

522. K. A. Hofmann und H. Hiendlmaier: Das primäre Ammoniumsalz der Chromatodipersäure.

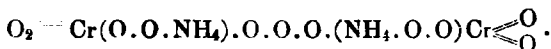
(Eingegangen am 12. August 1904.)

Nach unserer früheren¹⁾ Mittheilung entsteht aus Chromhydroxyd oder Ammoniumchromat bei der Einwirkung von concentrirtem Wasserstoffsuperoxyd in ammoniakalischer Lösung das gut krystallisirende chromatodipersaure Ammonium, $O_2 \text{---} \overset{\text{VI}}{\text{Cr}}(O.O.NH_4)_2$.

Dieses Salz ist tiefbraunroth gefärbt und geht beim Liegen an der Luft oder in Berührung mit Wasser unter Verlust zweier Sauerstoffatome in normales Chromat über, woraus sich die vorstehende Constitutionsformel mit Sicherheit ergibt.

Durch überschüssige Säuren bei Gegenwart von Aether erhält man die bekannte blaue Lösung der Ueberchromsäure, für die wir, gestützt auf die sorgfältigen und in experimenteller Hinsicht bewundernswerthen Arbeiten von O. F. Wiede²⁾ die Formel $O_3 \text{---} \text{Cr}.O.OH$ mit siebenwerthigem Chrom ableiteten. Dass die blaue Farbe der freien Ueberchromsäure und ihrer Salze nicht auf der Anwesenheit von Peroxydsauerstoff .O.O. im Molekül beruht, ergibt der Vergleich mit dem noch sauerstoffreicheren, aber ganz anders, nämlich braunroth gefärbten dipersauren Ammoniumsalz, $O_2 \text{---} \text{Cr}(O.O.NH_4)_2$. Die im Hinblick auf das Verhalten der Chromate nabeliegende Annahme, dass Pyroverbindungen in den blauen Perchromaten vorhanden seien, ist deshalb unzulässig, weil das blaue Pyridinsalz in Benzollösung die der Formel $\text{CrO}_3.HPy$ entsprechende Molekulargrösse³⁾ besitzt.

Um aber ein Pyroperchromat in einfacher, übersichtlicher Reaction entstehen zu lassen und die eventuell eintretende Farbenänderung kennen zu lernen, entzogen wir unserem chromatodipersauren Salz durch verdünnte Essigsäure ein Molekül Ammoniak. Aus dem so zunächst gebildeten primären Salz, $O_2 \text{---} \text{Cr}(O.O.NH_4)(O.OH)$, sollte nach Analogie mit den Chromaten durch Wasserabspaltung eine Pyroverbindung (äusseres Anhydrid) von folgender Structur erwartet werden:



Eine derartige Kette von drei Sauerstoffatomen kommt aber nicht zu Stande, sondern das saure primäre Ammoniumsalz ist als solches beständig und scheidet sich ohne Wasserverlust krystallinisch ab.

¹⁾ Diese Berichte 37, 1663 [1904].

²⁾ Diese Berichte 30, 2180 [1897]; 31, 516, 3139 [1898]; 32, 378 [1899].

³⁾ Diese Berichte 30, 2186 [1897].

Zur Darstellung dieser Verbindung braucht man nicht von dem fertigen secundären Ammoniumdiperchromat auszugehen, sondern kann sich besser folgender Vorschrift bedienen.

Eine kalt gesättigte Ammoniumchromatlösung (5 ccm) wird mit 10-procentiger Essigsäure (3 ccm) angesäuert und dann unter Eiskühlung mit reinem 30-procentigem Wasserstoffsuperoxyd (5 ccm) versetzt.

Als bald scheiden sich dunkelrothviolette, glänzende, doppeltbrechende Prismen aus, die auf porösem Thon getrocknet, die Zusammensetzung des primären chromatodipersauren Ammoniums besitzen.

0.1021 g Sbst.: 0.0459 g Cr_2O_3 . — 0.1520 g Sbst.: 0.0680 g Cr_2O_3 . — 0.1177 g Sbst.: 9.4 ccm N (20°, 719 mm) nach Dumas. — 0.0911 g Sbst.: 0.0309 g H_2O .

CrO_5NH_5 . Ber. Cr 31.11, N 8.41, H 2.99.
Gef. » 30.78, 30.63, » 8.63, » 3.71.

Titration mit angesauerter Jodkaliumlösung und Zurücknehmen mit $\frac{1}{10}$ -n.-Thiosulfat lieferte 34.30 pCt. Sauerstoff und 34.17 pCt. Sauerstoff über dem des Chromoxydes. Die Formel CrO_5NH_5 erfordert 33.53 pCt. Sauerstoff, wenn alles Chrom zu Chromisalz reducirt wird.

Kaltes Wasser löst die Substanz zunächst mit rothbrauner Farbe; beim Erwärmen entweicht Sauerstoff, und schliesslich befindet sich reines Bichromat in der Lösung.

Bei dieser Zersetzung liefern 0.0284 g Sbst. 4.2 ccm Sauerstoff von 16° und 724 mm Druck, also 18.66 Gewichtsprocente freien Sauerstoff, während der Austritt von 2 Atomen Sauerstoff aus dem Molekül 19.16 pCt. Sauerstoff erfordert.

Die Uebereinstimmung ist genügend zum Beweis, dass das vorliegende Salz zwei peroxydartig gebundene Sauerstoffatome auf 1 Chromatom enthält. Die Anwesenheit eines Wasserstoffatoms neben der Ammoniumgruppe folgt aus dem Ergebniss der oben mitgetheilten Titration, wonach im Einklang mit der Formel $\text{CrO}_5(\text{NH}_4, \text{H})$ sieben Aequivalente Sauerstoff abgegeben werden können, während ein wasserstoffärmeres Molekül wie CrO_5NH_4 mit 8 Aequivalenten oxydirend wirken müsste. Structurchemisch muss die Verbindung als das primäre Ammoniumsalz der Chromatodipersäure gedeutet werden:



Beim trocknen Erhitzen oder beim Befeuchten mit concentrirter Schwefelsäure verpufft diese Substanz weniger heftig als das früher beschriebene secundäre Ammoniumsalz, in welchem der verbrennenden Wirkung des Sauerstoffes zwei Ammoniumgruppen zur Verfügung stehen. Durch verdünnte Schwefelsäure bei Gegenwart von Aether entsteht unter Sauerstoffentwicklung die bekannte blaue Lösung der Ueberchromsäure, CrO_5H .

Kaltes Barytwasser liefert auffallender Weise eine sehr hellbräunliche, fast weisse Fällung, aus der beim Erwärmen unter Gasentwicklung gelbes Baryumchromat hervorgeht. Chlorbaryumlösung fällt in der Eiskälte einen dunkelrothvioletten Niederschlag, der unter Sauerstoffverlust bald grün und dann gelb wird; Bleiacetat giebt ganz ähnliche Reactionerscheinungen.

Relativ beständig ist das durch Silbernitrat unter Eiskühlung entstehende Silbersalz, das in der Durchsicht blau und im reflectirten Lichte ziegelroth erscheint.

In eiskaltem, absolutem Alkohol ist das primäre Ammoniumsalz schwer löslich mit violetter Farbe; setzt man verdünnte Schwefelsäure hinzu, so erhält man unter Gasentwicklung eine rein blaue Lösung; beim Erwärmen färbt sich diese grün, und es tritt der Geruch nach Aldehyd auf.

Aehnliche Reactionen liefert auch das früher von uns beschriebene, secundäre Ammoniumsalz, wie dies nach der Identität der zu Grunde liegenden Säure zu erwarten steht.

523. K. A. Hofmann und W. Ducca: Zur Kenntniss der phosphorescirenden Stoffe.

[Mitth. aus dem chem. Labor. der kgl. Akad. der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 12. August 1904.)

Unter den phosphorescirenden Stoffen hat neuerdings die Sidotsche Blende hervorragende Bedeutung erlangt, weil sie unter der Einwirkung von Röntgen- und Becquerel-Strahlen hell aufleuchtet. Von Letzteren sind besonders die α -Strahlen wirksam, durch deren Auftreffen eine eigenthümlich intermittirende Lichtentwicklung: »das Scintilliren«¹⁾ verursacht wird, das nach Henri Becquerel²⁾ und Th. Tommasina³⁾ auf Triboluminescenz der von den Theilchen der α -Strahlen erschütterten Krystalle beruht.

Zur Darstellung geeigneter Blende hat zuerst Sidot⁴⁾ krystallisiertes Schwefelzink verschiedener Herkunft mehrere Stunden lang im Schwefeldioxydstrome geglüht, wobei allmählich phosphorescirende Kryställchen ansublimirten. Dieses umständliche und für Arbeiten im grösseren Maassstabe wenig geeignete Verfahren hat Charles Henry⁵⁾ wesentlich vereinfacht, indem er gefälltes Schwefelzink im Tiegel bis

¹⁾ Crookes, Chem. News, April 1903.

²⁾ Compt. rend. 137, 629.

³⁾ Compt. rend. 137, 745.

⁴⁾ Compt. rend. 63, 188 [1886].

⁵⁾ Compt. rend. 115, 505 [1892].