

übergehen würde. Auf gütigen Hinweis von Hrn. A. G. Perkin hatte ich s. Z. Versuche in dieser Richtung hin angestellt; ich spreche ihm gleich an dieser Stelle meinen tiefsten Dank für seinen guten Rath aus.

Die Zinkstaubdestillation wurde in einer langhalsigen Eisenretorte vorgenommen und das nach Orangen riechende Oel unter Eiskühlung aufgefangen. Nach einigem Stehen erstarrte das Oel nur theilweise; es wurde auf der Saugpumpe abfiltrirt. Nach öfterem Umkrystallisiren aus Chloroform schieden sich kleine Täfelchen ab, die bei 26—27.5° schmelzen und bei 260° sieden. (Diphenylmethan: Schmp. 27°, Sdp. 262°.)

0.1742 g Sbst.: 0.6099 g CO<sub>2</sub>, 0.1109 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>. Ber. C 92.91, H 7.14.

Gef. » 92.42, » 7.51.

In der gleichen Absicht wurde noch das nach A. Einhorn und H. Pfeiffer<sup>1)</sup> dargestellte Salicylid der Zinkstaubdestillation unterworfen; auch hier erhält man aus Chloroform bei 26.5° schmelzende Täfelchen (schwach gelb gefärbt).

Des weiteren gedenke ich, die α-Digallussäure (Schiff), β-Digallussäure (Böttinger) und auch ein von mir nach der Einhorn-Pfeiffer'schen Methode dargestelltes Gallid näher zu untersuchen.

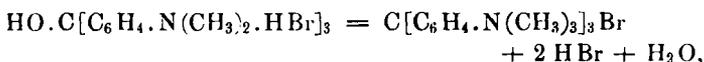
University College of Wales, Aberystwyth

### 627. J. Sand: Salze der Krystallviolettgruppe,

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 1. October 1905.)

Das Carbinol des Krystallviolettes vereinigt sich bei Wasserabschluss und in der Kälte mit gasförmigem Bromwasserstoff zu einem farblosen Salze der Formel HO.C[C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.HBr]<sub>3</sub>, das von A. Hantzsch<sup>2)</sup> dargestellt und untersucht worden ist. Die im ersten Augenblicke farblose Lösung dieses »Carbinoltrisalzes« zersetzt sich mit messbarer Geschwindigkeit in das Monofarbsalz und Bromwasserstoffsäure nach der Gleichung:



und es war für anderweitige Berechnungen über Hydratationsgewichte in Farbsalzlösungen nothwendig, ausser den von Gerlinger<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> Diese Berichte 34, 2951 [1901].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 33, 753 [1900].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 37, 3958 [1904].

berechneten Carbinolisirungsgeschwindigkeiten auch die absolute Geschwindigkeit obigen Zerfalles aus den Messungen<sup>1)</sup> von A. Hantzsch herzuleiten.

Die Erreichung dieses Zieles wird, wie aus dem Folgenden ersichtlich, durch Auffindung der Thatsache erschwert, dass Mischungen aus Krystallviolettlösungen mit Salzsäure bei sorgfältig constant gehaltener Temperatur einen beträchtlichen, zeitlichen Leitfähigkeitsrückgang von einem Anfangswert bis zu einem bestimmten Minimalwerth zeigen. Diese Erscheinung deutet auf ein allmählich-3 Verschwinden von Wasserstoffionen, d. h. auf die Bildung mehrsauriger Salze hin, und die Leitfähigkeitsendwerthe zeigen, dass sich hier langsam ein Gleichgewicht zwischen Farbmonosalz, Salzsäure und einem dritten Elektrolyten, der künftig »Trisalz  $\beta$ « genannt werden soll, einstellt.

Die Zusammensetzung dieses dritten Elektrolyten ist, abgesehen vom Hydratationszustande, durch die Berechnung der Gleichgewichtskonstanten

$$K = \frac{[\text{Farbmonosalz}][\text{HCl}]^2}{[\text{Farbtrisalz } \beta]} = 1.12 \cdot 10^{-3} \text{ )}$$

aus den Leitfähigkeitsendwerthen von sieben Versuchen bewiesen, seine Constitution bleibt vorläufig unbekannt. Dieses Trisalz  $\beta$  ist aber, vom verschiedenen Anion abgesehen, nicht identisch mit dem von A. Hantzsch (loc. cit.) aus Krystallviolettcarbinol und Bromwasserstoff in Chloroform bei gewöhnlicher Temperatur hergestellten Trisalz der Formel  $\text{C}[\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2]_3 \cdot \text{Br}(\text{HBr})_2$ , welches letzteres Salz hier stets als »Trisalz  $\alpha$ « (Hantzsch) bezeichnet werden soll. Trisalz  $\alpha$  und Trisalz  $\beta$  unterscheiden sich nämlich scharf durch die Grösse der beiderseitigen kinetischen Constanten, welche die Geschwindigkeit des Ueberganges beider Trisalze in Farbmonosalz und Salzsäure regeln.

Das Trisalz  $\alpha$  (Hantzsch) zeigt nach dem Lösen in Wasser sofort einen constanten Leitfähigkeitswerth, der nicht dem eines dreifachen (theilweise hydrolysirten) Aniliniumsalzes entspricht, sondern der sehr nahe gleich ist der für (1 Farbmonosalz + 2 HBr) additiv berechneten Leitfähigkeit. Hier erfolgt also die Umlagerung in das Farbsalz so gut wie augenblicklich, und der Werth der zahlenmässig

1) Diese Berichte 33, 755 [1900].

2) Unter den angegebenen Concentrationen sind stets Ionenconcentrationen zu verstehen: nur aus Gründen der Deutlichkeit und Kürze sind hier wie im Folgenden statt der Kationen-Concentrationen, die Gesamtconcentration des so gut wie vollständig ionisirten Elektrolyten, eingeführt.

nicht zu bestimmenden Zerfallsconstanten ( $k$  genannt) liegt jedenfalls sehr hoch.

Die Zerfallsconstante ( $k_2$ ) des Trisalz  $\beta$  lässt sich aus der langsamen Einstellung des Gleichgewichtes Farbmonosalz + 2 HCl  $\rightleftharpoons$  Trisalz  $\beta$  ermitteln; es ergaben sich die Geschwindigkeitsconstanten der beiden unvollständig verlaufenden Reactionen:

1. Farbmonosalz + 2 HCl  $\rightarrow$  Trisalz  $\beta$ ;
2. Trisalz  $\beta$   $\rightarrow$  Farbmonosalz + 2 HCl zu bezw.  
 $k_1 = 5.2$        $k_2 = 5.8 \cdot 10^{-3}$ .

Aus der grossen Verschiedenheit von  $k$  und  $k_2$  folgt die Berechtigung der Unterscheidung zwischen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Trisalz.

Nun war aber noch eine dritte Möglichkeit offen, das Trisalz  $\beta$  konnte identisch sein mit dem Carbinoltrisalz von Hantzsch; dann würde es sich bei dem in Systemen Krystallviolett + Salzsäure langsam einstellenden Gleichgewicht um die umkehrbare Reaction



handeln.

In diesem Falle aber hätte die Zerfallsconstante  $k_2 = 5.8 \cdot 10^{-3}$  unseres Trisalzes  $\beta$  gleich sein müssen der Zerfallsconstante des Carbinoltrisalzes, die sich aber aus den Messungen von Hantzsch auf umständlichem Wege zu  $k_3 = 2 \cdot 10^{-2}$ , also drei Mal grösser als  $k_2$  ergab. Danach ist das Trisalz  $\beta$  auch verschieden von dem Carbinoltrisalz von Hantzsch, so lange der Zahlenunterschied von  $k_2$  und  $k_3$  gesichert bleibt. Die Berechnung der Carbinoltrisalz-Zerfallsconstante aus den Versuchen von Hantzsch macht deshalb einige Schwierigkeiten, weil sich ja beim Zerfall des Carbinoltrisalzes Farbmonosalz und Salzsäure bilden, die nun ihrerseits in langsam verlaufender, unvollständiger Reaction sich theilweise zum Trisalz  $\beta$  verbinden.

#### I. Gleichgewicht zwischen Farbmonosalz, Salzsäure und Trisalz $\beta$ .

Um die Zusammensetzung des aus Farbmonosalz und Salzsäure in wässriger Lösung langsam entstehenden, mehrsäurigen Salzes kennen zu lernen, war zu untersuchen, in welcher Weise die Anfangsconcentrationen von Farbmonosalz und Salzsäure die Lage des sich allmählich einstellenden stationären Zustands bedingen.

Der Gang der Untersuchung war folgender. Da nur gemischte Lösungen von Krystallviolett und Salzsäure bei constanter Temperatur von  $25^\circ [\pm 0.05^\circ]$  zur Untersuchung kamen, so wurde zunächst die Abhängigkeit von spezifischer Leitfähigkeit und Concentration für Krystallviolett und Salzsäure in Diagrammen zum Ausdruck gebracht, aus denen man dann die zu jeder beliebigen Concentration gehörige

specifische Leitfähigkeit entnehmen kann. Dem Diagramm für Krystallviolett liegen die Messungen von Hantzsch<sup>1)</sup> zu Grunde:

$$a \left( \frac{\text{Gramm-Mol. C}_{25}\text{H}_{30}\text{N}_3\text{Cl}}{\text{Liter}} \right) = 0.000977, 0.001955, 0.00390, 0.00781.$$

$$l_a (\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}) = 0.0000926, 0.000184, 0.000360, 0.000690 \quad [25^\circ].$$

Die Leitfähigkeitscurve für HCl wurde aus folgenden Zahlen construirt (Kohlrausch, Leitvermögen S. 167 [1898]):

$$b \left( \frac{\text{Gramm-Mol. HCl}}{\text{Liter}} \right) = 0.001, 0.002, 0.00390, 0.00781, 0.01562,$$

$$0.03124, 0.0625, 0.100.$$

$$l_b (\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}) = 0.00042, 0.000836, 0.001575, 0.00313, 0.00625,$$

$$0.01228, 0.02415, 0.0384 \quad [25^\circ].$$

Das zu den Versuchen verwandte Krystallviolett zeigte richtige Leitfähigkeit.

$$1.2392 \text{ g C}_{25}\text{H}_{30}\text{N}_3\text{Cl} \text{ gelöst zu } 250 \text{ ccm}; a = 0.01216.$$

$$\text{Gef. } l_a = 0.001048. \text{ Ber. } l_a = 0.00105 \quad [25^\circ].$$

Diese 0.01216-molare Krystallviolettlösung (25°) wurde nun in bestimmten Verhältnissen mit Salzsäure bekannten Gehaltes (auf 25° vorgewärmt) an bestimmten Zeitpunkten gemischt und der zeitliche Verlauf des oben erwähnten Leitfähigkeitsrückganges beobachtet. Die erste Beobachtung erfolgt 1–2 Minuten nach der Mischung, die letzte nach 3–4 Stunden. Das Ansteigen des Widerstandes erfolgt auch bei Beginn der Reaction verhältnissmässig so langsam und meist linear, dass man graphisch mit genügender Genauigkeit auf den Zeitpunkt Null extrapoliren kann. Es sei für  $t = 0$  Concentration des Farbmonosalzes =  $a$ , Concentration der Salzsäure =  $b$ , die entsprechenden Eigen-(spec.)Leitfähigkeiten, aus den Diagrammen entnommen bezw. =  $l_a$  und  $l_b$ . Der für  $t = 0$  extrapolirte Werth von  $l$  ist nun nicht gleich  $l_a + l_b$ , sondern stets etwas kleiner, weil die gelösten Elektrolyte sich in ihrer Dissociation beeinflussen und wohl auch Aenderungen in der Ionenbeweglichkeit<sup>2)</sup> stattfinden; auch eine momentane Bildung mehrsauriger Salze nach Art des Trisalzes  $\alpha$  (Hantzsch) bis zu einem geringen Betrage ist möglich. Da aber nur die Concentration des sich langsam bildenden Trisalzes  $\beta$  von Interesse ist, so gelangt man zu einer (annähernden) Elimination dieser Störungen, wenn man die für  $t = 0$  gefundene Leitfähigkeit =  $l_a' + l_b'$  setzt und annimmt, dass das Verhältniss der die Anfangsleitfähigkeit zusammensetzenden Componenten  $l_a'$  und  $l_b'$  noch nahe gleich dem Verhältniss  $l_a : l_b$  ist.

$$\text{Es wird dann } l_a' = (l_a' + l_b') \frac{l_a}{l_a + l_b}; \quad l_b' = (l_a' + l_b') \cdot \frac{l_b}{l_a + l_b}.$$

1) Diese Berichte 33, 300 [1900].

2) cf. A. Hantzsch, diese Berichte 38, 2145 [1905].

Mittels dieser Componenten der Anfangsleitfähigkeit kann man aus der Endleitfähigkeit  $l$  die Gleichgewichtskonzentrationen berechnen. Es sei im Gleichgewichte die Concentration des Trisalz  $\beta = \frac{x \text{ Gramm-Mol.}}{\text{Liter}}$ , daher  $[\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{N}_3\text{Cl}] = (a - x)$ ;  $[\text{HCl}] = (b - 2x)$ . Die Beweglichkeit des dreiwertigen Kations bleibt in ihrem genauen Betrage unsicher, man wird sie aber bei der Grösse dieses complicirten Ions als im weiten Maasse unabhängig von Constitution und Atomzahl annehmen und sie gleich dem Dreifachen der Beweglichkeit des Krystallviolett-kations setzen dürfen:

$$[\mu_{128,25} \text{Fe}(\text{CN})_6 \cdots = 226.8 = 3.75.6; \mu_{128,25} \text{Fe}(\text{CN})_6 \cdots \cdots = 271.6 = 4.68].$$

Die gefundene Endleitfähigkeit  $l$  ( $t = \infty$ ) setzt sich dann aus drei Stücken zusammen, und es wird

$$l = l_n' \cdot \frac{(a-x)}{a} + 3 \cdot l_n' \cdot \frac{x}{a} + l_b' \cdot \frac{b-2x}{b} \quad \text{oder} \quad x = \frac{a \cdot b(l_n' + l_b' - l)}{2(a \cdot l_n' - b \cdot l_n')}$$

Nach dieser Gleichung wurden die im Endzustand vorhandenen Concentrationen von Trisalz  $\beta$  berechnet, und die schliessliche Bestätigung für die Richtigkeit des ganzen Ansatzes liegt nun darin, dass bei den einzelnen Versuchen der Ausdruck

$$\frac{(a-x)(b-2x)^2}{x} = K$$

die von der chemischen Statik geforderte Constanz zeigt.

In der Tabelle I (S. 3647) sind die  $x$ - und  $K$ -Werthe aus der Berechnung von 7 Versuchen zusammengestellt:

1. 30 ccm 0.01216-*m.* Farbsalz + 10 ccm 0.1-*n.* HCl.
2. 20 ccm derselben Farbsalzlösung + 3.0 ccm 0.1-*n.* HCl.
3. 20 ccm » » + 25 ccm 0.0202-*n.* HCl.
4. 30 ccm » » + 20 ccm 0.094-*n.* HCl.
5. 30 ccm » » + 10 ccm 0.1-*n.* HCl.
6. 20 ccm » » + 30 ccm 0.1-*n.* HCl.
7. Bezieht sich auf einen Versuch von Hantzsch<sup>1)</sup>.

Ad 7) Frisch bereitetes Carbinoltrisalz, das 1 pCt. Bromwasserstoff zuviel enthielt, wurde zur Verdünnung  $b = 261$  L gelöst. Daher  $a = 0.00383$ ,  $b = 0.00778$ ;  $l_n$  und  $l_b$  ist den Diagrammen entnommen.  $l_n'$  und  $l_b'$  daraus unter Zuhülfenahme der entsprechenden Werthe von Versuch III) unter Annahme linearer Leitfähigkeitszunahme berechnet. Der hier beobachtete Leitfähigkeitsendwerth entspricht wieder dem Gleichgewichte Farbmonosalz + 2 HBr  $\rightleftharpoons$  Trisalz  $\beta$ . Der Ersatz des Cl-Ions durch das Br-Ion ändert weder die Werthe der specifischen Leitfähigkeiten noch die Lage des Gleichgewichtes.

<sup>1)</sup> loc. cit.

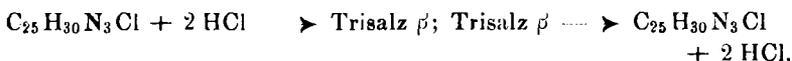
Tabelle I.

Versuchs-No.	Farbsalz = a	HCl = b	$l_a$	$l_b$	$l_a + l_b$	$l_a' + l_b'$ (t = 0)	$l_a'$	$l_b'$	$\frac{1}{t}$ (t = ∞)	$\frac{a \cdot b (l_a' + l_b' - 1)}{2(a \cdot l_b' - b \cdot l_a')}$	Farbmonosalz = (a - x)	HCl = (b - 2x)	$K = \frac{x}{(a-x)(b-2x)^2}$
I	0,00912	0,0250	0,000802	0,00985	0,01065	0,01003	0,000755	0,00928	0,00859	0,00248	0,00663	0,0200	$1,07 \cdot 10^{-3}$
II	0,01037	0,0130	0,000925	0,00520	0,00612	0,00564	0,000851	0,00479	0,00505	0,00102	0,00455	0,0109	$1,12 \cdot 10^{-3}$
III	0,00540	0,0112	0,000486	0,00451	0,00499	0,00450	0,000488	0,00407	0,00425	0,00045	0,00495	0,0103	$1,16 \cdot 10^{-3}$
IV	0,00729	0,0376	0,000648	0,0146	0,01525	0,01418	0,000603	0,0136	0,0124	0,00322	0,00407	0,0311	$1,22 \cdot 10^{-3}$
V	0,00811	0,0333	0,000716	0,0130	0,01371	0,01328	0,000693	0,0126	0,0116	0,00276	0,00534	0,0278	$1,48 \cdot 10^{-3}$
VI	0,00486	0,0600	0,000440	0,0231	0,02354	0,0232	0,000434	0,0228	0,0213	0,00319	0,00166	0,0536	$1,49 \cdot 10^{-3}$
VII Hantsch	0,00333	0,0778	0,000353	0,00311	0,00346	[0,00314	0,000311	[0,00233]	0,00303	0,000189	0,00364	0,0074	$1,05 \cdot 10^{-3}$

Aus der Tabelle ist ersichtlich, dass bei nicht zu grossem Säureüberschuss die Werthe der Gleichgewichtskonstanten  $k$  genügende Uebereinstimmung (Versuch I—IV; Versuch Hantzsch VII) zeigen und somit die Theorie bestätigen.

Für die folgenden Rechnungen ist der Mittelwerth  $K = 1.12 \cdot 10^{-3}$  gewählt, die grössere Abweichung der  $K$ -Werthe von 5 und 6 ist noch nicht aufgeklärt.

## II. Geschwindigkeiten der unvollständig verlaufenden Reactionen.



Wässrige Lösungen von Krystallviolett und Salzsäure werden gemischt, und es sei für  $t = 0$   $[\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{N}_3\text{Cl}] = a$ ,  $[\text{HCl}] = b$ , nach  $t$  Min. sei die Concentration von (Trisalz  $\beta$ ) =  $x$ . In diesem Augenblicke ist:

Bildungsgeschwindigkeit des Trisalzes  $\beta$ :

$$\frac{(dx)_1}{dt} = k_1(a-x)(b-2x)^2;$$

Zerfallsgeschwindigkeit des Trisalzes  $\beta$ : —  $\frac{(dx)_2}{dt} = k_2 \cdot x$ .

Die resultirende Bildungsgeschwindigkeit des Trisalzes ist also:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x)(b-2x)^2 - k_2x; \quad \text{oder}$$

$$(a-x)(b-2x)^2 - Kx = k_1 \cdot dt \quad \text{da} \quad \frac{k_2}{k_1} = K = 1.12 \cdot 10^{-3}.$$

Die etwas umständliche Integration führt zu einer Bestimmungsgleichung von  $k_1$  und damit von  $k_2$  von der Form:

$$k_1 = \frac{1}{4 \cdot t} \left[ A \cdot \ln \frac{\alpha}{\alpha-x} - \frac{m}{2} \ln \frac{p^2+q^2}{(p-x)^2+q^2} - \frac{(n-m)p}{q} \left( \text{arc tang } \frac{p}{q} - \text{arc tang } \frac{p-x}{q} \right) \right].$$

Die Coëfficienten  $A$ ,  $\alpha$ ,  $m$ ,  $p$ ,  $q$ ,  $n$  haben folgende Bedeutung. Zur Partialbruchzerlegung ist die reelle Wurzel von  $f(x) = (a-x)(b-2x)^2 - Kx = 0$  nöthig, die =  $\alpha$ , gleich der im Endzustand vorhandenen Trisalzconcentration ist.  $f(x) = (x-\alpha)[-4 \cdot (x^2 - cx + d)]$  (algebraische Division nach Einführung der Zahlenwerthe von  $\alpha$ ,  $a$ ,  $b$ ,  $K$ ):

$$(x^2 - cx + d) = g(x) = (x-p-qi)(x-p+qi).$$

$$A = m = \frac{1}{g(\alpha)}; \quad n = \frac{(c-\alpha)}{g(\alpha)}; \quad p = \frac{c}{2}; \quad q = \sqrt{d - \left(\frac{c}{2}\right)^2}.$$

Diese Formel wurde zur Berechnung von  $k_1$  aus drei Versuchsreihen angewandt, als Hauptglied kommt stets der erste logarithmische Ausdruck unter der Klammer, die zwei Subtrahenden erscheinen als

Correctionsglieder, die zusammen etwa 10 pCt. des Werthes von  $A \cdot \ln \frac{\alpha}{\alpha - x}$  ausmachen. Die jeweilige ( $\beta$ -Trisalz-)Concentration wird aus der jeweiligen specifischen Leitfähigkeit  $l_t$  berechnet nach

$$x = \frac{a \cdot b \cdot (l_a' + l_b' - l_t)}{2(a \cdot l_b' - b \cdot l_a')}$$

## Versuch I.

30 ccm der 0.01216-m. Krystallviolettlösung mit 10 ccm 0.1-n. HCl [25°].

$a = 0.00912$ ;  $b = 0.025$ ;  $\alpha = [\beta\text{-Trisalz}]$  für  $t_\infty = 0.002486$ ;

$$K = 1.07 \cdot 10^{-3}$$

$c = 0.0316$ ;  $d = 0.000574$ ;  $A = m = 1993$ ;  $n = A(c - \alpha) = 58.07$ ;

$$p = \frac{c}{2} = 0.01582$$
;  $q = \sqrt{d - \left(\frac{c}{2}\right)^2} = 0.018$

## Versuch VI.

20 ccm der 0.01216-m. Krystallviolettlösung mit 30 ccm 0.1-n. HCl (25°).

$a = 0.00486$ ;  $b = 0.06$ ;  $\alpha = [\beta\text{-Trisalz}]$  für  $t_\infty = 0.00319$ .

$$K = 1.49 \cdot 10^{-3}$$

$c = 0.0617$ ;  $d = 0.001367$ ;  $A = m = 847.5$ ;  $n = A(c - \alpha) = 49.58$ ;

$$p = 0.03085$$
;  $q = 0.02038$

## Versuch V.

20 ccm 0.01216-m. Krystallviolett mit 10 ccm einer 0.1-n. HCl.

$a = 0.00811$ ;  $b = 0.0333$ ;  $\alpha = [\beta\text{-Trisalz}]$  für  $t_\infty = 0.00276$ ;

$$K = 1.48 \cdot 10^{-3}$$

$c = 0.03867$ ;  $d = 0.0008135$ ;  $A = m = 1400$ ;  $n = A(c - \alpha) = 50.27$ ;

$$p = 0.01933$$
;  $q = 0.02097$

Tabelle zu Versuch V.

Zeit t (Min.)	0	6.0	20	33.5	44	63.5	78.5	89	$\infty$
Gef. $l_t \cdot 10^{+5}$	1328	1315	1289	1266	1251	1226	1209	1202	1160
[Trisalz $\beta$ ] $x \cdot 10^{+6}$	0	217	661	1050	1310	1730	2020	2150	2766
$k_t = \frac{1}{4t}(P - Q - R)$	—	4.21	4.26	4.59	4.66	5.01	5.47	5.40	Mittel 4.80

Die oben integrierte Differentialgleichung für  $k_t$  nimmt einfache Gestalt an, wenn man bei hohen Salzsäureanfängsconcentrationen die jeweilige [HCl-]Concentration als von der Zeit unabhängige Constante  $c$  betrachtet. Bei Versuch VI ist  $b = 0.06$ ;  $(b - 2x)$  für  $t_\infty = 0.0536$ ; nimmt man für jeden Zeitabchnitt  $\frac{(2b - 2x)}{2} = c$  als Mittelwerth, so wird

$$k_t' = \frac{1}{t} \cdot \frac{1}{c^2 + K} \ln \frac{ac^2}{ac^2 - x(c^2 + K)}$$

Dann gelangt man zu folgender II. Tabelle für Versuch VI:

Tabelle zu Versuch I.

Zeit t (Min.)	0	5.5	8.0	12.5	17	19.5	25.5	37	45.5	65.5	70.5	84	99	118	$\infty$
Gefunden $l_1 \cdot 10^{+5}$	1003	993	990	983	977	973	965	952	943	922	918	907	900	891	860
[Trisalz $\beta$ ] $\times 10^{+6}$	0	173	225	347	445	515	650	881	1070	1400	1460	1650	1780	1940	2480
$k_1 = \frac{1}{4 \cdot t} (P - Q - R)$	—	5.74	5.20	5.28	5.11	5.26	5.27	5.28	5.55	5.75	5.75	5.98	5.87	5.94	Mittel 5.54

Tabelle zu Versuch VI. 1)

Zeit t (Min.)	0	2.7	5.0	8.1	12.5	22.0	36.5	47.1	58.5	80	$\infty$
Gefunden $l_1 \cdot 10^{+5}$	2320	2305	2296	2282	2268	2237	2201	2184	2166	2149	2134
[Trisalz $\beta$ ] $\times 10^{+6}$	0	258	418	658	894	1420	2060	2410	2650	2940	3190
$k_1 = \frac{1}{4 \cdot t} (P - Q - R)$	—	5.73	5.17	5.23	4.90	5.05	5.47	5.82	5.96	[6.32]	—
											Mittel 5.42

II. Tabelle zu Versuch VI. 2)

Zeit t (Min.)	0	2.7	5	8.1	12.5	22.0	36.5	47.1	58.5	80	$\infty$
Gefunden $l_1 \cdot 10^{+5}$	2320	2305	2296	2282	2268	2237	2201	2184	2166	2149	2134
[Trisalz $\beta$ ] $\times 10^{+6}$	0	258	418	658	894	1420	2060	2410	2650	2940	3190
[HCl] = c	0.06	0.06	0.06	0.06	0.0595	0.0595	0.0595	0.0595	0.0595	0.059	—
$k_1' = \frac{1}{t} \cdot \frac{1}{c^2 + K} \ln \frac{ac^2}{ac^2 - x(c^2 + K)}$	—	5.67	5.62	5.07	4.77	4.78	4.84	4.86	4.81	4.50	—

1) K = 0.00149. 2) K = 0.0012, daher der Unterschied zwischen  $k_1$  und  $k_1'$ .

Im Mittel ergibt sich also die absolute Constante der Bildungsgeschwindigkeit von Trisalz  $\beta$  aus Krystallviolett und Salzsäure zu  $k_1 = 5.2$ , und da  $K = \frac{k_2}{k_1}$  im Mittel  $K = 1.12 \cdot 10^{-3}$  ist, so wird die absolute Constante der Zerfallsgeschwindigkeit von Trisalz  $\beta$  in Krystallviolett und Salzsäure  $k_2 = 0.0058$ .

### III. Zerfallsgeschwindigkeit des Carbinoltrisalzes.

Um einen Vergleich des Trisalzes  $\beta$  mit Carbinoltrisalz durchzuführen, ist die kinetische Constante, welche die Geschwindigkeit des Zerfalls von Carbinoltrisalz in Farbmonosalz und Salzsäure bestimmt, zu ermitteln.

Das Carbinoltrisalz zerfällt zunächst, wie die folgenden Rechnungen zeigen, in monomolarer Reaction, und über diese Hauptreaction lagern sich zwei inverse Nebenreactionen, Bildung und Zerfall von Trisalz  $\beta$ .

Es sei für  $t = 0$  Concentration an Carbinoltrisalz =  $c$ , an Salzsäure =  $b$ . Nach  $t$  Min. seien  $x$  Carbinoltrisalz verschwunden,  $y$  (Trisalz  $\beta$ ) und  $z$  Farbmonosalz, also  $2z$  HCl pro 1 L erzeugend. Die Geschwindigkeit, mit der das Carbinoltrisalz sich weiterhin vermindert, ist gegeben durch

$$\frac{dx}{dt} = k_3(c - x) \quad . \quad . \quad . \quad (1).$$

Die Vermehrungsgeschwindigkeit für Trisalz  $\beta$  ist:

$$\frac{dy}{dt} = k_1 \cdot z \cdot (b + 2z) - k_2 \cdot y \quad . \quad (2).$$

Aus (1) folgt durch Integration:  $x = c - c \cdot e^{-k_3 \cdot t}$ ; und da  $y + z = x$ , so wird  $z = (c - y) - c e^{-k_3 \cdot t} = p - c e^{-k_3 \cdot t}$ . Die Grösse  $p$  ist um so mehr eine von der Zeit unabhängige Constante, je kleiner  $t$  und  $b$ , und in dem unten berechneten Versuch von Hantzsch sehr nahe gleich  $c$ . Gleichung (2) nimmt nun die Form:

$$\frac{dy}{dt} = k_1(p - c e^{-k_3 \cdot t}) (b + 2(p - c e^{-k_3 \cdot t})) - k_2 \cdot y$$

$$\text{oder } \frac{dy}{dt} = F(t) - k_2 \cdot y \text{ an.}$$

Die Integration ergibt  $y \cdot e^{k_2 \cdot t} = \int F(t) \cdot e^{k_2 \cdot t} \cdot dt$  und schliesslich

$$y = k_1 \cdot e^{-k_2 \cdot t} \left[ \frac{p(b + 2p)^2}{k_2} (e^{k_2 \cdot t} - 1) - \frac{c(b + 2p)(b + 6p)}{k_2 - k_3} (e^{(k_2 - k_3) \cdot t} - 1) + \frac{4c^2(b + 3p)}{k_2 - 2k_3} (e^{(k_2 - 2k_3) \cdot t} - 1) - \frac{4c^3}{k_2 - 3k_3} (e^{(k_2 - 3k_3) \cdot t} - 1) \right].$$

Diese Exponentialgleichung dient dazu, aus  $c$  (sehr nahe  $= p$ ),  $b$ ,  $k_1$  und  $k_2$  die in jedem Zeitpunkte der Reaction vorhandene Con-

centration von Trisalz  $\beta = y$  zu berechnen, wenn man zunächst für  $k_3$  passende Näherungswerte einführt; die damit berechneten Werthe von  $y$  dienen nun rückwärts dazu, die genaueren Werthe von  $k_3$  zu finden.

Zur Berechnung dieser Näherungswerte von  $k_3$  dienen Messungen von Hantzsch und Osswald (diese Berichte 33, 755 [1900]). Für eine Lösung von Carbinoltrisalz (das 1 pCt. Bromwasserstoff zuviel enthielt) der Verdünnung  $v = 261$  L, wo also  $c = 0.00383$ ,  $b = 0.000115$ , fanden diese Forscher folgende Leitfähigkeitszeitcurve ( $25^\circ$ ):

Zeit t Min.	2	7	12	37	67	92	4 Stdn.
$l_t (\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1})$	0.00174	0.002	0.00214	0.00254	0.00278	0.00286	0.00303 <sup>1)</sup>

Da Trisalz  $\beta$  und Carbinoltrisalz sehr nahe gleiche Aequivalentleitfähigkeit besitzen werden, so kann man die jeweilige Summe der Concentrationen [Carbinoltrisalz] + [Trisalz  $\beta$ ] =  $s$  nach der oft verwendeten Gleichung:

$$s = \frac{a \cdot b' (l_a' + l_b' - l_t)}{2(a \cdot l_b' - b l_a')}$$

berechnen, wo

$$a = 0.00383, b' = 0.00777, l_a' = 0.000311, l_b' = 0.002826$$

{Tabelle I, S. 3647}.

Es ist zweckmässig, die Zeitzählung im Momente  $t = 2$  zu beginnen. Gesammttrisalzconcentration sei hier  $s_0$ ; die kleinere Trisalz- $\beta$ -Menge lässt sich in den ersten Stadien neben der Carbinoltrisalzmenge vernachlässigen, und es wird  $k_3' = \frac{1}{t} \ln \frac{s_0}{s}$ .

Zeit t Min.	0	5	10	35	65	90
$l_t \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$	0.00174	0.00200	0.00214	0.00254	0.00278	0.00286
$s$	0.00247	0.00201	0.00177	0.00107	0.00063	0.00049
	= $s_0$					
$k_3' = \frac{1}{t} \ln \frac{s_0}{s}$	—	0.040	0.033	0.023	0.021	0.018

Der durch diesen verkürzten Ansatz bedingte Fehler ist am grössten für die späten  $k_3'$ -Werthe; bei den ersten Werthen von  $k_3'$  wird die Hydrolyse des Carbinoltrisalzes in Carbinoldisalz Störungen bedingen. Die Berechnungen von  $y$  nach der Exponentialgleichung wurden daher für die beiden Näherungswerte I.  $k_3' = 0.04$ , II.  $k_3' = 0.02$  durchgeführt.

$k_1 = 5.2$ ,  $k_2 = 0.0058$ ;  $p$  wurde gleich  $c = 0.00383$  gesetzt,  $b = 0.000115$ .

<sup>1)</sup> Druckfehler in der Originalabhandlung.

In der folgenden Tabelle sind die Resultate dieser langwierigen Berechnungen zusammengestellt:

Zeit t Min.	2	7	12	37	67	92	
$y = k_1 e^{-k_2 t}$ - B + C - D) für	I. $k_3' = 0.04$	sehr klein	sehr klein	$2.42 \cdot 10^{-7}$	$7.40 \cdot 10^{-6}$	$2.83 \cdot 10^{-5}$	$4.91 \cdot 10^{-5}$
	II. $k_3' = 0.02$	sehr klein	sehr klein	$4.61 \cdot 10^{-8}$	$1.95 \cdot 10^{-6}$	$1.09 \cdot 10^{-5}$	$2.39 \cdot 10^{-5}$

Die in obiger Tabelle berechneten Werthe der Concentration des Trisalz  $\beta$  ( $y$ ) dienen nun dazu, um die genaueren Carbinoltrisalzconcentrationen ( $s-y$ ) zu berechnen; die corrigirte logarithmische Constante ist dann  $k_3 = \frac{1}{t} \ln \frac{s_0}{s-y}$ . Man sieht, dass auch nach 90 Min. die durch die Trisalz- $\beta$ -Menge nothwendige Correctur noch gering ist, sodass der vereinfachte Ansatz ( $p = c$ ) berechtigt erscheint.

Zeit t Min.	0	5	10	35	65	90	
$k_3' = 0.04$	$s-y$	0.00247	0.00201	0.00177	0.00106	0.00060	0.00044
	$k_3 = \frac{1}{t} \ln \frac{s_0}{s-y}$	—	0.0406	0.0333	0.0235	0.0217	0.0191
$k_3' = 0.02$	$s-y$	0.00247	0.00201	0.00177	0.001066	0.000619	0.000466
	$k_3 = \frac{1}{t} \ln \frac{s_0}{s-y}$	—	0.0406	0.0333	0.0235	0.0219	0.0185

Bei Beginn der Reaction ist die Concentration der freien Salzsäure noch so gering, dass eine beträchtliche Hydrolyse des Carbinoltrisalzes in Carbinoldisalz und Salzsäure eintreten wird; daher sind die anfänglichen Carbinoltrisalzconcentrationen kleiner als die oben verzeichneten. Dadurch ist erklärlich, dass die Anfangswerthe von  $k_3$  zu hoch ausfallen; der wahrscheinlichste Werth der Wandelungsconstanten des Carbinoltrisalzes ist daher

$$k_3 = 0.02 \text{ (25}^\circ\text{)}$$

Da sich die Zerfallsconstante des sich aus Krystallviolett und Salzsäure langsam bildenden Trisalzes  $\beta$  zu

$$k_2 = 0.0058 \text{ (25}^\circ\text{)}$$

ergab, so muss man schliessen, dass dieses Trisalz  $\beta$  nicht identisch mit dem Carbinoltrisalz ist. Das Trisalz  $\beta$  ist auch verschieden von dem Trisalz  $\alpha$  (Hantzsch); denn letztgenannte Verbindung zerfällt in wässriger Lösung sofort, ihre Zerfallsconstante  $k$  ist sehr gross, jedenfalls grösser als  $k_2$  oder  $k_3$ .

Die Untersuchungen, die für die Malachitgrüngruppe experimentell schon erledigt sind, sollen fortgesetzt werden, namentlich in der Richtung, ob nicht ein der Leitfähigkeitsmethode überlegenes Verfahren doch noch die Identität von Carbinoltrisalz und Trisalz  $\beta$  ( $k_3 = k_2$ ) ergeben wird.

---

**628. K. A. Hofmann und H. Feigel:  
Umsetzungen von Aethanmercarbid mit Alkalisulfiden und  
Chlorschwefel.**

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 23. October 1905.)

Explosive Stoffe sind besonders reactionsfähige Gebilde, so glaubt man wohl allgemein im Hinblick auf das Verhalten von Salpetersäureestern, Chloraten, Peroxyden und Fulminaten. Auch ist die Explosivität im Grunde genommen nichts anderes als die Fähigkeit der Componenten einer Mischung oder Verbindung, sich unter Energieaustritt rapide in einer Richtung umzusetzen, und es liegt die Annahme nahe, dass solche Systeme, die im Sinne einer zwischen ihren Bestandtheilen sich abspielenden Reaction, also gewissermaassen in sich selbst, labil sind, auch gegen chemische Einwirkungen, die von aussen her kommen, wenig Widerstand leisten.

Im auffallenden Widerspruche gegen derartige Anschauungen steht das aus Quecksilberoxyd und alkoholischer Lauge hervorgehende Oxyhexamercuriäthan,  $C_2Hg_6O_4H_2$ <sup>1)</sup>, das, wie schon früher erwähnt, gegen starke Säuren oder Alkalien auffallend widerstandsfähig ist, das aber beim Erhitzen auf ca. 200° äusserst heftig explodirt. Wir meinten früher, dass dieser Vorgang erst dann eintreten könne, wenn durch die erhöhte Temperatur ein Anhydrid,  $C_2Hg_6O_3$ , entstanden sei, das weiterhin unter jäher innerer Verbrennung zerfiel. Neuerdings aber erfuhren wir, dass auch das bei gewöhnlicher Temperatur getrocknete Präparat schon beim Reiben zwischen Papier sehr gefährlich explodiren kann.

Trotz dieser zur Oxydation des Kohlenstoffs führenden Tendenz bewirken Salpetersäure, Chromsäure, Ueberchlorsäure oder Chlorsäure und Bromsäure keine weitere Veränderung als blosse Salzbildung, an der sich das als Base fungirende Molekül  $C_2Hg_6O_4H_2$  zunächst mit zwei Hydroxylgruppen betheiltigt. Bei längerer Einwirkung können

<sup>1)</sup> K. A. Hofmann, diese Berichte 31, 1904 [1898]; 33, 1328 [1900].