

aus Chloroform-Petroläther in hellgelben, glänzenden, verfilzten Nadelchen an. Schmp. 222°. Ziemlich leicht löslich in Chloroform und siedendem Alkohol, kaum löslich in Aether.

0.1246 g Sbst.: 19.2 ccm N (18°, 736 mm).

$C_{21}H_{18}N_4$. Ber. N 17.17. Gef. N 17.22.

1-Phenyl-4-*p*-tolyl-endotoluido-dihydrotriazol

wurde wiederum durch Oxydation der entsprechenden Toluidoverbindung, 1-Phenyl-4-*p*-tolyl-3-toluido-dihydrotriazol, gewonnen. Letztgenanntes Triazol, dargestellt aus Anilidoditolyguanidin¹⁾ und Formaldehyd, bildet lange, weisse, verfilzte Nadeln vom Schmp. 132°.

0.1869 g Sbst.: 27.5 ccm N (18°, 739 mm).

$C_{22}H_{22}N_4$. Ber. N 16.37. Gef. N 16.51.

Das Phenyl-*p*-tolyl-endotoluido-dihydrotriazol ist intensiv gelb; es stellt lebhaft glänzende Nadeln dar, die bei 170° schmelzen, reichlich von Chloroform, weniger von Benzol und Aceton und ziemlich schwer von Alkohol gelöst werden.

0.212 g Sbst.: 31.2 ccm N (20°, 746 mm).

$C_{22}H_{20}N_4$. Ber. N 16.47. Gef. N 16.52.

707. E. H. Riesenfeld: Vom Ueberchromsäureanhydrid-triamin.

(Nach Versuchen der HHrn. Kutsch und Ohl.)

[Aus dem chem. Universitäts-Laboratorium (Philos. Abth.) Freiburg i. Br.]

(Eingegangen am 13. November 1905; mitgeteilt in der Sitzung am 27. November von Hrn. H. Grossmann.)

Da die bei der Untersuchung der Ueberchromsäureverbindungen von den HHrn. Hofmann und Hiendlmaier gewonnenen Resultate mit meinen Beobachtungen, wie ich am Schlusse meiner letzten Arbeit kurz bemerkte, nicht übereinstimmen, so will ich im Folgenden auf dieselben näher eingehen.

Hofmann und Hiendlmaier²⁾ meinen, dass die Zusammensetzung der bei der Oxydation von Chromat mit Wasserstoffsperoxyd entstehenden Substanzen je nach dem Ammoniakgehalt der Lösung verschieden ist. Das ist jedoch nach unseren Versuchen nicht der Fall. Sowohl wenn die Ammoniumchromatlösung nur 2.5 pCt. freies Ammoniak enthält, als auch wenn sie an Ammoniak gesättigt ist, entsteht immer zunächst das von uns früher³⁾ beschriebene überchromsaure Ammoni-

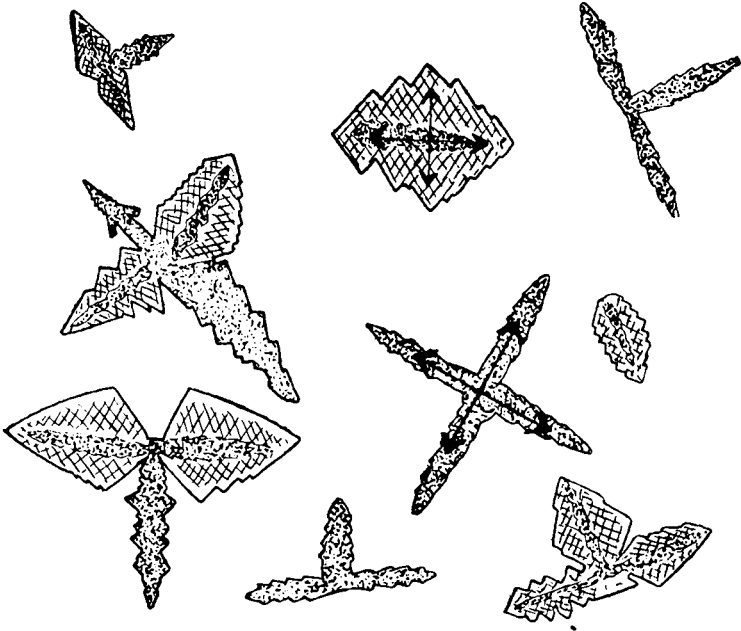
¹⁾ Diese Berichte 21, 2274 [1888].

²⁾ Diese Berichte 38, 3059 [1905].

³⁾ Diese Berichte 38, 1887 [1905].

um der Formel $(\text{NH}_4)_3\text{CrO}_8$, vorausgesetzt, dass die Lösung eine hinreichende Menge Wasserstoffsperoxyd enthält (3—5 pCt.), und dass sie sich bis zur völligen Auskrystallisation des Salzes nicht über 0° erwärmt.

Nur die Ausbildungsform der Krystalle ist vom Ammoniakgehalt abhängig. Bei geringem Ammoniakgehalt der Lösung krystallisieren die schon in der früheren Arbeit beschriebenen rothglänzenden, octaëderähnlichen Pyramiden aus, bei hoher Ammoniakconcentration aber entstehen rothgelbe, krystallinische Gebilde der untenstehenden Form und Auslöschungsrichtung. Dieselben sind zweifellos mit den Krystallen identisch, die Hofmann und Hiendlmaier bei der



Darstellung des Ueberchromsäureanhydridtriamins als Verunreinigung erhalten und die sie als »sternförmig zusammengewachsene« und »kreuz- und sternartig gruppierte, röthlich gelbe, nicht pleochroistische Spiesse« beschreiben. Diesen Krystallen sind bisweilen einige annähernd quadratische, plattenförmige Krystalle mit diagonaler Auslöschung beigemischt, deren Krystallsystem ebenso wie das der sternförmigen Gebilde mit dem der octaëderähnlichen Pyramiden identisch zu sein scheint. Alle diese Formen zeigen einen sehr schwachen Pleochroismus.

Enthält die Lösung ungenügende Mengen von Wasserstoffsper-

oxyd oder erwärmt sie sich während der Darstellung über Gefrierpunkttemperatur, dann entsteht entweder ein Gemisch von überchromsaurem Ammonium, $(\text{NH}_4)_3\text{CrO}_8$, und Ueberchromsäureanhydridtriamin, $\text{CrO}_4 \cdot 3\text{NH}_3$, oder aber nur das Letztere. Dies rührt daher, dass Ueberchromsäureanhydridtriamin viel beständiger ist, als überchromsaures Ammonium. Erwärmt man überchromsaures Ammonium in 10-proc. Ammoniak auf 40° , so findet unter lebhafter Sauerstoffentwicklung momentan eine vollständige Umwandlung in Ueberchromsäureanhydridtriamin statt. Bei Zimmertemperatur geht diese Zersetzung so langsam vor sich, dass die Umlagerung erst nach mehreren Tagen vollendet ist.

Daher ist das bequemste Verfahren zur Darstellung von reinstem Ueberchromsäureanhydrid-triamin das folgende:

25 ccm 10-procentige Ammoniumhydroxyd- und 5 ccm 50-procentige Chromsäureanhydrid-Lösung werden bei 0° tropfenweise mit 5 ccm 30-procentigem Wasserstoffsperoxyd versetzt und die Lösung 1 Stunde in einer Kältemischung stehen gelassen. Hierauf wird die Lösung mit dem in reichlicher Menge abgeschiedenen überchromsauren Ammonium auf etwa 50° erwärmt, bis die lebhafte Gasentwicklung aufhört und sich das Salz fast vollständig gelöst hat. Schliesslich wird die Lösung filtrirt und wieder auf 0° abgekühlt. Die Ausbeute beträgt dann im Durchschnitt 0.3 g.

Hierbei scheidet sich das Ueberchromsäureanhydridtriamin in langen, schon von Wiede¹⁾ beschriebenen Nadeln aus. Beiläufig sei bemerkt, dass die tafelförmig ausgebildeten Krystalle gleicher chemischer Zusammensetzung, die man nur bei schneller oder gestörter Auskrystallisation erhalten kann und die bei nochmaligem Umkrystallisiren stets in die vorher erwähnten Nadeln übergehen, ebenfalls schon von Wiede erhalten wurden.

Hofmann und Hiendlmaier behaupten, dass Nadeln und Platten zwei isomere Substanzen sind, ohne jedoch dieselben krystallographisch näher untersucht zu haben oder sonst einen zwingenden Grund hierfür angeben zu können. Da sie aus dieser vermeintlichen Isomerieerscheinung Schlüsse auf die Constitution des Ueberchromsäureanhydridtriamins ziehen, schien es mir wichtig, dieselbe nachzuprüfen. Herr Professor Dr. A. Osann hat sich gütigst bereit erklärt, die optische Untersuchung auszuführen, für die ich ihm zu grossem Danke verpflichtet bin. Dieselbe ergab Folgendes:

Die Nadeln sind sehr lang und schmal und an den Enden meist abgebrochen. Wo terminale Endigung vorhanden ist, besteht sie entweder in einer zweiflächigen symmetrischen Zuspitzung oder in einer Fläche, die normal auf der Längsrichtung der Nadel steht. Alle Krystalle zeigen parallele Auslöschung. Die nähere Untersuchung mit

¹⁾ Diese Berichte 30, 2180 [1897].

dem Gypsblatt (Rot 1. Ordnung) bzw. Quarzkeil zeigt, dass bei einzelnen der Nadeln mit der Längsrichtung die Schwingungsrichtung des schnelleren Strahles, bei anderen die des langsameren Strahles zusammenfällt. Im ersteren Falle tritt im convergenten Lichte eine optische Achse mit einer Reihe von Lemniskaten grade ausserhalb des Gesichtsfeldes aus. Im zweiten Falle dagegen tritt eine spitze, positive Bisectrix anscheinend normal aus. Der scheinbare optische Achsenwinkel beträgt schätzungsweise $50-60^\circ$, sodass beide Achsen noch in das Gesichtsfeld fallen. Die Ebene der optischen Achsen liegt in beiden Fällen normal zur Längsrichtung der Nadeln. Alle Nadeln sind stark pleochroitisch; der in der Längsrichtung schwingende Strahl ist braungelb, der normal hierzu schwingende dunkel kastanienbraun gefärbt. Ein merklicher Unterschied im Pleochroismus der beiden verschiedenen liegenden Nadeln ist nicht zu beobachten. Demnach kann die Substanz nur rhombisch oder monoklin sein. Im letzteren Falle wären die Nadeln nach der b -Achse verlängert und die Substanz hätte geneigte Dispersion. Für das rhombische System spricht, dass die Bisectrix auf einer Fläche senkrecht austritt, und dass in dem Achsenbild geneigte Dispersion nicht zu erkennen ist. Bei Annahme des rhombischen Systems würde, wenn man die Längsrichtung der Nadeln als c -Achse nimmt, die Achsenebene die Basis werden, und die Krystalle der ersten Kategorie würden auf einer Prismenfläche, die der zweiten auf einem der verticalen Pinakoide aufliegen.

Die Tafeln zeigen zwei verschiedene Ausbildungsformen. Die einen sind kurz rechteckig mit einer Riefung parallel zu ihrer Längsrichtung. Die Auslöschung ist den Kanten, also auch der Riefung, parallel. Parallel zu dieser Riefung liegt wieder zum Teil die Schwingungsrichtung des schnelleren, zum Teil die des langsameren Strahles. Im ersteren Falle tritt genau wie bei den Nadeln im convergenten Lichte eine Achse grade ausserhalb des Gesichtsfeldes aus, im zweiten eine Bisectrix. Was Farbenvertheilung und Grösse des Achsenwinkels anbetrifft, so scheint das Achsenbild bei Nadeln und Platten durchaus identisch zu sein. Die Ebene der optischen Achsen liegt normal zur Riefung, sodass diese bei der oben angenommenen rhombischen Deutung der c -Achse parallel wäre. Der Pleochroismus ist anders als bei den Nadeln: der der Riefung parallel schwingende Strahl ist auch hier braungelb, der dazu normale aber bedeutend dunkler violett gefärbt. Trotz dieses Unterschiedes in der Farbe stimmen die optischen Eigenschaften der Platten mit denen der Nadeln so gut überein, dass beide Substanzen im grossen und ganzen als identisch angenommen werden müssen. Damit stimmt überein, dass an einzelnen Platten zu beobachten ist, dass sie durch eine paral-

le- Verwachsung von schmälere Individuen entstanden sind und die Riefung (*c*-Achse) gemeinschaftlich haben. Wodurch sich diese Abweichung im Pleochroismus erklärt, auf die Hofmann und Hiendlmaier specielles Gewicht legen, lässt sich naturgemäss nicht entscheiden; möglicherweise beruht sie auf einer kleinen Verunreinigung.

Die zweite Kategorie von Tafeln hat quadratischen oder rhombischen Querschnitt. Bei vielen lässt sich eine Abweichung der Randwinkel von 90° überhaupt nicht constatieren, bei anderen ist eine deutliche Verschiedenheit vorhanden, z. B. wurde bei einem gut ausgebildeten Plättchen der spitze Randwinkel zu 72° gemessen. Auch hier tritt stets eine Riefung und zwar parallel zur grösseren Diagonale auf, sodass bei rhombischem Querschnitt die Riefung den spitzen Randwinkel halbiert. Die Auslöschungsrichtung liegt hier diagonal und somit wiederum der Riefung parallel. Diese Plättchen sind viel stärker doppelbrechend als die vorher beschriebenen, sodass nur bei sehr dünnen Tafeln Polarisationsfarben zu sehen sind. Bei einigen konnte man erkennen, dass die Schwingungsrichtung des schnelleren Strahles mit der Riefung zusammenfällt. In convergenten Lichte zeigen diese Krystalle kein Achsenbild, sondern nur 2 sehr verwaschene dunkle Balken. Offenbar liegt die Fläche, nach der sie tafelförmig ausgebildet sind, der Ebene der optischen Achsen parallel. Der der Riefung parallel schwingende Strahl ist wie bei den anderen Platten violett, der normale ebenfalls gelbbraun. Es müssten also bei der oben angenommenen rhombischen Ausbildung diese Plättchen parallel zur Basis ausgebildet sein und von Prismenflächen begrenzt werden, wobei allerdings der Winkel des einen Prismas nicht merklich von 90° abweiche. Mit dieser Annahme basischer Plättchen würde der Pleochroismus übereinstimmen.

Diese Tafeln sind oft parallel verwachsen und jedenfalls identisch mit denen, welche Hofmann und Hiendlmaier als »skelettartig verwachsene« Plättchen bezeichnen. Vom krystallographischen Standpunkte aus lässt sich also kein Anhaltspunkt für die Annahme finden, dass die Nadeln und die beiden Kategorien von Platten zwei verschiedene Modificationen darstellen, es ist vielmehr die Identität beider Krystallformen hierdurch sehr wahrscheinlich gemacht.

Auch das spezifische Gewicht aller drei Formen erwies sich als gleich. In einer Mischung von Aether und Acetylentetrabromid, deren spec. Gewicht bei 15.8° 1.964 beträgt, halten sich alle drei Formen schwebend. Wird die Lösung auf 17° erwärmt, so sinken alle drei Krystallarten zu Boden, beim Abkühlen der Lösung auf 14° schwimmen sie an der Oberfläche. Dies zeigt, dass das spec. Gewicht der Platten und Nadeln mindestens auf 0.1 pCt. gleich ist. Da verschiedene

Modificationen bis auf wenige Ausnahmen stets grosse Unterschiede im spec. Gewicht aufweisen, so spricht die Beobachtung, dass das spec. Gewicht aller drei Krystallformen gleich ist, nämlich 1.964 bei 15.8°, ebenfalls für ihre Identität. Demgegenüber kann man den von Hofmann und Hiendlmaier beobachteten geringen Löslichkeitsunterschieden von Tafeln und Nadeln und den infolge verschiedener Zersetzungsgeschwindigkeit stark differirenden Gefrierpunkterniedrigungen in Wasser vorläufig kein Gewicht beilegen, bis diese Beobachtungen durch Zahlenangaben gestützt werden.

Bei der Zersetzung überchromsaurer Salze durch Säuren entsteht neben einer grossen Menge Chromoxydsalz stets eine geringe Menge Chromsäure¹⁾. Der Sauerstoffgehalt dieser Salze wurde daher in der Weise bestimmt, dass zu der volumetrisch gewonnenen die zur Oxydation von Jodwasserstoff verbrauchte Sauerstoffmenge hinzuaddirt wurde.

Ebenso wird auch bei der Zersetzung von Ueberchromsäureanhydridtriamin mit Säuren nicht aller Sauerstoff gasförmig entwickelt, sondern es findet auf Zusatz von Jodwasserstoff zur Lösung noch eine beträchtliche Jodausscheidung statt. In diesem Falle giebt aber die Lösung mit Wasserstoffsperoxyd keine Chromsäurereaction, dagegen kann man durch Zusatz von einer Spur Chromsäure- oder Titansäure-Reagens leicht erkennen, dass sie merkliche Mengen Wasserstoffsperoxyd enthält. Diese Lösung besteht also nicht, wie Hofmann und Hiendlmaier meinen, aus Chromperoxyd, sondern aus einer Mischung von Chromoxyd und Wasserstoffsperoxyd. Dass bei den Versuchen von Hofmann und Hiendlmaier etwa 3 Äquivalente Sauerstoff gasförmig entwickelt wurden, ist lediglich ein Zufall. Die Menge des gasförmig entwickelten Sauerstoffs und des gebildeten Wasserstoffsperoxyds hängt von der Concentration der zur Zersetzung verwandten Säure ab. In verdünnter Säure wird der grösste Theil des Sauerstoffs gasförmig entwickelt, in concentrirter aber bleibt über die Hälfte des gesammten Sauerstoffs als Wasserstoffsperoxyd in der Lösung zurück. Durch geeignete Wahl der zur Zersetzung benutzten Säure kann man also jede gewünschte Anzahl von Äquivalenten Sauerstoff in Gasform erhalten.

Um dies zu beweisen, wurde eine abgewogene Menge Ueberchromsäureanhydridtriamin mit der in der folgenden Tabelle angeführten Menge Schwefelsäure zu Oxydsalz zersetzt und der entwickelte Sauerstoff in dem früher beschriebenen Zersetzungsapparat aufgefangen.

¹⁾ Riesenfeld, diese Berichte 38, 1888, 3380 f. [1905].

Zersetzung von $\text{CrO}_4 \cdot 3\text{NH}_3$ durch Schwefelsäure.

| Gramm Sub- stanz | H_2SO_4 | | Red. Baro- meter | Tempe- ratur | ccm O_2 | Proc. O_2 gas- förmig | Aequi- valente O_2 | Mittel |
|------------------------|-------------------------|-----|------------------------|-----------------|---------------------|--------------------------------------|-----------------------------------|--------|
| | proc. | ccm | | | | | | |
| 0.0646 | 1 | 20 | 737.7 | 13.02 | 8.16 | 16.46 | 3.44 | } 3.54 |
| 0.0611 | 1 | 20 | 743.5 | 12.40 | 8.08 | 17.42 | 3.64 | |
| 0.0509 | 10 | 40 | 735.0 | 22.60 | 5.10 | 2.15 | 2.54 | } 2.63 |
| 0.0791 | 10 | 20 | 742.5 | 22.70 | 8.20 | 13.00 | 2.72 | |
| 0.0600 | 20 | 20 | 729.2 | 13.74 | 4.82 | 10.32 | 2.16 | } 2.24 |
| 0.0607 | 20 | 20 | 729.2 | 13.86 | 5.27 | 11.15 | 2.33 | |

Die Aequivalentzahl des gasförmig entwickelten Sauerstoffs nimmt von 3.54 bei Zersetzung mit 1-proc. Schwefelsäure bis zu 2.24 Aequivalenten bei Zersetzung mit 20-proc. Säure regelmässig ab. Wie zu erwarten, weichen auch bei der gleichen Concentration der zur Zersetzung benutzten Säure die gasförmig entwickelten Sauerstoffmengen, wenn auch unerheblich, voneinander ab. Ballt sich nämlich die Substanz beim Einschütten in die Zersetzungsflüssigkeit zusammen, so nimmt die Concentration der Säure in der Umgebung der Substanz rasch ab, und es entwickelt sich daher etwas mehr Sauerstoff; fällt die Substanz aber als feines Pulver in die Flüssigkeit, so bleibt die Säure concentrirter, und es wird daher eine geringere Menge Sauerstoff in Freiheit gesetzt. Doch verdecken diese Abweichungen die besprochene Gesetzmässigkeit durchaus nicht.

Dass Ueberchromsäureanhydridtriamin mit Säure übergossen sich nicht wie die überchromsauren Salze zu grünem, sondern zu rothviolettem Oxydsalz zersetzt, scheint bei dem hohen Ammoniakgehalte des Salzes nicht weiter bemerkenswerth. Uebrigens geht nach längerem Kochen das rothviolette Product in grünes Chromoxydsalz über. Löst man die Substanz in verdünntem Ammoniak und säuert die Lösung an, so beobachtet man, da hierbei gleichzeitig Chromsäure und Wasserstoffsperoxyd entstehen, momentane Blaufärbung, die unter Sauerstoffentwicklung verschwindet, wobei grünes Chromoxydsalz zurückbleibt.

Da somit weder die Existenz zweier Isomerer des Ueberchromsäureanhydridtriamins, noch die Bildung von Chromperoxyd bei seiner Zersetzung in saurer Lösung bestätigt werden konnte, so werden alle von Hofmann und Hiendlmaier hieraus auf die Constitution dieser Verbindung gezogenen Schlüsse vorläufig hinfällig.