

meisten den elektrolytischen Weg. Zweifelsohne gestaltet sich die directe Verarbeitung der Silberrückstände nach meiner Methode weit einfacher. Dieselbe beruht auf dem Principe, dass Natronlauge aus Eisenrhodanid bei Gegenwart von Formaldehyd in der Kälte kein Eisen ausscheidet, während Silber quantitativ ausgefällt wird.

Zwecks der Verarbeitung zerreibt man das Silberrhodanid, da grössere Stücke schwer angegriffen werden, versetzt mit Formaldehyd und Natronlauge, lässt einige Zeit stehen, filtrirt das erhaltene Silber ab, wäscht bis zur neutralen Reaction aus und trocknet es. Ein auf diese Weise verarbeitetes Silberrhodanid vom Gewichte 0.1599 g mit etwas Eisenrhodanid versetzt, ergab 0.104 g Silber statt 0.1039 g. Das Filtrat enthielt die gesammte Menge des Eisens, das Silber war vollkommen eisenfrei. Noch bemerken möchte ich, dass Kupferrhodanür mit Kalilauge und Formaldehyd versetzt, Cuprohydroxyd abscheidet, welches sich in auffällender Weise gegen einen erneuten Zusatz von Formaldehyd beständig zeigt. Ueber die Einwirkung alkalischer Formalinlösung auf Kupfersalze werde ich später eingehend berichten und bitte die Herren Fachgenossen, mir dieses Gebiet für einige Zeit zu überlassen.

## 525. O. F. Wiede: Ueber weitere Salze der Ueberchromsäure.

(Eingeg. am 6. December: vorgetragen in der Sitzung von Hrn. A. Rosenheim.)

Im Verlaufe der in diesen Heften an früherer Stelle<sup>1)</sup> mitgetheilten Untersuchungen über Verbindungen der Ueberchromsäure hatte sich gezeigt, dass es vorwiegend Basen des Stickstoffes, wie Pyridin, Anilin und Ammonium, sind, welche schön krystallisirte und verhältnissmässig beständige Verbindungen mit Ueberchromsäure einzugehen im Stande sind, während die Salze derselben mit fixen Alkalien, wie das Kaliumsalz, eine sehr viel grössere Zersetzlichkeit hatten erkennen lassen. Es war deshalb zu erwarten, dass noch weitere Stickstoffsalze der Ueberchromsäure existenzfähig seien, die zur genaueren Charakterisirung der Ueberchromsäure dienen konnten. Diese Annahme hat sich bestätigt und konnten diesmal Salze von Tetramethylammonium, von Trimethylamin, Chinolin und Piperidin hergestellt werden. Das Trimethylammoniumsalz ist nicht analysirt worden; alle anderen dagegen stimmen in ihrer Zusammensetzung mit dem früher beschriebenen Pyridin- und Anilin-Salz überein und ergaben die Formeln  $\text{CrO}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_4$ ,  $\text{CrO}_3 \cdot \text{H} \cdot \text{NHC}_5\text{H}_9$  und  $\text{CrO}_3 \cdot \text{H} \cdot \text{C}_9\text{H}_7\text{N}$ .

<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 2178 und 31, 516.

Obwohl von vornherein zu erwarten war, dass das Tetramethylammoniumsalz analog dem früher beschriebenen Ammonium- und Kaliumsalz,  $\text{NH}_4\text{CrO}_5 + \text{H}_2\text{O}_2$  und  $\text{KCrO}_5 + \text{H}_2\text{O}_2$ , zusammengesetzt sei, also mit einem Molekül Wasserstoffsuperoxyd zusammen krystallisiren würde, da sich Tetraalkylammoniumbasen auch sonst wie Ammonium- und Kalium-Hydroxyd verhalten, konnte mit dem vierfach methyilirten Ammoniumsalz und Ueberchromsäure auch bei Anwendung von einer reichlichen Menge Wasserstoffsuperoxyd kein anderes Salz als das erwähnte isolirt werden.

Zur Darstellung desselben verfährt man in folgender Weise:

In ca.  $\frac{1}{2}$  L gut gekühlter, ätherischer Ueberchromsäurelösung werden etwa 10 ccm einer 10-procentigen, wässrigen Lösung von reinem Tetramethylammoniumhydroxyd eingegeben. Hält man unter Bewegen des Gefäßes die Temperatur der Mischung unter  $0^\circ$ , so beginnt nach einiger Zeit an den Wänden des Kolbens die Abscheidung einer violettbraunen Flüssigkeit, die sich bei weiterer Kühlung in einen dunkelvioletten, krystallinischen Niederschlag verwandelt. Wird der Aether durch Abgiessen entfernt und der feste Körper durch Loshauen des im Gefäß befindlichen Eises auf einen kalt gehaltenen, porösen Thonteller gegossen, so hinterbleibt nach dem Aufsaugen der Flüssigkeit eine ziemlich reichliche Menge eines braunvioletten Krystallpulvers. Die Krystalle sind in Folge theilweiser Lösung meist von undeutlicher Form, doch scheint eine prismatische Ausbildung daran vorherrschend zu sein. Nach 6-stündigem Trocknen der Substanz im Vacuum über Schwefelsäure in der Kälte wurde die Analyse vorgenommen.

Analyse von  $\text{CrO}_5\text{N}(\text{CH}_3)_4$ .

0.1742 g Sbst.: 0.0640 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

0.2833 g Sbst.: 0.1050 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

0.1732 g Sbst.: 11.8 ccm N ( $13^\circ$ , 722 mm).

0.2198 g Sbst.: 0.1870 g  $\text{CO}_2$ ; 0.1201 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{CrO}_5\text{NC}_4\text{H}_{12}$ . Ber. Cr 25.2, N 6.8, C 23.3, H 5.83.

Gef. » 25.1, 25.3, » 7.7, » 23.2, » 6.07.

In seinem Verhalten gleicht das neue Salz in fast allen Punkten dem Ammoniumsalz der Ueberchromsäure. In der Kälte ist es bei Ausschluss von Feuchtigkeit einige Tage unzersetzt haltbar. Allmählich tritt aber stiller Zerfall ein, und es hinterbleibt das Bichromat. Beim raschen Erhitzen verzischt der Körper unter Sauerstoffabgabe und verwandelt sich in ein hellgelbes Pulver von Bichromat, das beim weiteren Erhitzen unter Funkensprühen verbrennt. Das Tetramethylammoniumsalz ist löslich nur in Wasser mit braunvioletter Farbe. Dieselbe spielt jedoch im Gegensatz zu der des gelösten Ammoniumsalzes mehr in's Braune. Beim Erwärmen der Flüssigkeit entweicht Sauerstoff, und es entsteht Chromat. Alkalien verhalten sich in gleicher

Weise zersetzend wie Wasser. Gekühltes, concentrirtes Ammoniak jedoch giebt die Tetroxydammoniakverbindung  $\text{CrO}_4 \cdot 3\text{NH}_3$ . Säuren, wie verdünnte Schwefelsäure, machen blaues, in Aether lösliches Ueberchromsäureanhydrid frei.

Neutrale Silbernitratlösung erzeugt eine braune Fällung von Silberoxyd, wobei blaues Ueberchromsäureanhydrid in Freiheit gesetzt wird, das bei Gegenwart von Aether in diesen übergeht. In gleicher Weise wie Silbernitrat verhält sich Chlorbaryum, nicht aber die Salze von Alkalien wie Natrium-, Kalium- und Ammonium-Hydroxyd. Der Grund dafür ist leicht ersichtlich. Das überchromsaure Tetramethylammonium geht mit Silbernitrat bezw. Baryumchlorid zunächst eine Wechselersetzung ein, derart, dass sich die stärkere Säure an das stärkere Alkali umlagert. Es entsteht also Tetramethylammoniumchlorid resp. Nitrat und die Salze der Ueberchromsäure mit Baryum- und Silber-Oxyd. Letztere Basen sind anscheinend aber zu schwach, um beständige Salze mit der Ueberchromsäure bilden zu können und zerfallen sofort in die freien Oxyde und Ueberchromsäureanhydrid. Es ist daraus zu schliessen, dass ein Silbersalz und Erdalkalisalze der Ueberchromsäure überhaupt nicht darzustellen sein werden.

In ebenso leichter Weise, wie beim Tetramethylammoniumsalz, gelingt es, mit Trimethylamin und Ueberchromsäure ein Salz herzustellen.

Lässt man ca. 2–3 g reines Trimethylamin vom Sdp.  $9^\circ$  in  $\frac{3}{4}$  L ätherischer Ueberchromsäure einfließen, so legt sich augenblicklich ein dichter, schwarzer Niederschlag an die Gefässwände an. Nach Abgiessen des Aethers braucht man den Körper nur auf einen porösen Thonteller zu befördern und erhält so ein leichtes, schwarzes Krystallpulver, das in seinem Verhalten mit dem eben beschriebenen Salz und dem Ammoniumsalz in der Hauptsache übereinstimmt. Beim Versuche aber, das anscheinend sehr reine Präparat zu analysiren, explodirten ca. 15 cg desselben im Platintiegel auf der analytischen Wage. Die Explosion der geringen Menge Substanz verursachte einen betäubenden Knall.

Durch den dabei entstandenen Luftdruck wurde die hintere Wand der Wage, eine 2 mm starke Glasscheibe zerschmettert. Der Tiegel erhielt  $\frac{1}{2}$  cm tiefe Beulen und wurde mit solcher Wucht nach unten gestossen, dass in der metallnen Wagschale ein 2 mm tiefer, runder Eindruck von der Grösse des Tiegelbodens entstand. Obwohl zu erwarten ist, dass unter  $0^\circ$  sich auch mit dieser Verbindung noch gefahrlos operiren lässt, ist es auffallend, dass sich gerade das Trimethylammoniumsalz durch eine derartige Explosivkraft auszeichnet, wo das Ammoniumsalz und das Tetramethylammoniumsalz sich nicht nur nicht von selbst entzünden, sondern auch beim Erhitzen in vollkommen

barmloser Weise verpuffen. Für das Ammoniumsalz bietet sich die Erklärung, dass der Sauerstoff des Ueberchromsäuresalzes sich mit dem Stickstoff des Ammoniums zu Stickoxyden vereinigen kann, was auch an dem Auftreten rother Dämpfe beim Verbrennen dieses Salzes zu beobachten ist.

Welche Ursache aber das Tetramethylammoniumsalz im Gegensatz zum Trimethylammoniumsalz unexplosiv macht, ist nicht völlig ersichtlich. Vielleicht hängt das Verhalten der beiden Salze zum Theil mit dem Umstande zusammen, dass Trimethylamin bei Zimmertemperatur bereits ein Gas ist, während das reine Tetramethylammonium in der Kälte einen festen Körper vorstellt.

Zur ferneren Charakterisirung der Ueberchromsäure wurde noch das Chinolin- und das Piperidin-Salz zur Darstellung ausgewählt.

Zum Chinolinsalz gelangt man auf demselben Wege wie früher zum Anilinsalz; die Herstellung der Ueberchromsäurelösung erfolgt ganz wie bei diesem beschrieben wurde. Da hier das vom Aether mitaufgenommene Wasser der neuen Verbindung schädlich ist, wird dasselbe, soweit zugänglich, durch Ausfrieren entfernt. Fügt man dann zu der ätherischen Flüssigkeit annähernd das gleiche Volumen eiskalten Ligroins, wartet die neuerlich eintretende Abscheidung von Wasser, bezw. Eis ab und giebt alsdann zu  $\frac{1}{2}$  L der vom Eise abgegossenen Flüssigkeit ca. 2 g reines Chinolin vom Sdp.  $240^{\circ}$  binzu, so beginnt sofort die Abscheidung eines blauen Körpers, der an den Wänden rasch ankrystallisirt. Nach einigen Minuten ist die ätherische Flüssigkeit zu entfernen und kann der Rückstand herausgehoben und auf Thon gestrichen werden.

Es bildet dieser dann leichte, lockere Krystallplättchen, die unter dem Mikroskop rhombische Umrisse erkennen lassen. In der Aufsicht zeigt das Salz ein Smalteblau, in der Durchsicht ein leichtes Blauviolet. Die Analyse ergab eine analoge Zusammensetzung wie für das Pyridin-, Anilin- und Tetramethylammonium-Salz.

Analyse von  $\text{CrO}_5\text{H} \cdot \text{C}_9\text{H}_7\text{N}$ .

0.1268 g Sbst.: 0.0382 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

0.1434 g Sbst.: 0.0430 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

0.1826 g Sbst.: 0.2628 g  $\text{CO}_2$ , 0.0525 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{CrO}_5\text{NC}_9\text{H}_7$ . Ber. Cr 19.9, C 41.2, H 3.05.

Gef. » 20.6, 20.5, » 39.3, » 3.19.

Die Substanz ist nicht lange haltbar, sie musste sofort nach dem Trocknen auf Thon, anscheinend noch etwas feucht, analysirt werden. Von dieser Ursache rühren die Abweichungen der gefundenen Werthe gege über den berechneten her.

Das Salz ist löslich in Aether, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Acetessigester, unlöslich in Wasser, Tetrachlorkohlen-

stoff, Alkohol und Ligoïn. Beim Erhitzen verpufft es unter starker Lichterscheinung und hinterlässt als Rückstand Chromoxyd.

Die Piperidinverbindung der Ueberchromsäure entsteht durch Zusatz von ca. 2 g reinem Piperidin vom Sdp.  $106^{\circ}$  zu  $\frac{1}{2}$  L der in gewöhnlicher Weise bereiteten Ueberchromsäurelösung. Das nach Verlauf einiger Minuten an den Kolbenwänden sich ansetzende dunkelbraune Oel erstarrt in der Kälte zu einer krystallinischen Masse, die sich wegen ihrer Leichtlöslichkeit in Wasser schwierig auf Thon bringen lässt. In der Kälte ist das Salz anscheinend ziemlich beständig, beim Erhitzen zerfällt es dagegen mit hellem Knall. Wegen zu geringer Ausbeute an Substanz konnte keine durchgehende Analyse vorgenommen werden.

Analyse von  $\text{CrO}_5 \cdot \text{H} \cdot \text{NHC}_5\text{H}_{10}$ .

0.1232 g Subst.: 0.0432 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

$\text{CrO}_5 \cdot \text{NC}_5\text{H}_{12}$ . Ber. Cr 23.8. Gef. Cr 23.5.

Das Verhalten des Salzes gleicht bezüglich seiner Löslichkeit und Farbe wieder dem Ammoniumsalz resp. Tetramethylammoniumsalz der Ueberchromsäure. Im auffallenden Lichte sieht es fast schwarz aus, im durchgehenden violet. Es ist löslich anscheinend nur in Wasser, die Lösung ist braunviolet gefärbt.

Aus der leichten Darstellbarkeit der soeben beschriebenen Salze hat sich die ausgesprochene Neigung der Ueberchromsäure, mit Basen des Stickstoffes zu stabilen Verbindungen zusammenzutreten, vom Neuem dargethan. Es ist zu erwarten, dass die Bildung solcher stickstoffhaltiger Verbindungen eine ganz allgemeine ist und dass sie sich voraussichtlich auf alle Arten von substituirten Ammoniaken bezw. Ammoniumbasen erstrecken wird.

München, Privatlaboratorium bei Dr. Bender und Dr. Hobein.

## 526. W. Staedel: Dichte und Molekulargewicht des Ozons.

(Eingegangen am 8. December.)

Die Beobachtung lehrt, dass ein Ozon-Sauerstoff-Gemisch keine Volumänderung erfährt, wenn es auf Jodkaliumlösung einwirkt. Das Ozonmolekül giebt also einen Theil seiner Sauerstoffatome ab, diese wirken oxydirend und verursachen die Bildung freien Jods, während ein dem ursprünglichen Ozonvolumen gleiches Volumen inactiven Sauerstoffs entsteht. Man kann demnach ein Ozonmolekül ausdrücken durch  $\text{O}_2 + n\text{O}$ ; in diesem Ausdruck bedeuten  $n\text{O}$  die oxydirend wirkenden Sauerstoffatome. Der Werth von  $n$  bestimmt das Verhältniss der durch Ozon ausscheidbaren Jodmenge