

essigsauren Lösung des K-Salzes 4. Der Niederschlag wird zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol gewaschen und schließlich bei 120° getrocknet.

$Tl_4Re_2Cl_{11}$. Ber. Cl an Re geb. 15.71, Re 23.58.

Gef. „ „ „ „ 15.50, „ 23.41.

6. $K_2[ReBr_6]$: Als wir 20 ccm einer warm gesättigten Lösung von $KReO_4$ mit 5 g KBr und 20 ccm konz. HBr versetzten und dann stark einengten, entstand nach einiger Zeit ein tief violetter, in Wasser sehr leicht löslicher Niederschlag, der wie üblich behandelt und dann analysiert wurde.

$K_2[ReBr_6]$. Ber. Br an Re geb. 42.96, Br an K geb. 21.48.

Gef. „ „ „ „ 40.50, „ „ „ „ 22.43.

Das Salz war durch einen schwer löslichen Stoff etwas verunreinigt. Auch die Analyse zeigt dies, deren Werte mit Differenzen zwischen 1–2.5% nicht voll befriedigen. Trotzdem dürfte kein Zweifel bestehen, daß die erhaltenen tief violetten, leicht löslichen Krystalle das Kalium-hexabromorheneat darstellen.

7. $Tl_2[ReBr_6]$: Wir haben diese Verbindung nicht durch Zusammengeben einer Lösung der soeben beschriebenen und Thalliumacetat hergestellt, sondern wir erhitzten festes Thalliumperheneat mit einem Überschuß von konz. HBr (spez. Gew. 1.75) längere Zeit zum Sieden, bis die Reaktion beendet war und die Entwicklung von Bromdämpfen aufgehört hatte. Zu der stark eingengten Lösung gibt man nunmehr so lange Wasser hinzu, wie der entstehende Niederschlag sich vermehrt. Dieser wird abfiltriert, nacheinander mit Wasser und Alkohol gewaschen und dann bei 120° getrocknet: Violette Krystalle.

$Tl_2[ReBr_6]$. Ber. Br an Re geb. 29.77, Re 17.35.

Gef. „ „ „ „ 29.45, „ 17.74, 17.46.

Die Verbindung ist in Wasser und verd. Säuren sehr schwer löslich, dagegen leicht löslich in heißer konz. HCl.

415. W. Frey und E. Elöd:

Über das Verhalten des Zinkchlorids bei der Cellulose-Veresterung¹⁾.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 2. September 1931.)

Die Untersuchung der Reaktionsgeschwindigkeit der Cellulose-Formylierung durch E. Elöd und Mitarbeiter^{1a)} zeigte, daß die Veresterung der Cellulose bei gleichzeitiger Anwesenheit von Zinkchlorid und Chlorwasserstoff wesentlich rascher verlief, als es rein additiv aus den Einzel-Reaktionsgeschwindigkeiten mit jeweils nur einem Katalysator (Zinkchlorid oder Chlorwasserstoff) zu erwarten war. Eine Erklärung hierfür schien durch Bildung von „Ansolvosäuren“ zwischen Zinkchlorid und Ameisensäure oder Salzsäure im Sinne der Befunde von Meerwein²⁾ gegeben zu sein.

¹⁾ Die Ergebnisse der hier mitgeteilten, 1927—1928 ausgeführten Versuche wurden auf der Hauptversammlung des Vereins Deutscher Chemiker in Frankfurt 1930 vorgetragen.

^{1a)} Dissertat. F. Schmidt, Karlsruhe 1926; Diplomarbeit W. Frey, Karlsruhe 1926, Dissertat. W. Frey, Karlsruhe 1928; Diplomarbeiten A. Schrodt u. P. Struck, Karlsruhe 1930. ²⁾ A. 455, 227 [1927]; vergl. auch Hess, Chem. d. Cellulose [1928], S. 387.

Die Berechtigung zu der Annahme einer Komplexsäure-Bildung im Formylierungs-Gemisch wie $[\text{ZnCl}_2, \text{Cl}]\text{H}$ und $[\text{ZnCl}_2, \text{O.OC.H}]\text{H}$ sehen wir durch folgende Untersuchungen begründet:

1) Löslichkeits-Messungen: Eine zinkchlorid-haltige Ameisensäure vermag bedeutend größere Mengen von trockenem Chlorwasserstoffgas aufzunehmen als reine Ameisensäure. 100 g wasser-freie Ameisensäure lösen bei 1—2° 7.5 g HCl; werden aber in der Ameisensäure 20 g ZnCl_2 gelöst, so steigt das Lösungsvermögen für HCl auf 12.3 g (also um 4.8 g). Unter der Annahme, daß sich die Verbindung $[\text{ZnCl}_2, \text{Cl}]\text{H}$ bildet, kämen auf 20 g ZnCl_2 5.3 g HCl (anstatt 4.8 g, also immerhin Werte von derselben Größenordnung). Andererseits ist reines Zinkformiat in 100-proz. Ameisensäure (Gefrierpunkt 8.3°) praktisch unlöslich. In 1 l dieser Ameisensäure lösen sich nur 0.47 g Zinkformiat. Es können also bei einer zinkchlorid-haltigen Ameisensäure keine Zink-Ionen vorliegen. Das Zinkformiat selbst geht sofort in Lösung, wenn man in das Gemisch HCl einleitet.

2) Leitfähigkeits-Messungen: Die verwendete Ameisensäure war 99.97-proz. und hatte eine spezif. Leitfähigkeit von $\kappa = 6.36 \times 10^{-5}$. Die Messungen der Leitfähigkeit nach der üblichen klassischen Methode ergaben die in Tabelle 1 zusammengestellten Werte (C ist die Konzentration in Mol/Lit., κ die spezif. Leitfähigkeit. Die Umrechnung in die molare Leitfähigkeit erübrigt sich, da die Schlußfolgerungen dieselben bleiben). Den Zahlen haftet der Schönheitsfehler an, daß keine ganzzahligen Molaritäten gewählt worden sind; experimentell ist es aber sehr schwierig, absolute Ameisensäure mit absoluter Chlorwasserstoffsäure auf exakte Gewichte zu dosieren. Man erkennt jedoch aus den Zahlen eindeutig, daß das κ für die zinkchlorid- und chlorwasserstoff-haltige Ameisensäure bedeutend größer ist als die Summe der entsprechenden κ -Werte von nur zinkchlorid- oder nur chlorwasserstoff-haltigen Ameisensäure.

Es ist bekannt, daß im allgemeinen die spezif. Leitfähigkeit einer Lösung mit 2 gelösten Komponenten höchstens ebenso groß ist, wie die Summe der spezif. Leitfähigkeiten der beiden Lösungen mit jeweils nur einer gelösten Komponente, wenn die Konzentrationen in beiden Fällen gleich gewählt sind. Es muß sich also durch das gleichzeitige Auflösen des ZnCl_2 und der HCl eine bedeutend stärker ionisierte Substanz gebildet haben.

Tabelle 1.

C_{ZnCl_2}	κ_{ZnCl_2}	C_{HCl}	κ_{HCl}	C_{ZnCl_2} und C_{HCl}	$\kappa_{\text{ZnCl}_2 + \text{HCl}}$	
0.954	0.00416	0.949	0.0139	1.000	0.984	0.0318
0.795	0.00379	0.790	0.0123	0.833	0.820	0.0280
0.681	0.00345	0.678	0.0111	0.714	0.703	0.0251
0.596	0.00315	0.593	0.0101	0.625	0.615	0.0227
0.530	0.00290	0.527	0.0094	0.556	0.547	0.0211
0.502	0.00279	0.474	0.0087	0.500	0.492	0.0197

3) Überführungs-Messungen: Da das Zinkchlorid allein den Strom zu schwach leitet, wurde eine auf 1—2° gekühlte Lösung von 13.07% ZnCl_2 , 2.69% HCl und 84.24% H.COOH verwendet. Es wurde ein Strom von 15 Milliampère 5 Stdn. durch die Lösung geschickt. An der Kathode entwickelte sich Wasserstoff, an der Anode Chlor. An der Kathode hatte sich

eine geringe Menge Zink (6 mg) abgeschieden. Durch die Elektrolyse hatten sich folgende Konzentrations-Änderungen ergeben.

	C _{Zn}	CCl ₂
vor der Elektrolyse	6.24	9.45
nach der Elektrolyse im Anoden-Raum	7.52	10.00
nach der Elektrolyse im Kathoden-Raum	5.93	8.56

Eine exakte Überführungs-Messung, aus welcher man die Konstitution wahrscheinlich berechnen könnte, war zunächst nicht möglich. Die gefundene deutliche Konzentrations-Verschiebung beweist jedoch auch so, daß das Zink in einem anodisch-wandernden Komplex enthalten ist.

4) Die Säure-Stärke der Komplexe: Die Messung der Wasserstoffionen-Konzentration der Lösungen schlug fehl, es gelang aber, die Stärke der Säuren ziemlich glatt mit Hilfe eines Indicators, der selbst in konzentriertesten Säuren beständig ist, zu messen. Als Indicator konnte dabei Safranin AN extra (MLB) bzw. Safranin G (Griesheim) Verwendung finden. Dieser Indicator zeigt über einen großen Konzentrations-Bereich derart mannigfaltige Farbtöne, daß die Zwischenstufen zwischen $n/2$ - und 20-n. Schwefelsäure leicht erkannt werden können. Bei einer Zugabe von etwa 10 mg Indicator auf 10 ccm Säure ist die Farbe bei $n/2$ -Schwefelsäure kirschrot, bei 36-n. Schwefelsäure gelbgrün. Die übrigen Nuancen sind aus der Tabelle 2 zu entnehmen. Eine ähnliche Reihe kann für Salzsäure aufgestellt werden, wobei einer $n/10$ -Salzsäure eine kirschrote, einer 12-n. Salzsäure (38-proz.) eine blaugrüne Färbung entspricht usw.

Tabelle 2.

Normalität	Prozentgehalt an H ₂ SO ₄	Farbnuancen
0.5-n.	2.4 %	kirschrot
1-n.	4.9 %	carmin
2-n.	9.0 %	purpur
3-n.	13 %	Farbe von Jod in CHCl ₃
4-5-n.	17-22 %	violett
6-8-n.	25-32 %	bläulich violett
10-n.	38 %	kobaltblau
12-14-n.	44-49 %	blau
18-n.	59 %	grünlichblau
20-n.	63.5 %	blaugrün
22-n.	68 %	grün
26-37-n.	75-100 %	gelbgrün

Es war nun wichtig zu entscheiden, ob zwischen diesen Farbnuancen und der Acidität der Säuren quantitative Beziehungen bestehen. Bekanntlich ist die Bestimmung von p_H-Werten bei konzentrierten Lösungen schwierig. Die theoretische Ableitung der EMK-Gleichung bezieht sich auf verdünnte Lösungen, die bei den Messungen auftretenden Diffusions-Potentiale sind nicht gut kontrollierbar. Wenn man aber in erster Annäherung die Diffusions-Potentiale von verschiedenen Säuren als gleich groß annimmt, und mit Hilfe der Gleichung nicht die H⁺-Ionen-Konzentration, sondern nur ihre „aktive

Menge“ berechnet, so kann man immerhin für vorliegenden Fall entscheidende Messungen ausführen³⁾).

Es wurden Lösungen verschiedener Konzentration von Salzsäure und Schwefelsäure mit Safranin auf Farbgleichheit eingestellt und ihre EMK gegenüber der gesättigten Kalomel-Elektrode gemessen. Die Normalitäten der einander entsprechenden Säuren waren stark verschieden, ihre mit Safranin erzeugte Farbe jedoch gleich. Wie aus der Tabelle III zu ersehen, waren paarweise die EMK-Werte und somit die Aciditäten weitgehend einander gleich, so daß man durchaus berechtigt ist, aus der Farbnuance des Indicators auf die Stärke der Säuren zu schließen.

Tabelle 3.

	Säure-Lösungen gleicher Farbnuance (Indicator: Safranin)	EMK gegen Hg ₂ Cl ₂	errechnete Acidität (pH-Wert?)
1)	3.7-n. Schwefelsäure	+0.237	—0.15
	1.9-n. Salzsäure	+0.234	—0.20
2)	9.0-n. Schwefelsäure	+0.186	—1.01
	7.3-n. Salzsäure	+0.187	—1.03
3)	22.6-n. Schwefelsäure	+0.129	—2.00
	12.3-n. Salzsäure	+0.124	—2.08

Es konnte so mit Safranin als Indicator festgestellt werden, daß die folgenden Ameisensäure-Lösungen den in der Tabelle 4 danebenstehenden Schwefelsäuren entsprechen.

Tabelle 4.

50.0%	H.CO ₂ H	entspricht	1.0-n. H ₂ SO ₄
99.1%	„	„	5.5-n. „
99.4%	„	„	8.0-n. „
99.97%	„	„	10.0-n. „
99.97%	„ + 10% ZnCl ₂	„	16.0-n. „
99.97%	„ + 6% HCl	„ etwa	18.5-n. „
99.97%	„ + 10% ZnCl ₂ + 6% HCl.	„	27.0-n. „

Damit war einwandfrei erwiesen, daß die zwischen H.CO₂H, ZnCl₂ und HCl bzw. H.CO₂H und HCl bzw. H.CO₂H und ZnCl₂ entstehenden Komplexverbindungen stark sauren Charakter haben.

Die Ursache für die große Reaktions-Beschleunigung bei der Formylierung der Cellulose lag nun nahe. Die gesteigerte saure Wirkung des Zinkchlorids und der Salzsäure muß die Beschleunigung hervorgerufen haben. Da nun die Komplexverbindungen, welche in der gleichzeitig Zinkchlorid und Chlorwasserstoff enthaltenden Ameisensäure entstehen, wesentlich stärker sauer sind als die nur die Einzelkomponenten (Zinkchlorid oder Chlorwasserstoff) enthaltende Ameisensäure, so wird im ersteren Falle die Veresterungsgeschwindigkeit der Cellulose auch dementsprechend höher liegen.

³⁾ Über die Konstitution konzentrierter Säuren vergl. Hantzsch, Ztschr. Elektrochem. 29, 238 [1923]; B. 60, 1933 [1927]; Ztschr. physikal. Chem. 184, 406 [1928], für vorliegenden Fall: $\left(\text{Zn} \begin{array}{c} \text{Cl}_2 \\ \text{O} \cdot \text{OC} \cdot \text{H} \end{array} \right) \cdot \left(\begin{array}{c} \text{HO} \\ \text{CH} \end{array} \right)$.

Cellulose löst sich bekanntlich in verschiedenen starken Säuren bzw. Säurelösungen mit verschiedenen Geschwindigkeiten. Mit Hilfe des Safranin-Indicators konnte gezeigt werden, daß zwischen der Stärke der Säuren und der Geschwindigkeit des Auflösens der Cellulose weitgehende Parallelität besteht. In einer 38-proz. Salzsäure löst sich die Cellulose erst im Verlaufe von vielen Stunden. Erhöht man aber die Acidität von Salzsäure durch Zusatz von Zinkchlorid, so kann man schließlich die Cellulose in wenigen Minuten in Lösung bringen. Eine 38-proz. Salzsäure zeigt nach Zugabe von 6% Zinkchlorid die gleiche Färbung mit Safranin wie eine 68-proz. Schwefelsäure. Beide lösen Cellulose in weniger als 1 Min. auf.

In gleichem Sinne ist die Lösungs-Geschwindigkeit im verwendeten Formylierungs-Gemisch (Ameisensäure-Zinkchlorid-Chlorwasserstoffgas) wesentlich größer als im Ameisensäure-Zinkchlorid oder Ameisensäure-Chlorwasserstoff. Im allgemeinen wird nun Folgendes gelten: Je geringer die Mengen der Katalysatoren und je schwächer die Katalysator-Säuren sind, um so kleiner ist die Lösungs-Geschwindigkeit der Cellulose, sowie die Geschwindigkeit der Veresterung. Wie bekannt, kann die Acetylierung der Cellulose durch genügenden Schwefelsäure-Zusatz in wenigen Stunden erreicht werden, während bei Verwendung von Zinkchlorid als Katalysator hierzu mehrere Wochen benötigt werden⁴⁾. Die Zinkchlorid-Essigsäure ist als Säure bedeutend schwächer als die Schwefelsäure-Essigsäure.

In diesem Sinne wären für die Cellulose-Veresterung als günstigste Katalysatoren nach den bis jetzt bekannt gewordenen Daten HClO_4 ⁵⁾, $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ ⁶⁾ und BF_3 ⁷⁾ anzusprechen. Selbstverständlich müssen für jede gewählte Gesamtacidität die günstigen Reaktions-Bedingungen ermittelt werden.

Die Parallele zwischen der Stärke der Säuren und dem Auflösungsvermögen für Cellulose dürfte die experimentelle Begründung für die von Knoevenagel⁸⁾ gesuchte und von Heuser⁹⁾ vertretene Ansicht über die Wirkung der Cellulose-Veresterungs-Katalysatoren ergeben. Diese besteht nicht etwa nur in der üblichen Erhöhung der Reaktions-Geschwindigkeit der Veresterung als Funktion der Wasserstoff-ionen-Konzentration oder gar in der wasserabspaltenden Wirkung, sondern sehr wahrscheinlich in der Hauptsache in dem spezifischen Lösungsvermögen für die Cellulose. Im Zustande der „beginnenden Lösung“ bzw. Quellung ist die Reaktionsfähigkeit der Cellulose erhöht. Man kann bei einer systematischen Betrachtung sämtlicher, in der wissenschaftlichen und Patent-Literatur vorgeschlagenen Veresterungs-Katalysatoren feststellen, daß über 90% aus Säuren, Ansolvosäuren oder Stoffen bestehen, die mit dem im Reaktionsgemisch enthaltenen oder gebildeten Wasser leicht Säuren bilden (z. B. Säurechloride). Diese haben also alle die Säure-Wirkung als gemeinsame Eigenschaft. Nur mehrere Basen, wie Pyridin, Chinolin und einige Alkylamine, machen hiervon eine Ausnahme. Man kann bei ihnen wohl ein hohes Quellungsvermögen für die Cellulose erkennen und damit einen Anschluß an die bei den Säuren feststehende „be-

4) Ost, Ztschr. angew. Chem. **32**, 66, 76, 82 [1919].

5) Hantzsch, Ztschr. Elektrochem. **29**, 238 [1923].

6) Madelung, Journ. prakt. Chem. [2] **115**, 24 [1927].

7) Meerwein, A. **455**, 227 [1927]. 8) Knoevenagel, A. **402**, 112 [1913].

9) Heuser, Lehrb. d. Cellulose-Chemie [1923], S. 45.

ginnende Auflösung der Cellulose“ gewinnen. Doch bleibt bei ihnen auch die Möglichkeit offen, daß sie mehr einen Einfluß auf die anderen Veresterungskomponenten (Säure-anhydride und Säure-chloride) ausüben¹⁰⁾, evtl. unter Bildung von Molekülverbindungen.

Der Chem. Fabrik R. Koepf & Co., A.-G., Oestrich, sind wir für förderndes Interesse, den HHrn. Dipl.-Ing. P. Struck u. Dr. F. v. Körösy für freundliche Mitarbeit zu Dank verpflichtet.

416. C. Paal und Ludwig Friederici: Über die Einwirkung von Natriumhypophosphit auf wäßrige Kobaltsalz-Lösungen.

[Aus d. Laborat. für angewandt. Chemie u. Pharmazie d. Universität Leipzig.]
(Eingegangen am 17. September 1931.)

In einer kürzlich erschienenen Mitteilung über die Einwirkung von Natriumhypophosphit auf Nickelsalz-Lösungen¹⁾ konnten wir zeigen, daß hierbei Gemische von Nickel und Nickelphosphiden entstehen, in denen je nach den Versuchs-Bedingungen der Gehalt an elementarem Nickel sich innerhalb weiter Grenzen bewegt. Ohne Zusatz eines Katalysators (Palladium) gelingt die Reduktion nur in wäßriger oder ammoniakalischer Lösung des Nickelsulfats, während in alkalischer Seignettesalz-Lösung oder in Gegenwart von überschüssigem Natriumacetat nur dann eine mehr oder minder vollständige Reduktion stattfindet, wenn dem Lösungsgemisch kleine Mengen Palladochlorid zugesetzt werden.

Gleichzeitig mit den Versuchen über die Reduktion von Nickelsalz-Lösungen haben wir in den Jahren 1913—15 auch Kobaltsalze unter denselben Versuchs-Bedingungen der Reduktion mit Natriumhypophosphit unterworfen. Als Ausgangsmaterial diente nickelfreies Kobaltchlorid, $\text{CoCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$. Wäßrige Lösungen dieses Salzes werden durch Natriumhypophosphit im Gegensatz zum Verhalten des Nickelsulfats nicht reduziert, auch nicht bei Zusatz kleiner Palladium-Mengen. Dagegen findet in wäßrig-ammoniakalischer Lösung auch ohne Katalysator-Zusatz Reduktion statt. Das Reduktionsprodukt bildet ein Gemisch von elementarem Kobalt mit wenig Kobaltphosphid. Zusatz von Palladium beschleunigt die Reaktion, und es gelingt bei relativ größeren Katalysator-Mengen sogar, phosphid-freies Kobalt zu erhalten. Bei geringem Palladium-Zusatz entstehen Gemische von Kobalt mit wenig Kobaltphosphid, und zwar nimmt die Menge des letzteren mit abnehmendem Katalysator-Gehalt in geringem Maße zu.

Während Nickelsulfat in alkalischer Seignettesalz-Lösung durch Natriumhypophosphit nur in Gegenwart von etwas Palladium und auch dann sehr unvollständig zu Nickel reduziert wird, dem große Mengen von Sauerstoff enthaltenden Nickel-Phosphor-Verbindungen beigemischt sind, wird das Kobaltsalz auch ohne Zusatz von Palladium unter sonst gleichen Versuchs-Bedingungen zu einem Gemisch von überwiegend elementarem Kobalt und wenig Kobaltphosphiden reduziert. Erwärmt man

¹⁰⁾ vergl. z. B. Dennstedt u. Zimmermann, B. 19, 75 [1886] bzw. Verley u. Bölsing, B. 34, 3354 [1901].

¹⁾ B. 64, 1766 [1931].