

benen Konstanten: $\text{Sdp.}_{760} 94^0$ und $d^{16} = 1.17$ weichen jedoch stark von den von uns erhaltenen: $\text{Sdp.}_{768} 127-129^0$ und $d_4^{20} = 1.2214$ ab. Der von uns untersuchte Ester war aus Äthylenchlorhydrin und Ameisensäure unter Zugabe von wasserfreiem Natriumsulfat als wasser-entziehendes Mittel bereitet und, nach der titrimetrischen Analyse zu urteilen, genügend rein für die Bestimmung der Hydrolysen-Geschwindigkeit.

0.1520 g Stbst. verbraucht. 13.89 ccm 0.1-n. $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lösung.; ber. 14.01 ccm.

$k_{15} = 0.0438$, $k_{25} = 0.112$, $k_{35} = 0.258$.

58. Robert Schwarz und Hermann Giese: Über die Konstitution der Perchromate.

[Aus d. Anorgan. Abteil. d. Chem. Instituts d. Universität Frankfurt a. M.]
(Eingegangen am 10. Januar 1933.)

Vor einiger Zeit wiesen wir nach, daß die blaue Überchromsäure, der man die Formel HCrO_5 mit 7-wertigem Chrom zuerteilt hatte, nicht existiert, daß es sich vielmehr hierbei um ein Peroxyd CrO_5 mit 6-wertigem Chrom handelt¹⁾. Die blauen Perchromate, welche nach O. F. Wiede²⁾ aus ätherischer Chrompentoxyd-Lösung mit alkohol. Kalilauge und Hydroperoxyd oder nach E. H. Riesenfeld³⁾ aus Kaliumbichromat und Hydroperoxyd bei tiefer Temperatur entstehen, hatte nun Wiede als Salze eben jener vermeintlichen Säure aufgefaßt, indem er ihre summarische Formel MeH_2CrO_7 in $\text{MeCrO}_5 + \text{H}_2\text{O}_2$ auflöste, in ihnen also krystallwasserstoffperoxyd-haltige Derivate der Überchromsäure HCrO_5 erblickte.

Eine erneute Untersuchung dieser Perchromate erschien uns geboten. Nachdem sich die Nicht-existenz der zugrunde liegenden Säure erwiesen hatte, hegten wir starke Zweifel nicht allein an der eben genannten Wiedeschen Formulierung, sondern auch an der von E. H. Riesenfeld vertretenen Auffassung, daß es sich bei den blauen Salzen um Derivate einer Säure H_3CrO_7 handle. In beiden Fällen müßte man, um zu glaubhaften Konstitutionsformeln zu kommen, siebenwertiges Chrom annehmen, und hiergegen bestehen aus schon früher angeführten Gründen schwere Bedenken.

Durch sorgfältige Analysen der wegen ihrer leichten Zersetzlichkeit schwer in wirklich reiner Form darstellbaren Salze, und zwar des bisher nur bekannten Kalium- und Ammoniumsalzes, überzeugten wir uns zunächst von der Richtigkeit der von den früheren Autoren gefundenen Summenformel. Sodann versuchten wir, eine Entscheidung darüber herbeizuführen, welche von den 3 möglichen Formeln, nämlich 1) KH_2CrO_7 , 2) $\text{KCrO}_5, \text{H}_2\text{O}_2$, 3) $\text{KCrO}_6, \text{H}_2\text{O}$ die richtige sei.

Ein Hydrat-Abbau bei 0^0 in einem Tensimeter, das gleichzeitige Messung des abgegebenen Wassers und Sauerstoffes gestattete, ergab, daß zwischen diesen beiden Zersetzungsprodukten kein stöchiometrischer Zusammenhang

¹⁾ R. Schwarz u. H. Giese, B. **65**, 871 [1932].

²⁾ O. F. Wiede, B. **31**, 516 [1898].

³⁾ E. H. Riesenfeld, Ber. Naturforsch. Ges. Freiburg i. B. **17**, 32 [1905].

besteht. Aus dem in Fig. 1 graphisch wiedergegebenen Daten folgt klar, daß in den Salzen kein Krystall-Hydroperoxyd vorhanden ist. Ein weiterer Beweis für diese Feststellung wurde dadurch erbracht, daß es nicht gelang, nach der Methode von R. Willstätter⁴⁾ das Hydroperoxyd über die Gasphase durch Kondensation mit flüssiger Luft herauszuholen. Somit scheidet die von Wiede angenommene Formel 2 aus. Um über Formel 3 zu entscheiden, erschien es uns zweckmäßig, die Darstellung wasserfreier Salze zu versuchen. Das Thallium, dessen Salze zumeist wasserfrei krystallisieren, wählten wir für diesen Zweck, und es gelang in der Tat, durch Umsetzung des blauen Ammoniumsulfates mit Thallosulfat das blaue, schwerlösliche Thalliumperchromat zu gewinnen. Dieses allerdings sehr explosive und daher wenig umgängliche Salz, das unzählige Male kurz vor oder während der Wägung explodierte und dessen Analyse schließlich erst durch einen weiter unten beschriebenen Kunstgriff gelang, zeigte die Zusammensetzung TlCrO_6 . Damit war bewiesen, daß die Alkalisalze 1 Mol. Hydrat-Wasser besitzen, also weder der Formel 1 noch 2, sondern der Formel 3 entsprechend gebaut sind.

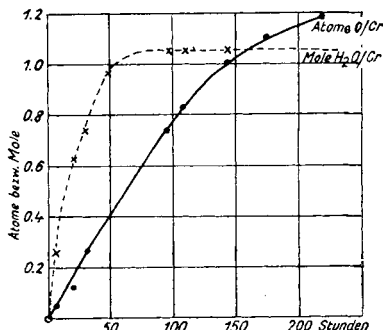
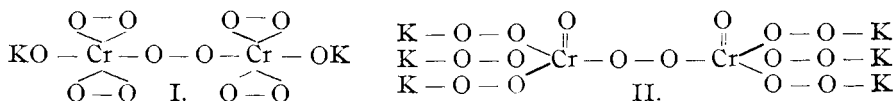


Fig. 1.

Die Aufstellung von Konstitutionsformeln für diese Salze scheidet nun solange, als man die Siebenwertigkeit des Chroms verwirft. Die einzige Möglichkeit, mit 6-wertigem Chrom zu plausiblen Formeln zu gelangen besteht darin, das Molekül zu verdoppeln und eine Peroxyd-Brücke anzunehmen. In dem Augenblick wo es gelänge, die verdoppelte Formel experimentell sicherzustellen, könnte die Verbindung $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_{12}$ nach Formelbild I



als ein peroxydiertes Kaliumbichromat mit sechswertigem Chrom formuliert werden.

Der Beweis hierfür ließ sich erbringen durch die Auffindung einer Methode, die es gestattet, quantitativ sämtliche Peroxyd-Brücken im Molekül zu bestimmen. Dieses Verfahren, dessen bisheriges Fehlen von allen Bearbeitern des Kapitels der Peroxydverbindungen als schwerer Mangel empfunden wurde, besteht darin, die zu langsam verlaufende Umsetzung mit Permanganat durch eine kleine Menge von Molybdat so zu katalysieren, daß der peroxydische Sauerstoff restlos als Hydroperoxyd vom Permanganat erfaßt wird, ehe er Gelegenheit hat, als molekulares Gas zu entweichen.

Trägt man nun die blauen Perchromate in eine bekannte Menge einer mit einer Spur Ammoniummolybdat versetzten sauren Permanganat-Lö-

⁴⁾ B. 36, 1828 [1903].

sung ein und bestimmt durch Rücktitration den Verbrauch des Reagenses, so ergibt sich, daß in ihnen fünf O—O-Brücken vorhanden sind. Damit ist die Richtigkeit der Formel I erwiesen. Die blauen Perchromate sind als Derivate einer Perchromsäure $H_2Cr_2O_{12}$, in der das Chrom 6-wertig ist, zu bezeichnen.

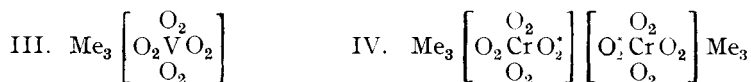
Mit Hilfe dieser Methode war es jetzt auch möglich, die von E. H. Riesenfeld⁵⁾ entdeckten roten Perchromate der Formel Me_3CrO_8 als Derivate des 6-wertigen Chroms zu kennzeichnen und die kürzlich schon von A. Rosenheim⁶⁾ auf Grund theoretischer Überlegungen aufgestellte verdoppelte Formel experimentell zu beweisen. Da bei der Titration auf ein Cr 3,5 O—O-Brücken angezeigt werden, ist auch hier das Molekül bimer. Die Konstitution der roten Perchromate von der summarischen Formel $Me_6Cr_2O_{16}$ ist durch das Formelbild II wiederzugeben.

Somit erweisen sich sowohl die blauen, als auch die roten Salze als Abkömmlinge der Bichromate; die blauen Salze sind peroxydierte Derivate der normalen Bichromsäure $2 CrO_3, 1 H_2O$, die roten solche einer höher hydratisierten Säure $2 CrO_3, 3 H_2O$.

Eine recht interessante Feststellung ergibt sich aus der Tatsache, daß die roten Perchromate trotz des bimolekularen Charakters mit den monomeren Pervanadinaten etc. isomorph sind. Bei Gegenüberstellung der entsprechenden Koordinations- oder Raumformeln III und IV zeigt sich naturgemäß die erforderliche Übereinstimmung der Komplexkerne; beachtenswert aber ist, daß die in Formel IV mit einem Stern versehenen O_2 -Gruppen im valenz-chemischen Sinne eine durchaus andere Struktur besitzen als die entsprechenden Gruppen in den Pervanadinaten. In letzteren

stellen sie eine Peroxyd-Brücke $\begin{matrix} O \\ \diagdown \\ | \\ \diagup \\ O \end{matrix}$ dar, bei jenen aber bestehen sie aus einem selbständigen (doppelt gebundenen) O-Atom und dem einfach gebundenen O-Atom der zum Nachbarkern herüberführenden —O—O-Brücke.

Die valenz-chemisch unterschiedenen Gruppen $\begin{matrix} =O \\ -O- \end{matrix}$ und $\begin{matrix} O \\ \diagdown \\ | \\ \diagup \\ O \end{matrix}$ sind stereochemisch gleichwertig, sie besetzen beide nur eine Koordinationsstelle, wenn man die K.-Z. 4 annimmt, oder beide zwei, falls man die K.-Z. 8 für derartige Komplexe bevorzugt. Diese Erscheinung ist wieder einmal ein augenfälliges Beispiel für die allgemeine Gültigkeit des kristallochemischen Grundgesetzes von V. M. Goldschmidt.



Beschreibung der Versuche.

1. Entscheidung der Frage, ob die blauen Perchromate Wasser oder Hydroperoxyd addiert enthalten: Eine Probe des blauen Kaliumsalzes wurde in einem Tensimeter bei 0° im Vakuum belassen; der freiwerdende Sauerstoff wurde durch Druckmessung, das abgegebene Wasser durch Absorption in einem mit Phosphorperoxyd beschickten, verschlossen ab-

⁵⁾ E. H. Riesenfeld, B. **38**, 1885 [1905], **41**, 3941 [1908].

⁶⁾ A. Rosenheim, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **209**, 175 [1932].

nehmbaren Kölbchen bestimmt. Durch fortlaufende Messungen wurden die zusammengehörenden Werte der beiden Zersetzungsprodukte ermittelt und aus ihnen das in Fig. 1 wiedergegebene Diagramm entworfen. Zu dem Zeitpunkt (nach 80 Stdn.), an welchen das gesamte Wasser ausgetreten ist, sind erst 0.6 Mole Sauerstoff abgegeben, ein stöchiometrischer Zusammenhang, wie er beim Vorhandensein von Krystall-Hydroperoxyd gefordert werden müßte, ist also nicht vorhanden.

2. Darstellung und Analyse des blauen Thalliumperchromates, TlCrO_6 : 0.25 g Ammoniumbichromat⁷⁾ werden in wenig Wasser gelöst und gekühlt, bis Eis-Ausscheidung erfolgt. Beim Zugeben einiger ccm 30-proz. Wasserstoffperoxyds löst sich das Eis wieder auf, und die braunviolette Lösung des blauen Ammoniumperchromates entsteht, Es wird dann sogleich eine eiskalte, gesättigte Lösung der äquivalenten Menge Tl_2SO_4 (0.5 g) in einem Guß zugegeben und während des folgenden Filtrierens stark gekühlt. Der schwarzblaue Niederschlag wird in einem kleinen Porzellan-Filtertiegel T (Fig. 2) gesaugt, mit eiskaltem verd. H_2O_2 , dann mit absol. Alkohol, ferner mit trockenem Pentan („zur Füllung von Thermometern“), unter stets guter Kühlung ausgewaschen. Während die Substanz noch reichlich mit kaltem Pentan befeuchtet ist, wird der Filtertiegel schnell mit trockenem Filtrierpapier von der an den Außenwänden kondensierten Luft-Feuchtigkeit befreit, in einen angepaßten Bleitiegel B gesetzt und mit einem Bleideckel D verschlossen. Der Deckel, an dem sich ein hakenförmiges „Auspuffrohr“ A befindet, wird mit dem Tiegel B fest verbunden. Diese Explosionskammer wird nun in das Zersetzungsgefäß Z gebracht und auf einen darin befindlichen Gummiring G gesetzt. Z wird sofort mit der Schliffkappe versehen und durch den Normalschliff N evakuiert. Dabei wird es in ein Kühlbad von Eis- CaCl_2 eingesetzt, um eine vorzeitige Zersetzung der Substanz zu verhindern. Die abgesaugte Luft passiert eine mit flüssiger Luft gekühlte Falle, in der sich das verdampfende Pentan, mit dem die Substanz noch befeuchtet war, kondensiert. Nachdem alle Luft abgesaugt ist, schließt man den Hahn H, entleert und trocknet die Falle, schließt sie wieder an, evakuiert von neuem und wiederholt dies Verfahren, bis sich kein Pentan mehr kondensiert und die Falle auch nicht mehr danach riecht. Wenn dies (meist schon beim 2. Mal) der Fall ist, reinigt man den Schliff N vom Dichtungsfett mit Äther sorgfältig, nimmt das Gefäß Z aus dem Kühlbad, reinigt und trocknet es und bringt es nach Temperatur-Ausgleich zur Wägung. Zuvor muß es mit seinem sämtlichen Inhalt ohne die Substanz tariert worden sein. Man erhält so 0.5–0.6 g Substanz, die entweder schon beim Erwärmen auf Zimmer-Temperatur oder später mit größter Heftigkeit explodieren kann. Der plötzlich entbundene Sauerstoff zerschmettert dann den Porzellan-

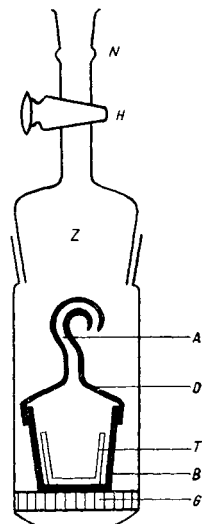


Fig. 2.

⁷⁾ $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ eignet sich besser als $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, weil die Lösung des Ammoniumperchromates weniger zersetzlich und das bei der Umsetzung gebildete $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ weit löslicher und daher leichter auswaschbar ist.

tiegel T zu Pulver, entweicht unter Mitführung der zerstäubten, jetzt rotgelben Substanz durch A, zerbeult auch den Deckel D und verteilt sich im ganzen Raum Z, Die Schiffe wurden durch die Explosion niemals geöffnet. Manchmal erfolgt auch die Zersetzung nicht explosiv, sondern ganz allmählich. Sie muß dann sogar durch stundenlanges Einstellen von Z in warmes Wasser beendet werden. Z wird schließlich durch Schliff N an ein Tensiometer angeschlossen. Aus dem angezeigten Druck, dem Gesamt-Rauminhalt und der Temperatur ergibt sich der freigemachte „aktive“ Sauerstoff.

Nach Öffnen der Schließkappe wird die zersetzte Substanz in verd. Schwefelsäure gelöst, von Porzellan- und Bleiteilen abfiltriert und der quantitativen Analyse weiterhin unterworfen. Sie erweist sich dabei als $\text{Tl}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, während auf je 1 Mol. davon 5 Atome Sauerstoff freigemacht worden waren. Chrom(III)-oxyd ist nicht entstanden, da der jodometrisch erhaltene Wert für Cr mit dem nach Reduktion mit schwefliger Säure und Fällen mit Ammoniak gravimetrisch erhaltenen übereinstimmt. Die Fällung wird doppelt ausgeführt. Das Filtrat wird mit konz. Salzsäure versetzt, zum Sieden erhitzt, Methylorange zugegeben und heiß mit $n/10$ -Kaliumbromat auf Entfärbung titriert, woraus sich der Gehalt an Tl. errechnet. Diese Titration kann nach Zusatz von schwefliger Säure und Verjagen des Überschusses erneut ausgeführt werden. Rechnet man die für Cr und Tl erhaltenen Prozentzahlen auf CrO_3 und Tl_2O um und addiert diese Werte zu dem des erhaltenen Sauerstoffes, so ergänzen sie sich zu 100 %, woraus sich ergibt, daß ein wasserfreies Salz $\text{Tl}_2\text{Cr}_2\text{O}_{12}$ vorgelegen hat.

0.587 g Stbst.: 170.0 ccm Sauerstoff (22°, 202 mm Hg), entspr. 0.0597 g = 10.17 % O_a und 0.1255 g Cr_2O_3 , entspr. 14.62 % Cr = 27.90 % CrO_3 . Die Lösung verbrauchte 33.50 ccm $n/10$ -KBrO₃, entspr. 58.31 % Tl = 60.60 % Tl_2O .

$\text{Tl}_2\text{Cr}_2\text{O}_{12}$. Ber. Cr 14.76, Tl 57.87, O_a 11.35.

Gef. „ 14.62, 15.00, „ 58.31, 58.61, „ 10.17, 10.14.

3. Titrimetrische Bestimmung des peroxydischen Sauerstoffs der blauen und roten Perchromate mit Kaliumpermanganat: Da die Perchromate sich sowohl schon in neutraler wäßriger, als auch besonders rasch in alkalischer und saurer Lösung unter Bildung von Chromat bzw. Chrom(III)-salz und Sauerstoff zersetzen, gelingt es nicht ohne weiteres, sie so zu Chromat und H_2O_2 zu hydrolysieren, daß man den Peroxyd-Sauerstoff (O_a) quantitativ mit KMnO_4 reagieren lassen kann. Gleichwohl muß eine solche Hydrolyse die allen Zersetzungen vorausgehende Reaktion sein, und es müßte daher ein Katalysator gefunden werden, der die Umsetzung zwischen KMnO_4 und dem entstehenden H_2O_2 derartig beschleunigt, daß die ebenfalls katalytische Zersetzung des letzteren durch die gleichzeitig entstehende Chromsäure hintangehalten wird. Dies gelingt, wenn man in schwefelsaurer Lösung arbeitet und als Katalysatoren Ammoniummolybdat und Mangansulfat zusetzt.

Man löst eine eingewogene Menge von 120—150 mg Perchromat in Eiswasser und gibt die Lösung sofort in 50 ccm $n/10$ - KMnO_4 (a), die mit verd. Schwefelsäure angesäuert und mit je einigen Tropfen der Lösungen von Mangansulfat und Ammoniummolybdat versetzt sind. Sogleich vollzieht sich die Umsetzung unter lebhafter Gasentwicklung. Der Überschuß an KMnO_4 kann mit Oxalsäure zurücktitriert werden, wobei man sich davon überzeugen kann, daß Chromsäure entstanden ist, doch ist der Endpunkt ungenau, und die Oxalsäure reduziert einen Teil der entstandenen Chromsäure. Man nimmt die Rücktitration daher besser mit Thiosulfat vor, nachdem man Jodkalium zugegeben hat. Man hat dann zu berücksichtigen, daß die gesamte Chromsäure zu Cr^{+++} reduziert wird. Man muß also die ihr aus der Substanz-Einwage errechneten äquivalenten ccm $n/10$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (b) von der Rücktitration (c) abziehen. So ergibt sich $a + b - c = n/10$ -Äquiv. O_a .

Es zeigt sich, daß auf 1 Atom Cr bei den blauen Perchromaten 5 Äquiv. = 2.5 Atome O_a und bei den roten Perchromaten 7 Äquiv. = 3.5 Atome O_a kommen (Tab. I).

Tabelle I.

Perchromat	Angew. g	mmol Cr	a KMnO ₄	b CrO ₄ ''	c Na ₂ S ₂ O ₃	a+b-c = 1/10 mval O _a	Cr:O _a
K ₂ Cr ₂ O ₁₂ + 2H ₂ O	0.1184	0.5767	51.20	17.30	41.90	26.60	2:4.62
„	0.1308	0.6371	52.80	19.10	41.90	30.00	2:4.72
„	0.1352	0.6585	49.75	19.87	37.74	31.79	2:4.82
„	0.1287	0.6269	49.75	18.80	38.15	30.40	2:4.84
(NH ₄) ₂ Cr ₂ O ₁₂ + 2H ₂ O	0.1592	0.8650	49.75	25.95	33.25	42.45	2:4.90
„	0.1600	0.8694	49.75	26.08	32.97	42.86	2:4.94
„	0.1752	0.9518	49.75	28.60	31.20	47.15	2:4.96
K ₆ Cr ₂ O ₁₆	0.1305	0.4390	50.00	13.17	32.97	30.20	2:6.88
„	0.1277	0.4295	50.00	12.88	33.38	29.50	2:6.86
„	0.1213	0.4080	52.30	12.30	37.40	27.70	2:6.78
„	0.1322	0.4447	50.00	13.34	33.70	30.64	2:6.90

59. Philipp Ellinger und Walter Koschara: Über eine neue Gruppe tierischer Farbstoffe (Lyochrome) (I. (vorläufige) Mitteilung).

[Aus d. Pharmakolog. Institut d. Medizin. Akademie Düsseldorf.]

(Eingegangen am 11. Januar 1933.)

Bei der Beobachtung von Leber und Niere bei Frosch, Ratte und Maus im Intravital-Mikroskop¹⁾ zeigt sich eine mehr oder minder ausgeprägte Spontan-Fluoreszenz der Organe in gelb-grüner Farbe. Bei eiweißreicher Nahrung wächst die Intensität dieser Fluoreszenz, eiweiß-arme Kost schwächt sie ab. Die Fluoreszenz erscheint in der Leber diffus in den Leberzellen, in den Nieren in Granula in den Epithelien der zweiten Abschnitte. Die Leber enthält mehr fluoreszierende Substanz als die Niere. Beide Organe von Mensch und Hund fluoreszieren in gleicher Weise.

Versuche zur Isolierung des Farbstoffes aus Hunde-Leber erwiesen, daß er wasser-löslich ist und bei keinem p_H von einem indifferenten Lösungsmittel aufgenommen wird. Seine Fluoreszenz tritt am deutlichsten in essigsaurer Lösung hervor. Bei Zusatz starker Säuren oder starker Alkalien zu den Farbstoff-Lösungen macht die gelb-grüne Fluoreszenz einer unspezifischen blauen Platz. Der Vorgang ist reversibel, und zwar in stark mineral-saurer Lösung noch nach mehrstündigem Kochen, in stark alkalischer Lösung dagegen nach kurzem Aufkochen nicht mehr. Am Licht verschwindet die gelb-grüne Fluoreszenz in kurzer Zeit.

Da die Isolierungs-Versuche aus der Leber zeigten, daß auch die farbstoff-reichsten Fraktionen einmal wenig Farbstoff enthielten und zum anderen schwer von störenden Begleitern zu befreien waren, war ein ergiebigeres Ausgangsmaterial zu suchen. Ein solches bietet sich in der Molke. Ihre Farb-

¹⁾ Ph. Ellinger u. A. Hirt, Ztschr. Anat. Entwickl.-Gesch. **90**, 791 [1929]; dieselben in E. Abderhalden, „Handbuch d. biol. Arbeitsmethoden“, Abt.V, Tl. 2/2, S. 1753 [1930].