

254. K. A. Hofmann und H. Hiendlmaier: Chromatodipersaures Ammonium.

[Mittheilung a. d. chem. Labor. der Kgl. Akad. d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 13. April 1904, mitgeth. in der Sitz. von Hrn. W. A. Roth.)

Wie Barreswil<sup>1)</sup> im Jahre 1847 fand und wie seitdem jeder Analytiker weiss, färbt sich eine angesäuerte Chromatlösung auf Zusatz von Wasserstoffsperoxyd intensiv blau. Aus der beim Ausschütteln mit Aether entstehenden, relativ beständigen Lösung konnte nach vergeblichen Versuchen von Moissan<sup>2)</sup>, Fairley<sup>3)</sup> und Péchard<sup>4)</sup> zuerst O. F. Wiede<sup>5)</sup> gut krystallisirte, dunkelblau bis violett-schwarz gefärbte Salze einer Ueberchromsäure  $\text{CrO}_5\text{H}$  abscheiden. Die zwar schwierigen, aber mit grösster Sorgfalt ausgeführten Analysen, berechtigten Wiede dazu, die folgenden Formeln sicherzustellen:

$\text{CrO}_5\text{H}$ ,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  (Pyridin);  $\text{CrO}_5\text{H}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{.NH}_2$  (Anilin);  $\text{CrO}_5\text{H}$ ,  $\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$  (Chinolin);  $\text{CrO}_5\text{H}$ ,  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{:NH}$  (Piperidin);  $\text{CrO}_3\text{N}_4\text{H}_{12}$  (Tetramethylammonium) und die Krystallwasserstoffsperoxyd enthaltenden Salze  $\text{CrO}_5\text{NH}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$  und  $\text{CrO}_5\text{K} + \text{H}_2\text{O}_2$ .

Dass die wirkliche Molekulargrösse dieser Verbindungen den angenommenen einfachen Analysenformeln entspricht, kann nicht bezweifelt werden, da Wiede<sup>6)</sup> für das Pyridinsalz nach der kryoskopischen Methode in Benzol die Werthe 220, 216 und 208 ermittelte, die in bester Uebereinstimmung mit dem theoretischen Molekulargewicht 212 stehen.

Einen Versuch, diese Formeln structurchemisch zu deuten, hat Wiede nicht gemacht, wiewohl die Feststellung der maximalen Werthigkeit des Chroms hervorragendes, theoretisches Interesse bieten würde.

Berücksichtigt man die Thatsache, dass alle die vorhin aufgeführten Salze nur 1 Aequivalent Base pro 1 Atom Chrom enthalten, dass überschüssiges<sup>7)</sup> Pyridin, Anilin etc. nicht aufgenommen werden, und dass ein geringer Ueberschuss an Alkali zersetzend wirkt, so kommt man im Hinblick auf die einfache Molekulargrösse zum Schlusse, dass die Werthigkeit des Chromatoms unpaar sein muss, woraus dann mit grosser Wahrscheinlichkeit die allgemeine Formel  $\text{O}_3 \overset{\text{VII}}{\text{Cr}} \cdot \text{O} \cdot \text{O} \text{ Me}$  mit siebenwerthigem Chrom folgt. Danach schliesst sich das Chrom

<sup>1)</sup> Ann. chim. [3], 20, 364.

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

<sup>3)</sup> Chem. News 33, 237.

<sup>4)</sup> Compt. rend. 113, 39.

<sup>5)</sup> Diese Berichte 30, 2180 [1897]; 31, 516 und 3139 [1899]; 32, 373 [1899].

<sup>6)</sup> Diese Berichte 30, 2186 [1897].

<sup>7)</sup> Diese Berichte 31, 522 [1898].

in seiner höchsten, allerdings sehr unbeständigen Oxydationsstufe<sup>1)</sup> an das ihm nächst benachbarte Mangan an. Aehnlich wie bei dem Uebergang der Manganate zu den Permanganaten die Farbe von grün in das äusserlich complementäre Roth umschlägt, ändern auch die Chromate bei der Oxydation zu Perchromaten ihre Farbe von rothgelb nach dem entgegengesetzten Blau.

Um diese Schlüsse bestätigen zu können, und um vor allem den Einwand auszuschliessen, als sei die auffällige blaue Färbung der Ueberchromsäure und ihrer Salze auf die Einlagerung von Wasserstoffsperoxyd, also auf die Anwesenheit von Sauerstoff-Sauerstoff-Bindungen zurückzuführen, erschien es uns nothwendig, ein Salz der Persäure mit sechswerthigem Chrom herzustellen.

In der That erhielten wir aus Chromhydroxyd oder Chromsäure durch Einwirkung von concentrirtem Wasserstoffsperoxyd bei Gegenwart von Ammoniak, das den Chromaten ähnlich gefärbte Salz  $O_2 \equiv Cr:(O.O.NH_4)_2$ .

Zur Darstellung mischt man das durch Ammoniak in der Kälte gefällte und gut ausgewaschene Chromhydroxyd mit dem halben Volumen Wasser, kühlt mit Eis und setzt dann zu drei Gewichtstheilen dieser Paste zwei Theile concentrirtes (30-procentiges, Merck) Wasserstoffsperoxyd hinzu. Nach ungefähr 20 Minuten lässt man unter fortdauernder Eiskühlung drei Theile 10-procentiges Ammoniakwasser zufließen. Bald darauf, bisweilen schon nach  $\frac{1}{4}$  Stunde, scheiden sich dunkelrothe Kryställchen ab, deren Farbe zwischen der des Chromsäureanhydrides und der des rothen Phosphors die Mitte hält. Man giesst die Flüssigkeit ab, bringt das Pulver auf porösen Thon und trocknet im evacuirbaren Exsiccator über Aetzkali-Salmiak-Mischung, also in einer verdünnten, trocknen Ammoniakatmosphäre.

0.0526 g Sbst.: 0.0221 g  $Cr_2O_3$ . — 0.1084 g Sbst. (nach Dumas): 15.8 ccm N bei 13.5° und 702 mm. — 0.0528 g Sbst. (nach Dumas): 7.8 ccm N (14°, 703 mm). — 0.1261 g Sbst. bei der Verbrennung: 0.0518 g Wasser. — 0.0593 g Sbst. bei der Verbrennung: 0.0260 g Wasser.

Zur Chrombestimmung wurde in salzsaurer Lösung mit Hydroxylaminchlorhydrat reducirt und das Chromoxyd durch Ammoniak gefällt.

$CrO_6 N_2 H_8$ . Ber. Cr 28.27, N 15.25, H 4.40.  
Gef. » 28.70, » 15.85, 16.05, » 4.52, 4.85.

<sup>1)</sup> Auf die Existenz einer höheren Oxydationsstufe des Chroms, als die 6-werthige, schliessen auch A. Bach, diese Berichte 35, 872 [1902] und Reichard, Zeitschr. anal. Chem. 40, 577.

Die Titration mit angesäuerter Jodkaliumlösung und Zurücknehmen mit  $\frac{1}{10}$ -n.-Thiosulfat lieferte 30.76 pCt. und 30.77 pCt. Sauerstoff über dem des Chromoxydes. Die Formel  $\text{CrO}_6(\text{NH}_4)_2$  erfordert 30.38 pCt. Sauerstoff, wenn alles Chrom zu Chromisalz reducirt wird.

Lässt man die Substanz an feuchter Luft liegen, so geht sie unter Sauerstoffverlust in Chromat,  $\text{CrO}_4(\text{NH}_4)_2$ , über. Quantitativ lässt sich diese Umwandlung bewirken, wenn man die frisch bereiteten, noch unveränderten Krystalle mit Wasser von Zimmertemperatur übergiesst. Unter lebhafter Sauerstoffentwicklung geht Chromat in Lösung. Die Menge des so frei gewordenen Sauerstoffs beträgt als Mittel von zwei Versuchen = 18.1 pCt. vom Gewicht der angewendeten Substanz, was einem Verlust von zwei Sauerstoffatomen pro Molekül (ber. 17.36 pCt. Sauerstoff) entspricht.

Danach sind zwei Superoxydsauerstoffatome im Molekül vorhanden, und die Structur ergibt sich im Sinne folgender Formel  $\text{O}_2 \text{ Cr} : (\text{O} \cdot \text{ONH}_4)_2$ . Diese leitet sich von der des Ammoniumchromates ab  $\text{O}_2 \equiv \text{Cr} : (\text{ONH}_4)_2$  durch Ersatz zweier einfacher Sauerstoffatome gegen zwei Doppelsauerstoffgruppen, wie solche ja auch im Wasserstoffsuperoxyd vorliegen. Nach der von Baeyer und Villiger<sup>1)</sup> eingeführten Nomenclatur ist dieses Salz als chromatodipersaures Ammonium zu benennen. Das Chrom ist darin sechswerthig, und dem entspricht auch die Farbe.

Die unter dem Mikroskop sichtbaren, bipyramidalen, oktaëderähnlichen Krystalle sind im reflectirten Licht tief röthlich gelb gefärbt, sind doppelbrechend mit lebhaften Polarisationsfarben, zeigen starkglänzende, aber meist gehöhlte Flächen und sind in ganz dünnen Schichten rothbraun durchscheinend. Die Färbung der Krystalle ist viel tiefer als bei Ammonium-Chromat oder -Bichromat und liegt in der Nüance so ziemlich zwischen beiden. Als Wachstumserscheinungen treten häufig Gebilde auf, die aus zahlreichen, nach den Diagonalen der Basis aneinandergereihten Einzelkrystallen bestehen.

Entsprechend dem hohen Sauerstoffgehalt kann unser Ammoniumsalz sehr heftige innere Verbrennung erleiden. Bringt man einen mit concentrirter Schwefelsäure befeuchteten Glasstab an das Krystallpulver, so blitzt dieses mit gelber Flamme auf. Beim trocknen Erhitzen im Reagenrohr oder im Brennpunkt einer Sammellinse verpufft die Substanz wie Schiesspulver. Durch Stoss und Schlag erfolgt die Zersetzung mit lautem Knall, wobei Chromoxyd umhergestäubt wird.

Beim Uebergiessen mit kaltem Wasser wird stürmisch Sauerstoff entwickelt, und die gelbe Lösung enthält danach Ammoniumchromat. Diese Zersetzung wird durch kalte 10-procentige Ammoniak- oder Kali-Lösung verlangsamt, sodass unter sehr schwacher Gasentwicklung das Salz mit gelber Farbe allmählich in die Flüssigkeit übergeht.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 2480 [1900].

Ist neben Ammoniak noch freies Wasserstoffsperoxyd zugegen, so findet bei tiefer Temperatur sogar Rückbildung des persäuren Salzes statt, sodass dieses aus Ammoniumchromat in folgender Weise bequem hergestellt werden kann.

3 g Ammoniumbichromat werden in 20 g Wasser gelöst und mit 7 g wässrigem 10-procentigem Ammoniak versetzt. Zu der mit Eis gekühlten Flüssigkeit giebt man 5 g reines 30-procentiges Wasserstoffsperoxyd (Merck) hinzu, worauf alsbald dunkelrothe Krystalle ausfallen, die nach der mikroskopischen Betrachtung und den Reactionen mit den vorhin beschriebenen identificirt wurden.

Während nun bei dem offenbar umkehrbaren Uebergang von Chromat zum dipersäuren Salz  $\text{CrO}_6(\text{NH}_4)_2$  die Farbe sich nicht auffällig ändert, findet solches sofort statt, wenn die Lösung angesäuert wird. Mit verdünnter Schwefelsäure übergossen, färbt sich das Salz momentan blau und dann unter heftiger Sauerstoffentwicklung grün. Die schnell vergängliche, blaue Farbe deutet auf die vorübergehende Bildung von Ueberchromsäure  $\text{CrO}_5\text{H}$ , und in der That erhält man deren prächtig blaue, relativ beständige, ätherische Lösung beim Eintragen des Salzes in ein durchgeschütteltes Gemisch von Aether mit verdünnter Schwefelsäure.

Uebergiesst man das rothe Salz  $\text{CrO}_6(\text{NH}_4)_2$  mit 20-procentiger Essigsäure, so erfolgt lebhafte Gasentwicklung, und die Flüssigkeit färbt sich prachtvoll blau, wobei nicht die freie Ueberchromsäure, sondern ihr relativ beständiges Ammoniumsalz entsteht; denn Aether wird beim Schütteln nur schwach blau gefärbt, selbst wenn die wässrige Schicht ganz undurchsichtig dunkelblau ist. Auch aus Kaliumchromat, Essigsäure und Wasserstoffsperoxyd entsteht eine verhältnissmässig dauerhafte, intensiv blaue Verbindung, die aus der wässrigen Schicht nur in geringem Maasse in den Aether übergeht und wahrscheinlich das von Wiede entdeckte Kaliumsalz der Ueberchromsäure,  $\text{CrO}_5\text{K} + \text{H}_2\text{O}_2$ , darstellt.

Der auffallende Farbenumschlag von gelb nach complementärem Blau, den die ammoniakalische Lösung unseres dipersäuren Salzes  $\text{O}_2 \text{Cr} : (\text{O.O.NH}_4)_2$  beim Ansäuern erfährt, erinnert an den gleichfalls complementären Farbenwechsel, den die grünen Manganate erfahren, indem sie beim Ansäuern in die violettrothen Permanganate übergehen.

Dass der höchst charakteristische Farbenunterschied zwischen den gelben bis rothgelben Salzen der Chromsäure und den intensiv blauen Perchromaten  $\text{CrO}_5\text{Me}$  nicht allein auf dem höheren Sauerstoffgehalt der Letzteren beruht, folgt daraus, dass unser dipersäures Salz  $\text{CrO}_6(\text{NH}_4)_2$  noch sauerstoffreicher ist als die Perchromate und dennoch in

der Farbe sich nicht diesen, sondern den sauerstoffärmeren Chromaten anschliesst. Die Annahme von Pyrobindungen in den blauen Perchromaten ist unzulässig, da Wiede<sup>1)</sup> für das Pyridinsalz in Benzollösung das normale, einfache Molekulargewicht  $\text{CrO}_5\text{H}$ ,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  feststellte. Zur Erklärung des äusserlichen Gegensatzes zwischen Chromaten und dipersaurem Salz einerseits und den Perchromaten andererseits wird man für die Letzteren eine höhere Oxydationsstufe des Chroms mit siebenwerthigem Atom annehmen dürfen. Zum gleichen Resultate gelangt man, wie früher<sup>2)</sup> auseinandergesetzt wurde, auf Grund der von Wiede bewiesenen Thatsache, dass die blaue Ueberchromsäure stets nur einbasisch wirkt.

Zum Schlusse muss noch eine Mittheilung von Harrison Eastman Patten<sup>3)</sup> erwähnt werden, in der die Existenz der Ueberchromsäure bezweifelt wird, weil alle Versuche, eine solche darzustellen, bisher negativ verlaufen seien. Dass der Verfasser die schönen Arbeiten von Wiede (siehe weiter oben), die sämmtlich in diesen Berichten erschienen, ignorirt hat, ist auffallend, aber geradezu unbegreiflich sind seine Resultate: Wasserstoffsperoxyd reducirt unter Bildung höherer Oxyde des Wasserstoffs die Chromsäure zum Chromozustande! Man bedenke dabei, dass aus der mit Wasserstoffsperoxyd versetzten sauren Chromsäurelösung Sauerstoff in Menge entweicht, und dass eine (übrigens hellblau gefärbte) Chromochloridlösung sich an der Luft sofort oxydiert, ja sogar Wasser zersetzen kann; so wird man auf eine detaillirte Discussion der von Patten aufgestellten Behauptungen verzichten.

255. Paul Rabe und Karl Weilinger:  
Synthesen bicyclischer Systeme mit Brückenbindung.

[II. Mittheilung.]

Ueber die Anlagerung von Acetessigester an Carvon.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 16. April 1904.)

In der ersten Mittheilung<sup>4)</sup> ist gezeigt worden, dass bei der Anlagerung von Acetessigester an Carvon mittels Natriumäthylat und nachfolgender Eliminirung der Carbäthoxylgruppe ein bicyclischer Ketonalkohol entsteht. Derselbe wurde als Isopropenylmethyl-bicyclononanolon (Formel III) aufgefasst.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 2186 [1897].    <sup>2)</sup> siehe weiter oben.

<sup>3)</sup> Amer. chem. Soc. 29, 385 [1903], Madison Univ. of Wisconsin.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 36, 225 [1903]; man vergleiche auch ebenda Seite 227.