

Ob der Autor derartiger Theorien berechtigt ist, »the somewhat authoritative tone in Hantzsch's papers« zu beanstanden, und am Schlusse seiner Broschüre zu behaupten: »the stereochemistry of Diazocompounds appears to be rendered unnecessary«, kann ich nach dem Obigen auf sich beruhen lassen.

559. E. H. Riesenfeld: Höhere Oxydationsprodukte des Chroms.

4. Mitteilung: Über Chromtetroxyd-Verbindungen.

[Aus dem Chem. Universitätslaborat. (Philosoph. Abteilung) Freiburg i. Br.]
(Eingeg. am 1. Oktober 1908; vorgetr. in der Sitzung am 12. Oktober 1908 vom Verfasser.)

In der vorigen Mitteilung über die Zersetzung der Chromsäure durch Wasserstoffsperoxyd¹⁾ wurde gezeigt, daß bei der Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd auf Chromsäure immer nur eine der Überchromsäuren, aber niemals Chromtetroxyd (auch Überchromsäureanhydrid genannt) entsteht. Es lag somit die Vermutung nahe, daß Chromtetroxyd nicht zu den eigentlichen Perchromaten gehört, sondern als ein zwischen den Perchromaten und Chromaten stehendes Reduktionsprodukt der Perchromate aufzufassen ist. Damit steht im Einklang, daß die Perchromate und die Chromtetroxydderivate beim Versetzen mit Säure ein verschiedenes Verhalten zeigen. Die wäßrige Lösung der Perchromate färbt sich beim Versetzen mit verdünnten Säuren augenblicklich lasurblau, die der Tetroxydverbindungen rotviolett. Gemeinsam ist beiden Verbindungsklassen hingegen die Reaktion, daß, wenn ihre wäßrige Lösung mit Äther überschichtet wird, sich dieser auf Zusatz einer starken Säure blauviolett färbt, und daß sich in ihm Überchromsäure analytisch nachweisen läßt²⁾.

Am Schlusse der vorigen Mitteilung³⁾ wurde aber darauf hingewiesen, daß bei der Zersetzung der Chromtetroxydverbindungen durch Säuren Wasserstoffsperoxyd entsteht. Es lag daher die Möglichkeit vor, daß die beim Überschichten der wäßrigen Lösung mit Äther beobachtete Blaufärbung von Perchromsäure herrührt, die erst indirekt aus den Zersetzungsprodukten von Chromtetroxyd, Wasserstoffsperoxyd und Chromsäure gebildet wird. Da nun in der vorigen Mitteilung gleichzeitig festgestellt wurde, daß mit der H⁺-Konzentration

¹⁾ Diese Berichte **40**, 2826 [1907].

²⁾ Diese Berichte **38**, 3383 [1905]

³⁾ Diese Berichte **38**, 4073 [1905].

der Lösung die Menge des gebildeten Wasserstoffsuperoxyds abnimmt, so war zu erwarten, daß in demselben Maße auch die Blaufärbung des darübergeschichteten Äthers abnehmen würde. Das zeigten denn auch die daraufhin angestellten Versuche.

Die Bildung einer lasurblauen, in Äther mit blauer Farbe löslichen Verbindung beim Übergießen mit Säuren ist also als Reaktion der Perchromate anzusehen, welche Chromtetroxydverbindungen nicht zu geben imstande sind, wofern nicht bei ihrer Zersetzung intermediär Perchromate entstehen.

Da alle Perchromate aus Chromtetroxydverbindungen und Wasserstoffsuperoxyd dargestellt werden können und umgekehrt bei der Zersetzung der Perchromate bei Gegenwart von Ammoniak stets die Bildung von Chromtetroxydtriammin nachgewiesen werden konnte, so wurde früher¹⁾ auf die Möglichkeit hingewiesen, daß die Chromtetroxyd-derivate als Zwischenprodukte bei der Perchromatbildung und beim Perchromatzerfall auftreten. Daß das aber zum mindesten bei der Zersetzung der Perchromate nicht der Fall ist, ließ sich auf folgende Weise zeigen. In saurer Lösung gehen die Tetroxydverbindungen stets in rotviolette Chromisalze über, alle Perchromate aber in die auch bei der schnellen Reduktion der Chromate gebildeten grünen Chromoxydverbindungen. In alkalischer Lösung werden Tetroxydverbindungen bei Gegenwart von Permanganat zu Chromisalz, Perchromate aber nur zu Chromat reduziert. Die Tetroxyd-derivate treten also beim Zerfall der Perchromate nicht als Zwischen-, sondern nur als Nebenprodukte auf und zeigen bei einigen Reaktionen ein von dem der Perchromate verschiedenes Verhalten.

Die Chromtetroxydverbindungen bilden somit eine gesonderte Körperklasse. Zur Aufklärung ihrer Konstitution war es nötig, einerseits die schon bekannten Salze in ihrem chemischen und physikalischen Verhalten näher zu untersuchen, und andererseits zu versuchen, neue Verbindungen dieser Art darzustellen.

Chromtetroxyd-triammin war schon von Wiede in zwei verschiedenen Ausbildungsformen, einer Nadel- und einer Plattenform, erhalten worden. Hofmann und Hiendlmaier²⁾ hatten später behauptet, daß hier zwei Stereoisomere vorliegen. Wie ich in einer früheren³⁾ Mitteilung bereits nachgewiesen habe, gibt weder die genaue krystallographische Untersuchung beider Formen, noch die ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften irgend welchen Anhalt dafür, daß diese beiden Krystallarten zwei Isomere darstellen; es weisen vielmehr alle

¹⁾ Diese Berichte **38**, 3383 [1905].

²⁾ Diese Berichte **38**, 3059 [1905].

³⁾ Diese Berichte **38**, 4070 [1905].

untersuchten Erscheinungen darauf hin, daß es sich nur um zwei verschiedene Ausbildungsformen derselben Krystallart handelt.

Später zeigte Werner¹⁾, daß man durch Einwirkung von Salzsäure Chromtetroxydtriammin in Triamminchromisalze verwandeln kann. Daraufhin habe ich versucht, ob sich etwa Nadel- und Plattenform bei ihrer Zersetzung mit Salzsäure verschieden verhalten und zwei isomere Chromisalze liefern. Es hat sich aber gezeigt, daß beide Krystallformen bei ihrer Zersetzung mit Salzsäure unter den verschiedensten Bedingungen immer dieselben Chromisalze geben. Und dasselbe ist auch bei der Zersetzung der beiden Krystallformen mit Salpetersäure der Fall. Auf die bei dieser Einwirkung entstehenden Chromisalze soll in einer späteren Mitteilung ausführlicher zurückgekommen werden. Für die Konstitution der Perchromate ist nur das eine Ergebnis dieser Versuche von Bedeutung, daß hierdurch der Beweis geführt ist, daß die beiden verschiedenen Formen von Chromtetroxydtriammin, wie schon in der letzten Mitteilung von mir als »sehr wahrscheinlich« bezeichnet wurde²⁾, nicht isomer, sondern nur in der Ausbildung der Krystalle verschieden sind.

Während also bei Zimmertemperatur die Bindung des Ammoniaks an Chrom so fest ist, daß sie auch durch einen Wechsel der Wertigkeit des Chroms nicht beeinflußt wird, ist sie doch, wie durch die folgenden Versuche bewiesen, bei höherer Temperatur viel lockerer. Bei 60—80° zersetzt sich Chromtetroxydtriammin zu einem schwarzen, amorphen Pulver, dem die Formel $\text{Cr}_2(\text{Cr}_2\text{O}_7)_3 + 12 \text{NH}_3$ zukommt, und das daher als Chromibichromat-dodekammin bezeichnet wurde³⁾. Da aber die Ammoniakmoleküle zum Kationenkomplex gehören, so ist das Salz richtiger $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{Cr}_2\text{O}_7)_3$ zu schreiben und als Hexammin-chromibichromat zu bezeichnen. Durch Verreiben mit der berechneten Menge konzentrierter Schwefelsäure kann aus dem Hexamminbichromat Hexaminsulfat dargestellt werden. Die experimentellen Einzelheiten des Überganges zu anderen Hexamminchromisalen sind für die Konstitution der Chromtetroxydverbindungen belanglos und sollen daher an anderer Stelle beschrieben werden.

Zur Aufklärung der Konstitution der Tetroxydverbindungen wurde zunächst das Molekulargewicht von Chromtetroxydtriammin bestimmt. Seine Löslichkeit in Wasser bei 0° beträgt nur 1:400. Ein anderes indifferentes Lösungsmittel, in dem es sich besser löst, wurde aber nicht gefunden, auch in reinem Ammoniak ist es vollkommen unlöslich. Mit Rücksicht auf die äußerst geringe Gefrierpunktserniedrigung,

¹⁾ Diese Berichte **39**, 2656 [1906]. ²⁾ Diese Berichte **38**, 4072 [1905].

³⁾ Berichte der Naturforschenden Gesellschaft zu Freiburg i. B. **17**, 41 [1906].

die bei der kryoskopischen Untersuchung der wäßrigen Lösung zu erwarten war, wurden die Bestimmungen mit großer Sorgfalt durchgeführt.

Zunächst wurde durch Titration der wäßrigen Lösung nachgewiesen, daß die Verbindung sich bei 0° im Verlauf von 1 Stunde nicht merklich in Chromat und Sauerstoff zersetzt. Da die wäßrige Lösung gegen Lackmus neutral reagiert und nicht nach Ammoniak riecht, spaltet das Triammin in wäßriger Lösung bei 0° auch keine merklichen Mengen Ammoniak ab. Es wurden 3 Bestimmungsreihen durchgeführt und die hierzu nötigen Substanzmengen 3 gesondert dargestellten Portionen entnommen. Die Substanz wurde, da sie beim Pulverisieren im Stein- oder Porzellanmörser leicht explodiert, im Buchbaummörser pulverisiert. Die Konzentration wurde einmal durch direktes Abwiegen der Substanz, ein anderes Mal durch Titration der Lösung, deren Gefrierpunkt zuvor ermittelt worden war, mit Jodkalium und Thiosulfat bestimmt. Das Kältebad wurde auf 0.1° konstant erhalten, die Abweichungen vom Mittelwert betragen daher bei den einzelnen Bestimmungen weniger als 0.003°. Auf diese Weise konnte, obwohl die gesamte Depression nur 0.02° betrug, das Molekulargewicht doch mit hinreichender Genauigkeit gemessen werden, so daß die Entscheidung, ob der Verbindung das einfache oder das doppelte Molekulargewicht zukommt, völlig exakt geliefert werden konnte.

In der folgenden Tabelle ist hinter dem Gefrierpunkt in Klammern die Zahl der Beobachtungen geschrieben, aus denen sich der angeführte Gefrierpunkt als Mittelwert ergab.

Lösung g	Substanz g	Gefrierpunkt	Erniedrigung	Molekulargewicht	
				gefunden	berechnet
20	—	1.248 (3)	—	—	
—	0.0476	1.216 (2)	0.032	138	
—	0.0488	1.217 (2)	0.031	146	167
20	—	1.329 (2)	—	—	
—	0.0312 ¹⁾	1.309 (3)	0.020	144	

Es wurde somit das einfache Molekulargewicht gefunden und dadurch die Möglichkeit erwiesen, daß dem Triammin die Konstitutionsformel:



zukommt, die ihm schon Wiede²⁾ und Werner³⁾ zugeschrieben haben. Hierin ist zum Unterschiede von der gewöhnlichen, durch — bezeichneten elektrochemischen Valenzbindung die gegenseitige Bindung

¹⁾ 10 ccm Lösung = 4.00 ccm 0.1167-n. Na₂S₂O₃.

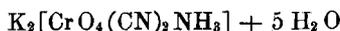
²⁾ Diese Berichte **30**, 2178 [1897]. ³⁾ Diese Berichte **39**, 2659 [1906].

von Atomgruppen durch Koordination durch angedeutet. Für diese Konstitutionsformel spricht vor allem, daß es Wiede gelang, durch Umsetzen von Chromtetroxydtriammin mit Cyankalium ein Kaliumtricyanid darzustellen, in dem die Ammoniak- durch Cyanreste ersetzt sind, das also die Konstitutionsformel:



besitzt. Kürzlich gelang es nun auch, eine der beiden Übergangsformen zwischen dem Triammin und dem Tricyanid, ein Monamminidicyanid zu finden.

Durch Versetzen einer wäßrigen Lösung des später zu beschreibenden Kalium-dichromsäure-tetroxyd-pentacyanids mit Ammoniak wurde Kalium-chromtetroxyd-dicyanid-monammin dargestellt, ein in feinen, gelbbraunen Nadeln krystallisierendes Salz, dem die Formel

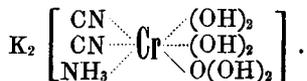


zukommt.

Daß in diesem Salz alles Chrom im Anion vorhanden ist, konnte durch Überführungsversuche nachgewiesen werden. Ob auch das Krystallwasser zum Molekül selbst gehört, ließ sich nicht mit Sicherheit erweisen. Die Analogie mit dem oben erwähnten Kaliumtricyanid wird am besten betont, wenn das Wasser als Krystallwasser aufgefaßt wird. Hierdurch wird die Konstitutionsformel auch besonders einfach, sie nimmt die Form an:



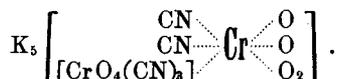
Dafür aber, daß ein Teil des Krystallwassers doch in das Molekül selbst mit hineinzubeziehen ist, spricht einmal die Analogie mit dem später zu beschreibenden Kaliumdichromtetroxydpentacyanid und zweitens der Umstand, daß das Salz beim Trocknen im Chlorcalcium-exsiccator Krystallwasser und Ammoniak gleichzeitig abgibt. In diesem Falle könnte man die Konstitutionsformel etwa in der folgenden Weise schreiben:



Versetzt man eine wäßrige Lösung von Chromsäure mit Cyankalium und Wasserstoffsperoxyd, so krystallisiert je nach der Konzentration entweder das schon früher von Wiede durch Umsetzen von Chromtetroxydtriammin mit Cyankalium erhaltene Tricyanid oder ein Salz der Zusammensetzung $K_5[(\text{CrO}_4)_2(\text{CN})_5] + 5 \text{H}_2\text{O}$ in großen,

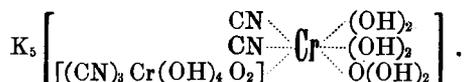
dunklen, rotbraunen Prismen aus. Im Phosphorpentoxyd-Exsiccator ist es unbegrenzt haltbar. Es gibt dabei auch die 5 Mol. Krystallwasser nicht ab, was dafür sprechen würde, daß das Wasser gar nicht als Krystallwasser fungiert, sondern im Komplex selbst enthalten ist. Gegen diese Auffassung aber spricht, daß sich die Strukturformel des Salzes ohne Berücksichtigung des Krystallwassers einfacher gestaltet, wie im Folgenden gezeigt werden wird.

Daß das Chrom im Anionenkomplex vorhanden ist, wurde wiederum durch Überführungsbestimmung nachgewiesen, Die Konstitution dieses Salzes kann somit am einfachsten dadurch erklärt werden, daß man annimmt, eine der im Tricyanid durch CN' besetzten Koordinationsstellen ist hier durch einen neuen Tricyanidkomplex ersetzt. Die Konstitutionsformel dieses Komplexsalzes würde daher lauten:

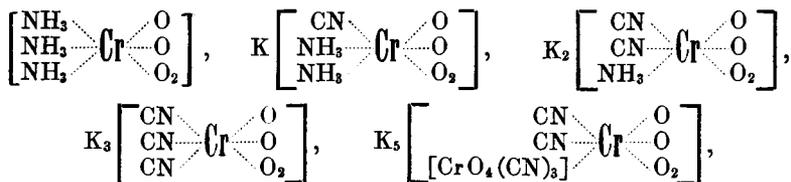


Wir hätten somit hier ein mehrkerniges Komplexsalz vor uns, wie es Werner¹⁾ und Pfeiffer²⁾ schon mehrfach beobachtet haben. Ein Komplexsalz der eben beschriebenen Art aber, bei dem ein Komplex eine Koordinationsstelle in einem ihm sonst völlig gleichartigen Komplexsalz ausfüllt, ist meines Wissens bisher noch nicht sicher festgestellt worden.

Versucht man auch hier wieder, eine Konstitutionsformel aufzustellen, in der auch das Wasser im Komplex enthalten ist, so kann man in Analogie mit dem früher beschriebenen Dicyanidmonammin die folgende Formel aufstellen:



Von der vollständigen Reihe der Tetroxydverbindungen:



sind also jetzt alle Glieder bis auf das zweite bekannt.

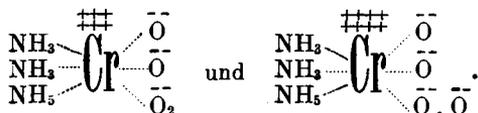
Für die Erörterung der Frage nach der elektrischen Wertigkeit des Chroms in den Tetroxydverbindungen muß zunächst die elek-

¹⁾ Diese Berichte 40, 1 [1907].

²⁾ Ann. d. Chem. 346, 28, [1906].

trochemische Wertigkeit des Chroms in den Chromaten eindeutig sicher gestellt sein. Durch die klassischen Untersuchungen Hittorfs¹⁾ über das Chrom ist erwiesen, daß Chrom bei der Bildung von Chromaten elektrochemisch 6-wertig in Lösung geht. Zunächst ist also das Chrom in den Chromaten jedenfalls 6-wertig. Wenn man, wie das neuerdings von Manchot²⁾ geschieht, behauptet, daß Chrom in den Chromaten sich wie ein elektrochemisch 4-wertiges Element verhält, so muß man eine intramolekulare Umlagerung annehmen, in der die Reduktion des Chroms auf Kosten der Oxydation des Sauerstoffs erfolgt. Zu einer derartigen Annahme wird man sich aber nur dann entschließen, wenn triftige Gründe hierfür angeführt werden. Daß sich die Erscheinungen der indirekten Oxydation durch die Annahme der Vierwertigkeit des Chroms erklären lassen, erscheint kein zwingender Grund, da eine Reihe anderer Annahmen diese Versuche ebenso gut beschreiben können, so z. B. die an anderer Stelle³⁾ von Manchot näher begründete Annahme der Anlagerung des Oxydationsmittels und die an sich sehr einleuchtende Luthersche Annahme der Zwischenstufen⁴⁾. Zweitens spricht nach Manchot das Auftreten von Ozon bei der Zersetzung von Chromat für eine direkte Sauerstoffverketzung im Chromsäuremolekül, also indirekt auch für die 4-Wertigkeit des Chroms. Bei einer sorgfältigen Wiederholung der Versuche von Kraus⁵⁾, der das Auftreten von Ozon beobachtet haben wollte, konnte aber keine Spur Ozon nachgewiesen werden⁶⁾. Somit muß die alte Annahme, daß das Chrom in den Chromaten elektrochemisch 6-wertig ist, aufrecht erhalten werden.

Wir kommen nunmehr zur Frage nach der elektrochemischen Wertigkeit des Chroms in den Chromtetroxydverbindungen. Es kann in diesen sowohl 6- wie 8-wertig sein, wie die folgenden Konstitutionsformeln für das Triammin zeigen:



Falls man also das Chrom als 6-wertig annimmt, muß man gleichzeitig die Existenz einer 2-wertigen O₂-Gruppe in dieser Verbindung annehmen, wie sie z. B. auch im Wasserstoffsuperoxyd vorhanden ist.

¹⁾ Ztschr. für Elektrochem. **4**, 483 [1908].

²⁾ Diese Berichte **39**, 1352 [1906].

³⁾ Verhandlungen d. Phys.-med. Gesellsch. zu Würzburg, N. F. **39**, 237.

⁴⁾ Ztschr. für anorgan. Chem. **54**, 1 [1907].

⁵⁾ Dissertation, Würzburg 1905.

⁶⁾ Wesch, Dissertation, Freiburg i. B. 1909.

Für die Annahme einer derartigen 2-wertigen O_2 -Gruppe spricht, daß die Chromtetroxydverbindungen bei ihrer Zersetzung durch Säuren einen Teil des Sauerstoffs als Wasserstoffsuperoxyd abspalten können. Bei der Zersetzung in alkalischer Lösung wurden als Endprodukte stets nur Chromat und Sauerstoff beobachtet. Dafür, daß aber auch in alkalischer Lösung intermediär Wasserstoffsuperoxyd gebildet wird, spricht die Beobachtung, daß Chromtetroxydverbindungen in alkalischer wie in saurer Lösung Goldsalze zu reduzieren vermögen, was eine typische Wasserstoffsuperoxydreaktion ist. Es war daher wahrscheinlich, daß Chromtetroxydverbindungen in alkalischer Lösung wie in saurer primär teilweise in Chromoxydsalze und Wasserstoffsuperoxyd zerfallen, und daß die Chromisalze sekundär durch das gleichzeitig entstehende Wasserstoffsuperoxyd zu Chromat oxydiert werden. Um das zu beweisen, wurde versucht, das bei dieser Reaktion entstehende Wasserstoffsuperoxyd abzufangen, bevor es oxydierend auf die Chromionen einzuwirken vermag. Das wurde dadurch erreicht, daß ein Überschuß von Kaliumpermanganat zur alkalischen Chromtetroxydlösung hinzugegeben wurde. Das Permanganat wird hierbei zu Manganat reduziert. Nach Beendigung dieser Reaktion wurde die Lösung angesäuert und das überschüssige Kaliumpermanganat mit Jodkalium und Natriumthiosulfat zurücktitriert.

Chromtetroxydtriammin wurde im Buchsbaummörser staubfein pulverisiert und eine abgewogene Menge der Substanz zu einer abgemessenen Menge Kaliumpermanganat und Natronlauge hinzugegeben. Die Reaktion begann momentan und war je nach der Konzentration des Alkalis und der Temperatur nach einigen Minuten oder erst nach mehreren Stunden beendet. Je stärker alkalisch die Lösung ist, um so schneller verläuft die Reaktion. Die Lösung wurde stets mehrere Stunden (4—14) stehen gelassen, dann mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Jodkalium und Natriumthiosulfat zurücktitriert. Während bei der direkten Titration von Chromtetroxydverbindungen mit Jodkalium und Thiosulfat stets der Farbenumschlag von blau zu rotviolett eintritt, da bei der Reduktion rotviolette Chromikkomplexsalze entstehen, findet bei Gegenwart von Permanganat der Farbenumschlag von blau zu grün statt. Es rührt das offenbar daher, daß die zunächst entstehenden rotvioletten Chromikkomplexsalze durch Permanganat zu Chromat oxydiert werden und bei der schnellen Reduktion von Chromat durch Jodkalium sich, wie gewöhnlich, die grünen Chromisalze bilden.

Wie die folgenden Versuche zeigen, hat die Konzentration des Alkalis auf das Resultat keinen Einfluß. Daß auch die Änderung der Temperatur ($0-50^\circ$) und Menge der angewandten Substanz (0.03—0.08 g) und die Korngröße der Substanz, wie zu erwarten, keinen Einfluß ausüben, bewiesen eine Anzahl Kontrollversuche, von denen in der folgenden Tabelle nur einer (Versuch 7) angeführt ist, in dem die Substanz nicht pulverisiert und die Lösung auf 40° erwärmt wurde. Die Kaliumpermanganatlösung war bei Ver-

such 1—6 0.1038-n., bei Versuch 7 0.1415-n., die Natriumthiosulfatlösung bei Versuch 1—4 und 7 0.1131-n., bei Versuch 5 und 6 0.1187-n.

	Substanz	NaOH		K Mn O ₄	Na ₂ S ₂ O ₃	Äqui-
	g	ccm	‰	ccm	ccm	valent
1	0.0334	5	50	48.25	40.63	2.1
2	0.0453	10	50	49.45	40.41	2.1
3	0.0350	20	50	49.30	41.59	2.0
4	0.0388	40	50	49.50	41.14	2.1
5	0.0476	20	10	49.40	36.45	2.8
6	0.0725	100	10	49.62	35.30	2.2
7	0.0783	10	10	82.24	91.22	2.8

Die Zahl der pro 1 Mol. Tetroxydtriammin reduzierten Äquivalente Permanganat schwankt unregelmäßig zwischen 2 und 3. Hätte sich das Triammin quantitativ in Chromisalze und Wasserstoffsperoxyd zersetzt, so wären pro Mol. Triammin 5 Äquivalente Permanganat reduziert worden; verlief aber die Reduktion in der Weise, daß nur

die der Formel $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \text{Cr} \diagdown \\ \text{O} \\ \diagdown \text{O}_2 \end{array}$ entsprechende O₂-Gruppe in Wasserstoffsperoxyd übergeht, so wären entsprechend den Gleichungen:



für 1 Mol. Triammin 3 Äquivalente Permanganat reduziert worden.

Die Versuche zeigen nun, daß die Einwirkung unter keiner der untersuchten Bedingungen einheitlich verläuft, daß also stets mehrere Reaktionen nebeneinander stattfinden. Es kann daher auch nicht sicher entschieden werden, welche der besprochenen Reaktionen — vielleicht gleichzeitig mit dem Zerfall eines Teiles des Triammins in Chromat und Sauerstoff — sich abspielen. Bemerkenswert ist immerhin, daß stets weniger als 3 Äquivalente Permanganat reduziert werden, was dafür spricht, daß die Chromtetroxydverbindungen nicht quantitativ in Chromisalze und Wasserstoffsperoxyd übergehen, sondern

daß nur die in der Formel $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \text{Cr} \diagdown \\ \text{O} \\ \diagdown \text{O}_2 \end{array}$ enthaltene O₂-Gruppe Wasserstoffsperoxyd bildet.

Und dieser in alkalischer Lösung beobachtete Reaktionsverlauf gleicht hierin dem schon früher in saurer Lösung festgestellten. Wie in der vorigen Mitteilung gezeigt wurde, variiert zwar die Zahl der Äquivalente des als Wasserstoffsperoxyd abgespaltenen Sauerstoffs je nach der Konzentration der Säure, es wurden aber nie mehr als 2.8 Äquivalente Wasserstoffsperoxyd pro Mol. Triammin beobachtet.

Wie die folgenden Versuche zeigen, wird auch durch die Gegenwart von Permanganat dieser Reaktionsverlauf in keiner Weise geändert.

Es wurden die in der folgenden Tabelle eingetragenen Mengen Permanganat und Schwefelsäure mit je 50 ccm Wasser versetzt. In diese Lösung wurde die fein pulverisierte, abgewogene Menge Triammin eingetragen und das überschüssige Permanganat mit Jodkalium und Thiosulfat zurücktitriert. Hieraus ist in der vorletzten Spalte die Anzahl Äquivalente Wasserstoffsperoxyd berechnet, die von je 1 Mol. Triammin gebildet werden. Daneben ist, in der letzten Spalte, die Menge Wasserstoffsperoxyd in Äquivalenten verzeichnet, die nach den in der vorigen Mitteilung angeführten Zahlen (ohne die Gegenwart von Permanganat) abgespalten wird.

Substanz	konz. H ₂ SO ₄		0.1437-n. KMnO ₄		0.1150-n. Na ₂ S ₂ O ₃		Äquivalente H ₂ O ₂	
	g	ccm	ccm	ccm	ccm	mit KMnO ₄	ohne KMnO ₄	
0.1780	10	49.85	41.20	2.28	2.37			
0.4647	20	55.00	0.55	2.82	2.76			

Da also stets weniger als 4 Äquivalente Sauerstoff als Wasserstoffsperoxyd abgespalten werden, so steht der Annahme einer elektrochemisch zweiwertigen O₂-Gruppe im Chromtetroxydmolekül und mithin der Annahme, daß das Chrom in den Chromtetroxydverbindungen sechswertig ist, nichts im Wege. Und da ferner achtwertige Chromverbindungen bisher nicht bekannt sind, so wird man meiner Ansicht nach am zweckmäßigsten die Annahme machen, daß auch die Chromtetroxydderivate zu den Verbindungen des sechswertigen Chroms zu zählen sind.

Experimenteller Teil.

Kalium-chromtetroxyd-dicyanid-monammin, K₂[CrO₄(CN)₂NH₃] + 5 H₂O¹⁾.

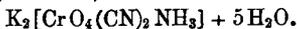
Das Salz kann auf zwei Arten dargestellt werden. Entweder man versetzt 20 ccm einer 25-proz. Cyankaliumlösung mit 5 ccm einer 50-proz. Chromsäurelösung, läßt das Gemisch zu einem Brei erstarren und gibt langsam 5 ccm einer 30-proz. Wasserstoffsperoxydlösung hinzu. Die Lösung wird mehrere Stunden in Eispackung stehen gelassen und nach dem Auftauen so lange mit Alkohol versetzt, bis sich ein dunkelrotes Öl abscheidet. Dieses wird im Scheidetrichter von der darüber stehenden Flüssigkeit getrennt und konzentriertes Ammoniak hinzugegeben, bis die Lösung danach riecht. Dann läßt man sie im Chlorcalcium-Exsiccator auskrystallisieren.

¹⁾ Die folgenden Versuche sind von Hrn. Alfred Wesch ausgeführt worden. Näheres siehe Dissertation, Freiburg i. Br. 1909.

Oder aber man versetzt eine wäßrige Lösung von Kaliumdichromtetroxydpentacyanid solange mit Ammoniak, bis sie schwach danach riecht. Es läßt sich dann aus dieser Lösung beim Versetzen mit Alkohol kein Öl mehr ausscheiden, sondern es setzen sich lange, feine, gelbbraune Nadeln ab. Im polarisierten Licht zeigen die Krystalle parallel der langen Kante Auslöschung, sind aber nur sehr schwach pleochroitisch. Bei gewöhnlicher Temperatur ist das Salz — wahrscheinlich infolge seines hohen Wassergehalts — nicht explosiv, beim raschen Erhitzen aber zersetzt es sich unter schwacher Feuererscheinung und Explosion, wobei ein Gemisch von Chromoxyd und Kaliumchromat zurückbleibt. An der Luft ist es hygroskopisch; beim Aufbewahren in verschlossenen Gefäßen zersetzt es sich langsam unter Ammoniak- und Blausäure-Abspaltung. In Wasser und Ammoniak löst es sich sehr leicht mit brauner Farbe; die wäßrige Lösung reagiert infolge hydrolytischer Spaltung schwach alkalisch und zeigt die gewöhnlichen Reaktionen der Chromtetroxydverbindungen, der Blausäure und des Ammoniaks, die auch durch den Geruch wahrgenommen werden können.

Zur Bestimmung des Chromgehalts wurde das Salz durch Kochen zu Chromat zersetzt und die Chromatmenge dann jodometrisch ermittelt. Der Sauerstoffgehalt wurde in der wäßrigen Lösung des Salzes jodometrisch bestimmt und das Cyan mit Silbernitrat als Silbercyanid gefällt und nach dem Glühen als Silber gewogen. Die Ausfällung von Silberchromat wurde hierbei durch nachträglichen Zusatz von Salpetersäure verhindert. Der Ammoniakgehalt konnte durch die übliche Destillationsmethode nicht ermittelt werden, da sich hierbei stets ein Teil des Cyans zu Ammoniak zersetzte. Infolgedessen wurde der Gesamtstickstoffgehalt durch Verbrennung nach der Dumaschen Methode ermittelt und der Ammoniakgehalt durch Subtraktion des Cyangehalts vom Gesamtstickstoff gefunden.

Chrombestimmung: 0.2130 g Sbst.: 15.68 ccm 0.1153-n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. — 0.2585 g Sbst.: 19.36 ccm 0.1153-n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. — Sauerstoffbestimmung: 0.2683 g Sbst.: 31.55 ccm 0.1153-n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. — 0.2213 g Sbst.: 26.83 ccm 0.1153-n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. — Kaliumbestimmung: 0.2070 g Sbst.: 0.1020 g K_2SO_4 . — 0.2908 g Sbst.: 0.1448 g K_2SO_4 . — Cyanbestimmung: 0.2146 g Sbst.: 0.1086 g Ag. — 0.2308 g Sbst.: 0.1160 g Ag. — Ammoniakbestimmung: 0.1656 g Sbst.: 15.20 ccm N (20°, 741 mm). — 0.1580 g Sbst.: 13.90 ccm N (24°, 742 mm).



Ber. Cr 14.74, O₂ 11.31, K 22.15, CN 14.71, NH₃ 4.82.

Gef. » 14.75, » 10.85, » 22.13, » 12.20, » 4.35.

» » 15.01, » 11.19, » 22.36, » 12.11, » 4.29.

Das Verhältnis von Cyan zu Chrom beträgt bei diesen Analysen 1.64. Daß der Cyangehalt unter dem berechneten Werte (2.00) gefunden wurde, rührt daher, daß das Salz beim Trocknen sehr leicht Blausäure verliert, wie man am Geruch ohne weiteres erkennt. Es wurde eine neue Probe unmittelbar nach der Darstellung analysiert und das Verhältnis von Cyan zu Chrom,

wie die folgenden Zahlen zeigen, tatsächlich dem theoretischen Werte näher liegend gefunden.

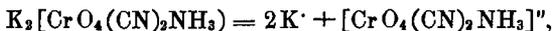
Chrombestimmung: 0.2465 g Sbst.: 17.25 ccm 0.1153-n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. —
Cyanbestimmung: 0.2078 g Sbst.: 0.1116 g Ag.

Cr: CN = 1:1.85.

Das Molekulargewicht des Salzes wurde durch Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung in wäßriger Lösung nach der Beckmannschen Methode ermittelt. Unter »Gefrierpunkt« ist in der folgenden Tabelle der Mittelwert mehrerer Beobachtungen angegeben und die Zahl der Beobachtungen, aus denen das Mittel gewonnen ist, in Klammern dahintergesetzt.

Lösungsmittel	Substanz	Gefrierpunkt	Depression	Molekulargewicht
10.000 g	—	4.209 (3)	—	—
10.033 »	0.0960 g	3.979 (3)	0.230	76.96
10.098 »	0.2876 »	3.580 (2)	0.629	83.77
10.163 »	0.4943 »	3.177 (2)	1.032	87.19

Bei der Annahme der Dissoziation in 3 Ionen, entsprechend der Gleichung



beträgt der berechnete Wert 87.49. Die Messungen zeigen also, daß das Komplex-Ion selbst noch weiter dissoziiert ist.

Damit stimmen auch die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessung überein. Als Leitfähigkeitsgefäß wurde das Kohlrauschsche benutzt, das sich in einem Thermostaten befand, dessen Temperatur auf 18° gehalten wurde. Zur Bestimmung der Widerstandskapazität des Gefäßes diente eine gesättigte Gipslösung. Sie wurde zu 3.9819 gefunden.

Die spezifische Leitfähigkeit des Lösungsmittels betrug in reziprok. Ohm pro ccm $1.8 \cdot 10^{-5}$. In der folgenden Tabelle ist nur das Mittel der beobachteten Einzelwiderstände angegeben. Die Zahl der Messungen, aus denen der Mittelwert berechnet ist, ist in Klammern hinzugefügt.

Zeichenerklärung:

φ = Verdünnung = ccm/g-Äquiv.

W = Widerstand in Ohm.

κ = gemessene Leitfähigkeit der Lösung.

Λ = Äquivalentleitfähigkeit.

φ	Mittel W	κ	Λ
11 401	473.89 (5)	$8.4022 \cdot 10^{-3}$	98.11
23 403	862.51 (5)	$4.6163 \cdot 10^{-3}$	107.61
46 805	1588.96 (5)	$2.5059 \cdot 10^{-3}$	116.45
93 610	2963.68 (5)	$1.3435 \cdot 10^{-3}$	124.08
187 220	5663.05 (4)	$7.0310 \cdot 10^{-4}$	128.25

Die Äquivalentleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung wurde durch graphische Extrapolation bestimmt und zu 153 gefunden. Das Verhältnis der bei einer bestimmten Konzentration gemessenen Äquivalentleitfähigkeit zur Äquivalentleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung gibt den Dissoziationsgrad. Dieser ist in der letzten Spalte der folgenden Tabelle eingetragen.

Normalität	λ	λ_{∞}	Dissoziationsgrad
0.04272	98.11	153	0.64
0.02136	107.61	—	0.71
0.01068	116.45	—	0.76
0.00534	124.08	—	0.81
0.00267	128.25	—	0.84

Kalium-chromtetroxyd-pentacyanid, $K_5[(CrO_4)_2(CN)_5] + 5H_2O$.

Gibt man zu 20 ccm einer 25-prozentigen Cyankaliumlösung 5 ccm einer 50-prozentigen Chromsäurelösung, läßt das Gemisch in einer Eis-Kochsalz-Mischung zu einem Brei erstarren, gibt dann allmählich 5 ccm 30-prozentiges Wasserstoffsperoxyd zu und läßt das gut ausgefrorene Gemisch mehrere Stunden in Eispackung stehen, damit die Einwirkung des Wasserstoffsperoxyds bei möglichst tiefer Temperatur erfolgt, so erhält man nach dem Auftauen eine tief dunkelrote Flüssigkeit, aus der sich durch Ausschütteln mit Alkohol ein dunkelrotes Öl abscheiden läßt. Durch Schütteln mit Alkohol wird es so lange gewaschen, bis der Alkohol klar bleibt. Dann läßt man das Öl mit Alkohol überschichtet im Chlorcalcium-Exsiccator auskrystallisieren. Nach 1—2 Tagen scheiden sich je nach der Größe rotgelb bis rotbraun gefärbte, durchsichtige Krystalle ab.¹⁾ Sie werden abfiltriert, und das Öl wird mit Alkohol überschichtet zur weiteren Krystallisation, wie vorher, stehen gelassen: Jetzt scheiden sich gut ausgebildete, tiefdunkelrotbraune Prismen ab. Sie sind endlich teils abgebrochen, teils unter einem Winkel von 45° abgeschrägt, etwas pleochroitisch und zeigen im polarisierten Lichte parallel der langen Kante Auslöschung.

Und zwar scheiden sich die gleichen Krystalle ab, gleichgültig, ob die Krystallisation bei 0° oder bei 30° erfolgt. Zur Umkrystallisation löst man das Salz in möglichst wenig Wasser, schüttelt mit Alkohol ein Öl aus und verfährt weiter, wie oben angegeben.

¹⁾ Dieselben bestehen aus wasserhaltigem Kaliumchromat der Formel $K_2CrO_4 + 4H_2O$, näheres s. Wesch, Dissertation, Freiburg i/Br. 1909.

Das Salz löst sich in Wasser mit rotbrauner Farbe. Die wäßrige Lösung reagiert alkalisch und gibt die charakteristischen Reaktionen der Chromtetroxydderivate und der Blausäure. Wie das Dicyanid ist auch das Pentacyanid äußerst hygroskopisch und, solange es noch Spuren von Feuchtigkeit enthält, sehr leicht zersetzlich. Erst später wurde beobachtet, daß das Salz in einem ganz kleinen Phosphorpenoxyd-Exsiccator gut haltbar ist. Es wurde hierzu ein Wäagegläschen von 4 cm Durchmesser und 6 cm Höhe benutzt. Im üblichen Exsiccator gibt es zu viel Blausäure ab und verliert hiernach auch Sauerstoff.

Die folgenden Analysen wurden, da wir diese Erfahrung zu der Zeit noch nicht besaßen, mit dem frisch dargestellten, noch feuchten Salze ausgeführt und daher nur das Verhältnis der einzelnen Bestandteile bestimmt. Die analytischen Methoden waren die gleichen, wie beim Dicyanamonmin, nur wurde der Kohlenstoffgehalt durch Verbrennung ermittelt.

Chrombestimmung: 0.2791 g Sbst.: 19.29 ccm 0.0940-n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. — 0.3023 g Sbst.: 21.18 ccm 0.0940-n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. — Sauerstoffbestimmung: 0.2626 g Sbst.: 30.10 ccm 0.0940-n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. — 0.2657 g Sbst.: 30.62 ccm 0.0940-n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. — Kaliumbestimmung: 0.3408 g Sbst.: 0.1566 g K_2SO_4 . — 0.3832 g Sbst.: 0.1799 g K_2SO_4 . — Kohlenstoffbestimmung: 0.3693 g Sbst.: 0.0878 g CO_2 . — 0.2733 g Sbst.: 0.0633 g CO_2 .

Cr: O₂ (über Cr₂O₃): K: C = 1 : 2.48 : 2.45 : 2.45.

Zur Kontrolle wurde in einer zweiten Substanzprobe der Cyangehalt einmal durch Rücktitration des Silbernitrats mit Rhodanammonium nach der Volhardschen Methode und einmal gewichtsanalytisch durch Abscheidung als Cyansilber und Reduktion von diesem zu Silber bestimmt. Bei der titrimetrischen Bestimmung wurde die wäßrige Lösung der Substanz mit 50 ccm Silbernitrat gefällt, mit Salpetersäure angesäuert und auf 500 ccm aufgefüllt: 100 ccm hiervon wurden mit Rhodanammonium zurücktitiert. Beide Methoden gaben, wie die folgende Tabelle zeigt, sowohl untereinander, wie mit der Verbrennung vollkommen übereinstimmende Resultate.

Chrombestimmung: 0.2178 g Sbst.: 20.12 ccm 0.0940-n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. — 0.2243 g Sbst.: 20.95 ccm 0.0940-n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. — Cyanbestimmung, titrimetrisch: 0.2293 g Sbst.: 5.75 ccm 0.1160-n. $(\text{NH}_4)\text{CNS}$ [10 ccm AgNO_3 = 8.66 ccm $(\text{NH}_4)\text{CNS}$]. — 0.2810 g Sbst.: 4.98 ccm 0.1160-n. $(\text{NH}_4)\text{CNS}$ [10 ccm AgNO_3 = 8.61 ccm $(\text{NH}_4)\text{CNS}$]. — Cyanbestimmung, gewichtsanalytisch: 0.2293 g Sbst.: 0.1843 g Ag. — 0.2810 g Sbst.: 0.2196 g Ag.

Cr: CN (titrimetrisch): CN (gewichtsanalytisch) = 1 : 2.55 : 2.53.

In einer dritten Substanzprobe endlich wurde der Sauerstoff einmal durch die in meiner ersten Mitteilung beschriebene¹⁾, für die Sauerstoffbestimmung

¹⁾ Diese Berichte 38, 1890 [1905].

in Perchromaten ausgearbeitete, gasanalytische Methode und einmal durch die Titration mit Jodkalium ermittelt. Die Übereinstimmung der auf beiden Wegen gefundenen Werte zeigt, daß im Gegensatz zu den Perchromaten bei den Chromtetroxydderivaten auch die einfachere titrimetrische Methode richtige Resultate liefert.

Sauerstoffbestimmung, titrimetrisch: 0.2411 g Sbst.: 34.04 ccm 0.0940-n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. — 0.2323 g Sbst.: 33.55 ccm 0.0940-n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. — Gasanalytisch. 0.4289 g Sbst.: 30.80 ccm O_2 (18.5°, 718.25 mm) und 9.95 ccm 0.0940-n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$: — 0.4062 g Sbst.: 28.80 ccm O_2 (18.82°, 715.95 mm) und 7.48 ccm 0.0940-n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

O titrimetrisch 10.62, 10.84 %
» gasanalytisch 10.85, 10.31 ».

Als sich später zeigte, daß das Salz ohne Zersetzung im Phosphor-pentoxyd-Exsiccator haltbar ist und unter diesen Bedingungen nur einen Teil seines Wassergehaltes abgegeben hat, wurde schließlich noch eine Chrombestimmung des getrockneten Salzes ausgeführt, die beweist, daß es einen Krystallwassergehalt von 5 Molekülen Wasser auf 2 Atome Chrom besitzt.

0.1782 g Sbst.: 14.27 ccm 0.1153-n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. — 0.1280 g Sbst.: 10.21 ccm 0.1153-n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Ber. Cr 16.07. Gef. Cr 16.04, 15.98.

Das Molekulargewicht wurde wieder nach der Beckmannschen kryoskopischen Methode ermittelt. Unter der Annahme der Dissoziation in sechs Ionen entsprechend der Gleichung:



berechnet sich das Molekulargewicht 111.5. Die Messungen zeigen also, daß wiederum das Komplex-Ion weitergehend dissoziiert ist.

Lösungs- mittel g	Substanz g	Gefrier- punkt	Depression	Molekular- gewicht
10.000		4.091 (2)		
10.053	0.0913	3.878 (3)	0.213	78.88
10.155	0.2674	3.538 (2)	0.553	88.09
10.244	0.4214	3.241 (2)	0.850	89.53

Ferner wurde die elektrische Leitfähigkeit in der gleichen Weise wie beim Dicyankaliummonammin ermittelt. Die Messungen wurden wieder bei 18° angestellt, die Kapazität des Leitfähigkeitsgefäßes betrug 3.9819, die spezifische Leitfähigkeit des Lösungsmittels $5.8 \cdot 10^{-6}$. Im übrigen ist die Bezeichnung und die Anordnung der folgenden Tabelle die gleiche wie bei Dicyankaliummonammin.

φ	Mittel W	*	λ
Messung 1.			
2 414	127.91 (3)	$3.1131 \cdot 10^{-2}$	75.13
4 828	227.25 (5)	$1.7522 \cdot 10^{-2}$	84.56
9 655	412.64 (6)	$9.6498 \cdot 10^{-3}$	93.11
19 310	756.89 (6)	$5.2609 \cdot 10^{-3}$	101.48
38 621	1415.50 (5)	$2.8131 \cdot 10^{-3}$	108.42
77 242	2685.98 (5)	$1.4825 \cdot 10^{-3}$	114.06
Messung 2.			
3 069	173.47 (4)	$2.2955 \cdot 10^{-2}$	70.48
6 138	309.45 (5)	$1.2868 \cdot 10^{-2}$	78.95
12 277	561.58 (5)	$7.0901 \cdot 10^{-3}$	86.97
24 554	1033.95 (4)	$3.8512 \cdot 10^{-3}$	94.42
49 107	1937.72 (4)	$2.0551 \cdot 10^{-3}$	100.63
98 214	3584.60 (2)	$1.1109 \cdot 10^{-3}$	108.54
Messung 3.			
2 729	150.67 (4)	$2.6429 \cdot 10^{-2}$	72.10
5 458	270.73 (5)	$1.4708 \cdot 10^{-2}$	80.24
10 915	490.21 (4)	$8.1228 \cdot 10^{-3}$	88.60
21 830	899.43 (5)	$4.4272 \cdot 10^{-3}$	96.52
43 661	1682.50 (4)	$2.3667 \cdot 10^{-3}$	103.32
87 322	3202.40 (4)	$1.2434 \cdot 10^{-3}$	107.9

Die äquivalente Leitfähigkeit, durch graphische Extrapolation ermittelt, beträgt 134. Die folgende Tabelle gibt die gefundenen Dissoziationsgrade.

Normalität	λ	λ_{∞}	Dissoziationsgrad
0.3670	72.56	134	0.54
0.1835	81.25	—	0.61
0.0920	89.56	—	0.67
0.0460	97.47	—	0.73
0.0230	104.13	—	0.78
0.0115	110.39	—	0.82

Bezeichnet n die Anzahl der Ionen, in die das vollkommen dissoziierte Salz zerfallen ist, t die beobachtete und t_0 die berechnete Gefrierpunktserniedrigung und α den Dissoziationsgrad, so läßt sich n durch Kombination der aus der Messung der Gefrierpunktserniedrigung und der Leitfähigkeit erhaltenen Werte berechnen nach der Formel¹⁾

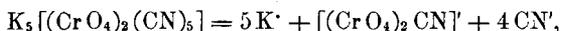
$$\frac{t}{t_0} = 1 + (n-1) \alpha.$$

In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse dieser Rechnung zusammengestellt.

¹⁾ Nernst, Theoretische Chemie, 5. Auflage, S. 359.

Angew. Substanz	t	t ₀	α	n	Mittel n
0.0913	0.213	0.0304	0.68	9.8	10.2
0.2674	0.553	0.0872	0.59	10.0	
0.4214	0.850	0.1364	0.54	10.7	

Das Salz ist also bei vollkommener Dissoziation in 10 Ionen zerfallen entsprechend der Gleichung



damit steht in Einklang, daß die wäßrige Lösung stark nach Blausäure riecht und die typischen CN'-Reaktionen zeigt.

**560. C. Harries und Hans von Splawa Neymann:
Über die Zersetzungsgeschwindigkeit der Ozonide einiger
cyclischer Kohlenwasserstoffe.**

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 13. Oktober 1908.)

Vor kurzem hat der eine von uns in Gemeinschaft mit Tank¹⁾ gezeigt, daß die Ozonide des Cyclopentens und Cyclohexens bei der Spaltung mit Wasser in ihrem Verhalten von einander abweichen. Man kann nicht nur verschiedene Zersetzungsgeschwindigkeiten konstatieren, sondern es läßt sich auch feststellen, daß das Verhältnis der Quantitäten der betreffenden Spaltungsprodukte ein verschiedenes ist, indem das Cyclopentenzonid mehr aldehydische Bestandteile, das Cyclohexenzonid vorwiegend die offene Dicarbonsäure liefert. Bei der Untersuchung des Cyclohexenzonids haben wir gefunden, daß die Angaben der früheren Abhandlung von Harries und Neresheimer²⁾ einer Ergänzung bedürfen. Es ist nämlich nicht gleichgültig, welches Lösungsmittel man beim Ozonisieren des Cyclohexens benutzt. Dort war angegeben worden, daß beim Ozonisieren in Chloroform ein ganz schwer lösliches Cyclohexenzonid gewonnen wird. Diese Angabe beruht indessen auf einer Verwechslung, man erhält das unlösliche Cyclohexenzonid, welches bei 115—120° unter Zersetzung schmilzt, beim Einleiten von Ozon in eine Lösung von Cyclohexen nur in Tetrachlorkohlenstoff, während sich bei der Be-

¹⁾ Diese Berichte 41, 1701 [1908]. ²⁾ Diese Berichte 39, 2846 [1906].