

höher als der bisher angenommene Wert. Doch erscheint die Untersuchung nicht entscheidend genug, um eine Veränderung zu rechtfertigen.

Helium. Heuse¹⁾ fand in sieben Bestimmungen der Dichte des Heliums das Gewicht eines Normalliters gleich 0.17856 g. Hieraus ergibt sich nach der Methode der Grenzdichten $\text{He} = 4.002$.

Neon. Aus zwei Bestimmungen der Dichte des Neons findet Leduc²⁾ $\text{Ne} = 20$.

In der Atomgewichtstabelle erscheinen demgemäß Änderungen von erheblicher Bedeutung nicht notwendig. Allenfalls möchten die Werte für Yttrium, Ytterbium, Helium und Neon geändert werden, aber dies kann ebenso gut bis auf das nächste Jahr verschoben werden. Einige Versuche von Richards und Cox³⁾ über die Reinheit ihres Lithiumperchlorats deuten auf eine mögliche Verminderung im Atomgewicht des Silbers hin, nämlich von 107.88 auf 107.871.

2. H. Schlubach: Metalladditionen in flüssigem Ammoniak.

(Eingegangen am 17. Dezember 1914.)

Die Addition von Alkalimetallen an ungesättigte Verbindungen findet unter den von Schlenk angegebenen Bedingungen⁴⁾ meist nur langsam statt.

Wendet man aber wasserfreies, flüssiges Ammoniak als Lösungsmittel für die Metalle an und läßt darauf am besten die ätherische Lösung der ungesättigten Verbindung einwirken, so zeigt der augenblicklich eintretende Farbumschlag die sofortige Reaktion an, und die Addition verläuft wie bei Fällungsreaktionen sehr rasch und in den meisten Fällen vollständig.

Die Isolierung der reinen Additionsverbindung gelingt leicht, wenn man einen Überschuß an ungesättigter Verbindung anwendet und diesen nach erfolgter Reaktion und Abdampfen des Ammoniaks mit einem geeigneten Lösungsmittel auswäscht, mit Äther nachspült und im Stickstoffstrom trocknet.

Die Zusammensetzung des auf diese Weise rein dargestellten roten Dimethyl-pyron-kaliums wurde durch Analyse kontrolliert:

¹⁾ Verh. d. d. physik. Ges. 15, 518.

²⁾ C. r. 158, 863.

³⁾ Am. Soc. 36, 819.

⁴⁾ B. 47, 474 [1914].

0.1544 g Sbst.: 0.0845 g K_2SO_4 .

$C_7H_9O_2K$. Ber. K 23.99. Gef. K 24.56.

Bei den andern Additionsprodukten wurde die Zusammensetzung durch Zersetzen mit Wasser und Ermittlung der entstandenen Produkte festgestellt.

Das tiefblaue Benzophenon-natrium gab so Benzhydrol, das braunviolette Stilben-natrium Diphenyläthan.

Durch Einwirkung von Natrium in flüssigem Ammoniak auf Stilben haben P. Lebeau und M. Picon¹⁾ ebenfalls Diphenyläthan erhalten, erwähnen aber nicht die Bildung eines Zwischenproduktes.

Ebenso haben diese Forscher aus Naphthalin Tetrahydro-naphthalin neben hochmolekularen Kohlenwasserstoffen erhalten²⁾. Meine Versuche machen es wahrscheinlich, daß auch in diesem Falle zunächst ein braunes Additionsprodukt entsteht, das sehr unbeständig ist und sich zum Teil schon von selbst in ein Gemisch verschiedener hochmolekularer Kohlenwasserstoffe, zum Teil durch Wasser in hydrierte Naphthaline zersetzt.

Beim Benzol findet bei niedriger Temperatur keine Addition statt. Arbeitet man aber bei Zimmertemperatur im Bombenrohr, so tritt die Umwandlung des Natriumammoniums in Natriumamid so sehr in den Vordergrund, daß es nicht möglich ist, ein einheitliches Produkt zu fassen.

Die Hydrierung aromatischer Kohlenwasserstoffe, wie Lebeau und Picon sie beschreiben, dürfte demnach darauf beruhen, daß sich zunächst ein Additionsprodukt bildet, das dann durch hinzutretende Feuchtigkeit zersetzt wird und so den hydrierten Kohlenwasserstoff ergibt. Weiterhin kann bei Zimmertemperatur der durch Zersetzung des Natriumammoniums frei werdende Wasserstoff zur Bildung höherer Hydrierungsstufen Anlaß geben.

E. Chabley³⁾ schlägt die allgemeine Verwendung der Metallammoniumverbindungen zur Bestimmung von Halogenen in organischen Verbindungen vor. Wie ich gefunden habe, findet auch zwischen den organischen Halogenverbindungen vom Typus der Ammonium- und Diazoniumsalze und den in flüssigem Ammoniak gelösten Alkalimetallen augenblickliche Reaktion unter Bildung stark gefärbter Produkte statt. Ich bin mit der weiteren Untersuchung dieser Reaktion beschäftigt.

Experimentelles.

Zur Reaktion wurden Gefäße von der von Schlenk angegebenen Form verwandt; jedoch wurde das obere Rohr zur besseren Kondensation des Am-

¹⁾ C. 1914, II, 715.

²⁾ C. 1914, II, 140.

³⁾ C. 1914, II, 459.

moniake bis etwa zur Mitte des Gefäßes durchgeführt. An dieses obere Rohr wird ein T-Stück gesetzt, das einerseits trocknen, sauerstofffreien Stickstoff, andererseits nach den Angaben von Fränkel¹⁾ sehr sorgfältig getrocknetes Ammoniak einzuleiten gestattet. Das seitliche, schräge Rohr wird, nachdem in das mit Stickstoff gefüllte Gefäß etwas weniger als die berechnete Menge Alkalimetall eingeführt ist, mit einem Quecksilbermanometer verbunden, der sowohl das Zurücksteigen von Luft bei plötzlicher starker Kondensation des Ammoniaks verhindert, als auch zur Erhöhung der Reaktionstemperatur einen Überdruck bis zu einer Atmosphäre herstellen läßt. Nachdem alles mit Stickstoff gefüllt ist, wird das Gefäß mit Äther-Kohlensäure gekühlt, der Stickstoffstrom abgestellt und Ammoniak eingeleitet, bis auf 1 g angewandtes Metall ca. 20 ccm Flüssigkeit kondensiert ist. Unter Durchleiten von Stickstoff durch das seitliche Rohr wird nunmehr mittels eines feinen Tropftrichters die Lösung der ungesättigten Verbindungen in berechneter Menge zufließen gelassen. Als Lösungsmittel eignet sich am besten Äther, der mit flüssigem Ammoniak mischbar ist, sonst auch eine Mischung von Äther mit einem Solvens, in dem die ungesättigte Verbindung leicht löslich ist. Der sofort eintretende Farbenumschlag, meist schmutzig infolge der Mischung mit der tiefblauen Metall-Lösung, zeigt die Reaktion an. Nach kurzem Umschütteln, bei Äthylenverbindungen bis zu einer Stunde, ist die Reaktion beendet. Das Ammoniak wird bei Zimmertemperatur abdampfen gelassen, wobei es nach dem Passieren des Manometers in die Pumpe gesaugt wird und so nicht im geringsten belästigt, durch schwaches Erwärmen die letzten Reste des Ammoniaks entfernt und die gebildete Suspension resp. Lösung des Additionsproduktes in der von Schlenk angegebenen Weise weiter verarbeitet.

3. D. Holde: Über die Beeinflussung der elektrischen Leitfähigkeit schwerer Kohlenwasserstofföle durch Gegenwart von Seifen der Naphthensäuren und von Phenolen.

(Eingegangen am 24. Dezember 1914.)

Vor mehreren Jahren hatte ich das eigentümliche Verhalten der zähflüssigen Auflösungen von beträchtlichen Mengen fettsaurer Erdalkalisalze in Mineralschmierölen, beim Verreiben mit wenigen Prozenten Wasser salbenartige Beschaffenheit anzunehmen, zur Kennzeichnung der physikalischen Natur der konsistenten Maschinenfette in einem auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker zu Jena gehaltenen Vortrage vorgeführt²⁾.

¹⁾ Z. El. Ch. 6, 485—489 [1900].

²⁾ Z. Ang. 21, 2138 [1908]; Ztschr. f. Chem. u. Ind. d. Kolloide 3, 270 [1908].