

Das Gemisch der beiden Körper, das sich in einem verschlossenem Gefäss befand, erstarrte im Laufe einiger Tage zu einer harten Krystallmasse, die erst mit Ligroïn verrieben und dann aus einem Gemisch von Benzol und Ligroïn, zum Schluss aus wenig Methylalkohol umkrystallisirt wurde.

Winzige, seidenglänzende Nadelchen vom Schmp. 170—171°. Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Mitteln, ausgenommen Ligroïn und Petroläther.

0.1679 g Sbst.: 5.6 ccm N (23°, 760 mm).

$C_{14}H_{11}O_2NBr_2$. Ber. N 3.6. Gef. N 3.8.

Auch mit Diazomethan in ätherischer Lösung reagierte das Bromid unter Bildung eines alkaliumlöslichen Oeles, das vermuthlich den Methyläther der Verbindung darstellte. Auf die Reingewinnung des Körpers wurde verzichtet, da sie grössere Mengen von Material erfordert haben würde.

Für die sorgfältige Ausführung der kryoskopischen Bestimmungen und präparativen Arbeiten sage ich meinem Assistenten, Hrn. Dr. E. Rietz, besten Dank.

Greifswald, Chemisches Institut.

505. K. A. Hofmann: Verbindungen von Chromtetroxyd mit Aethylendiamin und Hexamethylentetramin.

[Mittheilung a. d. chem. Laborat. d. kgl. Akad. d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 13. August 1906.)

Die mich seit Jahren interessirende Frage nach der Structur der Chromperoxyde erscheint heute in wesentlich veränderter Gestalt, da W. Manchot¹⁾ die Grundlage solcher Erörterungen, nämlich die Constitutionsformel der Chromsäure selbst, neuerdings für unhaltbar erklärt. Er nimmt das Chrom vierwerthig statt sechswerthig an, und schreibt $O : Cr \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown O \end{matrix}$, statt, wie bisher allgemein geschah, $Cr(:O)_3$. Um nicht den von Manchot in Aussicht gestellten Ergänzungen vorzugreifen, halte ich zunächst ein näheres Eintreten auf die von Riesenfeld²⁾ gegen meine³⁾ Deutung des Chromtetroxydtriammins und die Natur der Perchromate erhobenen Einwendungen für verfrüht und be-

¹⁾ Diese Berichte 39, 1355 [1906]. ²⁾ Diese Berichte 38, 4074 [1905].

³⁾ Diese Berichte 38, 3062 [1905].

schränke mich im Folgenden einstweilen auf die kurze Beschreibung von zwei neuen Verbindungen des Chromtetroxyds.

Das von meinem Schüler O. F. Wiede entdeckte und später von mir und Hiendlmaier auf bequemere Weise in zwei äusserlich verschiedenen Formen dargestellte Chromtetroxydtriamin, $\text{CrO}_4(\text{NH}_3)_3$, liefert nach Wiede¹⁾ bei der Einwirkung von Cyankalium das Kaliumsalz einer Chromtetroxydtricyanwasserstoffsäure, $\text{CrO}_4(\text{CNH})_3$. Diese einfache Auswechselung heterogener Moleküle reiht diese Verbindungen den Metallammoniaken resp den complexen Cyaniden an und lässt erwarten, dass hier mannigfache Variationen möglich sind.

Bis jetzt gelang es mir, in Gemeinschaft mit H. Hiendlmaier, das Aethylendiaminhydrat und das Hexamethylentetramin an das Chromtetroxyd zu binden.

Aethylendiamin liefert mit dem Chromtetroxyd in verdünnter, wässriger Lösung eine sehr schön krystallisirte Substanz von der Formel $\text{CrO}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Die Darstellung wird nur erschwert durch die geringe Löslichkeit des Aethylendiamin-chromates. Fügt man nämlich zu einer Lösung von 2 g Chromsäure in 40 ccm Wasser 2 ccm Aethylendiaminhydrat²⁾ in der Kälte, so fällt das Chromat $\text{CrO}_4\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2$ nahezu vollständig heraus in Form von doppelbrechenden, citronengelben, am Lichte sich bräunenden, viereckigen Tafeln, die nach der Diagonalen auslöschten.

0.1116 g Sbst.: 0.0472 g Cr_2O_3 .

$\text{CrO}_4\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2$. Ber. Cr 29.26. Gef. Cr 28.93.

Behandelt man dieses Chromat bei 0° mehrere Stunden lang mit reinem Wasser, so gehen auf 100 Theile Wasser nur 0.25 Theile Salz in Lösung.

Um eine befriedigende Ausbeute an dem Tetroxyd zu erhalten, benutzt man eine übersättigte Chromatlösung, indem man folgendermaassen verfährt:

2 g Chromsäure werden in 150 ccm Wasser gelöst, mit 2.2 ccm Aethylendiaminhydrat vermischt und nach 10 Minuten abfiltrirt; das Filtrat wird in Eis gekühlt und mit 2 ccm reinem, 30-procentigem Hydroperoxyd versetzt. Allmählich scheidet sich ein glänzend, graugrünes Krystallpulver ab, das unter dem Mikroskop lanzettähnliche, langgestreckte, flache Rhomben aufweist, die sich durch sehr lebhaft polarisationsfarbene und schönen Pleochromismus von gelbgrün nach blaviolett auszeichnen. Die Auslöschung erfolgt parallel der langen Diagonalen.

0.1144 g Sbst.: 0.0412 g Cr_2O_3 . — 0.1933 g Sbst.: 0.0692 g Cr_2O_3 . — 0.0452 g Sbst.: 0.0164 g Cr_2O_3 . — 0.1863 g Sbst.: 0.0780 g CO_2 , 0.1006 g

¹⁾ Diese Berichte 32, 379 [1899].

²⁾ reinstes Kahlbaum'sches Präparat.

H₂O. — 0.1702 g Sbst.: 0.0680 g CO₂, 0.0867 g H₂O. — 0.2162 g Sbst.: 39.8 mg Sauerstoff über Cr₂O₃. — 0.1259 g Sbst.: 23.38 mg Sauerstoff über Cr₂O₃.

CrO₄. C₂H₈N₂. 2 H₂O.

Ber. Cr 24.57, C 11.32, H 5.66, O 18.87.
Gef. » 24.51, 24.66, 24.84, » 11.41, 10.89, » 5.99, 5.66, » 18.41, 18.56.

Zur Sauerstoffbestimmung wurde die Substanz im Anhängeläschen mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und der Rückstand nach Zugabe von Jodkalium austitriert.

Sehr auffallend ist der Wassergehalt dieser Krystalle, der erst mit der Zersetzung des Moleküls entweicht.

Im Vacuum über Phosphorpentoxyd bleiben die Flächen vollkommen blank, und eine Gewichtsabnahme ist binnen 48 Stunden nicht zu bemerken.

In kaltem Wasser, das ein wenig Aethylendiamin und Hydroperoxyd enthält, ist dieses Chromtetroxydamin so wenig löslich, dass man durch nachträgliches Behandeln mit solcher Flüssigkeit eine eventuelle Beimengung von Chromat entfernen kann.

Wie zu erwarten steht, verpuffen die Kryställchen beim Erhitzen in Folge innerer Verbrennung, sind aber, im Dunkeln aufbewahrt, monatelang beständig. Beim Uebergiessen mit verdünnter Schwefelsäure wird Sauerstoff entwickelt, die Lösung erscheint blassviolettroth, darüber geschichteter Aether bleibt farblos, wie dies auch für die übrigen Chromtetroxydverbindungen gilt, im Gegensatz zu den eigentlichen Perchromaten.

Mit dem umfangreichen Molekül des Hexamethylentetramins vereinigt sich Chromtetroxyd im einfachen Molekülverhältniss. Zur Darstellung dieser charakteristischen Verbindung löst man 0.5 g Chromsäure und 1.5 g Hexamethylentetramin in 17 ccm Wasser, kühlt dann mit Eis und setzt zu dem Filtrat 1 ccm reines 30-procentiges Hydroperoxyd. Alsbald scheiden sich röthlich-braungelbe Krystalle ab, die unter dem Mikroskop als sechszählige, dicke Rädchen erscheinen.

0.1028 g Sbst.: 0.0310 g Cr₂O₃. — 0.1567 g Sbst.: 0.0456 g Cr₂O₃. — 0.1800 g Sbst.: 0.1854 g CO₂, 0.0748 g H₂O. — 0.1113 g Sbst.: 22.2 ccm N (14°, 715 mm). — 0.1617 g Sbst.: 31.0 ccm N (9°, 726 mm).

CrO₄C₆N₄H₁₂. Ber. Cr 20.33, C 28.09, H 4.68, N 21.92.
Gef. » 20.64, 19.91, » 28.07, » 4.61, » 22.38, 22.24.

Trocken erhitzt, verpufft das Pulver nicht sehr heftig. In Wasser von gewöhnlicher Temperatur ist diese Substanz sehr wenig löslich, in der Siedehitze bildet sich eine rothgelbe Lösung unter starker Sauerstoffentwicklung.

Ammoniakwasser löst unter Gasentwicklung zu gelbem Chromat. Cyankaliumlösung wird unter Sauerstoffentwicklung zunächst dunkelroth, dann rothgelb gefärbt.

Verdünnte Schwefelsäure zersetzt unter lebhafter Sauerstoffentwicklung (gef. 10.83 und 11.24), ohne dass darüber geschichteter Aether bemerkenswerthe Bläuung zeigte. Die saure Lösung wird allmählich grünlich und nimmt dann auf Zusatz von Ammoniaküberschuss eine röthliche Färbung an. Wenn auch eine vollständige Sauerstoffbestimmung wegen der Reactionsfähigkeit von Hexamethylentetramin gegen Jod nicht durchgeführt wurde, so ist doch aus der Analyse und dem angegebenen Verhalten die Zugehörigkeit unserer Substanz zur Tetroxydreihe erwiesen.

506. K. A. Hofmann und H. Hiendlmaier: Sauerstoffübertragung durch brennendes Kalium.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. d. Kgl. Akad. d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 13. August 1906.)

Im Laufe unserer Versuche zur Aufklärung der Perchromate mussten wir reines Kaliumperoxyd beschaffen und verbrannten zu diesem Zweck geschmolzenes Kalium im Luftstrome, wobei sich herausstellte, dass fast alle zur Unterlage dienenden Materialien stark angegriffen und somit die Präparate verunreinigt wurden.

Platin und Gold gingen in grossen Mengen als Kalium-Platinat und -Aurat in die Schmelze, sodass selbst starke Blechrinnen fast momentan durchlöchert waren. Verhältnissmässig wenig angegriffen wurde reines Silber, was sich daraus erklären lässt, dass unter den Edelmetallen nur das Silber keine Säure zu bilden vermag. Intensive Oxydationswirkungen erlitten Kupfer, Eisen, Nickel und Kobalt, von denen die beiden Letztgenannten schön krystallisirte Verbindungen lieferten, die wir näher untersuchten.

Verbrennt man reines Kaliummetall auf reinem Nickel-Blech, so hinterbleibt nach dem Erkalten eine Mischung von gelbbraunem Kaliumperoxyd mit laugen, schwarzen, dünnen Prismen. Man trennt diese Masse von der Unterlage durch Biegen des Bleches und trägt in Eiswasser ein, wobei das Kaliumperoxyd in Sauerstoff und Aetzkali zerfällt und ein schwarzes Krystallpulver niedersinkt. Nach völligem Auswaschen mit Wasser und Trocknen im Vacuum über Phosphorpentoxyd besteht das Product aus rabenschwarzen, langgestreckten, gerieften Prismen von hellem, metallischem Glanz ohne amorphe Beimengung. Die qualitative Analyse liess nur Nickel, Sauerstoff und Wasserstoff erkennen.