

Hierauf gießt man in viel Wasser und verdampft auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden des Benzols. Nachdem die zurückbleibende alkalische Flüssigkeit durch Filtration von unverbrauchtem Phenanthrenchinon und anderen Produkten befreit ist, fällt Salzsäure das Hauptreaktionsprodukt, das Dihydrat der Phenanthrofurandicarbonsäure, als dickes, alsbald erstarrendes Öl aus. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol und Eisessig wird die Verbindung leicht in analysenreine Form gebracht. Man erhält sie aus Alkohol in gut ausgebildeten Prismen, die sich bei 280° unter Dunkelfärbung zersetzen. Sie ist in Wasser kaum, in Alkohol und starker Essigsäure ziemlich schwer löslich. Beim schwachen Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure erhält man unter Gasentwicklung eine rotbraune Lösung.

Die Verbindung erleidet bei 130° keinen Gewichtsverlust; es ist daher anzunehmen, daß die beiden Moleküle Wasser chemisch gebunden sind, wie dies durch die Formeln IV und V ausgedrückt ist.

0.1411 g Subst. (bei 90° getr.): 0.3262 g CO<sub>2</sub>, 0.058 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>7</sub>. Ber. C 63.16, H 4.09.

Gef. » 63.05, » 4.56.

Freiburg i. B.

### 306. Hans von Halban und Alexander Kirsch: Vorlesungsversuche über den Einfluß des Lösungsmittels auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

(Eingegangen am 22. Juli 1912.)

Die Zahl der Reaktionen, welche sich zu kinetischen Vorlesungsversuchen eignen, ist gering, und speziell zur Demonstration des Einflusses des Lösungsmittels auf die Reaktionsgeschwindigkeit scheint sich keine der bisher untersuchten Reaktionen zu eignen, sei es, daß sich das Fortschreiten der Reaktion nicht gut sichtbar machen läßt, daß der Einfluß des Lösungsmittels nicht auffällig genug ist, oder daß die Geschwindigkeiten nicht in dem passenden Bereich liegen.

Der Zerfall der Xanthogensäure, dessen Kinetik wir in verschiedenen Lösungsmitteln eingehend untersucht haben, scheint nun alle Anforderungen zu erfüllen. Der Einfluß des Lösungsmittels auf die Geschwindigkeit ist hier größer als bei allen bisher untersuchten Reaktionen, das Verhältnis der Geschwindigkeiten in den verschiedenen Lösungsmitteln erreicht fast eine Million<sup>1)</sup>. Zur qualitativen Verfol-

<sup>1)</sup> Daß die Haltbarkeit der Lösungen von Xanthogensäure je nach dem Lösungsmittel sehr verschieden ist, hat kürzlich auch A. Hantzsch bei Absorptionsmessungen beobachtet, vergl. Z. El. Ch. 18, 475 [1912].

gung<sup>1)</sup> der Reaktion eignet sich, wie wir gefunden haben, die grüne Färbung des komplexen Kobaltsalzes der Xanthogensäure<sup>2)</sup>, das in allen organischen Lösungsmitteln löslich ist.

Zur Ausführung der Versuche stellt man sich zunächst eine Lösung von Xanthogensäure in Xylol her. 0.8 g Kaliumxanthogenat werden in einem Scheidetrichter in Eiswasser gelöst, etwa 40 ccm Xylol, dann die berechnete Menge ( $\frac{1}{200}$  Äquivalent) ebenfalls mit Eis gekühlter verdünnter Schwefelsäure zugefügt und sofort kräftig geschüttelt. Die Xylolschicht wird abgetrennt, einige Zeit mit Chlorcalcium, dann mit Phosphorpentoxyd geschüttelt und nach dem Abfiltrieren auf 50 ccm aufgefüllt.

Von dieser Lösung, welche bei Zimmertemperatur Tage lang haltbar ist, bringt man je 1 ccm in Reagensgläser, fügt je 10 ccm der einzelnen Lösungsmittel und nach den angegebenen Zeiten je 10 ccm einer Lösung von 0.29 g Kobaltnitrat (Hexahydrat) in 100 ccm Alkohol hinzu.

Die Zeitangaben beziehen sich auf eine Zimmertemperatur von etwa 20°, für andere Temperaturen sind die Zeiten um etwa 10% pro Grad zu ändern.

Um einen Maßstab für die Färbung zu haben, bringt man in ein Reagensglas zuerst die Xanthogensäure-Lösung, dann das Reagens und dann ein Lösungsmittel, etwa Xylol, in ein zweites dagegen nur Reagens und Lösungsmittel. Diese Färbungen entsprechen also der Anfangskonzentration und dem völligen Zerfall.

Alkohol. Setzt man zuerst das Reagens, dann das Lösungsmittel zu, so erhält man die der Anfangskonzentration entsprechende tiefgrüne Färbung.

Setzt man dagegen zuerst das Lösungsmittel, dann »sofort« das Reagens zu, so ist die Färbung bereits deutlich schwächer, und wenn man das Reagens eine Minute nach dem Lösungsmittel hinzufügt, entsteht keine Färbung mehr.

Amylalkohol, Benzylalkohol. Nach einer Minute geringe Färbung, nach zwei Minuten keine Färbung mehr.

Aceton (ganz trocken). Nach einer Minute deutliche Färbung, nach zwei Minuten sehr geringe, nach vier Minuten keine Färbung mehr.

Eisessig (ganz trocken). Nach einer Stunde noch starke Färbung, nach kurzem Kochen ( $\frac{1}{2}$  Minute) keine Färbung.

Nitromethan. Nach einer halben Stunde noch deutliche Färbung, selbst nach kurzem Aufkochen (101°) noch schwache Färbung. Die relativ geringe Geschwindigkeit in diesem Lösungsmittel zeigt, daß keine Beziehung zwischen der Zerfallsgeschwindigkeit der

<sup>1)</sup> Über die quantitativen Versuche, die nach einer anderen Methode angestellt wurden, wird demnächst in der Zeitschr. f. physikal. Chemie ausführlich berichtet.

<sup>2)</sup> Vergl. A. Rosenheim und I. Davidsohn, Z. a. Ch. 51, 233 [1904].

Xanthogensäure und der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels besteht. Auch in Nitrobenzol ist nach einer halben Stunde die Färbung noch intensiv.

Die auf dieselbe Weise hergestellten Mischungen der xylolischen Xanthogensäurelösung mit Chloroform, Benzol, Toluol, Ligroin, Schwefelkohlenstoff und Äther können während der ganzen Vorlesung am Rückflußkühler kochen, ohne daß die darin enthaltene Xanthogensäure eine wesentliche Zersetzung erleidet. Selbst die mit Xylol verdünnte Lösung kann, je nach der Trockenheit, bis zu einer Stunde, unbedenklich aber einige Minuten, gekocht werden, ohne daß die Xanthogensäure völlig zerfallen ist, obwohl bei der Siedetemperatur des Xylols der Zerfall etwa 600-mal so schnell erfolgt als bei Zimmertemperatur. Sogar eine Lösung in Cymol verträgt ganz kurzes Aufkochen, obwohl diese Mischung erst bei 170° siedet.

Auch das Verhalten der Xanthogensäure selbst ist zur Demonstration geeignet.

Wie bereits Zeise<sup>1)</sup> beobachtet hat, fängt die Säure, bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen, nach wenigen Minuten an, sich zu erwärmen, und zerfällt unter stürmischem Aufkochen vollständig in Schwefelkohlenstoff und Alkohol.

Wir haben nun gefunden, daß hier eine typische Autokatalyse vorliegt: der beim Zerfall entstehende Alkohol wirkt als Katalysator. Dies läßt sich durch die folgenden Versuche zeigen.

Bringt man die Säure, nachdem man sie einige Minuten unter guter Kühlung (Kältemischung) mit Chlorcalcium geschüttelt hat, in ein großes, ebenfalls gut gekühltes Reagensglas, in welchem sich eine größere Menge Phosphorpentoxyd befindet und sorgt durch energisches Rühren (spatelförmiger Rührer aus Glas, Quecksilberabschluß) dafür, daß sich das Phosphorpentoxyd fein verteilt, so läßt sich die Säure nun bei fortgesetztem Rühren nicht nur tagelang bei Zimmertemperatur aufbewahren, sondern, wenn das Phosphorpentoxyd genügend fein verteilt ist, sogar mehrere Stunden lang auf 50° erwärmen, ohne merklich zu zerfallen!

Eine vom Phosphorpentoxyd sorgfältig abfiltrierte Probe dagegen fängt nach wenigen Minuten an, sich zu erwärmen, und zerfällt wie oben beschrieben.

Würzburg, Chemisches Institut der Universität Juli 1912.

---

<sup>1)</sup> Pogg. Ann. 35, 500 [1835].