

Verhalten wäre kaum bei Verbindungen mit so stabiler Molekülkonfiguration wie bei den Benzoinen zu erwarten.

Wir wären dankbar, uns die fortgesetzte Untersuchung der fraglichen Verbindung vorbehalten zu wissen.

#### 419. Wolf. Johannes Müller: Über die Geschwindigkeiten der Umlagerung von Oxoniumbasen, Farbbasen und -cyaniden in die Carbinolbasen und Leukocyanide.

[Mitteil. aus der Phys.-chem. Abteil. der städt. Chemieschule Mülhausen i. E.]  
(Eingegangen am 1. Oktober 1910.)

Vor kurzem bestimmte ich auf Ersuchen von Hrn. Kehrman die Geschwindigkeit, mit der sich die aus dem von ihm dargestellten Chlorid des 3.6-Dimethyl-oxyphenyl-xanthonium-carbonsäure-methylesters<sup>1)</sup> durch Zusatz von Natronlauge erhaltliche Oxoniumbase in ihre nicht leitende Form umwandelt. Hierbei benutzte ich die von Hantzsch und Kalb<sup>2)</sup>, sowie Hantzsch und Osswald<sup>3)</sup> in ihren, auf diesem Gebiet grundlegenden Arbeiten angewandten Methoden. Wie nachfolgende Tabelle 1 zeigt, ergibt sich auch hier ein rascher Rückgang der Leitfähigkeit bei 0°. Die Zahlen folgen, wie aus der in Kolonne III angegebenen Konstanten ersichtlich ist, dem Gesetz der Reaktion II. Ordnung.

Die Geschwindigkeitsgleichung für eine Reaktion II. Ordnung bei gleicher Konzentration der reagierenden Stoffe lautet bekanntlich in symmetrisch integrierter Form  $K = \left(\frac{1}{t_2 - t_1}\right) \left(\frac{1}{C_{t_2}} - \frac{1}{C_{t_1}}\right)$ , wo K eine Konstante,  $C_{t_2}$  und  $C_{t_1}$  die Konzentration eines der bei der Reaktion verschwindenden Stoffes zu den Zeiten  $t_2$  und  $t_1$  bedeuten. In unserem Falle wird die Konzentration der verschwindenden, leitenden Base durch die molekulare Leitfähigkeit nach Abzug des Restwertes für das entstehende NaCl  $\mu_t$  gemessen; die Formel lautet also entsprechend  $K_1 = \frac{1}{t_2 - t_1} \left(\frac{1}{\mu_{t_2}} - \frac{1}{\mu_{t_1}}\right)$ . Für die Reaktion I. Ordnung ergibt sich ganz analog  $K_2 = \frac{2.3}{t_2 - t_1} \log \frac{\mu_{t_1}}{\mu_{t_2}}$ .

Wie nachfolgende Tabelle zeigt, stimmen die nach dem Gesetz II. Ordnung berechneten Konstanten ganz gut, während die nach dem Gesetz I. Ordnung berechneten entschieden einen Gang zeigen.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. **372**, 326 [1910].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **32**, 3109 [1899].

<sup>3)</sup> Diese Berichte **33**, 278 [1900].

Tabelle I.

t	$\mu_t$	$K_1 \cdot 10^3$	$K_2 \cdot 10^2$
1	68.2	3.5	6.5
2	55.2	3.5	5.9
3	45.9	3.5	5.4
4	39.7	3.5	5.1
5	34.4	3.3	4.5
7	28.0	—	—
9	24.1	2.8	3.3
12	20.0	2.9	2.9
20	15.6	[2.2]	1.9

Mittel 3.3

Der mit — bezeichnete Wert ist der Berechnung zugrunde gelegt, man sieht, daß es sich hier um eine Reaktion II. Ordnung handelt.

Dies Resultat war im Widerspruch mit den Angaben von Hantzsch und seinen Mitarbeitern, welche aus ihren Resultaten keine Konstanten weder nach der Gleichung I., noch nach der II. Ordnung erhielten. Da nun aber schon Gerlinger<sup>1)</sup> durch Verschiebung der Koordinaten »relative Geschwindigkeitskonstanten II. Ordnung« daraus berechnet hatte, lag es nahe, die Zahlen von Hantzsch und seinen Mitarbeitern einer Neuberechnung zu unterziehen. Wie nachfolgende Tabellen zeigen, ergeben in der Tat alle Messungen ohne Ausnahme recht gut stimmende Konstanten II. Ordnung, die entgegengesetzte Angabe bei Hantzsch und seinen Mitarbeitern beruht auf einem Irrtum in ihrer Berechnung. In den folgenden Tabellen ist das gesamte, neu berechnete Material zusammengestellt.

Tabelle 2.

Methyl-phenyl-acridinium-  
hydrat 0<sup>02</sup>).

t	$\mu_t$	$K \cdot 10^4$
1	99.8	5.1
2	88.4	4.9
5	72.2	4.4
10	59.3	4.1
30	40.2	—
60	15.2	[13.5]
120	12.7	6
300	10.9	2.4

Mittel<sup>4)</sup> 4.7

Tabelle 3.

Auramin-Base 25<sup>03</sup>).

t	$\mu_t$	$K \cdot 10^4$
1	47.7	4.6
2	45.0	4.5
10	41.7	4.7
30	32.9	4.6
132	12.4	—
180	8.3	[7.7]

Mittel 4.6

<sup>1)</sup> Diese Berichte **37**. 3958 [1904].    <sup>2)</sup> l. c. S. 3122.    <sup>3)</sup> l. c. S. 297.

<sup>4)</sup> Die Mittel sind unter Ausschluß der stark divergierenden, eingeklammerten Werte genommen.

Tabelle 4.  
Brillantgrün-Base bei 0°<sup>1)</sup>  
V = 256.

t	$\mu_t$	K. 10 <sup>3</sup>
1	24.3	1.24
2	23.8	1.24
5	19.0	1.26
10	14.6	1.04
30	9.6	0.80
60	7.9	1.15
90	6.6	—
210	5.4	[0.28]
Mittel		1.12

Tabelle 5.  
Krystallviolett-Base bei 0°<sup>2)</sup>  
V = 256.

t	$\mu_t$	K. 10 <sup>5</sup>
2	108.3	8.3
3	104.8	8.1
5	100.8	8.0
10	95.3	7.9
15	92.1	8.0
20	88.1	7.8
30	83.0	7.9
60	67.8	7.6
150	46.6	—
300	28.1	9.5
Mittel		8.1

Tabelle 6.  
Krystallviolett-Base 0°<sup>3)</sup>  
V = 512.

t	$\mu_t$	K. 10 <sup>5</sup>
2	106.0	7.5
3	104.7	7.5
5	101.3	7.5
10	95.2	7.4
15	92.7	7.4
20	89.3	7.4
30	82.5	7.2
60	71.6	7.5
150	49.8	7.9
267	34.0	—
Mittel		7.5

Tabelle 7.  
Krystallviolett-Base 25°<sup>4)</sup>  
V = 256.

t	$\mu_t$	K. 10 <sup>4</sup>
1	150.5	4.18
3	145.1	4.28
5	133.6	4.33
10	103.2	4.33
15	84.7	4.32
20	71.9	4.35
30	55.5	4.40
60	32.0	—
150	13.3	[3.7]
Mittel		4.33

Tabelle 8.  
Pararosanilinium-Base 0°<sup>5)</sup>  
V = 512.

t	$\mu_t$	K. 10 <sup>3</sup>
1	85.5	3.05
2	78.4	2.9
4	65.5	3.0
6	57.0	3.05
10	43.0	3.2
20	24	3.0
30	15.5	3.9
60	5.5	—
Mittel		3.16

Tabelle 9.  
Pararosanilinium-Base 25°<sup>5)</sup>  
V = 512.

t	$\mu_t$	K. 10 <sup>2</sup>
1	135	1.02
6	20.2	1.05
10	12.6	1.06
15	7.5	1.13
20	5.5	1.21
30	3.3	—
65	1.6	0.94
Mittel		1.07

1) l. c. S. 299.

2) l. c. S. 301.

3) l. c. S. 301.

4) l. c. S. 301.

5) l. c. S. 303.

Tabelle 10.  
Pararosanilinium-cyanid 0°).  
V = 512.

t	$\mu_t$	K · 10 <sup>4</sup>
1	36.0	3.7
3	34.8	3.7
5	33.6	3.7
10	31.8	3.7
30	24.7	3.6
60	18.6	3.4
130	12.5	3.2
217	9.3	—
Mittel 3.6		

Tabelle 11.  
Pararosanilinium-cyanid 25°  
V = 512.

t	$\mu_t$	K · 10 <sup>3</sup>
1	74.9	1.4
2	68.7	1.4
3	63.4	1.4
5	51.3	1.4
10	35.8	1.3
30	18.5	—
60	11.9	1.0
206	8.1	(0.4)
Mittel 1.3		

Die Konstanz der unter K berechneten Werte ist in Anbetracht der großen Empfindlichkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten eine völlig genügende, sodaß also die von Gerlinger wahrscheinlich gemachte Annahme, daß es sich um eine Reaktion II. Ordnung handelt, hier streng bewiesen ist.

Um die Annäherung der Rechnung Gerlingers zu zeigen, stelle ich in folgender Tabelle die von ihm gegebenen Mittelwerte mit den meinigen zusammen; in einigen Fällen läßt sich auch der Temperaturkoeffizient der Reaktionsgeschwindigkeit ermitteln.

Tabelle 12.

Stoff	K, Gerlinger	K, Müller	$\frac{Kt + 10}{Kt}$	
			Gerlinger	Müller
Methylphenylacridiniumhydrat . . . . .	—	4.7 · 10 <sup>-4</sup>	—	—
Auraminbase . . . . .	1.53 · 10 <sup>-4</sup>	4.6 · 10 <sup>-4</sup>	—	—
Brillantgrünbase . . . . .	3.33 · 10 <sup>-4</sup>	1.12 · 10 <sup>-3</sup>	—	—
Krystallviolettbase 0° . . . . .	8.74 · 10 <sup>-5</sup>	8.1 · 10 <sup>-5</sup>	2.08	2.13
» 25° . . . . .	4.56 · 10 <sup>-4</sup>	4.33 · 10 <sup>-4</sup>		
Pararosaniliniumbase 0° . . . . .	1.63 · 10 <sup>-3</sup>	3.16 · 10 <sup>-3</sup>	1.87	1.36
» 25° . . . . .	7.64 · 10 <sup>-3</sup>	1.06 · 10 <sup>-2</sup>		
Pararosaniliniumcyanid 0° . . . . .	—	3.6 · 10 <sup>-4</sup>	—	1.45
» 25° . . . . .	1.69 · 10 <sup>-3</sup>	1.3 · 10 <sup>-3</sup>		

Wie ein Blick auf diese Tabelle zeigt, stimmen die Mittelwerte Gerlingers (Kolonne 2) mit den meinen (Kolonne 3) der Größenordnung nach überein; der Temperaturkoeffizient zeigt den bekannten Gang, daß er für langsame Reaktionen größer ist, als für schnelle.

1) l. c. S. 305.

Die Tatsache, daß in allen diesen Fällen die Reaktion nach dem einfachen Schema II. Ordnung verläuft, scheint mir theoretisch vollständig im Einklang mit den Ansichten von Hantzsch zu sein, nach welchen die Umwandlung leitende Base  $\longrightarrow$  nicht leitende Base mit einer weitgehenden Änderung der Konfiguration verbunden ist.

Zusammenfassend ergibt sich also, daß in allen, bisher untersuchten Fällen von Umlagerung gut leitender Basen in nicht leitende Formen die Geschwindigkeitsgleichung II. Ordnung gültig ist.

#### 420. E. Ebler: Über Versuche zur Darstellung des metallischen Radiums.

(Eingegangen am 1. Oktober 1910.)

Da leider keine Aussicht besteht, daß ich in absehbarer Zeit in den Besitz der für die endgültige Durchführung der weiter unten beschriebenen Versuche notwendigen Quantitäten reinen Radiumsalzes gelange, sei es mir gestattet, über einige — aus Materialmangel mit einem sehr unreinen Präparat ausgeführte und daher unvollständige — Versuche zur Darstellung metallischen Radiums kurz zu berichten, da sie mir doch zu beweisen scheinen, daß das elementare Radium ohne irgend welche Einbuße seiner radioaktiven Eigenschaften ein ebenso vollkommenes Analogon zum metallischen Barium darstellt, wie die bis jetzt beschriebenen Radiumsalze Analoga zu den entsprechenden Bariumsalzen sind.

Diese Feststellung erscheint mir gerade vom chemischen Standpunkt aus nicht unwesentlich, da immer wieder die Möglichkeit in Betracht gezogen wurde, Radium sei kein Element, sondern ein — vielleicht Helium enthaltendes — verhältnismäßig beständiges, in langsamer, aber stetiger Zersetzung befindliches Radikal, dessen Salze zu den Salzen der Erdalkalimetalle ähnliche Analogien zeigten, wie sie bei den Salzen des Ammoniums und den Salzen der Alkalimetalle bestehen.

Die ersten Versuche, das Radium in metallischem Zustande zu gewinnen, stellte A. Coehn<sup>1)</sup> durch Elektrolyse methylalkoholischer Lösungen von Radiumbromid an, wobei unter Verwendung von Quecksilberkathoden bei Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit ein blankes, stark radioaktives Radiumamalgam erhalten wurde, das sich in Bezug auf seine Radioaktivität ebenso verhielt wie Radiumsalze. Die hieran

<sup>1)</sup> Diese Berichte **37**, 811 [1904].