

Wie oben dargelegt ist, muss diese Geschwindigkeitsconstante sich berechnen lassen, wenn man die bei Anwendung von Salzsäure erzielte Constante durch die Affinitätsconstante der Monochloressigsäure (0.00155) dividirt. Letzterer Werth gilt zwar für 25°, nach der Neutralisationswärme der Säure (14280 ca.) kann sich derselbe mit der Temperatur nur wenig ändern. Wendet man die aus den Versuchen im homogenen System beobachtete Geschwindigkeitsconstante 0.00095 an, so erhält man für Kalium den Werth 0.61, der mit den durch das Experiment erhaltenen, 0.61 im Mittel, übereinstimmt.

So haben sich also auch bei der Farbstoffbildung im heterogenen System die Annahmen, die über die Bildung der Amidoazokörper gemacht wurden, als richtig bewährt. Es ist der hydrolytisch in Freiheit gesetzte Antheil der in Säuren gelösten Basen, der mit dem Diazkörper als solchem reagirt. Gleichzeitig hat sich aber auch ergeben, dass die Geschwindigkeitsconstanten solcher Reactionen, die in heterogenen Systemen verlaufen, unter Umständen unschwer zu bestimmen sind. Es scheint, dass dies dann immer der Fall sein wird, wenn die Lösungsgeschwindigkeit des als Bodenkörper anwesenden Stoffes grösser ist als die Geschwindigkeit, mit der die Reaction verläuft oder mindestens so gross wie diese<sup>1)</sup>.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

#### 55. O. F. Wiede: Chromtetroxydecyankalium.

(Eingegangen am 13. Februar.)

Durch die in diesen Heften bisher veröffentlichten Untersuchungen über die Ueberchromsäure<sup>2)</sup> ist in der Hauptsache die Zusammensetzung der Salze derselben festgestellt worden. Ausserdem ist eingangs<sup>3)</sup> dieser Arbeiten über eine Verbindung berichtet worden, die aus Ueberchromsäurelösung und starkem Ammoniak gewonnen wurde, welcher, der Analyse nach, die einfachste Formel  $\text{CrO}_4, 3\text{NH}_3$  zukam und die als Derivat eines bisher unbekannten Chromtetroxydes angesprochen wurde.

Es sollen im Folgenden kurz die Resultate mitgetheilt werden, welche sich bei der weiteren Untersuchung dieses Körpers ergeben haben.

<sup>1)</sup> Mit dem Studium der Geschwindigkeit, mit welcher Umsetzungen in heterogenen Systemen verlaufen, ist zur Zeit Hr. A. Messerschmitt im hiesigen Laboratorium beschäftigt.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 30, 2178; 31, 516 und 31, 3139.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 30, 2178.

Behandelt man, wie schon gesagt und an früherer Stelle ausführlicher beschrieben ist, ätherische Ueberchromsäurelösung oder auch die Lösung irgend eines der bisher erhaltenen, überchromsauren Salze in der Kälte mit concentrirtem, wässrigem Ammoniak, so lässt sich daraus immer die Verbindung von der Zusammensetzung  $\text{CrO}_4 \cdot 3\text{NH}_3$  isoliren. Es ist auch an beigebrachter Stelle nicht unerwähnt geblieben, dass fixe Alkalien auf diesen als Chromtetroxydammoniak bezeichneten Körper stets in der Weise einwirken, dass sowohl Ammoniak als Sauerstoff entweicht, während das betreffende Alkalichromat entsteht. Ein Ersatz des in der Verbindung etwa anzunehmenden Ammoniums durch Kalium oder Natrium konnte niemals beobachtet werden. Es wurde deshalb schon früher die Ansicht ausgesprochen, dass die 3 Ammoniakmoleküle des fraglichen Körpers die Rolle von Ammoniak in den bekannten Metallammoniakverbindungen spielen; diese Anschauung hat sich nunmehr durch die Darstellung einer Verbindung befestigen lassen, in welcher an Stelle von 3 Ammoniakgruppen des Chromtetroxydammoniaks 3 Moleküle Cyankalium anzunehmen sind.

Zu der neuen Verbindung gelangt man, wenn wässrige Cyankaliumlösung zu reinem, krystallisirtem Chromtetroxydammoniak in der Kälte zugefügt wird. Die Krystalle desselben lösen sich nach einiger Zeit in der cyankaliumhaltigen Flüssigkeit vollkommen auf, wobei diese eine intensiv braunrothe Farbe annimmt. Der in Lösung gebildete Körper lässt sich nach der geschilderten Weise jedoch nicht isoliren, da während der langsamen Bildung allmähliche Wiederzersetzung desselben eintritt. Man erhält ihn aber, wenn man nach folgender Vorschrift arbeitet: 5 g krystallisirtes Chromtetroxydammoniak (1 Mol.) und 6 g reines Kaliumcyanid (3 Mol.) werden zusammen mit 30 ccm Wasser auf ca.  $60^\circ$  erwärmt. Während die Krystalle der Chromtetroxydverbindung nach und nach in Lösung gehen und diese sich in dem Maasse tiefer braunroth färbt, entweicht eine reichliche Menge Ammoniak aus der Flüssigkeit. Nach Abkühlen und Filtriren derselben braucht man dieselbe nur unter Rühren mit Alkohol zu versetzen, um ein schweres, braunrothes Oel zur Abcheidung zu bringen. In diesem bilden sich, sofern es unter dem wässrigen Alkohol verbleibt, oft nach wenigen Stunden, meist aber erst nach 1—2 Tagen, schöne Krystalle aus, die bisweilen Flächen bis zu 1 qcm erreichen. Die Krystalle wurden einzeln herausgehoben, mit Filtrirpapier getrocknet und im Exsiccator über Schwefelsäure aufbewahrt, alle Operationen aber mit Vorsicht, ohne Druck, Stoss oder Reibung, vorgenommen, da sonst die Substanz, besonders in reinem Zustande, leicht zur Explosion gebracht wird. So genügt das Herabfallen eines grösseren Krystalles aus noch nicht 10 cm Höhe, um diesen

durch Auffallen etwa auf Glas zur Entzündung zu bringen. Letzteres geschieht auch, wenn der Körper noch feucht ist und der Mutterlauge erst entnommen wurde<sup>1)</sup>. Eine gleiche plötzliche Zersetzung tritt ferner ein, wenn die Substanz rasch auf ca. 115° erwärmt wird.

Die Entzündung ist von starker Lichterscheinung begleitet. Als Rückstand der Verbrennung hinterbleibt Chromoxyd. Die Heftigkeit der Zersetzung lässt sich mit der von gewöhnlichem Schiesspulver vergleichen.

Die völlig trocknen Krystalle sind im auffallenden Lichte fast schwarz, in der Durchsicht rubinroth; sie besitzen starken Flächen- glanz und anscheinend hohes spec. Gewicht. Ihre Analyse lieferte Werthe für die Formel  $\text{CrO}_4 \cdot 3\text{KCN}$ .

0.2093 g Sbst.: 0.0515 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 0.1742  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .

0.2334 g Sbst.: 0.1935 g  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , 0.0571 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

0.2833 g Sbst.: 0.3569 g  $\text{AgCN}$ .

0.2275 g Sbst.: 0.0915 g  $\text{CO}_2$ .

0.2326 g Sbst.: 0.0930 g  $\text{CO}_2$ .

0.2617 g Sbst.: 33.4 ccm N (6°, 728 mm).

0.2274 g Sbst.: 24.7 ccm N (17°, 733 mm).

0.1940 g Sbst.: 32.4 ccm  $\frac{1}{10}$  n-Thiosulfat.

0.2079 g Sbst.: 34.7 ccm  $\frac{1}{10}$  » »

0.2072 g Sbst.: 34.6 ccm  $\frac{1}{10}$  » »

0.2210 g Sbst.: 37.3 ccm  $\frac{1}{10}$  » »

0.1723 g Sbst.: 16.4 ccm O (12°, 727 mm).

$\text{CrO}_4\text{C}_3\text{N}_3\text{K}_3$ . Ber. Cr 16.7, K 37.6, C 11.6.

Gef. » 16.8, 16.7, » 37.3, 37.2, » 10.9, 10.9.

Ber. N 13.5, CN 25.1.

Gef. » 13.4, 13.8, » 24.5.

Die einzelnen Bestimmungen sind wie bei den früher beschriebenen Chromverbindungen durchgeführt worden. Zur Analyse des Cyans wurde Silbernitratlösung und verdünnte Salpetersäure zur Salzlösung zugefügt, die Flüssigkeit filtrirt und das abgeschiedene Cyansilber gewogen. Da sich die neue Substanz in reinem Zustande leicht in grösseren Krystallen absondert, diese aber sich zur Verbrennung nicht eignen, so musste die Verbindung für die Kohlenstoff- und Stickstoff-Bestimmung durch vermehrten Zusatz von Alkohol feinkrystallinisch gefällt werden, wodurch geringe Verunreinigungen entstanden sein können, welche die Abweichungen der Analysenzahlen erklären. Zur Bestimmung der Sauerstoffabgabe wurde die von der Verbindung aus angesäuarter Jodkaliumlösung abgeschiedene Jodmenge titirt. Für 5 Aequivalente Sauerstoff auf 1 Chrom berechnen

<sup>1)</sup> Beim Zurückfallen in die Krystalllauge können auch leicht die übrigen darin befindlichen Krystalle zur Entzündung gebracht werden, wobei die cyankaliumhaltige Flüssigkeit umhergeschleudert wird!

sich 12.9 pCt.; gefunden wurden 13.4, 13.4 und 13.5 pCt. Sauerstoff. Das Ende der Jodtitration tritt hierbei nicht mit der gewohnten Schärfe ein; auch wenn während der Titration Kohlensäure über die Flüssigkeit geleitet wurde, wiederholte sich der Umschlag von blau in farblos mehrmals. Die angegebenen Werthe beziehen sich auf den letzten Farbenwechsel.

Die Zersetzung der Substanz mit verdünnter Schwefelsäure lieferte bei einer Analyse 12.3 pCt. gasförmigen Sauerstoff.

Aus beiden Bestimmungen ist zu entnehmen, dass das Chrom der neuen Verbindung noch in der gleichen Oxydationsstufe vorliegt, wie in ihrem Ausgangsproduct.

Durch die Behandlung von Chromtetroxydammoniak mit Cyankalium ist demnach, wie Reactionsverlauf und Analyse bestätigen, nur ein Ersatz von drei Ammoniakgruppen gegen eben so viele Cyankaliummoleküle vor sich gegangen, wobei die Chromsauerstoffverbindung anscheinend unberührt geblieben ist. Dem neuen Körper kommt demnach als einfachster Ausdruck der Zusammensetzung die Formel  $\text{CrO}_4 \cdot 3\text{KCy}$  zu, und ich bezeichne ihn dementsprechend als »Chromtetroxydecyankalium«.

Die neue Verbindung ist leicht löslich in Wasser und unlöslich in anderen gewöhnlichen Lösungsmitteln.

Die Farbe der Lösung ist ein tiefes Rothbraun, dessen Absorptionsspectrum im Verhältniss zu dem der Chromsäuresalze wenig charakteristisch ist. Es besteht in einer einseitigen Absorption von grün nach dem brechbareren Ende zu. Die wässrige Flüssigkeit hält sich in der Kälte längere Zeit unzersetzt, erst nach und nach entsteht Chromat, bis sich alle Substanz in solches verwandelt hat. Während der Zersetzung ist der Geruch nach Blausäure deutlich erkennbar und das Entweichen von Sauerstoffbläschen zu beobachten.

Mit einigen Salzen und Chromtetroxydecyankalium entstehen zum Theil charakteristische Niederschläge. So fällt Silbernitrat anfangs einen dunkelbraunen, flockigen Niederschlag, der unter Gasentwicklung in der Wärme rasch verschwindet und einer dunkelbraunen Lösung Platz macht. Mehr Silbersalz lässt Silber-Cyanid und -Chromat entstehen. Baryumchlorid erzeugt einen amorphen, braunen Niederschlag, Thalliumsulfat einen solchen von gelbbrauner Farbe, Bleiacetat giebt ein hellbraunes Pulver und Kupfersulfat olivengrüne, dichte Flocken, die sich bald unter Gasentwicklung auflösen. Die Fällungen stellen anscheinend der Kaliumverbindung analoge Körper vor. An den beständigeren Niederschlägen mit Blei-, Thallium- und Baryum-Salzen wenigstens liess sich Uebereinstimmung mit der Muttersubstanz im Verhalten gegen verdünnte Schwefelsäure feststellen. Zur Analyse waren sie jedoch wegen ihrer Verunreinigung mit Chromat ungeeignet.

Auf die Lösung des Chromtetroxydcyankaliums wirkt verdünnte Schwefelsäure beim Erwärmen rasch zersetzend ein, wobei Blausäure und Sauerstoff aus der Flüssigkeit fortgehen und das Chrom zu Chromsulfat reducirt wird. In der Kälte dagegen ist sie beständiger und ruft der Zusatz der Säure zunächst eine Farbenänderung aus braun in dunkelviolet hervor. Schüttelt man die so gefärbte Flüssigkeit, welche jedoch genügend concentrirt sein muss, rasch mit Aether, so färbt sich dieser ebenfalls intensiv violet. Entzieht man ihm wieder den Farbstoff mit Eiswasser, so lässt sich in dem violettrothen Auszug das Vorhandensein einer höheren Chromsauerstoffverbindung, sowie Blausäure nachweisen. Indess gelang es mir nicht, den in ätherischer Lösung befindlichen Körper, der zwar Tage lang in der Kälte beständig ist, rein abzuscheiden, weder durch Abblasen des Aethers, noch durch Zusatz von Ligroin, Benzol oder Alkohol. Auch mit Alkalihydroxyd oder Ammoniak konnte kein anderes Product als Chromat neben Alkalicyanid gefasst werden. Dafür gelang es mit Hülfe von Barytwasser, eine braungefärbte Baryumverbindung auszuschütteln, deren Identität mit der aus Chromtetroxydcyankalium und Baryumchlorid erhaltenen nachgewiesen werden konnte. — Aus beiden entsteht durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure die schon bekannte violette Färbung, welche auch beim Ansäuern von Chromtetroxydcyankalium zu beobachten ist und die auch mit gleicher Farbe in Aether übergeht.

In dem violetten, ätherlöslichen Körper kann deshalb nur die dem Chromtetroxydcyankalium entsprechende Blausäureverbindung enthalten sein.

Ihre Fähigkeit, sich unzersetzt in Wasser und Aether halten zu können, verleiht ihr die Eigenschaft einer selbstständigen dreibasischen Säure. Kalium- und Baryum-Verbindung fasse ich als Salze dieser, als »Chromtetroxydcyanwasserstoffsäure« zu bezeichnenden Säure auf.

Dass die in Aether gelöste Säure nicht durch Alkalihydroxyde wieder in Salz zurückverwandelt werden kann, beruht jedenfalls auf ihrer grossen Unbeständigkeit gegen freie Aetzkalkien, die auch in Wasser gelöstes Chromtetroxydcyankalium sehr bald in Chromat überführen.

Andererseits ist es verständlich, dass das an und für sich schwächere Baryumhydroxyd auf die schwerlösliche Baryumverbindung keinen, oder doch geringeren zerstörenden Einfluss ausübt.

Nach der aufgestellten Formel für Chromtetroxydcyankalium  $\text{CrO}_4 \cdot 3\text{KCy}$  ist anders gebundener Stickstoff als im Cyan darin nicht angenommen.

Diese Zusammensetzung legt es nahe, die Verbindung nicht, wie bisher, unter Verwendung von Ammoniak, bezw. Chromtetroxyd-ammoniak, sondern ohne Weiteres aus Ueberchromsäure und Cyan-kalium herzustellen.

Die Kaliumverbindung der Chromtetroxydcyanwasserstoffsäure zwar konnte auf die beabsichtigte Weise nicht gewonnen werden. Indessen ist es für die freie Säure gelungen, einen directen Weg der Darstellung aufzufinden.

Wird Ueberchromsäure in Aether mit einer kleinen Menge in Wasser gelöstem Cyankalium zusammengebracht, so wird der Aether dabei völlig entfärbt, und die wässrige Flüssigkeit nimmt eine rasch verschwindende Braunviolett-färbung an. Das daraus fassbare End-product ist Kaliumchromat. Löst man dagegen ca. 2 g reines Cyan-kalium in wenig Wasser, giesst die Lösung in ca. 200 ccm gekühlten Alkohol und die Mischung darauf allmählich unter Schütteln in  $\frac{3}{4}$  Liter ätherische Ueberchromsäure, so scheidet sich bei einer Temperatur von ca.  $-5^{\circ}$  an den Wänden des Gefässes eine dunkel-violette Flüssigkeit ab, die bald zu einer schwarzen Krystallkruste erstarrt. Durch eingeworfene Eisstücke lässt sich der Niederschlag ablösen und nach Abgiessen des Aethers auf Thon schütten. Im auf-fallenden Lichte ist der Körper violetschwarz. Unter dem Mikroskop liessen sich Krystalle in Form feiner, blauviolet durchsichtiger Prismen erkennen. Die Substanz enthielt bei der Prüfung keine Spur von Blausäure oder Cyan und ergab bei ihrer Analyse die Zusammen-setzung  $\text{KCrO}_5 + \text{H}_2\text{O}_2$ .

0.1712 g Subst.: 0.0675 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 0.0808 g  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .

0.2450 g Subst.: 0.0942 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 0.1155 g  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .

0.2258 g Subst.: 0.0863 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 0.1040 g  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .

$\text{KCrO}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Ber. Cr 25.4. K 19.0.

Gef. „ 26.3, 27.0, 26.2. „ 21.1, 21.1, 20.7.

Trotzdem die Wägungen der Substanzmengen bei wenig über  $0^{\circ}$  ausgeführt wurden, zeigte sich beim Wägen eine langsame Abnahme des Gewichts. Es erklärt sich dies dadurch, dass auch bei der niederen Temperatur von  $0^{\circ}$  allmählich Sauerstoff aus der Substanz entweicht.

Der auf die beschriebene Weise gewonnene Körper ist löslich nur in Wasser mit braunvioletter Farbe. Beim Erwärmen der Lösung entweicht Sauerstoff, und es bildet sich Bichromat. Verdünnte Schwefel-säure macht Ueberchromsäureanhydrid frei, fixes Alkali zersetzt zu Chromat, concentrirtes Ammoniak in der Kälte liefert Chromtetroxyd-ammoniak. Silbernitrat und Baryumchlorid rufen dieselbe Erscheinung wie am Tetramethylammonsalz beobachtet hervor; wie bei diesem wird Ueberchromsäureanhydrid frei, während unlösliches Chromat zu Boden fällt.

Während so der Analyse und dem bisher geschilderten Verhalten nach Uebereinstimmung zwischen dem neuen Körper und dem früher beschriebenen Kaliumsalz der Ueberchromsäure zu constatiren ist, besteht zwischen denselben ein Unterschied bezüglich ihrer Farbe und Beständigkeit. Das aus Kaliumhydroxyd gewonnene Product besass einen hellvioletten Farbenton, das aus Cyankalium dagegen ist schwarzviolet gefärbt. Da aber das früher analysirte Salz nur amorph, das neue jedoch mit deutlicher Krystallbildung erhalten werden konnte, so ist eine solche Verschiedenheit zwischen sonst gleichen Körpern nicht gerade auffallend.

Das erstbeschriebene Salz hatte ferner die Eigenschaft, sowohl ohne scheinbaren Anlass, als bei geringer Temperaturerhöhung oder auch beim Berühren heftig zu explodiren. Die neue Verbindung ist gänzlich unexplosiv und verzischt mit nur schwachem Geräusche zu Chromat. Auch dieses gegentheilige Verhalten der zwei Körper erklärt sich in einfacher Weise. Bei der Darstellung der Verbindung aus Ueberchromsäure und Cyankalium kann freies Alkali offenbar nicht abgeschieden werden. Dagegen ist es nach dem alten Verfahren der Gewinnung von überchromsaurem Kalium aus Ueberchromsäure und alkoholischem Kali sehr wahrscheinlich, dass sich wegen der Unlöslichkeit des Alkalis in Aether immer geringe Mengen freien Kaliumhydroxydes zusammen mit Ueberchromsäuresalz zu Boden schlagen. Zersetzt aber freies Alkalihydroxyd die überchromsauren Salze in heftiger Weise schon in sehr verdünnten Lösungen, so kann es nicht wundern, dass beim Zusammentreffen der Substanzen in concentrirterer Form sogar Explosionen hervorgerufen werden können.

Auf diese Verunreinigung des ersten Salzes mit Alkalihydroxyd ist übrigens wohl auch seine amorphe Beschaffenheit zurückzuführen.

Der auf die zuletzt beschriebene Weise isolirte Körper kann sonach nichts anderes sein, als das vor einiger Zeit erhaltene Kaliumsalz der Ueberchromsäure von der Zusammensetzung  $\text{KCrO}_5 + \text{H}_2\text{O}_2$ . Seine Entstehung muss demnach so vor sich gegangen sein, dass bei der Zugabe alkoholischer Kaliumcyanidlösung zu ätherischer Ueberchromsäure ein Austausch erfolgt. — Während der Wasserstoff der Ueberchromsäure mit dem Cyanrest Blausäure bildet, lagert sich Alkali an das Radical der Ueberchromsäure an. Bei Gegenwart von freiem Wasserstoffsuperoxyd entsteht dann weiter das Salz mit 1 Molekül Krystallwasserstoffsuperoxyd. Ist aber die zur Bildung des Salzes  $\text{KCrO}_5 + \text{H}_2\text{O}_2$  nöthige Menge freien Wasserstoffsuperoxydes im Aether nicht vorhanden, so ist es, wie auch schon früher am unreinen Salz beobachtet werden konnte, nicht möglich, überchromsaures Salz abzuscheiden. Unter stürmischer Sauerstoffentwicklung tritt Zerfall desselben zu Chromat ein. Das Kaliumsalz ist also nicht im Stande, wie

die Salze des substituirten Ammoniums ohne Wasserstoffsuperoxyd zu krystallisiren.

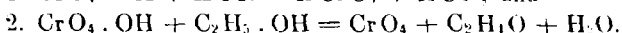
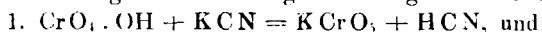
Als festes Reactionsproduct zwischen Ueberchromsäure und Cyankalium konnte also Chromtetroxydcyankalium nicht erhalten werden.

Nach vollendeter Vereinigung des alkoholischen Cyankaliums mit Ueberchromsäure zeigt sich jedoch die auffallende Erscheinung, dass der vorher tief indigoblau gefärbte Aether niemals völlig entfärbt wird, sondern dass seine Farbe in ein intensives Violet übergeht.

Da ein Zusatz von ätherischem Ammoniak zu der Flüssigkeit ihre Beständigkeit nicht beeinflusst, so ist von vornherein Ueberchromsäure als färbende Ursache auszuschliessen.

Die gewonnene Lösung stimmt dagegen in Farbe und Verhalten mit dem violetten Aetheransatz überein, welcher aus angesäuertem Chromtetroxydcyankalium erhalten werden konnte. Auch sie liefert mit Barytwasser den charakteristischen braunen Niederschlag, welcher nach Zusatz von Schwefelsäure eine violette Verbindung an Aether abgibt. Ich schliesse daraus, dass auch in der zuletzt gewonnenen violetten Lösung Chromtetroxydcyanwasserstoff das färbende Mittel bildet.

Es wurde oben gezeigt, dass bei Verwendung von wässrigem Cyankalium keine Färbung im Aether verbleibt. Ihre Entstehung ist demnach von der Gegenwart des Alkohols abhängig, und dieser muss bei ihrer Bildung eine Rolle spielen. Bei der Leichtigkeit, mit der Alkohol Sauerstoff aufnimmt, ist dies wohl in der Weise geschehen, dass sich ein Theil desselben zu Aldehyd oxydirt, wogegen die Ueberchromsäure zu Chromtetroxyd reducirt wird. Letzteres vereinigt sich dann mit der im Aether vorhandenen Blausäure weiter zu Chromtetroxydcyanwasserstoff. Die Reaction zwischen Ueberchromsäure und alkoholischem Cyankalium verläuft demnach in 2 Richtungen, die sich durch folgende Gleichungen wiedergeben lassen



Obwohl der Bildung von Chromtetroxydcyanwasserstoff die Entstehung von Chromtetroxyd vorangeht, konnte bei der Vereinigung von Alkohol und Ueberchromsäure kein Körper dieser Zusammensetzung abgeschieden werden. Auch bei der Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf Chromtetroxydammoniak konnte bereits früher nichts anderes als die Bildung einer geringen Menge Ueberchromsäure neben Chromsalz beobachtet werden. Danach scheint die Gegenwart von Blausäure oder Cyanmetallen, beziehentlich von Ammoniakgruppen, zum Bestehen des Chromtetroxydes unbedingt nöthig zu sein.

Trotz des hohen Sauerstoffgehaltes besitzt ferner Chromtetroxyd nicht die Eigenschaft, als salzbildendes Oxyd auftreten zu können,



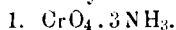
da fixe Alkalien immer Zerstörung zu Chromat zur Folge haben. In dieser Beziehung erinnert sein Verhalten an das von Ueberosmiumsäure- und Ueberrutheniumsäure-Anhydrid,  $\text{OsO}_4$  und  $\text{RuO}_4$ , welche Oxyde bekanntlich völlig indifferente Körper vorstellen, die auch durch Alkalien weitergehende Zersetzung erfahren.

Die Einstellung des Chromtetroxydammoniaks in die bekannten Reihen der Metallammoniake begegnet vorläufig Schwierigkeiten, da solche Verbindungen, in denen für negative Säurereste Sauerstoff fungirt, bisher unbekannt sind. Es erscheint jedoch nicht ausgeschlossen, dass die genannte Chromverbindung vielleicht den Triaminen zuzurechnen ist.

Im Chromtetroxydecyankalium ferner ist einige Aehnlichkeit mit Chromi- und Ferri-Cyankalium nicht zu verkennen, insofern, als dem Chromtetroxyd- ebenso wie dem Ferri- und Chromi-Cyankalium eine dreibasische Cyanwasserstoffsäure zu Grunde liegt.

Zum Schluss sollen Krystallmessungen, welche von Hrn. Hermann Zirugiebl, Assistent am hiesigen mineralogischen Institut, ausgeführt wurden, nach den erhaltenen Angaben wiedergegeben werden.

#### Chromtetroxydammoniak.



Krystallsystem: rhombisch pyr.

$$a : b : c = 1.0076 : 1 : 1.308.$$

Beobachtete Formen:  $m \{110\}$ ,  $p \{111\}$ ,  $c \{001\}$ .

Die nadeligen, schwarzen, in ganz dünner Schicht dunkelbraunrothen Krystalle zeigen am oberen Ende eine spitze Pyramide, mit schlecht ausgebildeter Basis, am unteren Ende eine Reihe vicinaler, nicht messbarer Pyramiden.

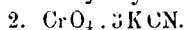
Kanten	Mittel	Zahl der Messungen	Berechnet
$mn \{1\bar{1}0\} : (110) =$	$90^\circ 26'$	12	—
$mp \{110\} : (111) =$	$28^\circ 29'$	10	—
$pp \{111\} : (111) =$	$77^\circ 56'$	1	$77^\circ 12'$

Spaltbarkeit nach dem Prisma.

Auslöschung auf  $\{110\}$  parallel, auf  $\{001\}$  diagonal.

Das untere Ende besitzt grössere Löslichkeit als das obere Ende.

#### Chromtetroxydecyankalium.



Krystallform: monoklin prism.

$$a : b : c = 1.512 : 1 : 1.281.$$

$$\beta = 35^\circ 12'.$$

Beobachtete Formen:  $m \{110\}$ ,  $c \{001\}$ ,  $p \{111\}$ ,  $s \{101\}$ ,  
 $t \{302\}$ ,  $r \{021\}$ ,  $b \{010\}$ .

Die Krystalle bestehen meist nur aus Prisma  $\{110\}$  und Basis  $\{001\}$ . Die übrigen Formen sind klein und schlecht ausgebildet, am besten lässt sich noch die Pyramide  $\{111\}$  messen.

Kanten	Mittel	Zahl der Messungen	Berechnet
mm $(\bar{1}\bar{1}0) : (110) =$	$82^{\circ} 8$	5	—
mc $(110) : (001) =$	$51^{\circ} 58$	7	—
mp $(\bar{1}10) : (\bar{1}11) =$	$57^{\circ} 13$	4	—
cs $(001) : (\bar{1}01) =$	$58^{\circ} 20$	2	$57^{\circ} 46$
pp $(\bar{1}11) : (11\bar{1}) =$	$103^{\circ} —$	1	$102^{\circ} 57$

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Der Austritt der optischen Axen war wegen der Undurchsichtigkeit der Krystalle nicht zu erkennen.

München, 12. Februar 1899.

## 56. Rob. Henriques und H. Künne: Ueber Oleodistearin und die Jodzahl.

(Eingeg. am 11. Februar; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. R. Henriques.)

Gelegentlich einer technischen Arbeit über das Mkanifett, das Samen Fett des ostafrikanischen Talgbaumes Stearodendron Stuhlmanni Engl., das bisher erst einmal Gegenstand einer chemischen Untersuchung — durch R. Heise<sup>1)</sup> — war, haben wir es für nicht unwichtig gehalten, die Angaben dieses Chemikers über das Oleodistearin genauer zu prüfen.

Nach Heise liegt nämlich dem Mkanifett in der Hauptsache eine einheitliche chemische Verbindung zu Grunde, die er als Oleodistearin anspricht, als ein gemischtes Glycerid mithin, das am Glycerinrest zwei Stearinsäure- und einen Oelsäure-Rest gebunden enthält. Hiermit wäre zum ersten Mal die Existenz derartiger gemischter Glyceride in Naturproducten mit Sicherheit erwiesen, denn der Bell'sche Nachweis solcher Verbindungen in der Butter steht einstweilen noch auf recht schwachen Füßen. In einer Kritik der Heise'schen Arbeit hat indessen Lewkowitsch<sup>2)</sup> die Zuverlässigkeit dieser Angaben bis zu einer erneuten Prüfung bezweifeln zu sollen geglaubt, und zwar einerseits des hohen Erstarrungspunkts der unlöslichen Fettsäuren halber, andererseits, weil Heise sich zum Nachweis der Einheitlichkeit seiner

<sup>1)</sup> Arbeiten a. d. kaiserl. Gesundheitsamt 1896, 540.

<sup>2)</sup> Jahrb. d. Chem. 1896, 374; Analysis of oils, fats, waxes, 2. ed., p. 3.