es sich. Es löst sich in Wasser und Säuren leicht und ist sehr hygroskopisch. Versuche, das Zinkchlorochromat zu entwässern, schlugen fehl; über Schwefelsäure im Exsiccator zersetzte es sich unter Chlorentwicklung. Beim schwachen Erhitzen im Verbrennungsrohr trat ebenfalls Zersetzung ein. Auch im Vakuumexsiccator zersetzte es sich. Es schmilzt bei ziemlich niedriger Temperatur.

---

<sup>1</sup> In der Lösung, welche mit verdünnter Salpetersäure angesäuert wurde, wurde zunächst das Chlor als Silberchlorid gefällt und gewogen. In dem mit Salzsäure und Alkohol versetzten Filtrat schied sich beim Erhitzen Silber aus. Aus dem Filtrat hiervon fiel nach Verdünnen mit Wasser unter Zusatz von Ammoniumchlorid mit Ammoniak das Chrom als Chromoxyd aus und in dem Filtrate vom Chromoxyd wurde dann das Magnesium in üblicher Weise bestimmt.

Zusammensetzung:<sup>1</sup>

Angew. Substanz:	Gefunden:	%	Berechnet für ZnCl <sub>2</sub> (CrO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 9H <sub>2</sub> O
0.5755	0.0770 g Zn.	13.38	13.56
0.5755	0.2377 g CrO <sub>3</sub>	43.30	41.77
0.5360	0.0767 g Cl	14.31	14.75
		9H <sub>2</sub> O	29.92
		<hr/> 100.00	<hr/> 100.00

In ähnlicher Weise, wie oben das Magnesiumsalz hergestellt wurde, versuchte ich dann noch die entsprechenden Verbindungen mit Baryum und Strontium aus Metallchlorid und Chromsäureanhydrid zu bereiten. Jedoch es ging mir wie seiner Zeit PELIGOT, der auch auf diesem Wege nicht zum Ziele gelangen konnte; trotz der mannichfachsten Abänderungen der Versuchsbedingungen bildete sich die gesuchte Verbindung nicht. Einwirkung von Chromacichlorid auf Baryum- und Strontiumchlorid in wässriger Lösung hatte gleichfalls nicht den gewünschten Erfolg; es scheint demnach, daß die Chlorochromate dieser beiden Basen nur auf dem von PRAETORIUS zuletzt eingeschlagenen Wege, Einwirkung von Chromacichlorid auf Chromate in stark essig- und chromsäurehaltigem Lösungsmittel sich gewinnen lassen.

## 2. Amidochromate.

### Amidochromsaures Kalium.

Dieses Salz wurde von HEINTZE dargestellt und untersucht. Es wurde auch diesmal nach der von HEINTZE angegebenen Methode dargestellt, doch wurden hierbei einige Verbesserungen angebracht. Nach vielen Versuchen wurde an Stelle der von HEINTZE angegebenen WOLFSchen Flaschen kleine ERLLENMEYER-Kolben mit eingeschlifffnem Stöpsel und seitwärts ebenfalls durch Schliffstöpsel verschließbaren Tuben als Aufnahmegefäße für das Chlorochromat benutzt. Durch den seitlich an den Kolben befindlichen Tubus wurde sowohl der Äther als das Kaliumchlorochromat in einzelnen Portionen, je nach dem Fortgange des Prozesses, eingeführt, und es erwies sich diese Anordnung bequemer und zweckentsprechender als das Eintragen von oben her.

<sup>1</sup> Das Zink wurde als Zinkhydroxydkarbonat gefällt und als Zinkoxyd nach dem Glühen gewogen, im Filtrate wurde das Chrom nach der Reduktion mit schwefliger Säure in bekannter Weise bestimmt. Auch das Chlor wurde erst nach der Reduktion mit schwefliger Säure als Silberchlorid gefällt und gewogen.

Die Form der ERLÉNMEYER-Kolben gestattet eine vollständigere Gewinnung des erhaltenen Produktes, als dasselbe bei der cylindrischen WOULEFschen Flasche möglich war. Endlich war die das Ammoniakgas zuführende Röhre an ihrem unteren, im Kolben befindlichen Ende trichterförmig erweitert, um Verstopfungen vorzubeugen.

Der ganze Apparat besteht demnach aus einem zu erhaltenden Kolben mit 30%igem wässerigen Ammoniak, einer leeren, als Luftkühler dienenden WOULEFschen Flasche, zwei Türmen mit Kalk- und Natronstückchen zur Trocknung des Gases, einem System der vorher beschriebenen ERLÉNMEYER-Kolben und endlich einem Rückflusskühler zur Kondensation des verdunsteten Äthers. Dieser Apparat wurde zur Darstellung aller Amidochromate benutzt.

#### Krystallographische Messung des Kaliumamidochromats.

Da das Salz bis jetzt krystallographisch noch nicht beschrieben ist, so gebe ich hier die Resultate der von Herrn Dr. Fock freundlichst angestellten bezüglichen Untersuchung:

Krystalssystem: monosymmetrisch.

$$a:b:c = 1:1.02832:1:1.7751.$$

$$\beta = 88^\circ 3'.$$

Beobachtet ferner:

$$c = \{001\}oP, p = \{111\} - P, r = \{\bar{1}01\} + P \infty \text{ und } o = \{\bar{1}11\} + P.$$

Die Krystalle sind tafelförmig nach der Basis.

Von den Randflächen herrscht gewöhnlich die vordere Pyramide *p* vor und häufig ist dieselbe ganz allein vorhanden. Die hintere Pyramide *o* und das Hemidoma *r* treten dagegen nur untergeordnet auf. Die Randflächen sind meistens gerundet, so dass die Messungsergebnisse um 1—2° schwanken.

Beobachtet:	Berechnet:
$p:p = (111):(\bar{1}\bar{1}1) = 82^\circ 28'$	—
$p:c = (111):(001) = 66^\circ 50'$	—
$r:c = (\bar{1}01):(001) = 61^\circ 23'$	—
$o:c = (\bar{1}11):(001) = 69^\circ 8'$	69° 10'.
$o:o = (\bar{1}11):(\bar{1}\bar{1}1) = \text{—}$	84° 9'.

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

#### Amidochromsaures Ammonium.

Das Ammoniumamidochromat wurde, wie oben beschrieben, nach der HEINTZESchen Methode dargestellt. Nach längerem Ein-



leiten des Ammoniaks färbte sich das Chlorochromat rot und nach dem Auslaugen mit Wasser und Eindampfen des Auszugs erhielt man die gesuchte Verbindung, die dann durch mehrmaliges Umkrystallisieren gereinigt wurde. Es blieb beim Ausziehen mit Wasser ein brauner, in Wasser unlöslicher Körper zurück, der später näher besprochen werden wird.

Eigenschaften: Das Salz hat eine gelbrote Färbung und löst sich in Wasser leicht unter einem eigentümlichen knisternden Geräusch. Aus konzentrierten Lösungen scheidet es sich in gut ausgebildeten Krystallen aus. Die krystallographische Untersuchung des Herrn Dr. Fock ergab:

Krystallsystem: monosymmetrisch.

$$a:b:c = 1.0310:1:1.8243.$$

$$\beta = 85^\circ 43'.$$

Beobachtet ferner:

$$c = \{001\}oP, p = \{111\}-P, o = \{\bar{1}11\}+P,$$

$$s = \{101\}-P\infty \text{ und } b = \{010\}\infty P\infty.$$

Die Krystalle sind tafelförmig nach der Basis und bis  $1\frac{1}{2}$  mm dick und  $2\frac{1}{2}$  mm lang, bezw. breit. Von den Randflächen herrscht in der Regel die vordere Hemipyramide vor, bisweilen erreicht aber auch die hintere Pyramide die gleiche Größe. Das Hemidoma  $\beta$  und die Symmetrieebene b treten nur ganz untergeordnet auf.

	Beobachtet:	Berechnet:
p:c	= (111):(001) = $65^\circ 56'$	—
o:c	= ( $\bar{1}11$ ):(001) = $69^\circ 48'$	—
p:p	= (111):( $\bar{1}\bar{1}1$ ) = $81^\circ 54'$	—
s:c	= (101):(001) = $57^\circ 21'$	$57^\circ 19'$ .
o:o	= ( $\bar{1}11$ ):( $\bar{1}\bar{1}1$ ) = $84^\circ 39'$	$84^\circ 42'$ .

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Durch die Basis treten optische Axen nicht aus.

#### Zusammensetzung:<sup>1</sup>

Angew. Substanz:	Gefunden:	%	Berechnet für (NH <sub>4</sub> )(NH <sub>2</sub> )CrO <sub>3</sub>
1.4720	0.3599 g NH <sub>3</sub>	24.45	25.37
1.5070	1.1922 g CrO <sub>3</sub>	79.09	74.63
		<hr/> 103.54	<hr/> 100.00

<sup>1</sup> Die Substanz wurde mit Kalilauge destilliert, das Ammoniak in Salzsäure absorbiert und in Platinammoniumchlorid übergeführt. Die Chromsäure bestimmte man in einem anderen Teile der Substanz als Chromoxyd.

### Amidochromsaures Lithium.

Das amidochromsaure Lithium wurde aus dem chlorchromsauren Salz gleichfalls nach der oben beschriebenen Methode erhalten. Auch hier fand ich beim Auslaugen der Reaktionsmasse ein braunes in Säuren und Alkalien lösliches Nebenprodukt.<sup>1</sup>

Durch sehr häufiges Umkrystallisieren ließen sich diese hartnäckig dem Salze anhaftenden Verunreinigungen beseitigen.

Eigenschaften: Lithiumamidochromat ist von purpurroter Färbung, seine Krystalle lassen sich aus konzentrierter ammoniakalischer Lösung in sehr gut ausgebildeten Formen gewinnen. In Wasser und Säuren ist es leicht löslich, bei gelindem Erhitzen schmilzt es leicht. Seine krystallographische Untersuchung ergab nach Herrn Dr. Fock folgendes:

Krystallsystem: asymmetrisch.

$$a:b:c=0.5578:1:0.5548$$

$$A=81^{\circ} 46'. \alpha=81^{\circ} 56'$$

$$B=91^{\circ} 57'. \beta=91^{\circ} 1\frac{1}{2}'$$

$$C=83^{\circ} 17'. \gamma=83^{\circ} 29\frac{1}{2}'.$$

Beobachtet wurde ferner:

$$b=\{010\} \infty \tilde{P} \infty,$$

$$c=\{001\} \infty P,$$

$$a=\{100\} \infty \tilde{P} \infty,$$

$$m=\{110\} \infty P',$$

$$q=\{011\} \tilde{P}' \infty,$$

$$l=\{0\bar{2}1\} 2\tilde{P}' \infty \text{ und}$$

$$t=\{0\bar{1}1\} \tilde{P}' \infty.$$

<sup>1</sup> Wie schon bei Beschreibung des Darstellungsverfahrens des Kaliumamidochromats angeführt, erhielt HEINTZE hierbei ein braunes, in Wasser und Äther unlösliches Pulver als Nebenprodukt. Dasselbe löste sich in Säuren und Alkalien mit grüner Farbe und lieferte bei verschiedenen Analysen kein bestimmtes Resultat. Als mutmaßliche Zusammensetzung desselben nimmt HEINTZE eine der Formel  $Cr_2O_3H_2N$  nahekommende an. Ähnliche Zersetzungsprodukte erhielt ich bei der Darstellung der Amidochromate von Ammonium und Lithium. Ebenfalls von chokoladebrauner Farbe lösten sich diese Körper in Wasser nicht, gaben mit Kalilauge in der Hitze starke Ammoniakentwicklung und lieferten mit Säuren und Alkalien grüngefärbte Lösungen. Aber gerade wie HEINTZE gaben auch mir die Analysen dieser schon durch ihre äußeren Eigenschaften wenig Vertrauen auf Einheitlichkeit einflößenden Körper stets schwankende Resultate. Von Anführung der zahlreichen Analysen und Aufstellung einer Formel nehme ich deswegen Abstand; es möge genügen, hier anzuführen, daß diese Verbindungen stets neben Chromsäure und Ammoniak das betreffende Element Kalium oder Lithium enthalten, nicht aber, wie ich mich häufig überzeugen konnte, noch unzersetzte Chlorochromate.

Die Krystalle sind prismatisch nach der Vertikalaxe und bis 3 mm lang, 1 mm dick. Von den Flächen der Prismazone herrscht regelmäfsig das Brachypinakoid b vor, während das Makropinakoid a häufig nur untergeordnet erscheint. Die Endflächen c, q und l zeigen meistens unter einander die gleiche Gröfse und treten an allen Krystallen auf. Das linke Brachydoma t wird dagegen nur an einem einzigen Individuum in minimaler Ausdehnung beobachtet.

Beobachtet:	Berechnet:
a:b = (100):(0 $\bar{1}$ 0) = 83° 17'	—
b:c = (0 $\bar{1}$ 0):(001) = 81° 46'	—
a:c = (100):(001) = 88° 3'	—
b:m = (010):(110) = 65° 48'	—
b:p = (010):(011) = 67° 15'	—
c:m = (001):(110) = 87° 45'	87° 33'
q:a = (011):(100) = 88° 20'	88° 20'
q:m = (011):(110) = —	80° 1'
l:b = (0 $\bar{2}$ 1):(010) = 38° 16'	38° 9'
l:a = (0 $\bar{2}$ 1):(100) = 84° 11'	84° 6'
l:m = (0 $\bar{2}$ 1):(110) = 72° 0'	71° 48'
t:b = (0 $\bar{1}$ 1):(0 $\bar{1}$ 0) = ca. 54 $\frac{1}{2}$ °	54° 40 $\frac{1}{2}$ '
t:a = (0 $\bar{1}$ 1):(100) = —	85° 18 $\frac{1}{2}$ '

Spaltbarkeit ziemlich vollkommen nach dem Brachypinakoid b. Durch das Brachypinakoid b tritt eine optische Axe aus und zwar scheinbar um ca. 18° geneigt gegen die zugehörige Normale.

#### Zusammensetzung:<sup>1</sup>

Angew. Substanz:	Gefunden:	%	Berechnet für LiNH <sub>2</sub> CrO <sub>3</sub>
0.4965	0.4476 g CrO <sub>3</sub>	82.08	82.49
0.4965	0.02055 g Li	4.12	5.06
0.4310	0.0574 g NH <sub>2</sub>	<u>13.32</u>	<u>12.45</u>
		99.52	100.00

#### Amidochromsaures Magnesium — chlorchromsaures Magnesium.

Trotz vieler Bemühungen gelang es nicht, das reine Amidochromat des Magnesiums zu erhalten, weil die Darstellung des-

---

<sup>1</sup> Die Chromsäure wurde nach Zusatz von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Reduktion mit schwefliger Säure als Chromoxyd bestimmt und gewogen, im Filtrat hiervon das Lithium als Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nach dem Eindampfen und gelindem Glühen bestimmt. In einem weiteren Teile der Substanz wurde das Ammoniak nach Destillation mit Natronlauge als Platinsalmiak ermittelt.

selben durch den starken Wassergehalt des krystallisierten Chlorochromats mit großen Schwierigkeiten verknüpft ist. Da bei Anwendung wasserhaltigen Salzes Zersetzung eintritt, wurde die Substanz in fein zerriebenen Zustand über Chlorcalcium und dann über konzentrierte Schwefelsäure gebracht, wobei, trotzdem die Verbindung ca. 6 Monate im Exsiccator, zuletzt im Vakuum verweilt hatte, nicht sämtliches Wasser entweicht. Während dieser Zeit hatte sich die Masse braun gefärbt und war zu einem Kuchen zusammengebacken, jedoch ohne daß Chlor, oder Chromacichloriddämpfe sich gebildet hätten.

Als mit diesem möglichst von Wasser befreitem Rückstand mehrmals der Versuch der Überführung in Amidochromat angestellt wurde, vollzog sich die Reaktion genau wie bei der Darstellung der anderen Amidochromate. Der nach Beendigung der Einwirkung von Ammoniak verbleibende, gelbgefärbte mit Wasser ausgelaugte und mehrmals umkrystallisierte Rückstand enthielt neben Ammoniak stets noch Chlor.

Ob hier eine Doppelverbindung von Magnesiumamidochromat mit Magnesiumchlorochromat vorliegt, ist, da die zahlreichen mit aus den verschiedensten Darstellungen stammenden Körpern ausgeführten Analysen stets schwankende Resultate ergaben, fraglich.

---

Das Zinkchlorochromat, das noch mehr Wasser als das Magnesiumsalz enthält und noch stärker hykroskopisch ist, zersetzte sich bei jedem Versuche, es zu trocknen, unter Chlorentwicklung. Beim Zusatz von Äther entstand hier sofort eine braune, schmierige Masse, die sich auch nach längerem Einleiten von Ammoniak nicht veränderte und im Exsiccator nicht wasserfrei erhalten liefs. Ebenso wenig gelang es nach anderen Methoden aus ihm krystallisierte Körper zu isolieren. Auf diesem Wege scheint es demnach unmöglich zu sein, zum amidochromsauren Zink zu gelangen.

Darstellung von Amidochromaten durch Wechselzersetzung.

Behufs direkter Überführung in das betreffende Amidochromat wurde eine konzentrierte wässrige Lösung von Kaliumamidochromat in der Kälte mit einer ebenfalls gesättigten Lösung des entsprechenden Metallacetats zusammen gebracht und das Gemisch im Exsiccator unter gleichzeitiger starker Abkühlung des Ganzen der Verdunstung überlassen.

Bei den Acetaten von Magnesium, Zink und Mangan fiel aus der Lösung unverändertes amidochromsaures Kalium aus, was trotz der verschiedensten Wiederholungen, teilweise unter etwas abgeänderten Versuchsbedingungen sich stets von neuem bildete. Bei Bleiacetat bildete sich sofort ein gelbes Bleichromat und ebenso entstanden aus den Acetaten von Baryum, Strontium und Calcium die entsprechenden Chromate. Nur beim Kupfersalz schieden sich selbst nach längerem Stehen keine Krystalle aus.

Das Quecksilber bot bei seiner bekannten Neigung zur Bildung komplizierterer ammoniakalischer Verbindungen mehr Aussicht auf Gewinnung des entsprechenden amidochromsauren Salzes. In der That entstand beim Zusammenbringen der kalten konzentrierten, mit Essigsäure angesäuerten Lösung von Kaliumamidochromat und Quecksilberacetat sofort ein rotgelber Niederschlag, der, auf porösen Thonplatten getrocknet, sich als ammoniakhaltig erwies.

Derselbe ist jedoch nicht das normale amidochromsaure Salz, enthält vielmehr einen Überschufs von Quecksilber, ist also als basische Verbindung anzusehen.<sup>1</sup> Bei verschiedenen Darstellungen wechselte der Quecksilbergehalt in nicht zu weiten Grenzen. Ich gebe nachstehend eine Analyse, die als Mittel der zahlreich angestellten bezüglichen Untersuchungen dienen kann, und die auf die Formel  $\text{Hg}_3(\text{CrO}_3)_2\text{NH}_2$ , welcher allerdings nach obigen Ausführungen nur ein bedingter Wert zukommen kann, hindeutet.

Zusammensetzung:<sup>2</sup>

Angew. Substanz:	Gefunden:	%	Berechnet für $\text{Hg}_3(\text{CrO}_3)_2\text{NH}_2$
2.0830	1.3987 g Hg	73.42	73.44
2.0830	0.5044 g $\text{CrO}_3$	24.22	24.60
1.4365	0.0245 g $\text{NH}_3$	1.71	1.96
		99.35	100.00

Es fand sich dann gelegentlich einiger weiterer Versuche, daß die amidochromsauren Salze, insbesondere das Kaliumamidochromat,

<sup>1</sup> Dieses Verhalten scheint nicht auffällig bei der stets hervortretenden Neigung des Quecksilbers solche basische Verbindungen zu bilden.

<sup>2</sup> Das Quecksilber wurde als Quecksilbersulfid gefällt und gewogen. Im Filtrate wurde auf die gewöhnliche Weise Chrom als Chromoxyd bestimmt. In einer anderen Menge erfolgte die Bestimmung des Ammoniaks als Platinsalmiak.

mit Magnesiumsulfat Doppelsalze bilden, welche sich durch sehr gut ausgebildete Krystalle vorteilhaft auszeichnen. Eines dieser Salze, das Doppelsalz von Kaliumamidochromat mit Magnesiumsulfat, wurde von mir in großer Menge dargestellt. Dasselbe war von hellgelber Farbe, leicht löslich, und, wie bereits erwähnt, von ausgezeichnetem Krystallisationsvermögen. Von der Darstellung und genauen Untersuchung weiterer entsprechender Doppelverbindungen war ich vorläufig genötigt, Abstand zu nehmen.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. April 1894.

---