

zu untersuchen.« Als Fortsetzung erschien dann ebenfalls unter dem Titel »Anorganische Fermente VI« aus meinem Laboratorium die Untersuchung von Th. Blackadder¹⁾ über die dehydrierende »Katalytische Zersetzung der Ameisensäure durch Rhodium«, wieder unter Hinweis auf die analoge Wirkung der Organismen²⁾. Tatsächlich haben auch andre Fachleute³⁾ in der Abhandlung von Bredig und Sommer etwas mehr als nur einen »Einzelfall« gesehen. Ich darf daher wohl die Leser der Wielandschen Arbeiten im Interesse der Sache bitten, neben diesen auch die hier genannten Abhandlungen aus meinem Laboratorium zur Hand zu nehmen. Ebenso muß auch auf die wichtige, von Hrn. Wieland ignorierte Abhandlung von C. Engler und R. O. Herzog⁴⁾: »Zur chemischen Erkenntnis biologischer Oxydationsreaktionen« hingewiesen werden.

83. E. H. Riesenfeld und W. Mau: Höhere Oxydationsprodukte des Chroms. 6. Mitteilung. Darstellung der blauen Überchromsäure.

[Aus dem Chemischen Universitätslaboratorium,
Abteilung der naturw.-mathem. Fakult., Freiburg i. Br.]

(Eingegangen am 9. Februar 1914.)

Während die Darstellung der Salze der Überchromsäure keine besonderen Schwierigkeiten bot⁵⁾, wollte die der freien Säure infolge ihrer starken Zersetzlichkeit durchaus nicht gelingen. Und doch schien die Darstellung der blauen Überchromsäure deswegen besonders wünschenswert, weil sie sich von den roten und blauvioletten Perchromaten durch ihre Färbung unterschied. Es war daher von vornherein nicht vorauszusehen, welche Zusammensetzung diese Säure hat. Nur auf indirektem Wege konnte der eine von uns früher beweisen⁶⁾,

¹⁾ G. Bredig, Ch. Z. 1911, 1095. Th. Blackadder, Ph. Ch. 81, 385 [1912].

²⁾ Auch die bekannte Indophenol-Reaktion der Organismen wird von den »anorganischen Fermenten« nachgeahmt. Ich bin zurzeit mit Hrn. Dr. S. Toda mit dem Studium dieser Erscheinung beschäftigt. Literatur vergl. R. Brandt, Zentralbl. f. Bakteriologie, I. Abt., 72, 1 [1913].

³⁾ Vergl. A. Bach in Oppenheimers Handbuch der Biochemie, Ergänzungsband S. 163.

⁴⁾ C. Engler und R. O. Herzog, H. 59, 327 [1909].

⁵⁾ B. 38, 1885 [1905]; 41, 3941 [1908].

⁶⁾ B. 38, 3578 [1905]; 41, 2826 [1908].

daß das Verhältnis von Chrom zu aktivem Sauerstoff in dieser Säure das gleiche wie in den roten Perchromaten ist. Da diese die Formel Me_2CrO_8 haben, so wäre es das Nächstliegende, der Säure die Formel H_3CrO_8 zuzuschreiben. Die folgenden Erscheinungen sprechen aber gegen die Annahme dieser einfachen Formel.

Wenn man entweder das rote Kaliumperchromat K_2CrO_8 oder das wasserfreie, rote Natriumperchromat Na_2CrO_8 in wasserfreiem Äther suspendiert und unter sorgfältigster Kühlung eine wasserfreie Säure hinzufügt, also entweder Salzsäure- oder Fluorwasserstoffsäure-Gas einleitet oder wasserfreie Schwefel-, Phosphor- oder Essigsäure hinzugibt, so erfolgt keinerlei Reaktion. Steigert man dann die Temperatur langsam, so beobachtet man schließlich eine Zersetzung der Perchromate zu Chromsalzen, ohne daß vorher die Spur einer Blaufärbung aufgetreten wäre. Und das ist besonders bemerkenswert, da sich die blaue Überchromsäure in Äther leicht löst und in dieser Lösung verhältnismäßig beständig ist. Gibt man aber zu der ätherischen Lösung vor der Zersetzung der Perchromate wenige Tropfen Wasser hinzu, so tritt in allen oben genannten Fällen Blaufärbung auf. Durch diese Versuche ist also bewiesen, daß aus den roten Perchromaten durch Säurezusatz allein keine blaue Überchromsäure gebildet wird, sondern daß zu ihrer Entstehung eine gewisse Menge Wasser notwendig ist.

Um zu untersuchen, ob alle Säuren bei Anwesenheit von Wasser die roten Perchromate in die blaue Überchromsäure verwandeln können, wurden wiederum unter sorgfältiger Kühlung etwa äquivalente Mengen der folgenden Säuren zu einer Suspension von Kaliumperchromat in wasserhaltigem Äther hinzugegeben und die hierdurch hervorgerufenen Färbungen des Äthers beobachtet.

Säure	Dissoziationskonstante	Blaufärbung	Säure	Dissoziationskonstante	Blaufärbung
Salpetersäure . . .	>1	st. ¹⁾	Mandelsäure . . .	$4.3 \cdot 10^{-4}$	(schw. ²⁾
Salzsäure . . .	>1	»	Bernsteinsäure . . .	$6.8 \cdot 10^{-5}$	»
Schwefelsäure . . .	>1	»	Benzoesäure . . .	$6.0 \cdot 10^{-5}$	»
Orthophosphorsäure	$9.0 \cdot 10^{-3}$	»	Essigsäure . . .	$1.8 \cdot 10^{-5}$	»
Äthylmalonsäure . .	$1.7 \cdot 10^{-3}$	»	Zimtsäure . . .	$3.5 \cdot 10^{-5}$	0 ³⁾
Fluorwasserstoffsäure . . .	$1.0 \cdot 10^{-3}$	»	Hydrozimtsäure . .	$2.3 \cdot 10^{-5}$	0
Traubensäure . . .	$9.7 \cdot 10^{-4}$	»	Kohlensäure . . .	$3.0 \cdot 10^{-7}$	0
Citronensäure . . .	$8.2 \cdot 10^{-4}$	»	Borsäure	$5.5 \cdot 10^{-10}$	0

¹⁾ Starke Blaufärbung.

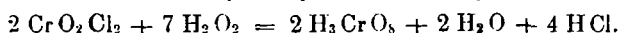
²⁾ Schwache Blaufärbung.

³⁾ Keine Blaufärbung.

Die Fähigkeit, rote Perchromate in blaue Überchromsäure zu verwandeln, hängt also bei äquivalenten Mengen nur von der Stärke der Säure ab. Nimmt man die Säuren in großem Überschuß, so geben auch Mandelsäure, Essigsäure, Benzoesäure und Bernsteinsäure eine starke Blaufärbung, während die schwächsten Säuren auch bei großem Überschuß die blaue Überchromsäure nicht in Freiheit setzen können. Die Überchromsäure ist also eine Säure von etwa der gleichen Stärke wie die Essigsäure.

Der einfachste Weg der Reindarstellung dieser Säure wäre somit die Einwirkung einer starken oder mittelstarken Säure auf Perchromate bei Anwesenheit von Wasser. Derartige Versuche wurden auch mehrfach gemacht. So wurde z. B. Silberperchromat (durch Umsetzung von Kaliumperchromat mit Silbernitrat erhalten) mit konzentrierter Salzsäure und Bariumperchromat (aus Kaliumperchromat und Bariumchlorid dargestellt) mit 50-proz. Schwefelsäure in vorsichtigster Weise zur Reaktion gebracht. Das Salz und die Säure wurden einzeln auf -80° abgekühlt und dann zusammengegeben. Es erfolgte zunächst keine Reaktion. Ließ man das Reaktionsgemisch sich so langsam wie möglich erwärmen, so trat bei Temperaturen zwischen -40° und -20° die bekannte Blaufärbung auf, und unmittelbar darauf erfolgte stets explosionsartige Zersetzung. Die Reaktionswärme dieser Umsetzung ist also so groß, daß kaum an eine Darstellung der Überchromsäure auf diesem Wege gedacht werden kann.

Ein zweiter Weg, der einen Erfolg versprach, war die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Chromylchlorid¹⁾:



Diese Reaktion verläuft schon wesentlich langsamer als die erste. Da es aber nicht gelang, die Perchromsäure vollständig von anhaftendem Wasser zu befreien, so konnte nur das Verhältnis von Chrom zu aktivem Sauerstoff im Reaktionsgemisch bestimmt werden.

In 2 g Chromylchlorid, die sorgfältig durch eine Kältemischung aus fester Kohlensäure und Äther gekühlt wurden, ließ man Wasserstoffsuperoxyd eintropfen, bis keine Reaktion mehr eintrat. Verbraucht wurden 3–4 ccm 98% Wasserstoffsuperoxyd, also 5–6 Mol. auf 1 Mol. Chromylchlorid.

Das Reaktionsprodukt — eine dunkelblaue Krystallmasse — wurde auf eine Nutsche gebracht und mit stark gekühltem, wasserfreiem Äther gewaschen. Alle Operationen müssen bei etwa -30° ausgeführt werden, da sonst schnelle Zersetzung eintritt.

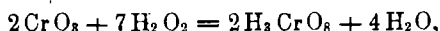
¹⁾ Analog der von d'Ans und Friederich (B. 43, 1880 [1910]) durchgeführten Synthese der Caroschen Säure und der Perschwefelsäure.

Aber auch bei dieser Temperatur wurde bisweilen das Chromylchlorid zu Chromoxyd zersetzt. War der Versuch gelungen, so wurde das Reaktionsprodukt durch 10-prozentige Kalilauge zu Chromat zersetzt, der hierbei entwickelte Sauerstoff im Eudiometer gemessen und das Chromat titrimetrisch bestimmt. Das Barometer wurde bei 18° abgelesen.

1. O₂-Bestimmung: 10.6 ccm O₂ (5°, 734 mm) = 0.0142 g O₂,
Cr- » : 8.6 » 0.096-n. Na₂S₂O₃ = 0.0143 » Cr.
 2. O₂- » : 8.0 » O₂ (8°, 743 mm) = 0.0107 » O₂,
Cr- » : 6.7 » 0.096-n. Na₂S₂O₃ = 0.0111 » Cr.
- H₂CrO₆. Ber. O₂:Cr 3.5:1. Gef. O₂:Cr 3.2:1, 3.1:1.

Da bei diesen Versuchen ein Überschuß an Wasserstoffsperoxyd sorgfältig vermieden wurde, so ist das Verhältnis von aktivem Sauerstoff zu Chromat im Reaktionsprodukt sicher nicht größer, sondern — infolge der Zersetzlichkeit der Säure — eher etwas geringer als in der reinen Überchromsäure. Es hatte sich also bei dieser Darstellung die den roten Perchromaten entsprechende Säure (O₂:Cr = 1:3.5) und nicht die den blauviolettten Perchromaten entsprechende Säure (O₂:Cr = 1:2.5) oder ein äquimolekulares Gemisch beider gebildet.

Zur Reindarstellung der Überchromsäure eignete sich schließlich am besten die Umsetzung von Wasserstoffsperoxyd mit Chromsäureanhydrid:



die, freilich ohne Erfolg, schon Moissan¹⁾ versucht hatte.

Fein pulverisiertes Chromsäureanhydrid wurde in gekühlten Methyläther (Sdp. — 21°) eingetragen und hierzu eine wechselnde Menge von Wasserstoffsperoxyd (97%) gebracht. Die methylätherische Lösung wurde vom Rückstand, der entweder aus CrO₃ oder aus festem H₂O₂ bestand, abgegossen und mit P₂O₅ versetzt. Dieses entzog der Lösung das überschüssige Wasser. Nach etwa halbstündigem Stehen wurde die Lösung filtriert und der Methyläther im Vakuum vorsichtig abdestilliert. Alle diese Operationen wurden bei — 30° ausgeführt. Es blieb eine dunkelblaue Masse zurück, die teilweise kristallinisch war. Trotzdem bei den einzelnen Versuchen stark wechselnde Mengen CrO₃ und H₂O₂ angewandt wurden, wurde die Zusammensetzung der Überchromsäure stets gleich gefunden.

Außer dem Verhältnis von Chrom zu aktivem Sauerstoff wurde auch das von Wasser zu Chrom bestimmt, und zwar das erstere in der gleichen Weise wie früher. Zur Ermittlung des Verhältnisses von Chrom zu Wasser wurde die Substanz erwärmt und das Wasser in einem Chlorcalciumrohr aufgefangen. Das hierbei gebildete Chromoxyd wurde mit Natronlauge und Wasserstoffsperoxyd aufgeschlossen und das gebildete Chromat nach Zerstörung des überschüssigen Wasserstoffsperoxyds durch Kochen titrimetrisch bestimmt.

¹⁾ C. r. 97, 96 [1883].

Analysenresultate:

1. Darstellung, angewandt $\text{CrO}_3 : \text{H}_2\text{O}_2 = 1 : 2$ Mol.

O_2 -Bestimmung: 12.0 ccm O_2 (8°, 735 mm) = 0.0159 g O_2 .

Cr- » : 8.91 » 0.096-n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 0.0148$ g Cr.

$\text{O}_2 : \text{Cr} = 3.47 : 1.$

H_2O -Bestimmung: 0.0250 g H_2O .

Cr- » : 12.6 ccm 0.096-n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 0.0209$ g Cr.

$\text{Cr} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 3.44.$

2. Darstellung, angewandt $\text{CrO}_3 : \text{H}_2\text{O}_2 = 1 : 4$ Mol.

O_2 -Bestimmung: 8.2 ccm O_2 (10°, 740 mm) = 0.0109 g O_2 .

Cr- » : 6.3 » 0.096-n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 0.0103$ g Cr.

$\text{O}_2 : \text{Cr} = 3.44 : 1.$

H_2O -Bestimmung: 0.0190 g H_2O .

Cr- » : 9.6 ccm 0.096-n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 0.0159$ g Cr.

$\text{Cr} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 3.45.$

3. Darstellung, angewandt $\text{CrO}_3 : \text{H}_2\text{O}_2 = 1 : 8$ Mol.

O_2 -Bestimmung: 25.6 ccm O_2 (10°, 740 mm) = 0.0339 g O_2 .

Cr- » : 19.2 » 0.096-n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 0.0321$ g Cr.

$\text{O}_2 : \text{Cr} = 3.46 : 1.$

H_2O -Bestimmung: 0.0192 g H_2O .

Cr- » : 10.2 ccm 0.096-n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 0.0170$ g Cr.

$\text{Cr} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 3.26.$

Die folgende Tabelle gibt eine Zusammenstellung der erhaltenen Werte:

Angewandt:		Gefunden:		
$\text{CrO}_3 : \text{H}_2\text{O}_2$		$\text{O}_2 : \text{Cr} : \text{H}_2\text{O}$		
1	2	3.47	1	3.44
1	4	3.44	1	3.45
1	8	3.46	1	3.26
Berechnet für $\text{H}_2\text{CrO}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		3.50	1	3.50

Von den Eigenschaften der Überchromsäure läßt sich also nur sagen, daß sie etwa von der gleichen Stärke wie Essigsäure ist, bei -30° eine tief dunkelblaue Krystallmasse bildet und sich schon wenige Grad oberhalb dieser Temperatur zersetzt. Ihr kommt die Formel $\text{H}_3\text{CrO}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zu, wobei das Wasser als zur Konstitution gehörig zu betrachten ist, da die blaue Färbung, wie aus obigen Versuchen hervorgeht, nur auftritt, wenn Perchromate, freie Säure und Wasser zugegen sind. Man wird daher die roten Perchromate als Anhydrosalze der blauen Überchromsäure bezeichnen müssen. Da

man den roten Perchromaten die Konstitutionsformel $\text{O}=\text{Cr}\begin{matrix} \nearrow \text{OOME} \\ \text{---} \text{OOME} \\ \searrow \text{OOME} \end{matrix}$ zu-

schreibt, wird die Konstitution der blauen Überchromsäure am

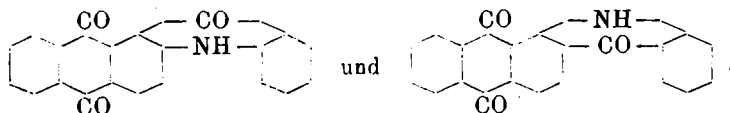
besten durch die Formel $\begin{array}{c} \text{HO} \\ \text{HO} \\ \text{HO} \\ \text{HO} \end{array} \text{Cr} \begin{array}{c} \text{OOH} \\ \text{OOH} \\ \text{OOH} \end{array}$ ausgedrückt.

84. Fritz Ullmann und Inanendra Chandra Dasgupta: Über 2-Chlor-anthrachinon-3-carbonsäure.

[Mitteilungen aus dem Technischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 7. Februar 1914.)

Vor einiger Zeit hat der eine von uns in Gemeinschaft mit den HHrn. P. Ochsner und M. Sone¹⁾ die beiden isomeren Anthrachinon-1.2- und -2.1-acridone²⁾,



hergestellt. Hiervon erwies sich das vom 1-Amino-anthrachinon sich ableitende Anthrachinon-2.1-acridon als wertvolle Muttersubstanz für die Herstellung von roten bis violetten Küpenfarben, während die isomere Verbindung nur geringe Affinität zur Baumwollfaser in Form ihrer Leukoverbindung besitzt; die damit erzielten orangen Färbungen sind zudem außerordentlich alkaliempfindlich. Dasselbe Verhältnis findet sich, wie F. Ullmann und E. Knecht³⁾ gezeigt haben, in der Anthrachinon-thioxanthon-Reihe wieder, indem auch hier diejenigen Produkte als Küpenfarbstoffe Interesse haben, bei denen der Schwefel in der 1-Stellung sich befindet und den Anthrachinon-2.1-acridonen also analog konstituiert sind.

Wir stellten uns nun die Aufgabe, das noch fehlende Anthrachinon-2.3-acridon, die sogenannte *lin.* Verbindung, herzustellen

¹⁾ A. 380, 340; 381, 6 [1911].

²⁾ Diese Verbindungen wären korrekter als Phthalyl-acridone zu bezeichnen, da in dem Namen Anthrachinon-acridon der mittlere Benzolkern der Substanzen zweimal ausgedrückt wird. Das Gleiche gilt für die weiter unten beschriebenen Körper »Anthrachinon-naphthacridon«, »Anthrachinon-xanthon« usw. Doch sind, damit Mißverständnisse vermieden bleiben, im Folgenden die bereits in die Literatur übergegangenen Namen »Anthrachinon-acridon« usw. beibehalten worden.

³⁾ B. 44, 3125 [1911].