

scheidung über die Frage nach der Natur der dunkelblauen Ueberchromsäuresalze erwarten.

Hierüber wie auch über die eingangs erwähnten, bei geringen Ammoniakconcentrationen aus Chromat und Hydroperoxyd entstehenden Verbindungen, zu denen auch das früher von uns beschriebene Diperchromat gehört, soll später ausführliche Mittheilung folgen.

**539. K. A. Hofmann und H. Hiendlmaier:
Einfache Darstellungsweise von Pyridin-perchromat für
Demonstrationszwecke.**

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der kgl. Akad. der Wiss. zu München.]

(Eingegangen am 14. August 1905.)

Aus der blauen, ätherischen Ueberchromsäurelösung hat O. F. Wiede¹⁾ durch Zusatz von Pyridin unter ganz besonderen, schwer einzuhaltenden Bedingungen ein indigoblaues Salz von der Formel $\text{CrO}_5 \cdot \text{H} \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ erhalten, das durch geringfügige äussere Veranlassungen heftig explodirt und so die labile, endothermische Natur der Perchromate besonders charakteristisch zur Schau trägt.

Wir haben gefunden, dass man diese interessante Verbindung auf folgende Weise in beliebiger Menge binnen weniger Minuten darstellen kann.

4 g Chromsäureanhydrid werden in 150 ccm Wasser gelöst und mit 9 ccm Pyridin vermischt. Zu der mit Eis und Kochsalz gekühlten Flüssigkeit setzt man eine Lösung von 4 ccm Hydroperoxyd (30-procentig) in 20 ccm Wasser. Die sogleich in grosser Menge ausfallenden, prächtig blauglänzenden Nadeln werden abgesaugt und mit kaltem Wasser, worin sie kaum löslich sind, gewaschen. Nach dem Trocknen auf porösem Thon muss das Präparat vorsichtig gehandhabt werden, da Reibung, Temperaturerhöhung oder Berührung mit Schwefelsäure heftige Detonation herbeiführen. In reinem Aether löst sich das Salz mit prächtig blauer Farbe, ebenso in trockenem Eisessig. Doch scheidet sich im letzteren Falle bald ein rothbraunes Pulver ab, dessen Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist.

Da die Analysen von Wiede²⁾ erhebliche Differenzen gegenüber den für die Formel $\text{CrO}_5 \cdot \text{H} \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ berechneten Werthen aufweisen, haben wir das Salz nochmals sorgfältig analysirt.

¹⁾ Diese Berichte 30, 2183 [1897]. ²⁾ Diese Berichte 30, 2184 [1897].

0.1530 g Sbst.: 0.0566 g Cr_2O_3 . — 0.1924 g Sbst.: 0.2000 g CO_2 , 0.0494 g H_2O . — 0.1699 g Sbst.: 0.1806 g CO_2 , 0.0444 g H_2O .

$\text{CrO}_5\text{H}\cdot\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$. Ber. Cr 24.57, C 28.30, H 2.83.

Gef. » 25.33, » 28.32, 28.95, » 2.85, 2.88.

Die Zersetzung mit verdünnter Kalilauge lieferte 11.59 pCt. und 11.71 pCt. gasförmigen Sauerstoff, was 3 Aequivalenten (ber. 11.32 pCt.) entspricht. Der Rückstand enthielt reines Chromat mit den gegen Jodwasserstoff bestimmten Oxydationswerthen von 11.32 und 11.37 pCt., während die Theorie 11.32 pCt. erfordert.

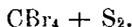
Damit ist die von Wiede aufgestellte Analysenformel bestätigt; über die Constitution des Salzes lassen sich auf Grund seiner Umsetzungen mit Eisessig und mit concentrirtem Ammoniak nähere Aufschlüsse gewinnen, wie später gezeigt werden soll.

540. A. von Bartal: Ueber die Einwirkung von Schwefel auf Tetrabromkohlenstoff.

(Eingegangen am 15. August 1905.)

Wird Tetrachlorkohlenstoff mit Schwefel erhitzt, so bilden sich bekanntlich Thiophosgen und Chlorschwefel¹⁾, bezw. Schwefelkohlenstoff und Chlorschwefel²⁾. Es war nun nicht uninteressant, zu erfahren, wie sich der Tetrabromkohlenstoff gegenüber Schwefel benimmt, umso mehr, da in dieser Hinsicht Angaben bis jetzt noch fehlen.

Zu dem Zwecke wurde der trockne Tetrabromkohlenstoff mit Schwefelblumen innig zusammengerieben, und zwar ergab sich als für die Reaction günstigstes Mengenverhältniss 1 Mol. Tetrabromid auf 2 Mol. Schwefel, also:



Die Mischung wurde in einem Fractionirkolben auf dem Oelbade erhitzt und die übergelenden Antheile in einer gekühlten Vorlage aufgefangen. Zuerst wurde in einer Kohlensäure-Atmosphäre gearbeitet, um eine etwaige Zersetzung der überdestillirenden heissen Dämpfe durch den Luftsauerstoff oder Feuchtigkeit zu verhindern. Später sah ich, dass dies ohne besonderen Einfluss auf die erhältlichen Reactionsproducte ist, und führte die Destillation sodann ohne Kohlensäurestrom aus.

Bei 100–110° Badtemperatur schmilzt das Gemisch, und bei 150–160° beginnt die Reaction. Die Flüssigkeit färbt sich braun und geräth unter Blasenwerfen in wallendes Sieden. Bei 180–195° destillirt eine zuerst gelb-

¹⁾ Zeitschr. für Chem. 1871, 418. Journ. für prakt. Chem. 1871, 259.

²⁾ Diese Berichte 20, 2393 [1887].