

Beim Versuch, das über die Zinnbromid-Verbindung gereinigte Chavicin im Hochvakuum einer schnell arbeitenden Kapsel-Luftpumpe⁷⁾ zu destillieren, gingen von 4 g etwa 2 g rötlichbraun gefärbtes, sehr dickflüssiges, scharfschmeckendes Öl beim Sdp._{0.25} 245—260° (abgekürztes Thermometer) unter ziemlich starker Zersetzung über, der Kolbenrückstand war stark weiter verharzt.

Eine Analyse des Destillats zeigte an, daß das Präparat, abgesehen von einer geringen Aufhellung in der Farbe, wieder unreiner geworden war (Gef. C + 2.69%, H — 0.7%). Es war auch deutlich etwas dünnflüssiger. Es wurde daher wieder über die Zinnbromid-Verbindung gereinigt und erwies sich dann als analysenrein.

0.0902 g Sbst.: 0.2363 g CO₂. 0.1418 g Sbst.: 0.0833 g H₂O.

C₁₇H₁₉O₃N. Ber. C 71.55, H 6.71. Gef. C 71.30, H 6.58.

36. Erich Krause: Über intensiv gefärbtes Triphenylborylnatrium, ein merkwürdiges Analogon zum Triphenylmethyl-natrium (Vorläufige Mitteilung).

[Aus d. Anorgan.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule zu Berlin.

(Eingegangen am 28. November 1923.)

Das vor einiger Zeit von E. Krause und R. Nitsche¹⁾ isolierte Bortriphenyl zeigt ein außerordentlich interessantes Verhalten gegenüber Natriummetall. Preßt man in ein mit Stickstoff gefülltes Glasrohr, das eine gesättigte, absolut-ätherische Lösung von reinstem, aus Äther umkrystallisiertem Bortriphenyl²⁾ über noch ungelösten Bortriphenyl-Kristallen enthält, Natriumdraht und schmilzt das Gefäß zu, so färbt sich das blanke Metall schon nach wenigen Sekunden prächtig goldglänzend. Gleich darauf wird auch die Flüssigkeit leuchtend gelb. Die Farbe vertieft sich nach kurzem Schütteln über intensiv rotgelb nach dunkelrubinrot und ist schließlich so kräftig, daß man sogar durch wenige Millimeter dicke Schichten nur bei starker Beleuchtung durchblicken kann. In der Aufsicht sieht die Flüssigkeit schwarzgrün aus; dünne Schichten (auf dem beim Umschwenken benetzten Glas des Gefäßes) erscheinen in der Durchsicht tief grüngelb³⁾. Unterdes bemerkt man, daß von dem als Bodenkörper vorhandenen Bortriphenyl weitere Anteile gelöst werden; gleichzeitig scheiden sich aus der immer mehr an dem Einwirkungsprodukt angereicherten Flüssigkeit, zuerst besonders am Natriumdraht, in reichlicher Menge orangegelbe Kristalle aus. Unter dem Mikroskop erblickt man gelbe, gut ausgebildete Prismen.

Das neuartige Natriumboryl« ist ganz enorm sauerstoffempfindlich. Schon die geringsten Spuren Luft bewirken sofortige Entfärbung. Man kann

⁷⁾ angeschafft aus Mitteln der van't Hoff-Stiftung, vergl. B. 55, 2130 [1922]; Quecksilber-Hochvakuum-pumpen sind wegen der eintretenden Gasentwicklung hier nicht verwendbar.

¹⁾ B. 55, 1261 [1922].

²⁾ Für das aus Äther umkrystallisierte Präparat ergab sich ein etwas höherer Schmelzpunkt als für das nur durch 2-malige Destillation gereinigte: Schmp. 142° (unkorr.).

³⁾ Beim Lichte elektrischer Halbwattlampen; bei Tageslicht dunkelgrün, ähnlich Chromoxyd.

dies besonders deutlich beobachten, wenn man die Röhre einen Augenblick öffnet, so daß etwas Luft eindringen kann, und dann wieder zuschmilzt. Nach kurzem Umschwenken wird jetzt die ganze Flüssigkeit entfärbt. War noch unverändertes Bortriphenyl und Natriummetall vorhanden, so kehren aber bei weiterem Schwenken bald alle Farben in der oben angegebenen Reihenfolge wieder, und das Spiel läßt sich noch öfters wiederholen.

Die mitgeteilten Beobachtungen lassen mit hoher Wahrscheinlichkeit auf die Existenz einer Verbindung von Natrium mit Bortriphenyl schließen. Eine Abspaltung von Phenylgruppen vom Bor durch das Natrium dürfte nicht in Frage kommen, weil das von Schlenk⁴⁾ beschriebene Natriumphenyl wesentlich andere Eigenschaften zeigt. Sollte hier tatsächlich zum erstenmal eine Natrium-Bor-Bindung vorliegen, so wäre dies von höchstem Interesse auch für die Klärung der Valenzeigenschaften des Boratoms, da dann das Bortriphenyl sich verhielte wie ein ungesättigtes Radikal und in Parallele zum Triphenylmethyl gestellt werden könnte, das eine ähnliche Natriumverbindung liefert⁵⁾.

Sicheres läßt sich hierüber natürlich erst sagen, wenn die Formel der Verbindung durch Analyse ermittelt ist. Über die Isolierung des äußerst luftempfindlichen Körpers hoffe ich zugleich mit einer Untersuchung des Verhaltens der übrigen Alkalimetalle gegen Bortriphenyl demnächst berichten zu können.

37. H. v. Euler und Ragnar Nilsson: $\frac{2}{3}$ -Gleichgewicht kolloider Aluminium- und Lanthan-hydroxyde mit verdünnten Säuren und Basen.

[Aus d. Biochem. Laborat. d. Universität Stockholm.]

(Eingegangen am 22. November 1923.)

Vor kurzer Zeit haben wir Versuche mitgeteilt¹⁾, welche die Gleichgewichte zwischen Aluminiumhydroxyd und schwachen Säuren betreffen. Diesen Versuchen war die Fragestellung zugrundegelegt: In welchem Grad werden die Eigenschaften des Metallhydroxyds bedingt durch seinen isoelektrischen Punkt h :

$$h = \sqrt{\frac{K_a}{K_b}} \cdot K_w,$$

worin K_a die Dissoziationskonstante des Hydroxyds als Säure, K_b seine Dissoziationskonstante als Base und K_w das Ionenprodukt des Wassers bezeichnen?

Wie früher²⁾ dargelegt, ist für die Gleichgewichte — zunächst für die stabilen Gleichgewichte — zwischen den mehrwertigen Metallhydroxyden und ihren Anhydriden (Oxyden) der isoelektrische Punkt derselben maßgebend³⁾, entsprechend dem Schema: $H^+ \text{—} \text{OME} \text{—} \text{OH}$.

⁴⁾ W. Schlenk und J. Holtz, B. 50, 262 [1917].

⁵⁾ Schlenk und Marcus, B. 47, 1664 [1914].

¹⁾ Euler und R. Nilsson, H. 131, 107 [1923].

²⁾ siehe hierzu Euler, Sv. Vet. Akad. Arkiv f. Kemi 1, 77 [1903]. — H. v. Euler und U. v. Euler. Z. a. Ch. 124, 70 [1922]. — Kohlschütter, Z. a. Ch. 111, 193 [1923].

³⁾ Die Anhydrierung dürfte beim »Altern« der kolloiden Ampholyte, wenigstens soweit dieses durch das Verhalten zu verd. Säuren und Basen gemessen wird, eine wesentlichere Rolle spielen als die Agglutination.