

auf besondere, am Sonnabend abzuhaltende Sitzungen zu verlegen, damit ihr Besuch den auswärtigen Mitgliedern erleichtert wird, wird vertagt.

46. Der Vorstand nimmt Kenntniss von der Anzeige der Gründung eines »Vereins österreichischer Chemiker in Wien«, dessen Zweck die Wahrung der Interessen und die Förderung des collegialen und fachlichen Verkehrs der österreichischen Chemiker im Allgemeinen, der akademisch gebildeten im Besonderen, mit Ausschluss aller politischer Tendenzen, ist.

47. Der Vorstand beschliesst, dass Hrn. Privatdocent Dr. A. Reissert, welcher mit dem 1. October d. J. seine Stellung als Gehülfe der Redaction der »Berichte« niedergelegt hat, in einem Schreiben der Dank für die langjährigen hervorragenden Dienste ausgesprochen wird, welche er der Gesellschaft geleistet hat.

Der Vorsitzende:  
E. Fischer.

Der Schriftführer:  
A. Pinner.

---

## Mittheilungen.

### 394. O. F. Wiede: Ein Chromtetroxyd und Salze der Ueberchromsäure.

(Eingegangen am 21. Juli.)

Fügt man Wasserstoffsuperoxyd zu der angesäuerten Lösung eines Alkalichromates hinzu, so entsteht, wie Barreswil<sup>1)</sup> 1847 zuerst beobachtet hat, eine unter Sauerstoffentwicklung rasch verschwindende intensive Blaufärbung, die beim Schütteln mit Aether zum Theil in denselben übergeht. Trotzdem diese dem Analytiker wohlbekannte Reaction schon vielfach Anlass zu Untersuchungen gegeben hat, ist unsere Kenntnis der als »Ueberchromsäure« bezeichneten blauen Verbindung bisher eine noch sehr ungenaue und unzureichende geblieben. Selbst die energischen Versuche Moissan's<sup>2)</sup>, den färbenden Körper durch Verdunsten des Aethers bei Kälte zu isoliren, führten zu keinem befriedigenden Resultat; und auch die vielfach versuchte relative Bestimmung des Sauerstoff- und Chrom-Gehaltes der ätherischen Lösung konnte die Aufstellung einer sicheren Formel nicht ermöglichen. Nach Barreswil<sup>3)</sup> kommt der Ueberchromsäure die Formel  $\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$ ,

<sup>1)</sup> A. ch. [3] 20, 364.

<sup>2)</sup> Compt. rend. 97, 96.

<sup>3)</sup> l. c.

nach Fairley<sup>1)</sup>  $\text{CrO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  zu; Moissan schliesst auf die Zusammensetzung  $\text{CrO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$  und Berthelot<sup>2)</sup> auf  $2\text{HCrO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ . Einer Salzbildung schien die Ueberchromsäure vollkommen unfähig zu sein, da sowohl die wässrige, als auch die ätherische Lösung derselben beim Hinzufügen von Alkalien unter lebhafter Sauerstoffentwicklung sofort zersetzt wird. Zwar glaubte Péchard<sup>3)</sup> eine braun gefärbte, amorphe Baryumverbindung der erwähnten Säure isolirt zu haben, als er abgekühltes Barytwasser zu der mit Wasserstoffsperoxyd im Ueberschuss versetzten Chromsäurelösung hinzugab. Indessen ist die von ihm aus dem entstandenen Niederschlag durch Zusatz von Schwefelsäure erhaltene Blaufärbung wohl nur auf gleichzeitig mit Baryumchromat ausgefallenes Baryumsperoxyd zurückzuführen.

Auf eine etwas andere Weise wie Péchard will C. Häussermann<sup>4)</sup> ein Natriumsalz der Ueberchromsäure von der Zusammensetzung  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 28$  bis  $30\text{H}_2\text{O}$  erhalten haben, indem er Natriumsperoxyd unter Umrühren in eine abgekühlte, dünnflüssige Paste von Chromhydroxyd eintrug. Obgleich ich erst in letzter Stunde auf die erwähnte Abhandlung aufmerksam wurde und den darin beschriebenen Körper keiner eingehenden Untersuchung unterziehen konnte, so glaube ich nach meinen bisherigen Beobachtungen bereits sagen zu dürfen, dass in diesem vielleicht eine Molekülverbindung von Chromat mit Natriumsperoxyd und Wasser, aber kein Ueberchromsäuresalz vorliegt. Es ist mir wenigstens seither nicht gelungen, mit fixen Alkalien und Ueberchromsäurelösung etwas anderes als Chromat zu isoliren.

Anders verhält sich jedoch die Ueberchromsäure unter gewissen Bedingungen gegenüber Ammoniak.

Im Folgenden sollen die Resultate der diesbezüglichen Untersuchung kurz wiedergegeben werden.

Als Ausgang für das Studium der Ueberchromsäure wählte ich wegen ihrer verhältnissmässig grossen Beständigkeit und Reinheit die ätherische Lösung. Dieselbe wurde stets in der Weise bereitet, dass ca. 10 g krystallisirtes Chromsäureanhydrid in  $\frac{1}{2}$  L eiskaltem Wasser gelöst, hierzu ca. 500 g alkoholfreier, in Eis und Salz gekühlter Aether und ca. 100 ccm einer reinen, 10-procentigen Wasserstoffsperoxydlösung hinzugefügt wurden. Durch kräftiges Schütteln wurde die Ueberchromsäure der wässrigen Lösung soweit als möglich entzogen, letztere aus dem Scheidetrichter abgelassen und die an den Wandungen anhängende Chromsäure durch mehrmaliges Spülen mit Eiswasser entfernt. Bringt man nun die noch eiskalte ätherische Flüss-

<sup>1)</sup> Ch. N. 83, 237.

<sup>2)</sup> Compt. rend. 108, 25, 157, 477.

<sup>3)</sup> Compt. rend. 113, 39.

<sup>4)</sup> Journ. f. pr. Chem. 48, 70 (1893).

sigkeit mit wässrigem Ammoniak zusammen, so bemerkt man bei vorsichtigem Zufließen des Aethers, dass sich derselbe an der Einlaufstelle trüb dunkelbraun und weiterhin trüb hellbraun färbt, ohne dass eine Gasentwicklung hierbei zu constatiren wäre. Nur wenn die Zuthellung des Aethers zu rasch erfolgt oder wenn er vorher ungenügend gekühlt war, tritt ein Zerfall des augenscheinlich entstandenen Reactionsproductes unter Sauerstoffabgabe ein. Kühlt man aber auch noch die Ammoniakflüssigkeit auf  $0^{\circ}$  ab und sorgt man beim Zufließenlassen durch Umschütteln für eine rasche Vertheilung der Ueberchromsäure, so kann man die ganze Menge der ätherischen Ueberchromsäurelösung ohne sichtbare Zersetzung mit ca. 50 ccm concentrirtem Ammoniak vereinigen. Bei weiterem Stehen in der Kälte wird der Aether schliesslich farblos und hat sich alsdann der wässrige Theil der Flüssigkeit tief braun gefärbt. Nach einiger Zeit nimmt diese eine hellere Farbe an und scheidet dabei eine geringe Menge eines grünbraunen amorphen Niederschlages ab, der sich innerhalb von ca. 24 Stunden noch um einiges vermehrt. Der überstehende Aether kann nun abgossen und die wässrige Flüssigkeit von dem pulverförmigen Körper mit der Saugpumpe abgesaugt werden. Der Filtrerrückstand wird darauf mit 10-procentigem Ammoniak in ein Kölbchen gespült, durch gelindes Erwärmen auf  $50-60^{\circ}$  zur Lösung gebracht und zur völligen Reinigung filtrirt. Beim Abkühlen des Filtrates sieht man alsbald feine, hellbraune Nadelchen sich abscheiden, die sich beim längeren Belassen in der Flüssigkeit zu bis  $\frac{1}{2}$  cm langen, dann dunkelbraunen Nadeln ausbilden. Nach 24-stündigem Verweilen in der Mutterlauge ist die Krystallisation in der Hauptsache beendet und können die Krystalle auf einem Filter gesammelt werden. Durch Nachwaschen mit absolutem Alkohol und Aether wird die Verbindung völlig rein und ist nach einstündigem Trocknen im Exsiccator über Aetzkali in einer Ammoniakatmosphäre zur Analyse geeignet. Die Ausbeute aus  $\frac{1}{2}$  L angewandtem Aether beträgt 0.5—1 g reiner Substanz. Unter dem Mikroskop erscheint die Verbindung völlig einheitlich. Sie stellt sich als in langen, braunen, doppelbrechenden Prismen krystallisirt, mit schwachem Pleochroismus aus Braun in Hellbraun und rechtwinkliger Auslöschung ausgestattet dar. Das Krystallsystem liess sich wegen der sehr dünnen Ausbildung nicht sicher feststellen, scheint aber quadratisch zu sein. Es muss noch erwähnt werden, dass die Krystalle bei sehr raschem Abkühlen der heissen Lösung auch noch tafelförmig, mit rechtwinkligen Umrissen versehen, auftreten können. Die Analyse der so aussehenden Krystalle hat die Identität derselben mit den prismatisch ausgebildeten bestätigt, wie die durch + hervorgehobenen Werthe beweisen.

Die Analyse ergab in den meisten Punkten gut stimmende Werthe für die Formel:  $(\text{CrO}_4) \cdot 3\text{NH}_3$ .

	Berechnete	Gefundene Procente
Cr	31.1	30.6, 30.5, 31.7 +, 32.3 +
N	25.2	28.1, 28.3, 26.1, 27.4 +, 26.6 +
NH <sub>3</sub>	30.5	29.6, 31.0 +, 29.4 +
H	5.4	5.9, 5.85 +

Zur Chrombestimmung wurde die Verbindung mit verdünnter Salpetersäure zersetzt, die überschüssige Säure abgedampft und der Rückstand geglüht. Der Stickstoff wurde nach der Methode von Dumas gemessen. Trotzdem die Verbrennung so vorsichtig als möglich geleitet wurde, waren doch Explosionen der Substanz im Rohre unvermeidlich. Auf solche allein sind die zum Theil grossen Fehler im Stickstoff zurückzuführen, indem ein Theil des freigewordenen Wasserstoffs das Kupferoxyd unverbrannt passiren konnte. Das Ammoniak ist durch Destillation mit verdünnter Natroulauge in  $\frac{1}{10}$  Normal-Schwefelsäure übergetrieben und die überschüssige Säure zurücktitrirt worden.

Um die in dem neuen Körper vorliegende Oxydationsstufe zu erkennen, habe ich sowohl das aus verdünnter Jodwasserstoffsäure ausgeschiedene Jod bestimmt, als auch den durch verdünnte Schwefelsäure in Freiheit gesetzten Sauerstoff volumetrisch gemessen. Letzterer Weg hat sich bei einer später zu beschreibenden Verbindung als sehr brauchbar erwiesen, bei diesem Körper jedoch zu geringe und schwankende Werthe ergeben. Dagegen liefert hier die Titration gut übereinstimmende Zahlen. Es ergab sich ein Sauerstoffverlust von 1) 23.7 pCt., 2) 23.9 pCt., 3) 23.8 pCt., 4) 24.0 pCt., 5) 23.9 pCt., 6) 23.7 pCt. und 7) 23.7 pCt.

Aus der Abgabe von 5 Sauerstoffäquivalenten auf ein Chrom berechnen sich 23.9 pCt. — Der Umschlag der titrirten Lösung aus Braun in das Violet des entstehenden Chromisalzes ist auch ohne Stärkelösung scharf zu erkennen. Um die eventuelle Zersetzung des Jodkaliums durch den Sauerstoff der Luft und durch den Einfluss des Lichtes zu verhindern, ist bei den 2 letzten Analysen ein continuirlicher Kohlensäurestrom in die Flüssigkeit sowohl während der Titration selbst als nachher im Dunkeln eingeleitet worden. Selbst nach mehreren Stunden konnte jedoch keine erneute Jodausscheidung constatirt werden.

Wie bereits erwähnt, ist die neue Verbindung in verdünntem Ammoniak mit brauner Farbe löslich, ebenso in Wasser, hierin jedoch anscheinend nur unter theilweiser Zersetzung. In allen anderen Lösungsmitteln ist der Körper unlöslich. Beim trocknen Erhitzen verpufft er schon bei sehr niederer Temperatur mit starker Feuererscheinung unter Verstieben sehr voluminöser Chromoxydflocken. Gegen starke Säuren jeder Concentration wie gegen fixe Alkalien ist er gleich unbeständig; in beiden Fällen wird Sauerstoff frei gemacht.

Nur von schwachen Säuren wie Essigsäure werden die Krystalle äusserlich unverändert gelassen. Beim Behandeln mit allen zersetzenden Säuren tritt Reduction des Chroms zu Chromisalz ein. Mit Alkalien entsteht ein Chromat.

Ueberschichtet man ca. 1 Decigramm der Substanz mit alkoholfreiem Aether, fügt hierauf wenige Tropfen einer sehr verdünnten Schwefelsäure hinzu und schüttelt das Ganze sofort kräftig durcheinander, so färbt sich unter Entweichen von Sauerstoff der überstehende Aether mit der bekannten indigblauen Farbe der Ueberchromsäure.

Anfänglich schien der zu hoch gefundene Stickstoffgehalt der Substanz darauf hinzudeuten, dass darin ein Stickstoffatom auf 2 Chrom mehr vorhanden sei und dass dieses in anderer Form als im Ammoniak anwesend sei. Aehnlich wie man für die noch wenig erforschte Osmiumsäure eine Osmiumstickstoffbindung annimmt, konnte hier vielleicht eine Imidogruppe die Bindung zwischen 2 Chromatomen übernommen haben. War dies der Fall, so hätte sich jedoch die Ausnahmestellung des einen Stickstoffatoms noch in anderer Weise als durch die Analyse zu erkennen geben müssen, wofür ich jedoch keine Anhaltspunkte finden konnte. So versuchte ich den Wasserstoff des vermuthlichen Imidorestes bei der Entstehung des Körpers durch eine Phenyl- resp. Methyl-Gruppe zu ersetzen, indem ich einmal Anilin, das andere Mal Monomethylamin zu dem concentrirten, wässrigen Ammoniak hinzugab, in der Erwartung, dass bei der Bildung der Imidogruppe zunächst die substituirtten Ammoniake zum Aufbau des Moleküls verwendet würden. Beide Male entstanden jedoch nur die langen braunen Prismen oder die ebenso gefärbten Plättchen, deren Analyse, wie an den markirten Zahlen oben gezeigt wurde, auf den schon früher erhaltenen Körper stimmt. Wie dann auch die Analyse bestätigte, ist daraus zu schliessen, dass in der neuen Chromverbindung keine Imidogruppe anzunehmen ist, dass sämmtlicher Stickstoff in Form von Ammoniak vorhanden ist, und dass allen Ammoniakmolekülen die gleiche Rolle zukommt.

Um diese nun noch eingehender zu erforschen, versuchte ich einmal das flüchtige Alkali in der fertigen Substanz durch fixes Alkali zu verdrängen. Selbst in der Kälte tritt jedoch dabei gänzlicher Zerfall der Substanz ein; und wendet man bei der Darstellung derselben concentrirtes Kalium- oder Natrium-Hydroxyd an Stelle von concentrirtem Ammoniak oder ein Gemenge von beiden an, so hat man schliesslich stets nur ein Alkalichromat in den Händen. Das Ammoniak kann sich also in der vorliegenden Verbindung nicht durch fixes Alkali vertreten lassen.

Obwohl sich nun bei der Behandlung der beschriebenen Verbindung mit zersetzenden Säuren das Ausgangsproduct, die blaue

Ueberschmssäure wieder erhalten lässt, so schien es doch von vornherein nicht, als wenn ihr die blaue in Aether lösliche Verbindung noch zu Grunde läge. Denn käme dieser im Aether gelöst die Formel  $\text{Cr O}_4$  zu, so liesse sich nicht einsehen, weshalb die intensiv blaue Farbe ihrer Moleküle beim Hinzutritt farbloser Krystallammoniakmolekeln in die schwach gefärbte, braune Verbindung übergehen sollte.

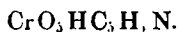
Es schien vielmehr, als wenn das Ammoniak bei der Darstellung des Körpers  $(\text{Cr O}_4) 3 \text{NH}_3$  eine reducirende Wirkung auf die Ueberschmssäure ausgeübt hätte, wie dies ähnlich mit Ammoniak und Uebermangansäure geschieht, indem das flüchtige Alkali diese zum Dioxyd reducirt und sich selbst zu Stickstoff oxydirt.

Im weiteren Verlaufe der Untersuchung hat sich dann auch das Vorhandensein einer noch höheren Sauerstoffverbindung des Chroms, als sich in dem Körper  $(\text{Cr O}_4) 3 \text{NH}_3$  repräsentirt, bestätigt.

Da sich das Ammoniak derartig reactionsfähig gegen die ätherische Ueberschmssäurelösung verhielt, versuchte ich des Weiteren mit verschiedenen, reinen, substituirtten Ammoniaken auf dieselbe einzuwirken. So gab ich in getrennten Portionen einmal reines Anilin, dann Chinolin und Pyridin zu der ätherischen Flüssigkeit hinzu. Aber sowohl Anilin als Chinolin erlitten nach kurzer Zeit eine tiefergehende Zersetzung, indem Chromsäure gebildet und braune, undefinirbare Harze abgeschieden wurden. Nur die mit Pyridin versetzte Lösung zeigte etwas grössere Beständigkeit, wurde jedoch nach ca. 12 Stunden ebenfalls zersetzt. Es mag hieran der hohe Wassergehalt des Aethers theilweise die Schuld tragen. Doch lässt sich ihm das Wasser durch Trocknen mit Chlorcalcium nicht in der gewünschten Weise entziehen, ohne dass vor Beendigung bereits vollständige Zersetzung der Ueberschmssäure eingetreten ist. Da das freiwillige Verdunsten des Aethers an der Luft zu viel Zeit beansprucht und dabei die blaue Substanz zerfällt, wurde er durch einen kräftigen künstlichen Luftzug abgeblasen. Derselbe wurde in der Weise erzeugt, dass mittels einer rasch rotirenden Turbine ein schiffsschraubenförmig gebogenes Kartenblatt in Bewegung gesetzt wurde. Auf diese Weise konnte  $\frac{1}{2}$  L Aether in ca. 15 Minuten völlig verdunstet werden. Diese Art der Entfernung des Aethers bietet hier den grossen Vortheil, dass tiefe, für die Erhaltung der Substanz günstige Kältegrade hervorgerufen werden können. Giesst man ca.  $\frac{1}{2}$  L der durch Fliesspapier filtrirten und so von allem äusserlich anhaftenden Wasser befreiten ätherischen Ueberschmssäurelösung in eine flache Schale, giebt ca. 3 g reines Pyridin zu und verflüchtigt nun den Aether auf die beschriebene Weise, so hinterbleibt schliesslich nur noch eine blaue, in der Hauptsache aus Eis bestehende Masse, die schliesslich, nachdem aller Aether verdampft ist, schmilzt und dabei eine reichliche

Menge von blauen Schüppchen hinterlässt. Dieselben wurden sofort auf einen porösen Thonteller gestrichen, um sie von dem anhaftenden Wasser zu befreien. Doch eignen sich die auf diesem Wege abgetrennten Krystalle wegen allzu grosser Unreinheit noch nicht zur Analyse. Man erhält die Substanz erst völlig rein und, was für ihre Haltbarkeit von Wichtigkeit ist, nahezu wasserfrei, wenn man eine Spur des gewonnenen Productes in die gesättigte, mit Pyridin versetzte Ueberchromsäurelösung einimpft. Nach wenigen Minuten bereits beginnt die Ausscheidung der im Aether nicht zu leicht löslichen Substanz, indem blaue, farnkrautartige Gebilde an den Wandungen der Schale anschliessen. Nach ca. 10 Minuten ist die Krystallisation in der Hauptsache vollendet, und kann der überschüssige Aether weggegossen werden.

Nach dem Trocknen der gesammelten Krystalle im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure stellen sich diese als dünne, dunkelblaue, glänzende Plättchen von rhombischen Umrissen dar. Die Krystallform war indessen nicht mit Sicherheit zu erkennen, doch schien sie asymmetrisch zu sein. Unter dem Mikroskop zeigen dünne Tafeln eine prachtvoll indigblaue Durchsicht. Sie erwiesen sich als doppelbrechend. Die Polarisationsfarben wechseln aus tief Indigblau in Hyacinthrot. Nach mehrstündigem Verweilen im Vacuum schien die Substanz zur Analyse geeignet. Dieselbe ergab folgende Werthe für



	Berechnete	Gefundene Procente
Cr	24.5	24.3, 24.2, 24.3*, 24.3*.
N	6.6	8.2, 7.7, 7.2.
C	28.3	30.1, 29.5,
H	2.83	3.53, 3.12.

Die recht beträchtlichen Abweichungen von den berechneten Werthen im Stickstoff, Kohlenstoff und Wasserstoff sind theils auf der Substanz noch anhaftendes Pyridin, theils auf die bei dem letzt beschriebenen Körper angegebenen, hier noch stärker hervortretenden Schwierigkeiten zurückzuführen. Ein Umkrystallisiren aus Benzol oder Aether war der Zersetzlichkeit wegen unthunlich. Die Analysen wurden in der Hauptsache in der früher beschriebenen Weise ausgeführt. Da die Substanz nach der Zersetzung mit Salpetersäure nach dem Eindampfen verpufft, wurde bei den mit \* versehenen Bestimmungen das Chrom mit Ammoniak gefällt. Die Verbrennung sowie die Stickstoffbestimmung bereiten wegen der grossen Explosivität der Verbindung erhebliche Schwierigkeiten. Doch wurden dieselben durch Wahl sehr weiter Verbrennungsrohre und Mischen der Substanz mit einer grossen Menge von Bleichromat oder Kupferoxyd soweit als möglich überwunden. Zur Titration eignet sich der

blaue Körper seiner Wasserunlöslichkeit wegen nicht. Es nimmt eine solche immer mehrere Stunden in Anspruch. Die dabei gewonnenen Resultate waren unbefriedigend. Vielleicht geht ein Theil des austretenden Sauerstoffs zur Oxydation des Pyridinringes verloren. Doch bietet sich hier zur directen Sauerstoffbestimmung in der volumetrischen Methode ein einwandfreier Weg dar. Dazu wurde sowohl der durch verdünnte Schwefelsäure, als durch concentrirte Kalilauge aus der Verbindung freigemachte Sauerstoff gemessen. Eine abgewogene Menge Substanz wird in ein trocknes Erlenmeyer-Kölbchen gebracht. Der zum Verschluss desselben dienende Stopfen besitzt 3 Bohrungen. Durch die eine führt eine Röhre, welche mit dem Kohlensäureentwickeler in Verbindung steht, bis fast auf den Boden des Gefässes; durch die zweite ein kleiner mit verdünnter Schwefelsäure oder concentrirter Kalilauge gefüllter Tropftrichter und durch die dritte das Ableitungsrohr nach dem Azotometer. Nachdem alle Luft durch Kohlensäure aus dem Apparat verdrängt ist, wird der Gasstrom unterbrochen und die Zersetzungsflüssigkeit zugelassen. Der Zerfall der Substanz beginnt alsbald und wird durch gelindes Erwärmen noch beschleunigt. Das frei gewordene Gas wird nun durch Kohlendioxyd in's Azotometer übergetrieben und dort über concentrirter Kalilauge aufgefangen. Das Volumen des so gewonnenen Gases wurde nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur abgelesen, darauf frisch bereitete alkalische Pyrogallollösung durch den Hahn zufließen lassen, bis aller Sauerstoff absorhirt war und nach 3 Stunden wieder abgelesen. Nur die Zahl der absorbirten Cubikcentimeter wurde in Rechnung gezogen. Danach sind 1) 22.8 pCt. und 2) 22.7 pCt. Sauerstoff aus der Verbindung abgeschieden worden. Für 6 Sauerstoffäquivalente auf 1 Chrom berechnen sich aus der aufgestellten Formel 22.6 pCt. Das Chrom geht hierbei in Chromisalz über.

Bei der Zersetzung mittels concentrirter Kalilauge wurden 11.9 pCt. Sauerstoff beobachtet und 11.3 pCt. berechnet. Daraus geht hervor, dass durch Alkali bloss 3 Sauerstoffäquivalente von der Substanz abgegeben werden. Die Endproducte der Zersetzung sind hierbei Chromat und, wie am Geruche erkennbar, Pyridin.

In ganz trockenem Zustande ist die Ueberchromsäurepyridinverbindung wochenlang beständig, in etwas feuchtem Zustande tritt allmählicher Zerfall zu Chromsäure und einem braunen Harz ein. Trocken erhitzt erfolgt oft noch weit unter Wasserbadtemperatur eine von blendend weisser Lichterscheinung begleitete Explosion. Dabei wird Chromoxyd in leichten, voluminösen Flocken weit umhergeschleudert. Bisweilen bedarf es gar keiner Wärmezufuhr, um die plötzliche Zersetzung des Salzes einzuleiten. An einem heissen Sommertage kann dieselbe schon von selbst erfolgen. Man thut deshalb gut, den Exsiccator mit der Substanz stets in Eis zu stellen und



beim Wägen und Operiren mit derselben mit Schutzbrille zu arbeiten. Um die Gewalt der Explosion zu illustriren, will ich anführen, dass ca. 1 g des Salzes in einem Wägläschen im Exsiccator explodirte, wobei eine darin befindliche Krystallschaale völlig zertrümmert wurde. Der fest aufsitzende Deckel wurde mit heftigem Knall abgehoben und durch das geschossartig wirkende Wägeröhrchen ein thalergrosses Stück aus dem starken Glase herausgeschlagen. Auch beim Zusammenbringen mit concentrirter Schwefelsäure oder concentrirtem Alkali sind schon kleine Explosionen ausgelöst worden.

Wie schon weiter oben mitgetheilt, ist das neue Salz gänzlich unlöslich in Wasser, löslich aber in fast allen neutralen organischen Lösungsmitteln mit prächtig indigblauer Farbe. In wasserhaltigen Solventien tritt sehr bald Zersetzung ein, in wasserfreien ist es längere Zeit beständig. Gegen Permanganat in saurer Lösung ist der Körper ziemlich lange beständig, nur ganz allmählich erfolgt Zerfall unter Sauerstoffentwicklung. In diesem, wie in dem durch verdünnte Schwefelsäure abgespaltenen Sauerstoff liess sich mit Jodkaliumstärke- und Bleiacetatpapier kein Ozon nachweisen.

Die Ueberchromsäure oder deren Anhydrid ist noch zersetzlicher, als das Manganheptoxyd und scheint im freien Zustande überhaupt nicht existenzfähig zu sein. Während sich dieses durch Eintragen von Kaliumpermanganat in höchst concentrirte, stark abgekühlte Schwefelsäure in Form von violetten Tröpfchen abscheiden lässt, wird das Pyridinsalz der Ueberchromsäure dabei unter Flammerscheinung zersetzt.

Die Löslichkeit der neuen Verbindung in Benzol ermöglichte eine Molekulargewichtsbestimmung nach der kryoskopischen Methode. Die Substanz war dazu vorher 6 Stunden im Vacuum-Exsiccator über Aetzkali getrocknet worden, um sicher alle Feuchtigkeit zu entfernen. Das Benzol wurde zur Reinigung viermal umkrystallisirt.

Molekulargewichtsbestimmung.

Lösmittel	angew. Substanz	Depression
29.59 g Benzol	$x_1 = 0.859$	0.066°
Gefundenes Molekulargew. $x_1 = 220$ .		

An weiteren Bestimmungen mit fortschreitender Concentration wurde ich hier durch die Explosion der Substanz verhindert. Eine zweite Bestimmung mit neuem Material ergab folgende Werthe:

Lösmittel	angew. Substanz	Depression
31.14 g Benzol	$x_1$ 0.0740	0.550
	$x_2$ 0.1334	0.103
	$x_3$ 0.2042	0.138

Gefundenes Molekulargew.  $x_1 = 216$ ;  $x_2 = 208$ ;  
für  $\text{CrO}_5\text{H} \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  berechnetes Molekulargew. = 212.

Bei der dritten Zugabe von ~~Substanz~~ erfolgte die völlige Lösung der Krystalle nicht mehr.

Aus den oben gewonnenen Zahlen geht hervor, dass der Ueberchromsäurepyridinverbindung in benzolischer Lösung das einfache Molekül der Analyse zukommt.

Nachdem sich die Pyridinverbindung in so einfacher Weise hatte darstellen lassen, war die berechtigte Hoffnung vorhanden, dass auch noch andere Verbindungen dieser Art existenzfähig seien. Nach mehreren vergeblichen Versuchen gelang es, mit Anilin in folgender Weise einen schön krystallisirenden Körper abzuscheiden.

Versetzt man  $\frac{1}{2}$  L der wie früher dargestellten Ueberchromsäurelösung mit ca. 5 g reinem Anilin, so kann man einen augenblicklichen Umschlag der indigblauen Färbung mehr in's Violette hinüber beobachten. Es scheidet sich aber dabei zunächst noch keine krystallisirte Verbindung ab und auch, wenn man den Aether rasch verdunstet, wie es beim Pyridin geschehen ist, hinterbleibt schliesslich nichts als eine braune, undefinirbare Schmiere.

Fügt man aber zu der violetten, ätherischen Flüssigkeit ungefähr das gleiche Volumen gut gekühlten Ligroins hinzu, so beginnt sich sehr bald an dem Rande des Gefässes eine Krystallisation zu entwickeln. Im Verlauf von 10 Minuten ist die Krystallbildung bis auf den Boden des Gefässes fortgeschritten, und man erblickt nach dem Abgiessen der Flüssigkeit ein Netzwerk nadelförmiger, oft büschelförmig vereinter Kryställchen. Dieselben werden auf porösem Thon kurz getrocknet und sofort im Vacuum-Exsiccator über Aetzkali aufbewahrt. Es ist anzurathen, den Exsiccator stets mit Eis zu umgeben, da die neue Verbindung weit heftiger, als die Pyridinverbindung explodirt. Nach ca. 4 Stunden schien das Salz genügend getrocknet. Die Krystalle erwiesen sich unter dem Mikroskop als völlig rein. In Folge ihres grösseren Durchmessers erschienen sie schwarz und undurchsichtig, nur an den Kanten schwach violett durchscheinend. Da das Salz kleinen Kaliumpermanganat-Krystallen täuschend ähnlich sieht, so scheint es dem rhombischen Krystallsystem anzugehören.

Von den bisher beschriebenen Körpern bietet die Analyse des letzten die meisten Schwierigkeiten dar; die gewonnenen Zahlen zeigen deshalb nur annähernd übereinstimmende Werthe mit der Formel:



Analyse:	Berechnete	Gefundene Procente
Cr	23.0	22.6, 23.3, 23.2,
N	6.2	9.4, 7.2, 7.1.
C	81.9	36.4, 36.0,
H	3.54	4.24, 4.1.

Trotz aller erdenklichen Vorsicht liessen sich die Fehler im Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff mit den gewöhnlichen Mitteln nicht weiter herabdrücken. Die Ursache so grosser Differenzen scheint jedoch nur, trotzdem eine frisch reducirte, gut sitzende 15 cm lange Kupferspirale vorgelegt war, von der ungenügenden Reduction entstandener Stickoxyde herzurühren. Um eine genügend lange Kupferspirale und auch eine hinreichende Schicht Kupferoxyd anwenden zu können, musste der Ofen um ca. 30 cm verlängert werden. Erst auf diesem Wege erhielt ich befriedigendere Werthe. Die Chrombestimmung wird hier am einfachsten in der Weise vorgenommen, dass das Sulz im Tiegel mit nur wenigen Tropfen Wasser angefeuchtet und der freiwilligen Zersetzung überlassen wird. Will man den Zerfall durch Zusatz von Salpetersäure oder durch Erwärmen beschleunigen, so erfolgt unfehlbar eine kleine Explosion, sei es der Substanz selbst oder des gebildeten Anilinnitrates.

Nach 1—2 Tagen ist das Salz gewöhnlich zersetzt. Man entfernt das Wasser durch Abdampfen und glüht den Rückstand bis zur Gewichtsconstanz.

Während die explosive Eigenschaft des Pyridinsalzes jedenfalls in der Hauptsache nur auf dem plötzlichen Freiwerden von Sauerstoff beruht, ist beim Anilinsalz der leicht abzusplittende Stickstoff und Wasserstoff der Amidogruppe zum Theil mit Ursache davon. Eine kleine Messerspitze des trocknen Salzes im Reagenrohr erhitzt, genügt bisweilen, um einen pistolenschussartigen Knall hervorzurufen. Bereits nach einem Tage sind jedoch die explosiven Eigenschaften fast ganz verschwunden und ist stiller Zerfall der Substanz eingetreten. Es hinterbleibt dabei ein schwarzes Pulver, während dem Geruch nach Benzol frei geworden ist.

Der Körper löst sich in Aether ungefähr mit derselben Menge wie das Pyridinsalz. Dagegen ist er fast unlöslich in Benzol und Ligroin. Wasser vermag ihn nicht aufzulösen. Es wirkt sogar rasch zersetzend auf die Krystalle ein. Verdünnte Säuren und Alkalien, einschliesslich Ammoniak, entwickeln Sauerstoff, concentrirte ebenfalls, jedoch unter Explosion. Aus diesem Grunde unterblieb hier die volumetrische Bestimmung des Sauerstoffs.

Sowohl aus der Analyse als aus dem Verhalten gegen fixe Alkalien zu schliessen, ist die eingangs dieser Arbeit beschriebene Verbindung von der Zusammensetzung  $\text{CrO}_4 \cdot 3 \text{NH}_3$  als ein bisher unbekanntes Tetroxyd des Chroms aufzufassen, welches sich mit 3 Molekülen Ammoniak nach Art von Metallammoniak zu einem krystallisirten Complex vereinigt hat.

In den zuletzt mitgetheilten Verbindungen hingegen sind Salze der Ueberchromsäure zu erblicken, deren Zusammensetzung der allgemeinen Formel  $\text{CrO}_3 \cdot \text{R}'$  entspricht. Ebenso wie das Chromsäure-

anhydrid zur Hydratbildung nicht befähigt ist, dürfte auch der hypothetischen Ueberchromsäure  $\text{CrO}_4 \cdot \text{OH}$  diese Fähigkeit fehlen; ihr kommt in der ätherischen Lösung sehr wahrscheinlich die Formel  $\text{Cr}_2\text{O}_7$  zu.

Die Untersuchung über die bisher beschriebenen Verbindungen ist noch nicht abgeschlossen. Ich behalte mir das Recht des weiteren Studiums in jeder Richtung vor und werde zum Vergleich mit dem Chromtetroxyd auch das Ueberosmiumsäureanhydrid und das Uran-tetroxyd in den Kreis meiner Versuche hineinziehen.

### 395. E. Maass und R. Wolfenstein:

#### Ueber die Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd auf Tetrahydrochinolin und Tetrahydroisochinolin.

(Vorgetragen in der Sitzung am 26. Juli von Hrn. Wolfenstein.)

Die bisherigen Versuche <sup>1)</sup> über die Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd auf Piperidinbasen hatten ergeben, dass die Aufspaltung des Piperidinringes zu Aminoaldehyden in allen den Fällen stattfindet, wo die Imid-Gruppe zwischen zwei Methylen-Gruppen steht, wie beim Piperidin und beim  $\beta$ -Pipicolin, oder zwischen einer Methylen-Gruppe und einer substituirten Methylen-Gruppe, wie bei dem  $\alpha$ -Pipicolin, dem Coniïn und dem Copellidin. Um die allgemeine Gültigkeit dieser Regel festzustellen, wurde die Reaction auch auf die Chinolinreihe übertragen und zwar auf das Tetrahydrochinolin und das Tetrahydroisochinolin.

Nur die letztere Base entspricht in ihrer Constitution völlig den obigen Verhältnissen, wie sie bei den Piperidinbasen vorliegen, während das Tetrahydrochinolin nur eine dem Stickstoffatom benachbarte Methylen-Gruppe enthält und überhaupt eher als ein substituirtes Anilin aufzufassen ist.

In der That liess sich das Tetrahydrochinolin trotz der verschiedensten Versuche durch Wasserstoffsperoxyd nicht aufspalten, während das Tetrahydroisochinolin den erwarteten Amino-Aldehyd lieferte.

50 g Tetrahydroisochinolin — nach Bamberger & Dieckmann's <sup>2)</sup> Angaben rein dargestellt — wurden im molekularen Verhältniss mit einem Liter 1½-procentigem Wasserstoffsperoxyd versetzt und zur Lösung der Base 500 g Aceton hinzugefügt. Nach beendigter Oxy-

<sup>1)</sup> Wolfenstein, diese Berichte 25, 2777; 26, 2991; 28, 1459.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 1205.