

auch gar nicht einheitlich. Ueber dieses Spaltungsproduct sowie über die Zusammensetzung des »Strophanthidins« und einiger anderer, aus dem Strophanthin von uns erhaltener Derivate hoffen wir bald in den Wiener »Monatsheften für Chemie« eingehende Mittheilung machen zu können.

Die vorstehenden Zeilen haben nur den Zweck, uns das Recht des Weiterarbeitens auf diesem Gebiet zu wahren.

Wien, II. chem. Universitätslaboratorium: Hofrath Lieben.

97. O. F. Wiede: Die Alkalisalze der Ueberchromsäure.

(Eingegangen am 14. März.)

Vor einiger Zeit konnte über Verbindungen berichtet¹⁾ werden, die aus der blauen ätherischen Lösung von Ueberchromsäure durch Zusatz von Pyridin oder Anilin in der Kälte isolirt worden waren. Dieselben wurden damals als salzartige Verbindungen von der allgemeinen Zusammensetzung $\text{CrO}_4\text{OMé}$ erkannt. Dabei bedeutete das Zeichen Mé zunächst nur einwerthige Reste, wie sie durch Anlagerung von ein- bis dreifach substituirten Ammoniaken an ein Säurehydroxyl entstanden gedacht werden, da es damals in keiner Weise gelingen wollte, die Ueberchromsäure mit fixen Alkalien zu vereinigen. Alle dahingehenden Versuche, den Pyridin- oder Anilin-Rest durch Kalium oder Natrium zu ersetzen, schlugen fehl. Gab man, wie schon früher erwähnt, Kali- oder Natron-Lauge zur Ueberchromsäure hinzu, so bildete sich anfangs zwar eine dunkel gefärbte braune Lösung, die auf eine stattgefundene Reaction schliessen liess, unmittelbar darauf jedoch erfolgte stürmische Zersetzung unter Sauerstoffabgabe.

Es ist nun doch gelungen, aus der Ueberchromsäurelösung Verbindungen mit Kalium- und Ammonium-Hydroxyd zu isoliren, welche, soweit es die Zersetzlichkeit dieser Körper zu beurtheilen gestattet, Salze der Ueberchromsäure mit den genannten Alkalien vorstellen.

Bei der Darstellung des in der früheren Abhandlung eingangs beschriebenen Körpers von der Zusammensetzung $\text{CrO}_4 \cdot 3\text{NH}_3$, welcher durch allmähliches Zufließenlassen von Ueberchromsäure in Aether zu gekühltem concentrirtem Ammoniak erhalten wurde, habe ich mitgetheilt, dass man beim Zulassen der Lösung anfangs eine Dunkelbraun- und weiterhin eine Hellbraun-Färbung der ätherischen Flüssigkeit bemerken kann.

Dieser auffällige Farbenwechsel veranlasste Versuche, den anscheinend intermediär gebildeten Körper zu isoliren, welche jedoch

¹⁾ Diese Berichte 1897, 2178.

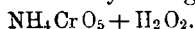
zunächst ergebnisslos verliefen. Bei häufig wiederholter Darstellung der Tetroxydammoniakverbindung des Chroms aber, die zu weiteren Experimenten Verwendung fand, konnte in einem Falle in sehr geringer Menge eine braune, feste Masse beobachtet werden, die sich in Wasser mit violettbrauner Farbe löste und sich bald darauf unter Gasentwicklung zersetzte. Der Ort der Entstehung des Körpers gab den Fingerzeig, in welcher Richtung sich die weiteren Versuche zu bewegen hatten. Da nur Spuren von gasförmigem Ammoniak an die betreffende Stelle gelangt sein konnten, so konnte allein die Anwesenheit sehr geringer Mengen des flüchtigen Alkalis die Bildung des neuen Körpers hervorgerufen haben. So gelang es nach einer Reihe von Fehlversuchen, die nur vorübergehend beobachtete Verbindung wieder zu erhalten und rein abzuscheiden.

Zu diesem Zwecke stellt man sich ähnlich wie früher $\frac{3}{4}$ Liter einer ätherischen Ueberchromsäurelösung dar: 10 g krystallisirtes Chromsäureanhydrid werden mit 200 g Wasser und ebensoviel Eis zusammengebracht, $\frac{3}{4}$ Liter stark gekühlter, gewöhnlicher Aether und darauf 250 ccm einer reinen 10-procentigen (Gew.-Proc.), auf 0° abgekühlten Wasserstoffsperoxydlösung hinzugefügt, das Gemisch innig durch einander geschüttelt, die ätherische Flüssigkeit von der wässrigen getrennt, mit Eiswasser nachgewaschen und in einem geräumigen Kolben in Eis und Salz auf — 5° bis — 10° abgekühlt. Dabei scheidet sich ein Theil des vom Aether aufgenommenen Wassers als Eis an den Gefässwänden ab, was jedoch für die spätere Gewinnung des Körpers nur von Vortheil ist. Hierauf wird eine ätherische Lösung von Ammoniak durch Einleiten des trocknen Gases in $\frac{1}{2}$ Liter gewöhnlichen Aether bereitet.

Das Gelingen der weiteren Darstellung hängt wesentlich von der Menge des im Aether zugesetzten Ammoniaks ab, da ein Zuviel davon die entstandene Verbindung entweder schon unter Aether oder doch später nach dem Trocknen rasch zersetzt. Ein bestimmtes Maass dafür lässt sich indessen nicht angeben, da der Gehalt der ätherischen Ueberchromsäure an Chromoxyd nicht constant befunden wurde. Zum ungefähren Anhalt aber diene, dass $\frac{1}{2}$ Liter der ätherischen Ueberchromsäurelösung ca. 1.5—1.8 g Chromoxyd enthält. Die Menge des einzuführenden Ammoniaks ist nun so zu bemessen, dass auf ein Molekül Ueberchromsäure höchstens ein Molekül Ammoniak trifft. Im vorliegenden Falle beanspruchen also $\frac{3}{4}$ Liter der Säure in Aether etwa $\frac{1}{2}$ Liter gasförmiges Ammoniak bei gewöhnlichem Druck. Unter allen Umständen ist so zu verfahren, dass nach erfolgter Zusammen- gabe der beiden Lösungen nicht der geringste Ueberschuss an freiem Ammoniak im Aether nachweisbar ist. Unter fortwährendem Be- wegen des Kolbens mit Ueberchromsäure wird der ebenfalls auf 5

bis 10^0 unter Null abgekühlte ammoniakhaltige Aether in kleinen Mengen hinzugefügt, bis der Sättigungspunkt nahezu erreicht ist. Der Augenblick, in dem das Alkali schädlich zu wirken beginnt, ist daran kenntlich, dass der Aether seine ursprünglich indigblaue Farbe verliert und einen violetten Farbenton annimmt. Noch vor dem angedeuteten Zeitpunkte ist der Zusatz von Ammoniak zu unterbrechen. Bei einiger Uebung ist es leicht, den dazu geeigneten Augenblick festzuhalten. Schon nach Zugabe weniger Cubikcentimeter beginnt an den Wandungen des Kolbens die Ausscheidung des neuen Körpers in Form eines schwarzen Beschlages und nach vollständiger Zuthellung und 5 Minuten lang fortgesetzter Bewegung des Gefäßes ist der gesammte Niederschlag an der Eiskruste des Kolbens angelegt. Die überschüssige ätherische Lösung wird durch Abgiessen entfernt, durch Loshauen des Eises von den Wänden dieses, zusammen mit dem Niederschlag, aus dem Inneren befördert und auf porösem Thon von anhaftendem Wasser und löslichen Zersetzungsproducten des Salzes befreit. Um dem Körper thunlichst alle Feuchtigkeit zu nehmen, wird er nach dieser Trocknung noch mit kaltem absolutem Alkohol und Aether gewaschen, abermals auf Thon gebracht und hierauf im Exsiccator über Schwefelsäure bei 0^0 aufbewahrt.

Die so gewonnene Substanz stellt sich dar als rein violetschwarzes Pulver, etwa vom Aussehen pulverisirten Kaliumpermanganats. Die Structur derselben ist deutlich krystallinisch, doch ist die Krystallform in Folge der theilweisen Lösung der Krystalle durch Wasser nicht zu erkennen. Im durchfallenden, wie im auffallenden Lichte erscheinen dieselben violett. In einem kalten Raume, vor Feuchtigkeit geschützt, ist die Verbindung über mehrere Tage anscheinend unzersetzt haltbar. Erst nach längeren Zeiträumen nimmt das Pulver oberflächlich eine gelbe Färbung an und verwandelt sich schliesslich durchgehends in Bichromat. Die einige Stunden im Exsiccator getrocknete Substanz erwies sich als einheitlich und ergab bei der Analyse folgende procentische Zusammensetzung:



Ber. Cr 28.3,

NH₃ 9.2,

H 3.26.

» 29.2, 29.5, 29.0, » 10.0, 9.4, 9.0, 9.0, » 3.56, 3.14, 3.48.

Zur Chrombestimmung wurde das Salz in Wasser gelöst, reducirt und das Chrom durch Ammoniak gefällt. Das Ammoniak ist mittels Natronlauge in Freiheit gesetzt und in $\frac{1}{10}$ Normal-Schwefelsäure übergetrieben worden. Die Wasserbestimmung geschah im Verbrennungsröhr. Zur Ermittlung des Sauerstoffgehaltes wurde das Salz durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt, der frei werdende Sauerstoff aufgefangen und durch Pyrogallollösung absorbirt. Das jodometrische Verfahren ist hier nicht anwendbar, da der Sauerstoff von der in Wasser gelösten Verbindung bei Zugabe der Säure zu heftig in Freiheit

gesetzt wird. Trotz Kühlung auf 0° wird derselbe zum Theil als solcher frei. Abweichend von der früheren Bestimmung wird die Substanz in Eiswasser gelöst und rasch in das Zersetzungskölbchen, in dem sich bereits die verdünnte Säure vorfindet, eingelassen. Wird anders als in besagter Weise verfahren, so erhält man zu niedrige Werthe, da das Wasser nach einiger Zeit auf die Verbindung in anderem Sinne als Schwefelsäure einwirkt. Während diese bis zu Chromisalz reducirt, entsteht mit Wasser Chromat. Es ergaben sich 35.1 pCt. und 35.2 pCt. Sauerstoff. Für acht abgegebene Sauerstoffäquivalente berechnen sich 34.8 pCt.

Wie geschildert, ist die reine, trockne Verbindung im Exsiccator einige Tage beständig. An freier Luft jedoch ist sie nach 24 Stunden völlig in Ammoniumbichromat umgewandelt. Beim raschen Erhitzen verbrennt das Salz mit lautem Zischen zu Chromoxyd unter Auftreten rothbrauner Dämpfe von Stickoxyden. In Eiswasser löst es sich mit violetbrauner Farbe. Die Reaction der Lösung gegen Lakmus ist neutral. In concentrirtem Zustande tritt sehr bald Zersetzung unter Sauerstoffabgabe und Bildung von Bichromat ein. Mit Wasser von höherer Temperatur geht der Zerfall entsprechend rascher vor sich. In Alkohol, Aether, Ligroin und Chloroform ist das Salz unlöslich. In gleicher Weise wie Wasser wirken fixe Alkalien zersetzend darauf ein.

Mit Ammoniak entweicht anfangs Gas; das Endproduct der Einwirkung jedoch ist, falls diese in der Kälte geschieht, das früher beschriebene Chromtetroxydammoniak. Verdünnte Schwefelsäure verursacht, nach vorübergehender Bildung einer indigoblauen Lösung, tiefer gehenden Zerfall zu Chromisalz. Ueberschichtet man die trockne oder die in Eiswasser gelöste Verbindung mit Aether und säuert hierauf mit Schwefelsäure an, so geht die intensiv blaue Lösung in den Aether über.

Baryumchlorid, ebenso Bleiacetat erzeugen mit unzersetzter, wässriger Salzlösung einen violetbraunen Niederschlag, der bald darauf unter Gasentwicklung in gelbes Chromat übergeht. Silbernitrat giebt eine braunviolette Trübung, die sich sofort in rothbräunes Silberchromat verwandelt. Kupfersulfat ruft keine auffallende Erscheinung hervor. Eisenchlorid giebt eine grasgrüne Färbung, die beim Erwärmen oder Stehen unter Sauerstoffentwicklung in Gelb umschlägt. Ferrosulfat wird sofort unter Aufsteigen von Glasbläschen in eine gelbe Lösung verwandelt. Kaliumpermanganat bildet eine blutrothe Lösung, die beim Ansäuern Sauerstoff entweichen und Braunstein fallen lässt.

Das bisherige Verfahren unter Verwendung ätherischer Ueberschweigsäure nun auch für die Darstellung einer Kalium- oder Natrium-Verbindung brauchbar zu machen, begegnete am Anfang Schwierig-

keiten. In Wasser gelöstes Alkali wirkt auch dann, wenn seine Lösung unter 0° abgekühlt wird, stets zersetzend ein, deshalb, weil an der Berührungsstelle der beiden Flüssigkeiten Alkali immer im Ueberschuss ist und letzteres, wie gezeigt wurde, in freiem Zustande das Bestehen von Ueberchromsäureverbindungen nicht duldet. Die Vereinigung von Alkali mit Ueberchromsäure war nur dann zu erwarten, wenn Alkalihydroxyd in berechneter Menge in ebenso fein vertheilter Form mit der Säure zusammengebracht wurde, in welcher sich diese selbst befindet.

Das einzige Mittel, die Vertheilung zu bewirken, bot alkoholische Alkalilösung; und, obwohl Alkohol von über 0° Temperatur rasch reducirend auf Ueberchromsäure einwirkt, erwies sich derselbe zur Einführung des Alkalis bei der niederen Temperatur von -5 bis -10° als verwendbar.

Man stellt sich abermals $\frac{3}{4}$ Liter der ätherischen Ueberchromsäure her und kühlt sie auf wenigstens -5° ab. Von dem sich ausscheidenden Eise ist die Flüssigkeit diesmal durch Umfüllen zu sondern. Hierauf wird ca. 2 g festes, reines Aetzkali gepulvert und in ca. $\frac{1}{2}$ L absolutem Alkohol gelöst. Die Lösung wird gleichfalls auf -5° gebracht und unter gutem Vermengen nach und nach in die Ueberchromsäure eingegossen. Die Temperatur darf dabei nicht über -5° heraufgehen. Erfolgt die Zutheilung zu rasch, so fällt der entstehende Körper bisweilen amorph aus, was seine Beständigkeit im trocknen Zustande beeinträchtigt. Alsbald nach begonnenem Zufügen scheidet sich ein flockiges, violettes Pulver ab, welches in der Flüssigkeit suspendirt bleibt. Nach beendeter Operation muss die Farbe der Lösung in dünnen Schichten noch das Vorhandensein überschüssiger Ueberchromsäure anzeigen. Um den ausgefallenen Körper zu isoliren, lässt man die Mischung einige Zeit in der Kälte stehen, bis sich der Niederschlag zu Boden gesenkt hat. Die überstehende Flüssigkeit wird vorsichtig entfernt, der Bodensatz auf einer Nutsche rasch abgesaugt, hierauf mit stark gekühltem absolutem Alkohol und Aether gewaschen und auf Thon gegossen. Der Körper erscheint als einheitliches, violettes, undeutlich krystallinisches Pulver von etwas hellerer Tönung wie das Ammoniumsalz. Nach kurzer Trocknung an der Luft wurde die Analyse vorgenommen und lieferte folgende Werthe:

$KCrO_5 + H_2O_2$.	Bor. Cr 25.4,	K 19.0,	H 0.97.
	Gef. » 26.0, 26.0,	» 20.4, 20.2,	» 1.26.

Das Chrom wurde wie oben bestimmt, das Kalium als Sulfat gewogen. Die Wasserbestimmung erfolgte wie früher. Auch wurde der durch verdünnte Schwefelsäure frei werdende Sauerstoff zu bestimmen versucht. Statt der berechneten 31.2 pCt wurden jedoch nur zu niedere, zwischen 22—28 pCt. schwankende Zahlen erlangt, was in der

Unbeständigkeit der Kaliumverbindung, insbesondere gegen Wasser begründet ist.

Die Lösung des Kaliumsalzes in Wasser zeigt — soweit dies festzustellen war — alle Erscheinungen der Lösung des Ammoniumsalzes. Während im trocknen Zustande letzteres aber nur unter lebhaftem Zischen verbrennt, besitzt das Kaliumsalz äusserst explosive Eigenschaften. Schon bei wenigen Graden über 0° zersetzt es sich bereits auf dem Thonteller, manchmal erst beim Berühren, meist von selbst mit scharfem Knall. Die Heftigkeit des Zerfalls kommt der des Jodstickstoffs ziemlich nahe. Es braucht kaum erwähnt zu werden, dass die Analyse des Körpers dadurch an Genauigkeit einbüsst. Nur bei 0° und darunter ist es möglich Wägungen damit vorzunehmen. Ist das Salz amorph abgeschieden, was an seiner helleren Farbe ersichtlich ist, so lässt es sich garnicht trocknen, sondern beginnt sofort sich langsam zu zersetzen. Dabei beobachtet man Anfangs Schwarz-, später Gelb-Färbung. Es hinterbleibt schliesslich Kaliumbichromat.

Schon bei geringer Erwärmung der Substanz im Reagenrohr, z. B. durch die Hand, erfolgt Explosion. — Der Unterschied in der Explosivität des Ammonium- und des Kalium-Salzes liegt jedenfalls nur an der leichten Oxydirbarkeit des Ammoniums zu Stickoxyden, wobei der sonst frei werdende Sauerstoff gebunden wird. Die grössere Haltbarkeit hingegen der Ammoniumverbindung hängt anscheinend mit der Beständigkeit des Pyridin- und Anilin-Salzes zusammen. Es geht daraus hervor, dass der Stickstoff die relativ grosse Stabilität der Verbindungen verursacht.

Versucht man nun in gleicher Weise wie das Kaliumsalz eine Natriumverbindung herzustellen, so gelingt dies nicht. Wohl entsteht nach Zusammengabe von alkoholischem Natriumhydroxyd und ätherischer Ueberchromsäure eine violette Lösung, doch tritt auch nach längerer Zeit keine Abscheidung eines festen Körpers ein, selbst nicht, wenn gekühltes Lignoïn oder andere Fällungsmittel zugefügt werden. Schüttelt man aber die ätherisch-alkoholische Lösung mit Wasser, so geht mit braunvioletter Farbe eine Verbindung in's Wasser über, welche in ihren Eigenschaften mit dem Kalium- und Ammonium-Salz übereinstimmt. Es ist also auch eine diesen Salzen ähnliche Natriumverbindung entstanden.

Aus der Darstellung, der Analyse und dem Verhalten der beschriebenen Körper erhellt, dass hier analoge Verbindungen vorliegen.

Kalium, Ammonium und anscheinend auch Natrium können einander darin gleichwerthig vertreten. — Es ist dies deshalb besonders bemerkenswerth, weil im Chromtetroxydammoniak die Ammoniakgruppen im Gegensatz dazu durch fixes Alkali nicht ersetzbar waren.

Die Analyse hat weiterhin ergeben, dass — wie in den früher beschriebenen Verbindungen mit Pyridin und Anilin 1 Molekül des basischen Restes — nur 1 Alkali mit 1 Atom Chrom verbunden sein kann. Ueberschüssiges Pyridin oder Anilin wurden von der Ueberchromsäure nicht aufgenommen, und durch mehr als 1 Alkali werden die neugebildeten Körper zersetzt. Den beiden verschiedenen Verbindungsklassen muss demnach eine Säure zu Grunde liegen, welche nur ein durch Alkali oder ähnlich wirkende Reste ersetzbares Wasserstoffatom besitzt.

Zwischen den verglichenen Verbindungen besteht indessen ein erheblicher Unterschied im Sauerstoffgehalte. Verdünnte Schwefelsäure macht aus dem Pyridinsalz 6 Sauerstoffäquivalente frei, aus der Ammoniumverbindung dagegen 8, ehe die 3-werthige Form des Chroms erreicht wird.

Um festzustellen, wodurch das Mehr an Sauerstoff beim Alkalisalz bedingt ist, wurde die zu seiner Darstellung dienende Ueberchromsäurelösung näher untersucht.

Zunächst sei hervorgehoben, dass zur Gewinnung der Alkalisalze ca. 2 $\frac{1}{2}$ -mal mehr Wasserstoffsperoxyd nöthig ist, als für das Anilin- und Pyridin-Salz. Ohne den erhöhten Zusatz von Superoxyd konnte keine Alkaliverbindung isolirt werden¹⁾.

Der gröfsere Sauerstoffgehalt der Alkalisalze hängt demnach von der vermehrten Zugabe von Superoxyd ab.

Das Wasserstoffsperoxyd kann nun aber nicht derart eingewirkt haben, dass sich eine um 1 Atom Sauerstoff reichere Ueberchromsäure gebildet hätte.

In diesem Falle müsste die neue Säure schon in der ätherischen Flüssigkeit vorliegen.

Behandelt man eine mit viel Superoxyd bereitete Ueberchromsäurelösung mit Pyridin und entfernt den Aether durch Abblasen, so erhält man in jedem Falle die charakteristischen indigoblauen Schuppen des bekannten Ueberchromsäurepyridinsalzes.

Die den Alkalisalzen zu Grunde liegende Säure ist also dieselbe, wie im Anilin- und Pyridin-Salz.

Die Ursache des höheren Sauerstoffgehaltes der Alkaliverbindungen muss folglich von Wasserstoffsperoxyd als solchem herrühren, welche Annahme, wie analytisch festgestellt, durch den Wasserstoffgehalt der Verbindungen gestützt wird.

Es entsteht jetzt die Frage, ob denn das Superoxyd im Aether bereits an die Ueberchromsäure angelagert ist. Bei der Leichtlöslichkeit des Superoxydes in Aether ist es ebensowohl möglich, dass darin

¹⁾ Es erfolgte dabei unter Sauerstoffentwicklung stets völliger Zerfall der Lösung.

Ueberchromsäure und Wasserstoffsperoxyd frei neben einander existiren.

In der That bestehen sie frei neben einander, wie das Verhalten der ätherischen Ueberchromsäure gegen Wasser beweist.

Wird nämlich ätherische Ueberchromsäure, wie sie zur Herstellung der Alkalisalze verwandt wird, mit Eiswasser ausgeschüttelt, so färbt sich dieses intensiv rothviolett¹⁾. Versucht man den violetten Körper mit reinem Aether aus dem Wasser auszuziehen, so gelingt das nicht. Säuert man aber mit verdünnter Schwefelsäure an, so entsteht augenblicklich tiefes Indigblau, das vom Aether rasch absorbiert wird. Wird die blaue ätherische Flüssigkeit mit frischem Wasser geschüttelt, so färbt sich dieses nun nicht mehr violett. — Die Pyridinprobe identificirte die blaue Lösung als die bekannte Ueberchromsäure.

Daraus geht hervor:

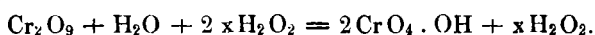
1) die violette wässrige Lösung enthält eine Ueberchromsäureverbindung;

2) dieselbe (letztere) entsteht nur, wenn eine grosse Menge Wasserstoffsperoxyd angewendet wird;

3) sie bildet sich erst mit einem Ueberschuss von Wasser — im Wasser — und muss daher dieses an der Reaction selbst Theil genommen haben.

In der blauen ätherischen Lösung für Alkalisalze kann deshalb nur neben freiem Wasserstoffsperoxyd das Anhydrid der Ueberchromsäure vorhanden sein.

Die Reaction zwischen der blauen Aetherlösung und Wasser hat sich folglich nach der Gleichung vollzogen:



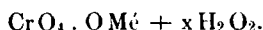
In dem gelösten rothvioletten Körper ist also eine Verbindung der freien Ueberchromsäure $\text{CrO}_4 \cdot \text{OH}$ mit Wasserstoffsperoxyd zu erblicken.

Es unterliegt ferner keinem Zweifel, dass sich die Alkali-hydroxyde gegen Ueberchromsäureanhydrid und Superoxyd genau ebenso verhalten, wie es sich für das Wasser hat nachweisen lassen. Setzt man also in die Gleichung an Stelle von H_2O eine entsprechende Alkaliverbindung ein, so wird damit zugleich die allgemeine Reaction der Bildung von Ueberchromsäuresalzen ausgedrückt.

Die Rolle des Wasserstoffsperoxydes in den besprochenen Verbindungen fasse ich auf als die von Krystall-Wasserstoffsperoxyd.

¹⁾ Die gleich gefärbte und sich gleich verhaltende Lösung erhält man auch ohne Anwendung von Aether, wenn überschüssiges, kaltes Wasserstoffsperoxyd zu wenig wässriger Chromsäure zugefügt wird. Die Farbe der Flüssigkeit geht dabei durch Blau in Rothviolett über.

Damit werden alle bisher beobachteten Erscheinungen in befriedigender Weise erklärt. Die Leichtlöslichkeit des Natriumsalzes führe ich aus dem gleichen Grunde, wie sonst auf höheren Krystallwassergehalt, hier auf die Addition mehrerer Wasserstoffsperoxyd-Moleküle zurück. Für die allgemeine Formel der Ueberchromsäuresalze wähle ich daher den Ausdruck



Die kürzlich von mir beschriebenen Salze aus Ueberchromsäure und organischen Basen besitzen anscheinend nicht die Fähigkeit, Wasserstoffsperoxyd zu addiren. Es rührt dies vielleicht davon her, dass die Grösse der organischen Moleküle den Eintritt weiterer Gruppen verhindert.

Der milden Witterung wegen ist die Untersuchung nicht in allen Theilen soweit gediehen, als es vielleicht wünschenerth erscheint. Bei Beginn des nächsten Winters gedenke ich deshalb noch Einiges davon zu vervollständigen.

München, den 12. März 1898.

98. A. Ladenburg: Ueber Racemie.

(Eingegangen am 14. März.)

I. Partielle Racemie.

(Gemeinschaftlich mit W. Herz.)

Vor mehreren Jahren, als ich das β -Pipicolin in seine optischen Isomeren spaltete¹⁾, habe ich gefunden, dass man aus dem Bitartrat wieder inactive Base abscheidet, sobald man die Krystallisation bei Wasserbadtemperatur vornimmt, dass man aber linksdrehendes Pipicolin erhält, falls die Krystallisation bei gewöhnlicher Temperatur oder in der Kälte geschieht.

Ich habe daraus geschlossen, dass es partielle Racemie, d. h. Verbindungen unvollständiger Spiegelbilder giebt, und dass diese ebenso wie die wahren Racemkörper eine Umwandlungstemperatur im Sinne van't Hoff's besitzen.

Etwas später hat E. Fischer gezeigt, dass Manon- und Glucon-Säure sich nicht mit einander vereinigen, ebenso wie die Kalksalze der beiden Säuren, was ihn zu der Erklärung veranlasste, »dass keine grosse Neigung zur Entstehung halbracemischer Verbindungen vorhanden sei«.

¹⁾ Diese Berichte 27, 75.