

Zur Untersuchung der Zersetzungsprodukte wurden 4.3 g Trisulfid 5 Min. auf 130° erhitzt. Bei der Destillation im Hochvakuum konnten 3.2 g reines Thio-benzophenon erhalten werden = 81% d. Th. Schmp. = 51°. Im Rückstand blieb 0.15 g amorpher Schwefel.

287. Julius Meyer und Willi Aulich: Zur Kenntnis des Hydrazin-Selenats.

[Aus d. Anorgan. Abteil. d. Chem. Institutes d. Universität Breslau.]

(Eingegangen am 24. Juli 1928.)

Obwohl die Selensäure mit der Schwefelsäure sehr weitgehende Ähnlichkeit im physikalischen und chemischen Verhalten aufweist, zeigt sie einen bemerkenswerten Unterschied darin, daß die Selensäure-ester¹⁾ und wohl auch die Selenonsäuren²⁾ explosiv sind, indem beim Erhitzen eine innere, explosionsartig verlaufende Oxydation stattfindet. Wir haben jetzt gefunden, daß auch eine unorganische Selensäure-Verbindung explosiven Charakter zeigen kann, und zwar das Hydrazin-Selenat $H_2N.NH_2.HSeO_4$.

Bei der Darstellung von rotem Selen, das durch Reduktion von Selensäure mit Salzsäure und Hydrazin-Hydrat gewonnen werden sollte, fiel ein krystallinisches Produkt aus, dessen rote Farbe auf Adsorption roten Selens zurückgeführt werden konnte. Bei der Einwirkung von Hydrazin-Hydrat auf verd. Selensäure erhielten wir ein farbloses Krystallpulver, das sich aber bald rot färbte und im farblosen Zustande folgende Zusammensetzung aufwies:

0.3620 g Sbst.: 0.1623 g Se. — 0.3024 g Sbst.: 0.1361 g Se. — 0.0963 g Sbst.: 13.5 ccm N (24°, 756 mm). — 0.1304 g Sbst.: 18.4 ccm N.

Ber. für saures Hydrazin-Selenat $H_2N.NH_2.HSeO_4$ Se 44.7, N 15.8. Gef. Se 44.7, 45.0, N 15.5, 15.6.

Die rot gefärbten Produkte enthielten etwas weniger Stickstoff und etwas mehr Selen.

Das saure Hydrazin-Selenat entspricht in seinem Verhalten dem Hydrazin-Sulfat und ist z. B. wie dieses in kaltem Wasser schwer löslich. In kochendem Wasser löst es sich reichlich, ohne daß Zersetzung eintritt. Ist jedoch Salzsäure zugegen, so scheidet sich rasch Selen ab.

Beachtenswert ist aber der explosive Charakter dieses Stoffes im trocknen Zustande: Durch Berühren mit einem heißen Glasstabe, durch gelinden Schlag oder Stoß, selbst durch leichtes Reiben wird er zur Explosion gebracht, die auffallend brisant erfolgt. Hierbei tritt ein roter Rauch von sehr fein verteiltem Selen auf, während ein Teil des Selens die Unterlage schön rot färbt. In dem roten Rauche scheint ein Aerosol vorzuliegen, denn er setzt sich nur sehr langsam ab. Eine kleine Probe, ca. 0.2 g, Selenat wurden in einer Glasglocke durch Berührung mit einem heißen Glasstabe zur Explosion gebracht. Der rote Rauch brauchte über eine Stde. um sich einigermaßen in dem geschlossenen Gefäße abzusetzen. Wandung und Boden waren dann mit einem sehr dünnen Hauch von rotem Selen bedeckt. Auch durch

¹⁾ Jul. Meyer und W. Wagner, B. **55**, 1216 [1922].

²⁾ R. Anschütz und Fr. Teutenberg, B. **57**, 1018 [1924].

die Einwirkung von Chlorwasserstoff-Dämpfen kann eine Explosion herbeigeführt werden. Ungefähr 0.3 g Selenat wurden unter einer Glasglocke, die unten gelüftet war, auf einem Uhrglase neben ein Uhrglas mit einigen Tropfen konz. Salzsäure gestellt. Das Selenat, das ursprünglich schwach rötlich gefärbt war, wurde unter der Einwirkung der ersten HCl-Mengen farblos, wurde dann allmählich wieder rot und feucht, zeigte einige Gasblasen und explodierte dann, wobei die Glasglocke in Trümmer ging.

Zweifellos liegt ebenso wie bei den organischen Selenensäure-estern eine innere Oxydation vor, wie wir sie ja auch bei der Salpetersäure kennen.

Wegen der Gefährlichkeit des sauren Hydrazin-Selenates empfiehlt es sich, bei der analytischen Bestimmung von Selenaten und Selenensäure diese zuerst durch sorgfältiges Kochen mit starker Salzsäure in selenige Säure zu verwandeln und erst diese mit Hydrazin-Hydrat zu reduzieren. Gießt man Salzsäure und Hydrazin-Hydrat gleichzeitig zu den Selenatlösungen, so kann sich durch Selen rot gefärbtes Hydrazin-Selenat ausscheiden, das dann beim Trocknen explodiert.

288. Hans Meerwein und Willy Burneleit:
Über die Einwirkung von Diazo-methan auf Ketone in Gegenwart von Katalysatoren¹⁾.

[Vorläufige Mitteilung; aus d. Chem. Institut d. Universität Königsberg.]

(Eingegangen am 11. August 1928.)

In einer kürzlich erschienenen Abhandlung²⁾ hat der eine von uns über die Vergrößerung der Ionisationsfähigkeit schwacher Elektrolyte durch Komplexbildung und ihre Bedeutung für katalytische Prozesse berichtet. Im weiteren Verlauf dieser Untersuchungen haben wir uns auch mit der Frage nach der Aktivierungsmöglichkeit rein homöopolarer Verbindungen bzw. Atomgruppen durch Komplexbildung beschäftigt und als Beispiel einer solchen zunächst die Carbonylgruppe gewählt. In diesem Falle konnte es sich naturgemäß nicht um eine Vergrößerung der Ionisationsfähigkeit handeln, wie bei den bisher behandelten heteropolaren Verbindungen, vielmehr gingen wir von der Vorstellung aus, daß durch Anlagerung geeigneter Komplexbildner an das Sauerstoffatom der Carbonylgruppe eine Verzerrung der Elektronenbahnen in dem Sinne eintritt, daß dadurch das Dipolmoment der Carbonylgruppe vergrößert bzw. ein räumlich eingebauter oder elektrostatisch abgeschirmter Dipol freigelegt und damit die Additionsfähigkeit der Carbonylgruppe gesteigert wird³⁾.

¹⁾ An den Vorversuchen beteiligte sich Hr. Dr. Th. Bersin.

²⁾ A. 455, 227 [1927].

³⁾ Ich bin der Überzeugung, daß den Dipol-Molekülen im Sinne der Debye'schen Definition (vergl. Handbuch der Radiologie, Bd. VI, S. 605 [1925]) für die meisten organischen Reaktionen oder, allgemeiner gesagt, für alle Reaktionen zwischen rein homöopolaren Verbindungen etwa die gleiche Bedeutung zukommt, wie sie die Ionen für die anorganischen Reaktionen besitzen, und daß die Lage des Dipols und die Größe des Dipolmoments, ebenso wie für die Assoziation, so auch für die Reaktions-