

der Lösung trotz des Säurezusatzes bestehen; erst wenn die gesammte Palmitinsäure in unlöslicher Form abgeschieden ist, können freie Wasserstoffionen in der Lösung auftreten, welche dann sofort die Röthung des Methylorange herbeiführen.

Zahlreiche Versuche bestätigen den geschilderten quantitativen Verlauf der Titration: wurde eine beliebige Menge von Palmitinsäure in wässriger $\frac{1}{2}$ -n. Natronlauge unter Erwärmen gelöst, so wurde bei der Titration genau die gleiche Anzahl ccm $\frac{1}{2}$ -n. Salzsäure verbraucht, falls Methylorange als Indicator diene.

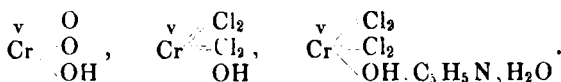
Ueber mehrere, aus diesen Versuchen abgeleitete, praktische Anwendungen soll demnächst an anderer Stelle ausführlicher berichtet werden.

Chemisches Institut Dr. Lebbin, Berlin N.

651. R. F. Weinland und Walter Fridrich: Ueber einige Chromverbindungen, in denen das Chrom fünfwerthig auftritt.

Vorläufige Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Universität Tübingen.]
(Eingegangen am 8. November 1905.)

Lässt man eine Lösung von Chromsäure in bei 0° gesättigter Salzsäure einige Zeit (ungefähr 5 Minuten) stehen, wobei sich etwas Chlor entwickelt und die Flüssigkeit dunkelbraunroth wird, und fügt sodann eine Lösung von Pyridin (oder Chinolin) ebenfalls in starker Salzsäure hinzu, so beobachtet man nach kurzer Zeit eine reichliche Ausscheidung braunrother, glitzernder Blättchen. Die Analyse ergab, dass sie auf 1 Atom Chrom 4 Atome Chlor und 1 Mol. Pyridin (bezw. Chinolin) enthielten, und durch jodometrische Bestimmung der Oxydationsstufe des Chroms fanden wir, dass zwei Drittel desselben in den Verbindungen sechswerthig sind und ein Drittel dreiwertig ist. Dies entspricht einem Oxyde, $4 \overset{\text{VI}}{\text{Cr}}\text{O}_3 + \overset{\text{III}}{\text{Cr}}_2\text{O}_3$ oder $\overset{\text{V}}{\text{Cr}}_2\text{O}_5$, und die einfachste Annahme ist, dass die Verbindungen Salze einer Metasäure $\overset{\text{V}}{\text{Cr}}\text{O}_3\text{H}$ vorstellen, in der 2 Atome Sauerstoff durch 4 Atome Chlor ersetzt sind.



Diese Annahme wurde durch die Bestimmung des Molekulargewichtes des Pyridinsalzes auf kryoskopischen Wege in Eisessig bestätigt, welche das der Formel $\text{CrCl}_4(\text{OH}), \text{C}_5\text{H}_5\text{N}, \text{H}_2\text{O}$ zukommende Molekulargewicht ergab.

Bei der Einwirkung der Salzsäure auf die Chromsäure unter den angegebenen Bedingungen war diese also theilweise zu einer Säure des fünfwerthigen Chroms reducirt worden.

Was die Beständigkeit der Verbindungen betrifft, so ist das Pyridinsalz über Schwefelsäure vollständig haltbar, an der Luft wird es allmählich unter Zersetzung gelb. Viel weniger beständig ist das braunrothe Chinolinsalz, das beim Liegen an der Luft in ganz kurzer Zeit orangeroth und dann gelb wird. Auch über Schwefelsäure erleidet es ziemlich rasch eine geringe oberflächliche Zersetzung. Uebergiesst man die gelb gewordenen Verbindungen mit rauchender Salzsäure, so werden sie wieder braunroth. Man bemerkt indessen, wenn die Verbindungen an der Luft liegen, ausserdem noch das Auftreten von Chlor; ein Theil des höherwerthigen Chroms wird also durch die sich bildende Salzsäure zu dreiwerthigem reducirt.

In starker Salzsäure, sowie in Eisessig lösen sich die Salze unzersetzt mit braunrother Farbe. Die wässrige Lösung ist gelb und giebt mit Ammoniak eine Fällung von Chromhydroxyd und mit Bleiacetat eine solche von Bleichromat. Man muss hiernach annehmen, dass Wasser die Säure des fünfwerthigen Chroms in Verbindungen des sechs- und dreiwerthigen Chroms spaltet, ähnlich wie Mangansäure durch Wasser in Uebermangansäure und Mangansuperoxyd zersetzt wird.

Die Verbindungen entsprechen durchaus den von Weinland und Knöll¹⁾ erhaltenen Salzen der bromirten Metasäure des fünfwerthigen Molybdäns, z. B. dem Pyridinsalz, $\text{MoBr}_4(\text{OH}), \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$. Seiner Stellung im periodischen System gemäss ist es für das Chrom natürlich, dass es wie sein Homologes, das Molybdän, und wie sein linker Nachbar, das Vanadin, fünfwerthig auftreten kann.

Verbindungen des fünfwerthigen Chroms sind bis jetzt noch nicht beschrieben worden. Ein Oxyd, $4\text{CrO}_3, \text{Cr}_2\text{O}_3$, soll nach Mau²⁾ durch Auflösen von Chromhydroxyd in einer wässrigen Lösung von Chromsäure entstehen; die dunkelbraune Lösung liefert beim Abdampfen ein sprödes Harz von der angegebenen Zusammensetzung. Sodann erhielten Rich. Jos. Meyer und Hans Best³⁾ durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von Chromsäure und Pyridin in Eisessig eine Verbindung in braungoldenen Blättchen, der sie die Formel $\text{Cr}_3\text{O}_3\text{Cl}_3, 3\text{C}_5\text{H}_5\text{N}, \text{HCl}$ zuschreiben; nach der Bestimmung der Oxydationsstufe liegt ihr ein Oxyd Cr_3O_7 zu Grunde.

¹⁾ Zeitschr. für anorg. Chem. 44, 115 [1905].

²⁾ Pogg. Ann. 9, 127 [1827].

³⁾ Zeitschr. für anorg. Chem. 22, 192 [1900].

Die Autoren schreiben ihr eine Constitutionsformel zu, wonach 1 Atom Chrom in ihr sechswertig ist und 2 Atome vierwertig sind. Es ist zu bemerken, dass die Oxydationsstufe Cr_3O_7 dem fünfwertigen Chrom, $\text{Cr}_3\text{O}_{7.5}$, sehr nahe liegt.

1. Pyridinsalz, nach der Nomenclatur von A. Werner¹⁾
 Pyridinium-tetrachlor-oxy-chromanat, $\text{CrCl}_4(\text{OH}), \text{C}_5\text{H}_5\text{N}, \text{H}_2\text{O}$.

Zur Darstellung fügt man zu einer Lösung von 1.0 g Chromsäure ($= \frac{1}{100}$ Mol.) in möglichst wenig Wasser 50 ccm bei 0° mit Chlorwasserstoff gesättigter Salzsäure von etwa $+10^\circ$ hinzu. Man lässt die Salzsäure 2–3 Minuten auf die Chromsäure einwirken, giesst sodann von etwas gebildetem Chromylchlorid ab und giebt eine auf etwa $+6^\circ$ abgekühlte Lösung von 1.2 g Pyridin ($= \frac{1.5}{100}$ Mol.) in 50 ccm obiger Salzsäure hinzu. Die Temperatur der Mischung muss sodann, wenn nöthig, durch Abkühlen oder Erwärmen auf eine Temperatur von $+10^\circ$ bis $+12^\circ$ gebracht werden. Nach kurzer Zeit erfolgt die Abscheidung des Salzes in glitzernden, rothbraunen Blättchen. Man trennt sie durch Aufbringen auf Thon von der Mutterlauge und trocknet über Schwefelsäure. Unter dem Mikroskop bilden sie orangegelbe, regelmässige, sechsseitige, nach einer Axe gestreckte Täfelchen.

I. 0.2133 g Sbst.: 0.3952 g AgCl, 0.0526 g Cr_2O_3 . — 0.1611 g Sbst. verbrauchten nach Zusatz von Jodkalium und Salzsäure zur Bindung des ausgeschiedenen Jods: 10.0 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. — 0.2922 g Sbst.: 12.0 ccm N (19° , 740 mm). — II. 0.1822 g Sbst.: 0.3334 g AgCl. — 0.1672 g Sbst.: 0.0430 g Cr_2O_3 . — 0.1632 g Sbst.: 11.0 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

$\text{CrCl}_4(\text{OH}), \text{C}_5\text{H}_5\text{N}, \text{H}_2\text{O}$.	Ber. Cl 46.05,	Cr (gesammt) 16.93.
	Gef. » 45.80, 45.5, »	» » 16.90, 17.6.
	Cr (sechswertig) 11.28,	N 4.56.
	[» » 10.80 10.80, 11.7, »	4.70.

0.2130 g Sbst. bewirkten, in 23.17 g Eisessig gelöst, eine Gefrierpunktniedrigung von 0.110° , somit gefundenes Molekulargewicht 326; berechnet für $\text{CrCl}_4(\text{OH}), \text{C}_5\text{H}_5\text{N}, \text{H}_2\text{O}$: 307.9.

2. Chinolinium-tetrachlor-oxy-chromanat,
 $\text{CrCl}_4(\text{OH}), \text{C}_9\text{H}_7\text{N}, 2 \text{H}_2\text{O}$.

Man löst 1.0 g Chromsäure ($= \frac{1}{100}$ Mol.), sowie 0.7 g Chinolin ($= \frac{1}{210}$ Mol.) in je 45 ccm der bei 0° gesättigten Salzsäure und verfährt weiterhin wie bei der Darstellung des Pyridinsalzes. Es bildet

¹⁾ A. Werner, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorg. Chemie, Braunschweig 1905, S. 13 und 73. Derivate, in denen ein Element fünfwertig auftritt, werden durch die Silbe an bezeichnet.

rothbraune, glitzernde Nadeln, unter dem Mikroskop orangegelbe, häufig aggregirte, schräg abgeschnittene, längliche Täfelchen.

Wegen seiner grossen Zersetzlichkeit muss das Salz, nachdem es auf Thon von der Mutterlauge befreit worden ist, sogleich analysirt werden. Man wägt die noch dunkelbraunrothen Nadelchen unter Wasser in geschlossenem Wägegläschen ab.

Ist das Salz in Folge zu langen Aufenthaltes an der Luft orangeroth geworden, so enthält es zwar das Chrom noch in fünfwerthiger Form, dagegen viel weniger Chlor.

I. 0.2286 g Sbst.: 0.3472 g AgCl, 0.0452 g Cr₂O₃. — 0.1138 g Sbst.: 6.1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Na₂S₂O₂. — 0.2756 g Sbst.: 9.0 ccm N (26°, 736 mm). — II. 0.1607 g Sbst.: 0.2425 g AgCl. — 0.2902 g Sbst.: 0.0394 g Cr₂O₃. — 0.2654 g Sbst.: 14.2 ccm $\frac{1}{10}$ n. Na₂S₂O₃.

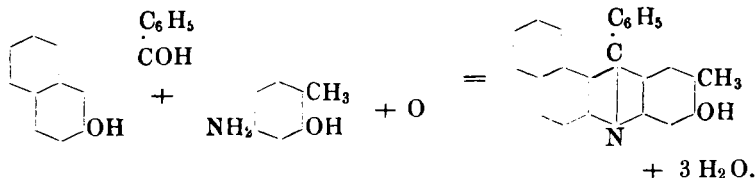
CrCl₄(OH), C₉H₇N, 2 H₂O. Ber. Cl 37.73, Cr (gesammt) 13.86.
 Gef. » 37.60, 37.3, • » 13.60, 14.0.
 Cr (sechswerthig) 9.24, N 3.73.
 » » 9.30, 9.3, » 3.60.

Mit der weiteren Untersuchung dieser Verbindungen sind wir noch beschäftigt.

652. Fritz Ullmann und Robert Fitzenkam: Ueber Oxy-acridine.

[Aus dem Techn.-chem. Institut der Königl. Techn. Hochschule zu Berlin.]
 (Eingegangen am 9. November 1905.)

In einer Reihe von Mittheilungen¹⁾ hat F. Ullmann zusammen mit verschiedenen Mitarbeitern gezeigt, dass Phenylnaphtacridine entstehen, wenn man ein Gemisch von Benzaldehyd und β -Naphtol mit aromatischen Aminen erhitzt. Wir haben auch jetzt Aminophenole zu den entsprechenden Oxyacridinen condensiren können. So bildet sich aus dem 4-Amino-o-kresol das 2'-Methyl-3'-oxy-9-phenyl 1.2-napht-acridin:



¹⁾ Diese Berichte 35, 316, 326 [1902]. — Zeitschr. für Farben- und Textil-Chemie 2, 89 [1903].