

Die Gründe sind wohl die gleichen, welche für die Verschiedenheit der Phenylhydrazin-Einwirkungsproducte angeführt sind, dass sich nämlich beim R-Chinon durch den Einfluss der β -ständigen Sulfo-gruppe Derivate des β -Naphtochinons bilden, während sonst solche des α -Naphtochinons entstehen.

Da die Bearbeitung des Themas wegen Aenderung meines Lebensstellung möglicherweise eine Unterbrechung erleidet, sehe ich mich veranlasst, diese vorläufigen Mittheilungen zu machen.

München, chem. Laboratorium H. Weil, im August 1905.

584. E. H. Riesenfeld: Ueberchromsäuren.

(Nach Versuchen der HHr. Kutsch, Ohl und Wohlers.)

[Aus dem chem. Universitäts-Laboratorium (Philos. Abtheilg.) Freiburg i. Br.]
 (Eingeg. am 2. October 1905; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. O. Sackur.)

In einer früheren Mittheilung¹⁾ wurde die Darstellungsweise der Alkalisalze einer Ueberchromsäure beschrieben, deren Zusammensetzung der Formel H_3CrO_8 entspricht. Dieselben wurden durch Oxydation einer alkalischen, wässrigen Lösung von Chromsäure durch 30 procentiges Wasserstoffsperoxyd erhalten, wobei nur durch Eiskühlung vermieden werden musste, dass sich das Reaktionsgemisch durch die bei der Zersetzung des Wasserstoffsperoxyds entbundene Wärmemenge erhitzte. Die so dargestellten, schön krystallisirten, rothbraunen Salze sind die höchsten bisher bekannten Oxydationsproducte des Chroms.

Säuert man die Lösung vor Hinzufügen des Wasserstoffsperoxyds an, wobei es gleichgültig ist, ob man eine starke Säure (z. B. Salzsäure), eine mittelstarke (Oxalsäure) oder eine schwache (Essigsäure) anwendet, so entstehen blane, ebenfalls gut krystallisirte Salze. Diese sind jedoch viel unbeständiger als die rothen, sauerstoffreicheren Verbindungen, sodass es während des heissen Sommers unmöglich war, sie in trockenem Zustande längere Zeit unzersetzt aufzubewahren. Durch die Uebereinstimmung der Eigenschaften und unserer in der vorigen Arbeit angeführten Analysenzahlen mit den von Wiede²⁾ erhaltenen ist sehr wahrscheinlich gemacht, dass diese Salze identisch sind mit Substanzen, die Wiede auf einem anderen Wege, nämlich durch Hinzufügen von alkoholischer Alkalilösung zu ätherischer Ueberchromsäurelösung bei tiefer Temperatur (-5^0) gewonnen hat.

¹⁾ Diese Berichte 38, 1885 [1905].

²⁾ Diese Berichte 31, 516, 3139 [1898].

Für diese giebt Wiede die Formeln KH_2CrO_7 und $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{CrO}_7$ an. Die diesen Salzen zu Grunde liegende Säure hat also, wie wir bis auf weiteres annehmen können, die empirische Zusammensetzung H_2CrO_7 .

Fügt man zu einer Lösung von 1 g Chromsäureanhydrid in 100 ccm Wasser an Stelle von Alkali 10 g Pyridin, so entsteht bei der Oxydation durch 25 ccm 3-proc. Wasserstoffsperoxyd ein ebenfalls blauer, krystallinischer Körper der Zusammensetzung PyHCrO_5 . Auch diese Substanz ist schon früher von Wiede¹⁾ beschrieben und analysirt worden. Er hatte sie, wie das entsprechende Anilin-, Chinolin-, Piperidin-, Trimethylamin- und Tetramethylammonium-Salz durch Zusatz der freien Basen zur ätherischen Ueberchromsäurelösung erhalten.

Die Ausführung der Analysen wurde in der vorhergehenden Arbeit ausführlich besprochen.

<i>Chrombestimmung.</i> Wiede: 24.3 pCt. Cr.				
g Sbst.	g Cr_2O_3	pCt. Cr	Mittel	Ber.
0.1893	0.0679	24.56		
0.2627	0.0908	23.67	24.16	24.5
0.2295	0.0813	24.26		

<i>Sauerstoffbestimmung.</i> Wiede: 22.8 pCt. O_2 über Cr_2O_3 .							
g Sbst.	ccm. O_2	Barom.	Temp.	ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.0937 pCt. N über Cr_2O_3	pCt. O_2	Mittel	Ber.
0.1454	25.70	739.6	21.3	0.30	22.90	22.97	22.58
0.1504	26.75	740.0	20.80	0.15	23.04		

Diese Salze leiten sich demnach von einer hypothetischen Säure HCrO_5 ab.

Endlich kann man aus der gleichen Lösung noch eine vierte Körperklasse gewinnen. Lässt man die zur Darstellung des rothen Ammoniumsalzes der Formel $(\text{NH}_4)_3\text{CrO}_8$ bestimmte, sehr verdünnte Lösung bei Zimmertemperatur ganz ruhig stehen, sodass eine Uebersättigung eintritt und keine momentane Salzausscheidung erfolgt, dann setzen sich aus dieser Lösung nach 12—24 Stunden Krystalle der Zusammensetzung $\text{CrO}_4 \cdot 3\text{NH}_3$ ab. Diese sind nur etwas dunkler gefärbt, als die Krystalle der Formel $(\text{NH}_4)_3\text{CrO}_8$, immerhin aber diesen bei oberflächlicher Betrachtung sehr ähnlich. Unter dem Mikroskop sieht man lange, dunkelgelb gefärbte Prismen. Auch diese Krystalle sind schon von Wiede gewonnen worden, indem er eine alkoholfreie, ätherische Lösung von Chromsäureanhydrid mit einem Ueberschusse von Wasserstoffsperoxyd in concentrirtes Ammoniak einfließen liess.

¹⁾ Diese Berichte 31, 2178 [1897].

Ammoniakbestimmung. Wiede: 30.0 pCt. NH₃.

g Sbst.	ccm HCl 0.519 n.	ccm KOH 0.450 n.	pCt. NH ₃	Mittel	Ber.
0.7964	55.00	32.38	29.76	30.30	30.53
0.8012	55.00	31.15	30.83		

Sauerstoffbestimmung. Wiede: 23.8 pCt. O₂ über Cr₂O₃.

g Sbst.	ccm O ₂	red. Barom.	Temp.	ccm Na ₂ S ₂ O ₃ 0.0937 n.	pCt. O ₂ über Cr ₂ O ₃	Mittel	Ber.
0.0490	5.20	735	21.43 ^o	7.30	24.40		
0.0509	5.10	735	22.60 ^o	7.75	23.81	23.69	23.68
0.0500	4.60	743	21.65 ^o	7.50	22.85		

Chrombestimmung. Wiede: 31.03 pCt. Cr.

g Sbst.	g Cr ₂ O ₃	pCt. Cr	Mittel	Ber.
0.2008	0.0937	31.94	31.87	31.14
0.2007	0.0932	31.80		

Hier haben wir also eine Oxydationsstufe des Chroms der empirischen Zusammensetzung CrO₄¹⁾.

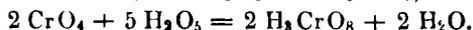
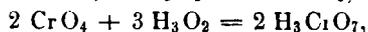
Ist die nahe chemische Beziehung der vier Körperklassen H₃CrO₈, H₃CrO₇, HCrO₅ und CrO₄ schon dadurch wahrscheinlich gemacht, dass sie sich alle unter ganz analogen Bedingungen aus Chromsäure und Wasserstoffsperoxyd bilden, so wird diese Vermuthung dadurch bestätigt, dass es leicht gelingt, diese Verbindungen in einander überzuführen.

Versetzt man eine wässrige Paste von (NH₄)₃CrO₈ mit Säure, so tritt lebhaftere Sauerstoffentwicklung und intensive Blaufärbung ein, und es scheidet sich das Salz der Zusammensetzung (NH₄)₂CrO₇ ab. Diese Umwandlung erfolgt so glatt, dass Hofmann und Hiendlmaier²⁾, die sie zuerst beobachtet hatten, irrthümlich glaubten, dass hierbei ein neutrales Salz (NH₄)₂CrO₆ in das entsprechende saure (NH₄)HCrO₆ übergehe. Fügt man zur wässrigen Paste von (NH₄)₃CrO₈ oder (NH₄)₂CrO₇ einen Ueberschuss von Pyridin, so erhält man das Salz PyHCrO₅. Endlich entsteht aus allen drei Salzen (NH₄)₃CrO₈, (NH₄)₂CrO₇ und PyHCrO₅, wenn man sie in wässriger Lösung mit einem Ueberschusse von Ammoniak stunden- oder tage-lang bei Zimmertemperatur stehen lässt, CrO₄.3 NH₃, das stabilste aller höheren Oxydationsproducte des Chroms. Dass die Bildung und Zersetzung dieser vier Körperklassen, ausser denen bisher keine höheren Oxydationsproducte des Chroms bekannt sind, durch die Aufnahme

¹⁾ Alle diese Substanzen können auch — freilich in schlechterer Ausbeute — durch Oxydation der Chromatlösung mit 3-proc. Wasserstoffsperoxyd dargestellt werden.

²⁾ Diese Berichte 37, 3405 [1904].

und Abgabe von Wasserstoffsperoxyd erklärlich werden kann, zeigen die folgenden Gleichungen:



Alle diese Verbindungen färben, wenn ihre wässrige Lösung mit Aether übergossen wird, auf Säurezusatz den Aether violett-blau, wobei der Farbton je nach dem Sauerstoffgehalte der Chromverbindung und der Concentration der Säure vom rothvioletten bis zum tiefsten indigoblau überspielt und zwar so, dass die stark saure Lösung der höchsten Oxydationsstufe die intensivste Blaufärbung giebt.

Da sich diese Substanzen bei der Oxydation wässriger Chromsäurelösungen unter ganz analogen Bedingungen bilden und zwar sowohl aus der ätherischen Lösung (Wiede) als auch direct aus der wässrigen Lösung (Verf.) gewonnen werden können, so kann man zunächst annehmen, dass auch in der analytisch wichtigen, blauen, ätherischen sogenannten »Ueberchromsäurelösung« nicht eine einheitliche Substanz, sondern ein Gemisch dieser Stoffe vorliegt. Für diese Mischung will ich auch fernerhin die unbestimmte Bezeichnung »Ueberchromsäuren« beibehalten. Es liegt aber kein Grund vor, irgend einer derselben, etwa, wie Wiede es thut, der Säure HCrO_5 , durch die Bezeichnung »Ueberchromsäure« eine Sonderstellung zu verleihen.

Bis eingehendere Untersuchungen vorliegen, dürfte es angezeigt sein, von jeder Speculation über die Constitution dieser Stoffe abzu- sehen und sich mit der empirischen Formel $2 \text{CrO}_4 + x \text{H}_2\text{O}_2$ zu begnügen, die weiter nichts als die stöchiometrische Zusammensetzung der verschiedenen Körper übersichtlich darstellen soll. Den Säuren der einzigen, bisher bekannten Salze genügen die Gleichungen $x = 1, 3$ und 5 . Die Bezeichnung »Ueberchromsäure« auf den Grundstoff CrO_4 zu übertragen scheue ich, da sich dieser Körper eher wie ein Oxyd zu verhalten scheint und sein Säurecharakter erst durch die Aufnahme von Wasserstoffsperoxyd mehr und mehr gestärkt wird.

Um den Beweis zu erbringen, dass die Blaufärbung des Aethers allein durch das Oxyd CrO_4 und den sich von diesem ableitenden Verbindungen hervorgerufen wird, bedarf es, da keinerlei Anzeichen für die Existenz noch höherer Oxydationsproducte vorhanden sind, nur noch des Nachweises, dass Verbindungen, die sich von einem Oxyd (oder Säureanhydrid) Cr_2O_7 ableiten, falls solche überhaupt existiren, keine Blaufärbung des Aethers mehr hervorbringen. Es ist nun, wie in einer späteren Arbeit gezeigt werden soll, in der That gelungen, die Existenz derartiger Verbindungen wahrscheinlich zu machen und zu zeigen, dass diese Verbindungen gar keine Blaufärbung des Aethers mehr verursachen.

Nachschrift. Nach Zusammenstellung dieser Arbeit erschien eine Mittheilung der HH. Hofmann und Hindlmaier¹⁾, in der sie behaupten, dass Verfasser die von ihnen früher beschriebenen chromatodipersauren Ammoniumsälze nur deshalb nicht erhalten habe, weil er mit stärkeren Ammoniakconcentrationen arbeitete. Demgegenüber verweist Verfasser nochmals auf seine vorbergehende Arbeit²⁾, in der er bereits den Nachweis führte, dass man, auch wenn man genau nach der Hofmann-Hindlmaier'schen Vorschrift verfährt, die von ihnen beschriebenen Salze nicht erhalten kann. Auf den übrigen Inhalt der Mittheilungen der HH. Hofmann und Hindlmaier, in denen sie höhere Oxydationsproducte beschreiben, die Verfasser auch schon erhalten hatte³⁾, und in denen sie auch die Sauerstoffbestimmungsmethode des Verfassers (Addition des gasanalytisch und titrimetrisch bestimmten Sauerstoffs) benutzen, wird noch ausführlich zurückgekommen werden.

585. J. Sand und O. Burger: Complexe Molybdänrhodanide.

[Mitth. aus dem chem. Laborat. der Akademie der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 10. October 1905.)

Bei complexen Kobaltirhodanverbindungen der Tetramminreihe hat A. Werner⁴⁾ Isomerieerscheinungen beobachtet; so wurden zwei isomere Reihen von Dirhodanotodiäthylendiamminkobaltsalzen isolirt, deren Verschiedenheit A. Werner darauf zurückführt, dass hier nicht nur verschiedene räumliche Configuration in den Octäedercomplexen, sondern auch Structurisomerie in den Rhodangruppen vorliegt.

Da reine Structurisomerie bei nicht complexen Rhodaniden noch nicht beobachtet ist, so gewinnt das Studium complexer Rhodanverbindungen von Metallen wechselnder Valenz erhöhtes Interesse, und wir haben deshalb eine Untersuchung der bislang unbekannteren Rhodanide des vierwerthigen Molybdäns in Angriff genommen; es wurden die im Folgenden beschriebenen, sehr gut charakterisirten Pyridinverbindungen von Molybdänrhodaniden isolirt, deren Umlagerung⁵⁾ in isomere Verbindungen versucht werden soll.

¹⁾ Diese Berichte 38, 3059 [1905]. ²⁾ Diese Berichte 38, 1888 [1905].

³⁾ $(\text{NH}_4)\text{HCrO}_7$: Diese Berichte 38, 1888 [1905]. PyHCrO_5 : Vortrag vor der Chemischen Gesellschaft Basel-Freiburg-Mühlhausen-Strassburg am 25. Februar 1905. $\text{CrO}_4 \cdot 3\text{NH}_3$: Vorstehende Mittheilung.

⁴⁾ Zeitschr. für anorgan. Chem. 22, 108, 123 [1900].

⁵⁾ J. Sand, diese Berichte 36, 1436 [1903].