332 Leist: Ueber Einwirkung des Ammoniaks auf

Bei körperlichen Mischungen findet das vollständige Ineinanderfliessen nicht leicht statt, wird jedoch befördert durch Zumischung weisser Körper. So z. B. erhält man durch nasse Mischung von Chromorange mit Manganviolett ohne Weiteres nur Braunroth, welches jedoch durch Beimischung einer angemessenen Menge von kohlensaurer Magnesia in Rosa übergeht. Lässt man dagegen spektrales Orange über Violett fallen, so entsteht, wie Helmholtz gezeigt hat, Rosa sofort. Mit Hülfe von Spektralfarben lässt sich demnach Braun, ebenso Schwarz überhaupt, nicht erhalten, weil die verschiedenen Wellensysteme sich sofort in einander auflösen und nur Restfarben übrig bleiben.

Wenn nun beim Uebereinanderfallen des gelben und violetten Spektrums Blassrosa erhalten wird, so ist dies eben so gut, wie im ersten Falle, eine Restfarbe, und ihr Auftreten findet nach meiner Theorie in der Annahme eine Erklärung, dass in den genannten Spektralfarben mehr Roth im Verhältniss zum Gelb und Blau enthalten ist, als zur Bildung von Weiss erfordert wird. Doch überlasse ich selbstverständlich die Entscheidung den Fachmännern und möchte schliesslich nur noch darauf hindeuten, dass, wie aus dem Vorstehenden sich erkennen lässt, die Restfarbentheorie in ihrem Wesen gar nicht neu, sondern nur eine consequente und erweiterte Anwendung von der Theorie der Complementärfarben ist.

Ueber Einwirkung des Ammoniaks auf chlorchromsaures Kali;

von

A. Leist, Stud. pharm.

Bei den Versuchen, die Amidochromverbindungen durch Einwirkung von trockenem Ammoniak auf chlorchromsaures Kali, respective Chromsäurechlorid darzu-

stellen,¹⁾ hat Julius Heintze zwei neue Chromverbindungen erhalten: $\text{Cr}_3\text{O}_6(\text{OK})_2$ und $\text{Cr}_3\text{O}_6(\text{O.NH}_4)_2$, welche sich nach ihm zu dem Chromoxychlorid von Thorpe $\text{Cr}_3\text{O}_6\text{Cl}_2$ ²⁾ gerade so verhalten sollen, wie das neutrale chromsaure Kali zum gewöhnlichen Chromsäurechlorid. Die Structurformeln für die Verbindungen wären dann:

Hiernach würden diese Verbindungen Salze einer noch nicht bekannten chromigen Säure Cr_3O_7 sein. Heintze scheint diesen wichtigen Umstand übersehen zu haben, wenigstens nimmt er in dem betreffenden Aufsätze nicht gebührende Rücksicht darauf.

Nach seiner Angabe erhielt er das Kalisalz durch längere Einwirkung von trockenem Ammoniak auf trocknes chlorchromsaures Kali und zwar leitete er so lange Ammoniak über das gepulverte Salz, bis die eingetretene Temperaturerhöhung wieder nachgelassen hatte. Hierbei trat ein sehr starkes Zusammenbacken des vorher staubtrocknen Pulvers ein, und musste daher dasselbe erst wieder zerrieben werden. Das Product war ein Pulver von dunkelbrauner Farbe, welches nach Entfernung des gebildeten Chlorammoniums durch wenig kaltes Wasser sich in siedendem Wasser mit tief braunrother Farbe löste und beim Erkalten sich in schönen glänzenden, braunrothen hexagonalen Blättern, oder aus concentrirten Lösungen in blumenkohlartigen Krystallmassen abschied. Mit Natronlauge übergossen, gaben diese Krystalle keine Ammoniakreaction, verhielten sich gegen Pflanzenfarben neutral, waren unlöslich in Alkohol und Aether, aber

¹⁾ Dies Journ. [2] 4, 211.

²⁾ Chem. News. 1869, S. 243.

334 Leist: Ueber Einwirkung des Ammoniaks auf
mit tief braunrother Farbe bis zu 9 p.C. in kaltem
Wasser löslich.

Die Analysen führten Heintze zu folgender Zusammensetzung:

	1.	2.	Berechnet
Cr ₃	43,06	43,63	43,395
K ₂	21,49	21,74	21,609
O ₃	—	—	34,996
			<hr/> 100,000.

In der Absicht, durch weitere Versuche mit diesem Salze die Existenz einer chromigen Säure bestimmt nachzuweisen, habe ich es darzustellen versucht, jedoch zwei Mal ohne Erfolg. Wohl ist es mir gelungen, nach Heintze's Vorschrift ein Salz zu erhalten, welches die von ihm dem erwähnten Kalisalze zugeschriebenen Eigenschaften besitzt. Das von mir erhaltene ist ebenfalls von brauner Farbe, in Alkohol und Aether unlöslich, löslich aber und zwar mit tief braunrother Farbe bis zu 9 p.C. in kaltem, leicht löslich in siedendem Wasser, und krystallisirt beim Erkalten der Lösung in schönen, braunen sechsseitigen Blättern resp. blumenkohlartigen Massen.

Der einzige Unterschied in den Eigenschaften zeigt sich in der Reaction. Die so weit verdünnte Lösung des Salzes, dass die Färbung derselben der Beobachtung der Reaction nicht hinderlich ist, röthet Lakmuspapier und Lakmuslösung ganz deutlich.

Ausserdem giebt dieses Salz schwache aber sehr deutliche Ammoniakreaction, selbst nach sechsmaligem Umkrystallisiren. Ebenso ergiebt auch die qualitative Analyse neben viel Chromsäure Spuren von Chromoxyd, welches ich sowohl dadurch nachgewiesen habe, dass ich es aus einer Lösung von sechs bis acht Grammen Salz durch Erhitzen mit Ammoniak niederschlug, als auch dadurch, dass ich aus einer ähnlichen Quantität Salz die Chromsäure durch essigsauren Baryt ausfällte und das Filtrat im Wasserbade zur Trockne verdunstete, wobei

mir die schwache Grünfärbung des Rückstandes die Gegenwart des Chromoxydes anzeigte.

Die quantitativen Analysen ergaben aber ganz besonders abweichende Resultate von den von Heintze angegebenen; und ebenso bemerkte ich zweimal bei der Darstellung des Salzes, dass wohl ein schwaches Zusammenbacken neben Temperaturerhöhung eintrat, ersteres aber doch lange nicht so bedeutend war, wie es Heintze angiebt. Ebenso bemerkte ich, dass, obgleich ich bei der zweiten Darstellung des Salzes bedeutend länger Ammoniak hatte einwirken lassen, als Heintze vorschreibt, es mir dennoch nicht gelungen war, das chlorchromsaure Kali völlig zu zersetzen. Schon bei der ersten Darstellung hatte ich in der Mutterlauge noch geringe Mengen unzersetzten chlorchromsauren Kalis bemerkt und glaubte, dass vielleicht dadurch die abweichenden Resultate bedingt sein könnten.

In beiden Fällen erhielt ich ein Salz, dessen Eigenschaften die oben beschriebenen sind, und in der Mutterlauge befanden sich neben viel Chlorammonium geringe Mengen von chlorchromsaurem Kali, Chromchlorid und wahrscheinlich saures chromsaures Ammoniak. Die Krystalle des dargestellten Salzes lieferten vier- resp. sechsmal umkrystallisirt, zerrieben und zwischen Fliesspapier gepresst, in beiden Fällen ein braunes Pulver, welches bei 110° getrocknet keinen Gewichtsverlust zeigte, und stärker erhitzt wie saures chromsaures Kali theilweise zu Chromoxyd reducirt wurde.

Die Analysen wurden auf die Weise ausgeführt, dass die Chromsäure durch Salzsäure und Alkohol reducirt und dann das gesammte Oxyd durch Ammoniak heiss gefällt und als solches gewogen wurde, während aus dem Filtrat das Kalium als Chlorkalium bestimmt wurde. Das Ammoniak wurde durch Natronlauge ausgetrieben und als Ammoniumplatinchlorid gewogen. Die genaue Bestimmung der kleinen Menge neben Chromsäure vorhandenen Chromoxydes, war nicht möglich, eben weil die Menge zu klein war. Dagegen habe ich durch Titration mit schwefel-

336 Leist: Ueber Einwirkung des Ammoniaks auf

saurem Eisenoxydul-Ammoniak und Zurücktitriren des überschüssigem Eisenoxydulsalzes durch Chamäleonlösung die Sauerstoffmenge bestimmt, welche bei der Umwandlung der Chromverbindung in Chromoxyd oxydirend wirksam wird. Die weiter unten angegebenen Versuchsergebnisse lehren, dass diese Sauerstoffmenge fast genau derjenigen entspricht, welche bei Umwandlung der gefundenen Menge Chrom entsprechenden Quantität Chromsäure in Chromoxyd frei werden muss.

Die erste dargestellte Portion dieses Salzes gab nach viermaligem Umkrystallisiren folgende Resultate:

- I. Aus 1,2085 Subst. erhielt ich 0,637 Cr_2O_3 und 0,6016 KCl.
- II. Aus 0,6643 Subst. erhielt ich 0,3524 Cr_2O_3 und 0,3308 KCl.
- III. Aus 1,1226 Subst. erhielt ich 0,593 Cr_2O_3 und 0,5563 KCl.
- IV. Aus 2,832 Subst. erhielt ich 0,0405 $\text{Pt}(\text{NH}_4)_2\text{Cl}_6$.

Hieraus folgt für 100 Theile des Salzes:

	I.	II.	III.	IV.	Mittel	Berechnet
Cr_2	36,18	36,43	36,26	—	36,29	35,56
K_2	26,07	26,04	25,90	—	26,00	26,44
O_7	—	—	—	—	37,59	38,00
NH_4	—	—	—	0,12	0,12	
					100,00	100,00

Die zweite dargestellte Portion Salz lieferte nach sechsmaligem Umkrystallisiren folgende Resultate:

- I. Aus 1,835 Subst. erhielt ich 0,951 Cr_2O_3 und 0,901 KCl.
- II. Aus 1,554 Subst. erhielt ich 0,808 Cr_2O_3 und 0,778 KCl.
- III. Aus 3,493 Subst. erhielt ich 0,049 $\text{Pt}(\text{NH}_4)_2\text{Cl}_6$.
- IV. Aus 3,125 Subst. erhielt ich 0,046 $\text{Pt}(\text{NH}_4)_2\text{Cl}_6$.

Hieraus folgt für 100 Theile des Salzes:

	I.	II.	III.	IV.	Mittel	Berechnet
Cr_2	35,59	35,65	—	—	35,62	35,56
K_2	25,72	26,19	—	—	25,96	26,44
O_7	—	—	—	—	38,30	38,00
NH_4	—	—	0,12	0,12	0,12	
					100,00	100,00

Directe Bestimmung des Sauerstoffs durch Titration nach der Formel:

I. 9,466 $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 6 \text{H}_2\text{O}$ erforderten 0,998 Chromsalz + 14,866 Chamäleonlös. (166 = 0,0147 Fe).

II. 8,410 Eisendoppelsalz erforderten 0,678 Chromsalz + 50,966 Chamäleonlös. (166 = 0,0105 Fe).

III. 10,787 Eisendoppelsalz erforderten 1,035 Chromsalz + 34,666 Chamäleonlös. (166 + 0,0105 Fe).

Aus diesen Versuchen ergibt sich eine Quantität activen Sauerstoffs von resp. 16,23, 16,27 und 16,25 p.C.

Ein Versuch mit reinem saurem chromsaurem Kali lieferte folgende Zahlen:

9,284 Eisendoppelsalz erforderten 0,759 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_4 + 31,2566$ Chamäleonlös. (166 = 0,0147 Fe) also 16,31 p.C. activen Sauerstoff.

Berechnet man denselben aus der mittleren aus den fünf Versuchen ermittelten Chrommenge, so ergibt sich 16,62 p.C., also so wenig mehr, dass diese Differenz durch den nachgewiesenen geringen Chromoxydgehalt des analysirten Körpers erklärt ist.

Wenn nun auch die Resultate der Analysen der Salze von verschiedener Bereitung nicht völlig übereinstimmen, so ergibt sich doch aus dem Verhältniss der Gewichtsmengen der Bestandtheile, dass nur saures chromsaures Kali vorlag, verunreinigt durch etwas saures chromsaures Ammoniak und Chromoxyd und nicht ein Salz, wie es Heintze gefunden haben will. Das abweichende Aussehen des dargestellten Salzes von dem des sauren chromsauren Kalis ist, wie schon einmal erwähnt, verursacht durch Spuren von saurem chromsaurem Ammoniak und Chromoxyd, welche beigemenget sind. Wenigstens ist es mir gelungen, dadurch, dass ich viel saures chromsaures Kali mit Spuren von chlorchromsaurem Kali, saurem chromsaurem Ammoniak und Chromchlorid habe zusammenkrystallisiren lassen, ein Salz zu bekommen, welches in seinem Aussehen und Verhalten gegen Reagentien im Wesentlichen mit dem obigen Salze übereinstimmte.

Man ist versucht, die Erklärung der Differenz meiner Versuche und derer von Heintze darin zu suchen, dass seine Analysen unrichtig sind, und ihm wie mir ein nicht ganz reines saures chromsaures Kali vorgelegen habe.

338 Dittmar: Ueber die Reduction der Glutansäure

Denn die Erscheinungen bei der Darstellung und die Eigenschaften des Salzes, wie sie von Heintze beschrieben sind, stimmen in allen wesentlichen Punkten mit den von mir beobachteten überein. Nur die neutrale Reaction des Heintze'schen Salzes scheint dafür zu sprechen, dass diese Erklärung nicht die richtige ist; man müsste denn annehmen, dass Heintze eine concentrirte Lösung derselben zu dem Versuche angewendet hat, wo dann allerdings die saure Reaction mit Lakmuspapier nicht erkannt werden kann.

Allein diese Erklärung darf so lange nicht als die richtige angenommen werden, als noch eine andere Erklärung möglich ist. Sie dürfte die sein, dass Heintze die Methode zur Herstellung seines Salzes nicht genau genug angegeben hat; denn nach der von ihm beschriebenen Methode erhält man es eben nicht. Somit ist es Heintze's Sache, seine Angaben dadurch zu sichern, dass er genauer beschreibt, wie er zu seinem Salze gelangt ist, um andern Chemikern die Controle desselben möglich zu machen. Erst wenn diese Angaben ausbleiben, dürfte man die Unrichtigkeit seiner Analysen als Erklärung für die Differenz seiner Resultate und der meinigen acceptiren.

Vorbeschriebene Versuche sind in dem chemischen Universitätslaboratorium zu Halle ausgeführt worden.

Halle, a/S. d. 1. März 1872.

Ueber die Reduction der Glutansäure durch Jodwasserstoff;

von

W. Dittmar.

Während des letzten Sommersemesters habe ich auf Veranlassung des Herrn Professor Ritthausen die von demselben vor mehreren Jahren durch Behandlung der