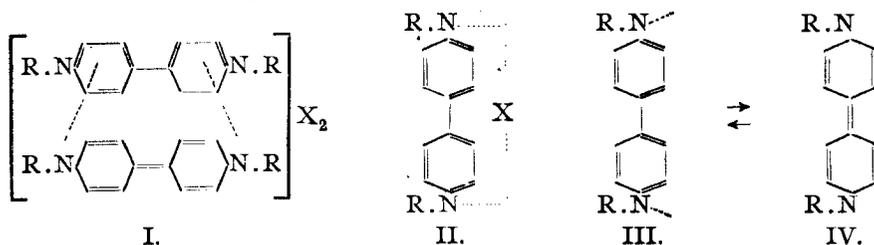


**69. Ernst Weitz und Kurt Fischer:  
Radikale und merichinoide Verbindungen, I.:  
Die Dipyridinium-subhalogenide<sup>1)</sup>.**

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Halle.]

(Eingegangen am 8. Januar 1926.)

In der 5. Mitteilung über freie Ammonium-Radikale haben Weitz<sup>1a)</sup>, König und v. Wistinghausen ausgeführt, daß die von anderer Seite<sup>2)</sup> als dimere Chinhydrone (I) aus 1 Mol. Dipyridinium-dihalogenid + 1 Mol. Dihydro-dipyridyl (IV) formulierten tieffarbigen Verbindungen in Wirklichkeit einfach-molekulare Mono- oder Sub-halogenide (II) der zweiwertigen Dipyridinium-Radikale (III), d. i. der valenz-tautomeren Form der Dihydro-dipyridyle (IV), sind<sup>3)</sup>.



Während die Dipyridinium-Radikale selbst, die nach unseren Untersuchungen ganz das chemische Verhalten von doppelten Ammonium-Radikalen zeigen<sup>4)</sup>, sich überhaupt nicht durch eine starre Formel ausdrücken lassen, liegen die Verhältnisse bei den Subhalogeniden klarer. Die tief-blauen bzw. -grünen Lösungen dieser Verbindungen zeigen nämlich beim Verdünnen oder Erwärmen keine Spur von Aufhellung, d. h. von Zerfall in die schwach- bzw. ungefärbten Komponenten<sup>5)</sup>; wenn überhaupt, so müßten es also ganz beständige Chinhydrone sein, etwa von der Art der sog. merichinoiden Salze<sup>6)</sup>, von denen (s. w. u.) noch die Rede sein wird. Dann mußte es aber möglich sein, durch Bestimmung des Mol.-Gewichtes eine exakte Entscheidung zwischen den beiden zur Wahl stehenden Formeln I und II zu treffen.

Wie in der vorigen Abhandlung bereits mitgeteilt<sup>7)</sup>, hat die Mol.-Gew.-Bestimmung des Dibenzyl-dipyridinium-subchlorids in siedendem Methylalkohol einen Durchschnittswert ergeben, der nur die Hälfte des für

<sup>1)</sup> Zugleich VI. Mitteilung „Über freie Ammonium-Radikale“.

<sup>1a)</sup> B. 57, 156, 158ff. [1924].

<sup>2)</sup> Emmert und Varenkamp, B. 55, 2322 [1922], 56, 491 [1923]; Emmert, Jungck und Häffner, B. 57, 1792 [1924]; Dimroth und Frister, B. 55, 3693 [1922].

<sup>3)</sup> Durch Kombination von Dibenzyl-dipyridinium-Radikal mit seinem (Di-)Nitrat bzw. Sulfat haben wir auch die tiefblauen (metallglänzenden) Lösungen des entsprechenden Sub-nitrats bzw. -sulfats erhalten; da diese Verbindungen sehr leicht löslich sind, haben wir vorerst auf ihre Isolierung verzichtet. Jedenfalls kann also in der Formel I und II das X ein Äquivalent irgend eines Säurerestes bedeuten, und das in dieser Arbeit über Subhalogenide Gesagte gilt für die Subsalze überhaupt.

<sup>4)</sup> vergl. B. 57, 161 [1924].

<sup>5)</sup> Die Lösung der Dipyridinium-Radikale ist gelbbraun, die der Dihalogenide farblos (Chlorid) bis rotgelb (Jodid).

<sup>6)</sup> vergl. Willstätter und Piccard, B. 41, 1465 [1908].    <sup>7)</sup> B. 57, 165 [1924].

das monomere „Chlorür“ bzw. ein Viertel des für das dimere Chinhydron berechneten Mol.-Gewichts ausmacht. Daraus folgt zunächst, daß die Verbindung in der Lösung fast völlig ionisiert ist; aber selbst dann dürfte ein Chinhydron (I) unter Erhaltung seiner „Chinhydron-Farbe“ höchstens 3 Bruchstücke liefern, nämlich 2 Cl-Ionen und das komplexe Kation; eine Dissoziation in 4 Stücke hingegen wäre gleichbedeutend mit dem Zerfall in die Komponenten (Radikal + ionisiertes Dichlorid) und müßte mit einer weitgehenden Aufhellung der Lösung verbunden sein. Bei einem rein heteropolaren monomeren Halogenür (II) hingegen ist es selbstverständlich, daß durch seinen Zerfall in 2 Ionen an seinen Eigenschaften nichts verändert wird.

Durch unsere Messungen war also bewiesen, daß die Dipyridinium-subhalogenide wirklich monomolekular sind. Wegen der grundsätzlichen Wichtigkeit dieser Feststellung (s. w. u.) haben wir in einer eingehenden Untersuchung noch eine ganze Anzahl — der experimentell nicht eben leichten — Mol.-Gew.-Bestimmungen des Dibenzyl-dipyridinium-chlorürs in einem vervollkommenen Siedeapparat (vergl. Versuchsteil) bei ähnlichen Konzentrationen wie früher ausgeführt und auch das *N,N'*-Diphenyl-dipyridinium-chlorür gemessen. Als Mittelwert aus allen diesen Bestimmungen (Nr. 1—18) finden wir jetzt für die Benzylverbindung die Zahl 197 (ber. für das dimol. Chinhydron 747, davon  $\frac{1}{4} = 187$ ,  $\frac{1}{3} = 249$ ) und für die Phenyl-Verbindung den Wert 174 (ber. für dimol. Chinhydron 691, davon  $\frac{1}{4} = 173$ ,  $\frac{1}{3} = 230$ ); d. h. die neuen Bestimmungen bestätigen unsere alten Befunde durchaus.

In einer inzwischen erschienenen Abhandlung berichten Emmert, Jungck und Häffner<sup>8)</sup> ebenfalls über Mol.-Gew.-Bestimmungen des Dibenzyl-dipyridinium-chlorürs in siedendem Methylalkohol: sie finden als Mittelwert die erheblich größere Zahl 255, d. h. nahezu  $\frac{1}{3}$  vom Mol.-Gewicht des dimeren Chinhydrons, führen dies Resultat (indem sie unter Berufung auf unser Beispiel völlige Ionisation annehmen) auf die Dissoziation des Chinhydrons in sein dimeres Kation und die 2 Cl-Ionen zurück und glauben damit den Beweis für ihre Formel I erbracht zu haben. Die Autoren sagen allerdings, daß die Unsicherheit des Ionisationsgrades und die auseinandergehenden Literaturangaben über die Siedepunkts-Konstante des Methylalkohols (0.84—0.93) die Mol.-Gew.-Bestimmung etwas ungewiß machen und somit deren Beweiskraft überhaupt verringern.

Dazu ist zu bemerken: Das Auftreten von nahezu 4 Bruchstücken<sup>9)</sup> ist nur möglich, wenn die Ionisation so gut wie vollständig ist; eine Ungewißheit über den Dissoziationsgrad besteht also bei unseren Versuchen nicht. Ein Zerfall in 3 Stücke hingegen läßt an Stelle der von Emmert gegebenen Deutung — nämlich völlige Ionisation bei dimerem Kation — ebensogut auch die andere zu, daß die Ionisation unvollständig und dafür das Kation in seine Komponenten dissoziiert bzw. überhaupt monomolekular ist. Erst die Feststellung, daß in verdünnteren Lösungen das scheinbare Mol.-Gewicht nicht mehr abnimmt<sup>10)</sup>, würde hier zur Annahme

<sup>8)</sup> B. 57, 1792 [1924].

<sup>9)</sup> Auf 1 Mol. dimeres Chinhydron = 2 Mol. Monochlorid berechnet.

<sup>10)</sup> oder die Untersuchung der Leitfähigkeit bei fortschreitender Verdünnung! Wir haben solche Messungen in Aussicht genommen, da der hohe Dissoziationsgrad der alkoholischen Lösungen bemerkenswert ist, besonders auch im Vergleich zur Dissoziation der Dihalogenide (siehe Versuchsteil).

einer vollständigen Ionisation berechtigen. Tatsächlich haben Emmert und Mitarbeiter mit konzentrierteren Lösungen gearbeitet als wir<sup>11)</sup>, und bei eigens angestellten Messungen an solchen (Nr. 19—22) haben wir, wie erwartet, auch etwas größere scheinbare Mol.-Gewichte (Mittel 215) gefunden. Weiterhin haben wir, und dann auch Emmert, mit der größten Siedepunkt-Konstante — 0.93 — gerechnet. Da nun<sup>11a)</sup> das Mol.-Gewicht proportional  $K$  ist, würde ein kleineres  $K$  kleinere Werte für das Mol geben, d. h. bei unseren Versuchen würde der Zerfall in 4 Bruchstücke (auf Chinhydrin berechnet) noch vollständiger erscheinen, und auch aus Emmerts Zahlen würde sich dann eine Dissoziation in mehr als 3 Teile errechnen.

Die von Emmert ins Feld geführten „Unsicherheiten“ beeinträchtigen also nur die Beweiskraft seiner Versuche, während sie umgekehrt unsere Resultate noch günstiger erscheinen lassen und unsere Formulierung der Monohalogenide nicht anfechten können.

Selbstverständlich gelten unsere Schlüsse nur unter der Voraussetzung, daß in den Lösungen der Subhalogenide auch wirklich kein „Chinhydrin-Zerfall“ eintritt. Wir haben es daher nicht für überflüssig gehalten, uns davon zu überzeugen, daß das Dibenzyl-dipyridinium-subchlorid auch bei starkem Verdünnen dem Beerschen Gesetz folgt. Bei der Durchführung dieses Versuches war peinlichster Ausschluß von Sauerstoff erforderlich; denn wegen der tiefen Farbe konnte nur sehr wenig (ca. 1 mg) von dem in Lösung so ungeheuer oxydablen Chlorür in das Colorimeter-Rohr gebracht werden; da zur völligen Oxydation dieser Substanzmenge etwa 0.015 ccm  $O_2$  genügen, so hätte schon die Gegenwart von wenigen cmm  $O_2$  im Apparat eine Aufhellung verursacht und den Versuch scheitern lassen. Wir sind schließlich zum Ziel gelangt mit dem im Versuchsteil beschriebenen Apparat (Fig. 2), bei dem der zur Verdünnung gebrauchte Alkohol aus einem größeren Vorrat von Chlorür-Lösung heraus unmittelbar in das mit dem Siedegefaß verschmolzene Colorimeter-Rohr destilliert wurde.

Ebensowenig wie beim Verdünnen haben wir auch beim Erhitzen eine Aufhellung der methylalkoholischen Lösungen feststellen können. Die von Piccard<sup>12)</sup> beobachtete schwache Farbänderung beim Erwärmen der anoxydierten blauen Lösung von Bis-benzyl-pyridinium (Dibenzyl-tetrahydro-dipyridyl), die also Dibenzyl-dipyridinium-monohydroxyd enthält, kann auf einer Selbstzersetzung dieses Hydroxyds<sup>13)</sup> oder seiner Reduktion durch noch vorhandenes (und wie unedleres, monomolekulares Pyridinium reagierendes) Bis-benzyl-pyridinium<sup>14)</sup> beruhen, sie kann aber auch, was schon Piccard in Erwägung gezogen hat, bloß vorgetäuscht sein durch eine Verschiedenheit des Farbtones der blauen heißen und der mehr violettstichigen kalten Lösungen<sup>15)</sup>.

<sup>11)</sup> Die auf Monochlorid ber. „Verdünnungen“ sind bei Emmert: 13.4, 13.6, 17.6, 17.4, 12.9, 16.2, 13.5, 16.3; unsere Zahlen siehe Versuchsteil.

<sup>11a)</sup> nach der Gleichung  $M = K \cdot S / L \cdot \Delta$ .

<sup>12)</sup> B. 56, 2253 [1923]. <sup>13)</sup> vergl. Weitz und König, B. 55, 2865 [1922].

<sup>14)</sup> vergl. Weitz, König, v. Wistinghausen, B. 57, 165 [1924].

<sup>15)</sup> Auf diesen Farbunterschied haben wir schon in unserer ersten Abhandlung, A. 425, 207 [1921], hingewiesen; vergl. auch B. 55, 2882 [1922], 57, 165 [1924]. Daß Piccard (l. c.) diese und andere Beobachtungen, die von uns herrühren (z. B., daß die Blaufärbung des Bis-benzyl-pyridiniums nicht auf einer Dissoziation, sondern auf einem Oxydationsvorgang beruht), nicht erwähnt, bzw. sie Emmert zuschreibt, ist wohl nur ein Versehen.

Daß die Subhalogenide eine ganz selbständige Oxydationsstufe und nicht bloß eine lockere Komplexverbindung aus Radikal und Dihalogenid sind, dafür spricht auch ihr bereits früher<sup>16)</sup> beschriebenes chemisches bzw. elektrochemisches Verhalten. Besonders charakteristisch ist die Tatsache, daß die Dibenzyl-dipyridinium-subhalogenide sich (bei Zimmertemperatur) in Eisessig unzersetzt lösen, während das zugehörige freie Radikal nur unter Zersetzung gelöst wird, wie ein Metall von einer Säure.

Nachdem also die Frage, ob Chinhydron oder monomere Verbindung, als entschieden gelten kann, müssen wir noch etwas näher auf die Struktur der Subhalogenide eingehen. Da sie eine ungerade Zahl von Elementen mit normalerweise ungerader Wertigkeit enthalten, siehe z. B. die Formel  $(C_7H_7 \cdot NC_5H_4 \cdot C_5H_4N \cdot C_7H_7)Cl = C_{24}H_{22}N_2Cl$ , so sind sie der Zusammensetzung nach einwertige Radikale, und zwar Ammonium-Radikale. Dem trägt ihre große Oxydierbarkeit gut Rechnung. Immerhin muß die Existenz dieser Ammonium-Radikale auffällig erscheinen, da bisher trotz vieler Bemühungen sonst kein einziges ganz freies, vollkommenes Ammonium-Radikal hat gefaßt werden können, sondern nur solche, bei denen ein Teil der freien Affinität irgendwie abgesättigt ist: entweder extramolekular, durch Bindung an Quecksilber<sup>17)</sup> oder an Ammoniak<sup>18)</sup>, oder intramolekular, wie in den Dipyridinium-Radikalen, deren wahre Affinitätsverteilung zwischen den durch die Extremformeln III und IV ausgedrückten Zuständen liegt. Gerade auch die den einfachen (einkernigen) Pyridiniumsalzen zugrunde liegenden Radikale existieren nicht frei, sondern nur in dimerer Form.

Deswegen ist es wohl auch richtiger, die Dipyridinium-subhalogenide nicht so zu formulieren, daß die eine Molekülhälfte ein vollwertiges freies Ammonium, die andere ganz Ammoniumsalz ist (V), sondern wir müssen der in der vorigen Mitteilung hauptsächlich zur Erklärung der tiefen Farbe vertretenen Auffassung der Subhalogenide als „intramolekulare Chinhydron“ auch eine valenz-chemische Bedeutung beimessen: So wie jedes der beiden N-Atome (bzw. jede Mol.-Hälfte) gleichmäßig an der Bindung des Anions beteiligt ist, so verteilt sich auch die freie Affinität des einwertigen Ammonium-Radikals auf die beiden Mol.-Hälften.

Eine Vorstellung von dieser Affinitätsverteilung erscheint möglich in Anlehnung an die neuen Anschauungen über die homöopolare Bindung: nach C. A. Knorr<sup>19)</sup> und W. Nernst<sup>20)</sup> soll diese Verknüpfung zweier Atome dadurch zustande kommen, daß einzelne Elektronen (bei der einfachen Bindung zwei, von jedem Atom eines) nicht, wie sonst, nur um einen Kern, sondern in langgestreckten Ellipsen gleichzeitig um die zwei Kerne der beiden Atome oszillieren.

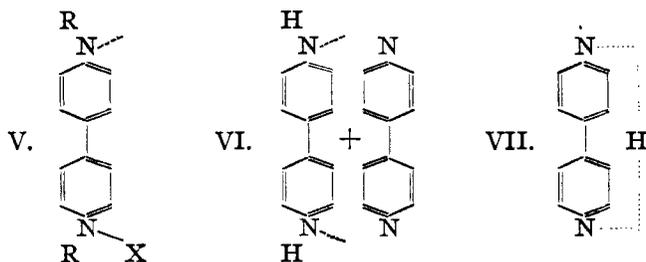
<sup>16)</sup> Weitz, König, v. Wistinghausen, B. 57, 160 [1924].

<sup>17)</sup> vergl. das bekannte, zersetzliche Ammonium-Amalgam und besonders das beständige, kristallisierte Amalgam des Tetramethyl-ammoniums von Mc. Coy, Am. Soc. 33, 277 [1911].

<sup>18)</sup> Die von Schlubach und Mitarbeitern, B. 53, 1689 [1920], 54, 2811, 2825 [1921], 56, 1889 [1923], näher untersuchten blauen Lösungen von  $NH_4$ ,  $N(C_2H_5)_4$  u. a. in flüssigem  $NH_3$  enthalten offenbar  $NH_3$ -Verbindungen, die dem komplexen „Natrium-Ammonium“ u. dgl. analog sind.

<sup>19)</sup> Z. a. Ch. 129, 109 [1923].    <sup>20)</sup> Z. Ang. 36, 453 [1923].

Die freien, zweiwertigen Dipyridinium-Radikale enthalten, wie — außer den einwertigen Radikalen — alle organischen Verbindungen<sup>21)</sup>, eine gerade Anzahl von Valenz-Elektronen<sup>22)</sup>, die man wohl über die beiden Mol.-Hälften gleichmäßig verteilen darf. Nimmt man nun im einwertigen Dipyridinium-Kation, das natürlich dann eine ungerade Zahl von Elektronen enthält<sup>23)</sup>, eine solche Verteilung an, daß der eine Pyridinkern ein Elektron mehr besitzt als der andere, so ergibt sich die unsymmetrische Radikal-Salz-Formel V, die, wie oben ausgeführt, die Konstitution der Subhalogenide nur unvollkommen ausdrückt. Wir binden daher das „ungerade“ Elektron überhaupt nicht an einen bestimmten Pyridinkern, sondern ordnen es gleichmäßig beiden Mol.-Hälften zu, indem wir es um die beiden mittel- (d. h.  $\gamma$ -) ständigen C-Atome oszillieren lassen; dann ist es in



schnellem Wechsel einmal dem einen, einmal dem anderen C-Atom näher, gehört also gleichsam bald zur einen, bald zur anderen Mol.-Hälfte; immer hat die Hälfte, die im Augenblick das „ungerade“ Elektron nicht enthält, eine ganze positive Ladung und die andere Hälfte eine ganze „freie Valenz“. Im Zeitdurchschnitt erscheint also jede Mol.-Hälfte<sup>24)</sup> mit einer halben Ladung und mit einer „halben freien Valenz“. Die zunächst vielleicht auffällige Verteilung der Ladung und der freien Affinität<sup>25)</sup> auf

<sup>21)</sup> soweit sie außer H nur Elemente der beiden ersten Gruppen oder noch die höheren Halogene, Alkali- und Erdalkalimetalle, also nur Atome mit edelgas-artigem Bau der äußersten vollen Elektronenschale, enthalten.

<sup>22)</sup> d. h. Elektronen der äußersten „Schale“.

<sup>23)</sup> Auch das Molekül der Subhalogenide hat, wie es von einem einwertigen Radikal zu verlangen ist, eine ungerade Zahl von Valenzelektronen, denn das Halogen-Ion enthält eine gerade Zahl (nämlich 8). Überhaupt haben Ionen im allgemeinen eine gerade Zahl von Elektronen; sie sind also, valenz-chemisch betrachtet, gesättigte Verbindungen.

<sup>24)</sup> Daß die Ladung zunächst an dem  $\gamma$ -C-Atom aufzutreten scheint, ist bedeutungslos, denn sie hat nach neueren Anschauungen in den Pyridiniumsalzen überhaupt keinen festen Platz.

<sup>25)</sup> Man könnte sich denken, daß diese freien Affinitäten nicht voll zutage treten, sondern sich etwa zwischen den beiden mittelständigen C-Atomen teilweise ausgleichen, so wie zwei ganze „freie Valenzen“ an 2 einfach verbundenen C-Atomen sich unter Erzeugung einer „Doppelbindung“ mehr oder weniger weit aufheben. Da eine einfache C-C-Bindung eine Oszillation von 2 Elektronen erfordert, so wären also die mittelständigen C-Atome dann gleichsam  $1\frac{1}{2}$ -fach verbunden. Solche  $1\frac{1}{2}$ -fache Bindungen kann man z. B. zwischen allen benachbarten C-Atomen einer fortlaufenden Kette mit konjugierten Doppelbindungen annehmen; man erhält dann ein sehr einleuchtendes Bild für das, was Thiele durch seine sich paarweise absättigenden Partialvalenzen ausgedrückt hat.

zwei Teile eines Moleküls erfordert also keinerlei besonderen Mechanismus; es genügt die Elektronen-Oszillation, die man bei jeder C-C-Bindung annimmt.

Das gleichzeitig an die beiden Hälften des Dipyridinium-Restes „brückenartig“ gebundene Anion kann bei diesen Betrachtungen ganz unberücksichtigt bleiben: die „heteropolare“ Bindung zwischen Kation und Anion, d. h. der elektrostatische Ausgleich ihrer Ladungen, findet eben bei beliebiger gegenseitiger Lage und Entfernung statt<sup>26)</sup>, während für die homöopolare Verkettung bekanntlich ganz strenge und enge Raumgesetze gelten. Das Anion kann also irgendwo im Molekül bzw. im Krystallgitter<sup>27)</sup> fest sitzen, und die für die Affinitätsverteilung notwendige Oszillation wird ausschließlich von dem „ungeraden“ Elektron des Kations besorgt.

Offenbar ist die durch das schwingende Elektron bewirkte Oszillation des Oxydationszustandes auch die Ursache für die tiefe Farbe der Subhalogenide; die Oszillation findet hier, wo wir gleichsam intramolekulare Chinhydronen haben, zwischen den beiden Hälften eines Einzelmoleküls statt. Die Anschauung von dem schwingenden Elektron läßt sich auch auf viele andere sog. intramolekulare Chinhydronen, d. h. auf große Klassen von Farbstoffen, z. B. die der Triphenyl-methan-Reihe, übertragen, wie wir demnächst zeigen werden. Von den alten Oszillationstheorien, besonders der Baeyerschen, unterscheidet sich unsere Anschauung dadurch, daß wir keine Atome, sondern nur Elektronen schwingen lassen; hierdurch werden wichtige Tatsachen ihre einfache Erklärung finden.

Wir glauben ferner, daß man auch bei den gewöhnlichen Chinhydronen eine ähnliche Elektronen-Oszillation, hier aber zwischen (nicht durch Hauptvalenzen verbundenen) Atomen der verschiedenen Komponenten annehmen darf. Die Veränderung der ursprünglichen Elektronenbahn braucht dabei nicht soweit zu gehen, daß die Kerne der beiden Atome ganz gleichartig umspannt werden, sondern es kann auch eine bloße Verzerrung der Bahn in der Richtung des anderen Atomkerns eintreten.

Die eben diskutierte „brückenartige“ Bindung eines Atoms (oder Restes) an zwei entfernt liegende Teile eines Moleküls ist nur möglich bei heteropolaren Verbindungen, und nur ein Ion kann derartig gebunden sein. Wollte man etwa ein nicht heteropolares Molekül, z. B. eine „Chinhydronbase“ (VI) aus 1 Mol. Dipyridinium-Radikal (Dihydro-dipyridyl) + 1 Mol. freiem Dipyridyl — anstatt Dipyridinium-Salz —, in analoger Weise, monomolekular, formulieren, so käme hier für die „Brücke“ nur das an den Stickstoff gebundene H-Atom, durch das sich ja die beiden Komponenten des Chinhydrons unterscheiden, in Betracht, entsprechend Formel VII.

Ein solches Strukturbild wäre aber valenz-chemisch grundverschieden von der für die Monohalogenide aufgestellten Formel; denn das Amin- (bzw. Ammonium-) Wasserstoffatom ist kein Ion, es kann daher nicht auf größere Entfernung hin gebunden sein und keine feste mittlere Lage

<sup>26)</sup> Analoge Verhältnisse haben wir bei den Betainen, vergl. P. Pfeiffer, B. 55, 1762 [1922].

<sup>27)</sup> Im Krystall gehört ein einzelnes Anion natürlich nicht mehr, wie es in Formel II für ein Einzelmolekül ausgedrückt ist, einem bestimmten Dipyridinium-Rest zu, sondern dann sind die gleichen Verhältnisse anzunehmen wie bei anderen Ionengittern.

zwischen den beiden Mol.-Hälften einnehmen; wenn es daher wirklich in gleicher Weise an jedes der beiden N-Atome gebunden sein sollte, so müßte es mit seiner ganzen Atom-Masse, die 1800-mal schwerer ist als das Elektron (!), hin und her schwingen. Wir kennen keine Tatsache, welche die Annahme einer solchen Atom-Oszillation rechtfertigt.

Das Chinhydron aus Dihydro-dipyridyl + Dipyridyl ist also mit den Dipyridinium-subhalogeniden nicht vergleichbar, und der Versuch Emmerts<sup>28)</sup>, unsere Subhalogenid-Formel dadurch ad absurdum zu führen, daß er auch die genannte Chinhydronbase monomolekular — und zwar unsymmetrisch, mit einseitig gebundenem H-Atom — formuliert, ist als mißglückt anzusehen.

Schließlich müssen wir noch kurz eingehen auf ein von Emmert und Mitarbeitern<sup>29)</sup> beschriebenes, komplizierter zusammengesetztes „Chinhydron“, das auf 1 Mol. Dibenzyl-dipyridinium 2 Mol. des zugehörigen Dijodids enthält (man kann es, da auf 3 Dipyridinium-Reste 4 Atome Jod kommen, als „ $\frac{4}{3}$ -Jodid“ bezeichnen), und dessen Existenz gegen die einfache Formel der „Mono“-halogenide sprechen soll. Ein ähnliches, anomales, auch nur trimolekular formulierbares „Chinhydron“ aus 2 Mol. Dibenzyl-dipyridinium + 1 Mol. Dijodid, ein „ $\frac{2}{3}$ -Jodid“, ist bei unseren Untersuchungen (noch von Hrn. Dr. Th. König) in Ausnahmefällen an Stelle des normalen Monojodids bei der Umsetzung von Radikal mit Dijodid erhalten worden; es ist ausgezeichnet durch seine ungeheuer geringe — oder wohl richtiger: langsame<sup>30)</sup> — Löslichkeit, die noch viel kleiner ist als die des freien Radikals. Wahrscheinlich hängt dies mit der trimolekularen Struktur zusammen; denn die Löslichkeit der Monohalogenide liegt allgemein zwischen derjenigen der Radikale und ihrer viel leichter löslichen Dihalogenide.

Die Existenz des  $\frac{2}{3}$ -Jodids und ähnlicher polymolekularer Verbindungen steht u. E. keineswegs im Widerspruch mit der — ja experimentell begründeten — monomolekularen Formulierung der Monohalogenide; denn sowohl die Dipyridinium-Salze (mit ihrem noch koordinativ ungesättigten Stickstoff) wie die Radikale (vergl. Formel III oder IV) haben ungesättigte Stellen genug, an denen eine Anlagerung anderer Moleküle stattfinden kann. Im  $\frac{2}{3}$ -Jodid muß diese Verknüpfung zum Teil homöopolarer Natur sein, da es auf 3 Dipyridinium-Reste nur 2 positive Ladungen enthält. Bei dem großen Unterschied im Oxydationspotential der freien Radikale und ihrer Salze muß man aber jedenfalls annehmen, daß die doppelte positive Ladung, das „Oxydiertsein“, nicht auf einen bestimmten Dipyridinium-Rest beschränkt bleibt, sondern sich mindestens so verteilt, daß nur Subhalogenid (und zwar 2 Mol.) neben freiem Radikal (1 Mol.) besteht. Wesentlich erscheint uns, daß die „Chinhydronfarbe“ nicht durch die polymere Natur bedingt ist, sondern offenbar dadurch, daß, genau wie in den Monohalogeniden, Dipyridinium-Reste mit nur einer Ladung vorhanden sind; vergl. auch das oben über Chinhydronen Gesagte.

<sup>28)</sup> B. 57, 1794 [1924].

<sup>29)</sup> B. 57, 1792 [1924].

<sup>30)</sup> Wahrscheinlich existieren die höher molekularen Körper nur in festem Zustand, vielleicht z. T. noch in konz. Lösungen.

In einer bald folgenden II. Abhandlung über „Radikale und merichinoide Verbindungen“ werden wir zeigen<sup>31)</sup>, daß die hier an den Dipyridinium-subhalogeniden entwickelten Anschauungen (auch die theoretischen) sich auf alle sog. merichinoiden Verbindungen übertragen lassen; d. h. alle merichinoiden Salze sind monomolekular zu formulieren, als Radikale, die ihnen zugehörigen „Chinhydronbasen“ hingegen dimolekular. Während also Emmert den Dipyridinium-subhalogeniden den Radikal-Charakter absprechen will, indem er sie als dimere Chinhydrone betrachtet, reihen wir umgekehrt die merichinoiden Salze unter die Radikale ein.

### Beschreibung der Versuche.

#### Allgemeines über die Mol.-Gew.-Bestimmungen.

Apparat. Der bei unseren neuen Bestimmungen verwendete Siedeapparat für Mol.-Gew.-Bestimmungen in indifferenten Gasatmosphäre, der auch mit dem sonst recht schwierig zu handhabenden Methylalkohol gute Resultate gibt, ist in seinem wesentlichen Teil (der Dampfmantel ist der Übersicht halber weggelassen) in Fig. 1 abgebildet. Das Einleitungsrohr für das Kohlendioxyd ist nicht mehr wie früher in das senkrechte Stück

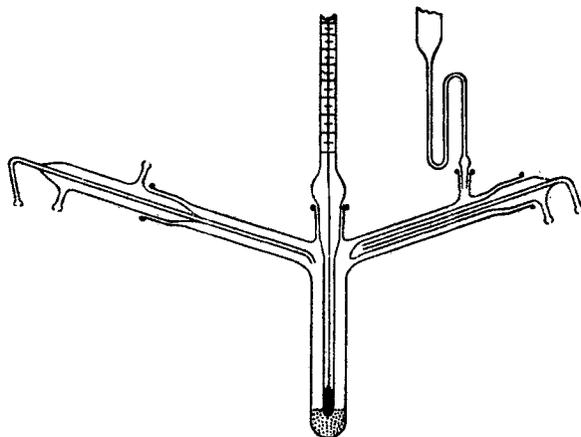


Fig. 1.

des Siederohres eingeschmolzen<sup>32)</sup>, sondern es wird durch einen seitlichen Ansatz des Siedegefäßes eingeführt und endet, mit einer kleinen Biegung nach unten, kurz vor dem Thermometer; der obere Teil dieses Rohres trägt einen Kühlmantel, um ein Rückwärtsdiffundieren von Dämpfen des Lösungsmittels zu verhindern. Alle einzelnen Teile des Apparates, das Beckmannsche Thermometer, der Kühler, das Gas-Einleitungsrohr und das Chlorcalcium-Rohr sind mit dem Siedegefäß durch Schiffe von 2—3 cm Länge verbunden und schließen ohne Dichtungsmittel. Dieser völlige Ausschluß von Kork- oder Kautschuk-Verbindungen hat sich als äußerst wichtig für die Erreichung zuverlässiger Resultate erwiesen.

<sup>31)</sup> vergl. das Referat Z. Ang. 38, 1111 [1925]; siehe auch Weitz, König, v. Wistinghausen, B. 57, 159, 160 [1924].

<sup>32)</sup> vergl. B. 57, 165 [1924]; A. 425, 176 [1921]. Diese Anordnung hatte den Nachteil, daß beim Sieden etwas Flüssigkeit in das bis kurz über den Spiegel der ruhenden Lösung reichende Rohr dringt oder destilliert und bei längerer Versuchsdauer — wenn der CO<sub>2</sub>-Strom abgestellt ist — sogar bis zum Gummischlauch gelangen kann.

Das Siedegefäß ruht auf einer doppelten Lage von Kupferdrahtnetz, das den runden Ausschnitt einer starken Asbestplatte ausfüllt. Der auf der Asbestplatte aufsitzende gläserne Dampfmantel reicht bis an die beiden seitlichen Ansätze des Siedegefäßes und ist mit diesem oben und unten durch 2 dicht schließende Ringe aus Asbestpapier verbunden. Das Heizen des Siedegefäßes geschieht durch einen Bunsenbrenner mit eben entleuchteter Flamme, das des Dampfmantels durch einen in kurzem Abstand unter der Asbestplatte, konzentrisch zur Bunsenflamme angebrachten Ringbrenner von passendem Durchmesser.

Zur Beobachtung des Gasdruckes, dessen absolute Konstanthaltung während der einzelnen Bestimmungen von größter Bedeutung ist, wurde in jede der beiden Gasleitungen ein offenes, mit Xylol gefülltes Manometer eingeschaltet, das fast horizontal lag und an dem eine Druckänderung um 1 mm einen Ausschlag von 5 cm gab.

Als Siedesteine benutzten wir im allgemeinen alte<sup>33)</sup> Granaten, die vor jeder Bestimmung mit warmer konz.  $H_2SO_4$  behandelt, sorgfältig gewaschen und im Trockenschrank getrocknet waren; bei einzelnen Versuchen (Nr. 16—18) wurden noch eine Anzahl Platin-Tetraeder zugegeben.

Substanzen: Der als Lösungsmittel dienende Methylalkohol war zunächst sorgfältig fraktioniert, dann zweimal mit sehr gut löschendem Kalk (in reichlicher Menge) je 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht; beim Abdestillieren vom Kalk wurde beide Male nur die mittlere Hauptfraktion verwendet. Der Alkohol gab, in einem mit Chlorcalcium-Rohr versehenen Reagensglas mit Magnesium versetzt, innerhalb von 10 Min. eine lebhaft Gasentwicklung, nach 20 Min. war er undurchsichtig und schäumte über; er enthielt also nur 1—2% Wasser<sup>34)</sup>. Für einige Versuche wurde der mit Kalk behandelte Alkohol hinterher noch mit Magnesium vollends entwässert (nach Bjerrum und Zechmeister, l. c.), ohne daß dadurch das Resultat der Bestimmungen beeinflusst wurde.

Das Dibenzyl-dipyridinium-subchlorid war aus reinstem Radikal und Dichlorid dargestellt, wie früher beschrieben<sup>35)</sup>, und bildete 1—3 mm große, kompakte, oft schön ausgebildete Krystalle; mit Methylalkohol, dann mit Methylalkohol + Äther gewaschen und in  $CO_2$ -Atmosphäre getrocknet, wurde es sofort zu Pastillen gepreßt, unter  $CO_2$  eingeschmolzen und diente möglichst noch am gleichen Tage zur Mol.-Gew.-Bestimmung.

Das bisher noch nicht beschriebene Diphenyl-dipyridinium-subchlorid stellten wir auf analoge Weise wie das Subjodid<sup>36)</sup> dar, aus 1 g Radikal + 1.2 g Dichlorid in etwa 40 ccm Alkohol; es scheidet sich aus der tiefgrünen Lösung allmählich in schönen metallglänzenden, violettstichig stahlblauen Krystallen (1.2 g) ab und wird gewaschen, getrocknet und für die Mol.-Gew.-Bestimmung gepreßt, wie oben für die Benzylverbindung angegeben.

0.1305 g Sbst.: 0.0554 g AgCl (nach Baubigny-Chavanne).

$C_{22}H_{18}N_2Cl$ . Ber. Cl 10.3. Gef. Cl 10.5.

Die Zusammensetzung ergibt sich auch aus dem Jodverbrauch, siehe weiter unten.

Ausführung der Bestimmungen. Vor jeder Bestimmung wird das Siedegefäß (ebenso wie die Granaten) im Trockenschrank scharf getrocknet. Dann macht man den zusammengesetzten Apparat luftfrei durch 20 Min. langes Durchleiten von  $CO_2$ , das mit Natriumbicarbonat-Lösung gewaschen, über glühende Kupferspiralen geleitet und mit reiner (zur Entfernung etwaiger flüchtiger Bestandteile vorher auf 200° erhitzter)

<sup>33)</sup> Um ein ganz stoßfreies Sieden zu erzielen, scheint es vorteilhaft, nur solche Granaterf zu verwenden, die schon längere Zeit in Benutzung und anscheinend durch die häufige Säurebehandlung oberflächlich angeraut sind.

<sup>34)</sup> vergl. Bjerrum und Zechmeister, B. 56, 894 [1923].

<sup>35)</sup> Weitz, König, v. Wistinghausen, B. 57, 165 [1924].

<sup>36)</sup> Weitz, König, v. Wistinghausen, B. 57, 173 [1924].

konz. Schwefelsäure getrocknet ist. Um die Luft aus allen Teilen des Apparates, besonders dem seitlichen Ansatz, der das Gas-Einleitungsrohr trägt, zu entfernen, wird zeitweilig das Chlorcalcium-Rohr mit einem Stopfen verschlossen und das  $\text{CO}_2$  durch die einzelnen, etwas gelüfteten, Schliffe herausgelassen. Dann füllt man an dem etwas herausgehobenen Thermometer entlang unter Durchleiten von  $\text{CO}_2$  (Chlorcalcium-Rohr verschlossen) den Alkohol aus einem gewogenen Gefäß ein und läßt bei laufendem Kühlwasser wieder 10 Min. langsam  $\text{CO}_2$  durch den Apparat streichen. Zur Beschickung des Dampfmantels, der auf seinem Kühler ebenfalls ein Chlorcalcium-Rohr trägt, muß auch der ganz absolute Methylalkohol verwendet werden; als Siedesteine genügen hier trockene Tonscherben, die bei jedem Versuch erneuert werden.

Wenn die Luft verdrängt ist, stellt man das  $\text{CO}_2$  ab und heizt mit beiden Brennern an. Das Thermometer kam bei unseren Versuchen im allgemeinen nach 10 Min. zum Stillstand und blieb dann so konstant, daß oft bei 1-stdg. (und längeren) Kochen kaum eine Schwankung um  $\frac{1}{1000}^\circ$  beobachtet werden konnte. Als sehr günstig erwies es sich, durch Klopfen mit einem Gummihämmerchen das Kleben des Quecksilberfadens zu verhindern. Wenn der Siedepunkt genügend lang (im allgemeinen begnügten wir uns mit 10—20 Min.) konstant gewesen ist, wird unter langsamem Durchleiten<sup>37)</sup> von  $\text{CO}_2$  (Chlorcalcium-Rohr verschlossen) der Kühler schnell herausgenommen<sup>38)</sup> und — ohne Unterbrechung des Siedens — die Substanz-Pastille in das Siedegefäß eingeführt. Danach wird das Chlorcalcium-Rohr wieder geöffnet und der  $\text{CO}_2$ -Strom abgestellt. Der Siedepunkt der Lösung — Thermometer klopfen! — stellte sich ziemlich schnell ein und blieb, ebenso wie beim reinen Lösungsmittel, fast beliebig lange konstant<sup>39)</sup>.

Wie man sieht, sind unsere Bestimmungen nicht „unter dem Druck“<sup>40)</sup> oder in einem Strom (vergl. Note 37) von  $\text{CO}_2$  ausgeführt, sondern in einer ruhenden  $\text{CO}_2$ -Schicht, die mit der Außenluft frei kommunizieren kann. In dem absichtlich weit gewählten und mit dem langen Verbindungsstück versehenen Chlorcalcium-Rohr, das nach außen mit einem nicht zu dünnen Wattebausch abgeschlossen ist, bleibt — wenn die Flüssigkeit stoßfrei siedet — auch bei langer Versuchsdauer ein genügendes  $\text{CO}_2$ -Polster, das die Lösung vor dem Luftsauerstoff schützt. Zudem haben wir uns am Schluß jeder Messung von der Unversehrtheit (und ursprünglichen Reinheit) der gelösten Substanz überzeugt, indem wir die weiter kochende Lösung im Siedegefäß unter Überleiten von  $\text{CO}_2$  mit Jodlösung titrierten; dabei wurde die Bürette an die Stelle des Chlorcalcium-Rohrs mit einem Stopfen in den Tubus des Kühlersatzes gesetzt und zur Verhinderung von Überdruck der Kühler etwas herausgezogen,

#### Probepbestimmungen mit Substanzen von bekanntem Molekular-Gewicht.

Die folgenden Messungen von Benzil und Acetanilid wurden in allen Einzelheiten, auch die  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre betreffend, genau so ausgeführt wie

<sup>37)</sup> Beim Durchleiten von  $\text{CO}_2$  fällt der Siedepunkt, kehrt jedoch nach Abstellen des Gasstroms (wenn man sonst nichts verändert hat) wieder auf den alten Stand zurück (Thermometer klopfen!). Gefährlicher ist es, durch Drucksteigerung (Verschließen des Chlorcalcium-Rohrs, ohne irgendwo einen Schliff zu lockern) den Siedepunkt zu erhöhen; der alte Wert stellt sich dann nur sehr langsam wieder ein!

<sup>38)</sup> Die Substanz nach Entfernen des Thermometers durch den mittleren Tubus einzutragen, erwies sich als weniger günstig. Am besten wäre es, noch einen dritten Ansatz an das Siedegefäß anzuschmelzen, der die Substanz, eventuell in einem Hahn mit entsprechender Bohrung, enthielte.

<sup>39)</sup> Wenn dies nicht zutrif, was sich dann fast immer schon am reinen Lösungsmittel zeigte, wurde die Bestimmung natürlich abgebrochen; die Schuld lag dann meistens am Alkohol, der, wenn aus der Vorratsflasche mehrmals ausgefüllt worden ist, allmählich etwas Wasser angezogen hat.

<sup>40)</sup> Wir heben dies hervor mit Rücksicht auf die Bemerkung von Emmert, B. 57, 1794 [1924], daß Mol.-Gew.-Bestimmungen unter diesen Umständen unsicher sind.

die der Subhalogenide; die Resultate (wir geben alle, nicht etwa eine „passende“ Auswahl) beweisen, daß unser Apparat und unsere Methode richtig arbeiten. Als Siedepunkts-Konstante nehmen wir den Wert 0.93.

Für Benzil (Mol. ber. **210**) gef.: 210, 205, 221, 192, 198, 221, 221, 226, 210, 198, 211; Mittel aus 11 Bestimmungen: **210**.

Für Acetanilid (Mol. ber. **185**) gef.: 140, 143, 144, 143, 139, 141; Mittel aus 6 Bestimmungen: **142**.

#### Bestimmungen mit Dibenzyl-dipyridinium-subchlorid.

Der Siedepunkt der Lösung stellte sich meist schon in 5–10 Minuten nach Eintragen der Substanz fest ein. In der Tabelle, die alle ohne Störung zu Ende geführten Versuche enthält, bedeutet V das Volum, in dem 1 Mol. Subchlorid gelöst ist; „At. Jod“ ist die Zahl der auf 1 Mol. Subchlorid verbrauchten g-Atome Jod.

Nr.	g Sbst.	g Lsgs-mitt.	$\Delta$	V	At. Jod	Mol.	Nr.	g Sbst.	g Lsgs-mitt.	$\Delta$	V	At. Jod	Mol.
1	0.4346	19.09	0.110	20.5	0.97	<b>192</b>	12	0.3608	19.75	0.090	25.6	0.97	<b>188</b>
2	0.3729	18.09	0.102	22.7	1.01	<b>188</b>	13	0.3219	19.10	0.083	27.7	0.95	<b>189</b>
3	0.3714	18.51	0.095	23.3	1.00	<b>196</b>	14	0.3034	14.48	0.095	22.3	0.96	<b>205</b>
4	0.4412	18.58	0.111	19.7	0.98	<b>199</b>	15	0.2882	10.89	0.120	17.7	0.97	<b>205</b>
5	0.3151	17.76	0.077	26.4	0.94	<b>214</b>	16	0.3105	21.04	0.080	31.7	0.92	<b>172</b>
6	0.3377	16.38	0.104	22.7	0.96	<b>184</b>	17	0.3432	17.23	0.093	23.5	0.95	<b>199</b>
7	0.2973	19.38	0.075	30.5	0.95	<b>190</b>	18	0.3222	19.76	0.077	28.7	0.94	<b>197</b>
8	0.1764	17.73	0.048	47.0	0.94	<b>193</b>	19	0.5507	18.05	0.134	15.3	0.95	<b>212</b>
9	0.3272	17.10	0.081	24.4	0.96	<b>220</b>	20	0.5731	18.20	0.144	14.8	0.96	<b>203</b>
10	0.3617	17.38	0.097	22.5	0.95	<b>200</b>	21	0.6429	15.82	0.165	11.5	0.94	<b>229</b>
11	0.3469	16.04	0.097	21.6	0.96	<b>207</b>	22	0.5891	18.18	0.139	14.4	0.97	<b>217</b>

Mittelwert aus Nr. 1–18 (bei Konzentrationen unterhalb  $n_{/16}$ ) = **197**; aus Nr. 19 bis 22 (Konzentration oberhalb  $n_{/16}$ ) = **215**; für  $1/2$  ( $C_{24}H_{22}N_2Cl$ ), d. h. völlige Ionisation, Mol. berechnet **187**.

Die abweichenden Werte von Emmert<sup>41)</sup> (Kontroll-Titrationen sind nicht angegeben) lassen sich nicht ausschließlich auf die Verwendung konzentrierterer Lösungen zurückführen. Nach zahlreichen Versuchen, die sehr schwankende Resultate ergeben haben, scheint uns vielmehr der von Emmert verwandte Apparat — mit Heizung durch strömenden Dampf — im vorliegenden Fall<sup>4</sup> zu versagen.

#### Bestimmungen mit Diphenyl-dipyridinium-subchlorid.

Wegen der langsameren (geringeren) Löslichkeit trat hier die feste Einstellung erst nach 15–20 Minuten ein.

Nr.	g Sbst.	g Lsgsmitt.	$\Delta$	V	At. Jod	Mol.
1	0.3092	16.38	0.100	22.9	0.98	<b>176</b>
2	0.3277	16.42	0.108	21.7	— <sup>42)</sup>	<b>172</b>
3	0.4076	20.04	0.109	21.3	0.98	<b>174</b>

Mittelwert **174**.

Für  $1/2$  ( $C_{22}H_{18}N_2Cl$ ), d. h. völlige Ionisation, Mol. berechnet **173**.

<sup>41)</sup> l. c.    <sup>42)</sup> übertitriert!

Mol.-Gewicht des Dibenzyl-dipyridinium-dichlorids  
in siedendem Methylalkohol.

Diese auch im oben beschriebenen Apparat ausgeführten Bestimmungen sind darum von Interesse, weil sie den großen Unterschied im Dissoziationsgrad von Di- und Mono-halogenid zeigen. Das aus (nicht absol.) Methylalkohol durch Fällen mit Äther umkrystallisierte Dichlorid enthält 4 Mol. Wasser; 1.4562 g verloren im Vakuum über  $H_2SO_4$  0.2324 g = 16.0%, ber. 15.7%. Zu den Messungen diente natürlich das wasserfreie Salz. V bedeutet molekulare Verdünnung.

g Subst.	g Lsgsmitt.	$\Delta$	V	Mol.
0.2910	17.8	0.060	31.3	253
0.5264	16.1	0.125	15.6	243
0.1994	16.3	0.048	41.7	238.

$C_{24}H_{22}N_2Cl_2$  409; davon  $\frac{1}{2} = 204$ ,  $\frac{1}{3} = 136$ .

Während bei den Subchloriden die Dissoziation fast völlig war, ist hier noch nicht einmal das erste Cl-Ion durchgängig abdissoziiert. Auch das spricht dafür, daß unsere „Subhalogenide“ nicht dimere Chinhydrone ( $C_{48}H_{44}N_4$ )Cl<sub>2</sub> sind.

Colorimetrische Untersuchung des Dibenzyl-dipyridinium-subchlorids.

Bei der Prüfung, ob die Lösung des Subchlorids dem Beerschen Gesetz folgt, mußte wegen der ungeheuren Oxydierbarkeit unter vollständigem Luftabschluß gearbeitet werden. Wir benutzten zur Darstellung und Verdünnung der Lösung den in Fig. 2 abgebildeten, von der Firma Schott & Gen. nach unseren Angaben aus Jenaer Glas angefertigten Apparat. Er besteht im wesentlichen aus dem Rundkolben (300 ccm), dem durch zwei aufgeschmolzene, planparallele Glasplatten begrenzten zylindrischen Gefäß (3 × 22 cm) und dem Rohr zur Aufnahme des einseitig gebogenen Kühlers, der im Gummistopfen drehbar ist und das Kondensat beliebig in den Kolben oder in den Zylinder fließen zu lassen erlaubt. Ein am Kolben schräg angebrachter Tubus trägt, ebenfalls in einem Gummistopfen drehbar, ein ungebogenes, kühlbares<sup>43)</sup> Glasrohr, das zur Zuleitung des indifferenten Gases und zur Aufnahme der Substanz-Pastille (bei S oberhalb der verdickten Stelle) dient. Das an den Zylinder angeschmolzene kurze Rohr (vorteilhafter wäre es an den den Zylinder tragenden schrägen Schenkel senkrecht nach oben angeschmolzen) stellt die Verbindung zur Wasserstrahlpumpe her. Als indifferentes Gas verwenden wir Wasserstoff, der durch Überleiten über glühende Kupferspiralen (Quarzrohr) ganz von Sauerstoff befreit ist.

Nachdem der Kolben mit absol. Methylalkohol und das Substanzrohr mit der Pastille beschickt ist, wird der ganze Apparat zunächst durch dreimaliges Evakuieren und Nachlassen von Wasserstoff luftfrei gemacht. Dann kocht man das Lösungsmittel unter Rückfluß (Kühlerstellung wie in der Figur) aus, evakuiert nach dem Erkalten nochmals und füllt wieder mit Wasserstoff. Nun wird durch Drehen des Substanzrohres die Pastille in den Kolben geworfen, durch kurzes Kochen gelöst, und durch Verteilung der noch warmen Lösung in den beiden Hälften des Apparats (unter Schütteln) die letzten Sauerstoff-Reste weggenommen. Nachdem die Lösung in den Kolben zurückgegossen ist, destilliert man, um Substanzreste von den Gefäßwänden wegzuwaschen, etwas Alkohol über (Kühler um 180° gedreht) und spült ihn wieder in den Kolben zurück.

<sup>43)</sup> um das Vordringen von Dämpfen zur Substanz zu verhindern.

Jetzt ist alles für die Messung fertig. Man gießt von der Vorratslösung eine passende Menge in den Zylinder über, stellt auf Farbidentität mit der Vergleichslösung ein und destilliert dann zum Verdünnen die gewünschte Menge Alkohol aus der Lösung hinterher. Vor der neuen Beobachtung muß die Flüssigkeit im Zylinder gut durchgemischt und auf Zimmertemperatur abgekühlt werden.

Beispiel: 0.04 g Subst. und 100 ccm absol.  $\text{CH}_3\text{OH}$ ; übergegossene Schicht 4 mm hoch ( $= 2\frac{1}{2}$  ccm<sup>44</sup>) mit 1 mg Subchlorid, verdünnt auf 100 mm Höhe = 25-faches Volum. Keine Aufhellung. Nach Rückgießen von  $\frac{1}{12}$  des Volums deutlicher Unterschied.

Drei andere Beobachtungen, bei denen auf das 8-, 20-, 29-fache Volum verdünnt wurde, gaben auch keine Änderung der Farbintensität.

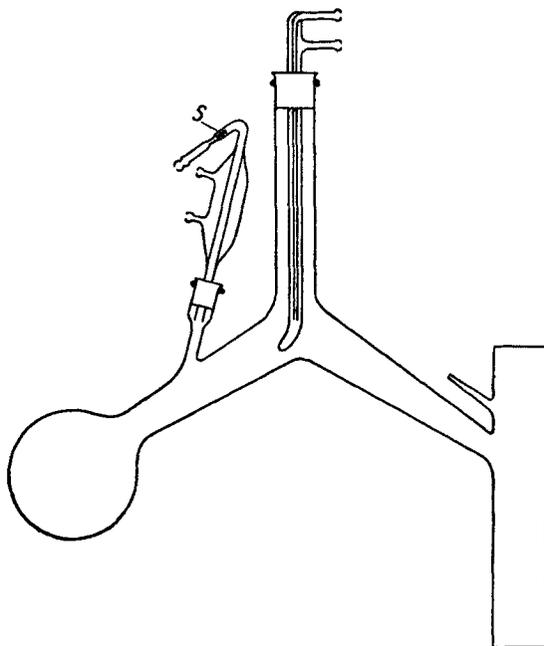


Fig. 2.

Die Versuche sind in einem verdunkelten Raum angestellt; als Lichtquelle für das Colorimeter gebrauchten wir eine Bogenlampe mit parallel gemachten Strahlen. Zur Aufnahme der Vergleichslösung diente eine Cuvette mit planparallelen Wänden, die an das lange, nicht zu enge und passend (erst nach unten, dann horizontal) gebogene Ablaufrohr eines Fraktionierkolbens angeschmolzen war; die Lösung wurde im Kolben unter Luftabschluß ( $\text{CO}_2$ -Atm.) bereitet und die benötigte Menge durch das Rohr in die Cuvette übergegossen.

#### Farbe der heißen Lösung.

Bei diesen Versuchen befand sich die Vergleichslösung im Zylinder des in Fig. 2 abgebildeten Apparates und die zu erhitzende Lösung in der eben beschriebenen Cuvette; letztere wurde diesmal ganz gefüllt (die Lösung muß entsprechend verdünnt sein) und, nachdem die Schichthöhe im Zylinder auf Farbgleichheit eingestellt war, durch längeres Eintauchen in Wasser von  $70^\circ$  bis an den Siedepunkt des Methylalkohols erwärmt. Die warme Lösung erschien dann eine Spur heller (manchmal auch etwas grünstichiger).

<sup>44</sup>) 50 ccm Lösung gaben im Zylinder eine Schichthöhe von 84 mm.

Brachte man jedoch für die Volumvermehrung, d. h. Konzentrationsverminderung der Lösung zwischen 17° und 67° die (aus dem kub. Ausdehnungskoeffizienten für Glas und CH<sub>3</sub>OH berechnete) Korrektur von 5% an; indem man von der Vergleichslösung 5% zurückgoß, so waren die Farbtensitäten wieder gleich.

„Zweidrittel“-Jodid des *N, N'*-Dibenzyl- $\gamma, \gamma'$ -dipyridiniums.

Diese trimolekulare Verbindung wurde einige Male statt des Monojodids bei der Wechselwirkung<sup>45)</sup> von Radikal mit dem in Methylalkohol gelösten Dijodid erhalten, anscheinend wenn nicht bis zur vollständigen Lösung des Radikals gekocht worden war; undeutlich krystallisierte, dunkelviolette Masse, mit Methylalkohol und Äther gewaschen.

0.2020, 0.2264 g Sbst.: 0.0736, 0.0844 g AgJ.

$C_{78}H_{68}N_8J_2 = C_{24}H_{22}N_2J_2 + 2(C_{24}H_{22}N_2)$ . Ber. J 20.0. Gef. J 19.7, 20.1.

Wegen der ungeheuren Schwerlöslichkeit des  $\frac{2}{3}$ -Jodids ließ sich die Jod-Titration nicht zu Ende führen; von 0.3544 g Sbst. war nach 3 × 8-stdg. Sieden mit 400 ccm Methylalkohol noch immer ein Teil ungelöst (das Gelöste wurde von Zeit zu Zeit durch Jod wegtitriert, Verbrauch ca. 6 ccm 0.135-n. Jodlösung = 0.73 g-At. Jod)

Jodverbrauch des in Eisessig gelösten Dibenzyl-dipyridinium-Radikals und des Sub- (Mono-) chlorids.

Die Ausführung war dieselbe wie früher<sup>46)</sup>. Das sonst recht schwer lösliche Radikal löst sich, in groben Krystallen oder in Pastillenform angewandt, in Eisessig sehr schnell auf.

Radikal			Subchlorid		
g Sbst.	ccm $n_{10}$ J	Mol. Jod	g Sbst.	ccm $n_{10}$ J	At. Jod
0.1775	2.8	0.26	0.1612	3.7	0.86
0.2793	3.2	0.19	0.5108	11.7	0.87
0.2004	2.0	0.16	0.4100	9.8	0.89
0.2047	2.1	0.17			

„Mol. Jod“ bzw. „At. Jod“ bedeutet die auf 1 Mol. Radikal bzw. Subchlorid gebrauchte Menge Jod in g-Mol. bzw. g-Atomen (Theorie je 1). Lösen und Titration erfolgte bei Zimmertemperatur; beim Kochen wurde auch die Subchlorid-Lösung binnen kurzem fast völlig zersetzt.

<sup>45)</sup> Weitz, König, v. Wistinghausen, B. 57, 164 [1924].

<sup>46)</sup> B. 57, 164, 165 [1924].