

0.16 g entsprach 0.048 g = 3.42 % der anfänglich in den 40 g Anhydrid vorhandenen Buttersäure.

Zur Kontrolle der Bestimmungen wurden 2 Proben der Fraktion IV, Nr. 19, mit Buttersäure versetzt.

1) 3.5234 g Buttersäure-anhydrid mit einem Gehalt von 3.3 mg Buttersäure wurden mit 182.9 g Buttersäure vermischt. Gesamtmenge Säure: 186.2 mg = 4.93 %. Angew. 0.4 g Imid. Gef. 228.9 mg Harnstoff = 179.8 mg Säure = 4.85 %.

2) 3.3063 g Buttersäure mit einem Gehalte von 3.1 mg Säure wurden mit 398.9 mg Buttersäure vermischt. Gesamtsäuremenge: 402.0 mg = 10.85 %. Angew. 0.8 g Imid. Gef. 528.4 mg Harnstoff = 415.1 mg Säure = 11.20 %.

Infolge der geringfügigen Ureidbildung und der Löslichkeit des Harnstoffs in den Anhydriden selbst und dem Anhydrid-Verdünnungsmittelgemisch dürfte die Genauigkeit der Methode stark vom individuellen Charakter der Säure und des Anhydrids abhängen und im allgemeinen nicht die Genauigkeit der schon bekannten Methoden^{7) 8) 9)} voll erreichen.

293. Ernst Weitz und Fritz Schmidt: Über das Auftreten von Farbe bei der Adsorption an oberflächenaktiven Stoffen; Analogie zwischen der Wirkung von Adsorption und von Komplex-Bildung (Vorläufige Mitteilung).

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

(Eingegangen am 23. August 1939.)

Bekanntlich bilden die (farblosen) Triarylmethyl-halogenide mit verschiedenen anorganischen Halogeniden, wie $ZnCl_2$, $AlCl_3$ usw., farbige „Doppelsalze“, die ebenso wie die an sich bereits farbigen Triarylmethylnitrate, -perchlorate, -bisulfate usw. als heteropolare Verbindungen, d. h. als Salze des Triarylmethyl-Kations formuliert werden. Wie wir nunmehr gefunden haben, treten die gleichen Färbungen auf, wenn man die Triarylmethyl-halogenide in Benzol- oder Chloroform-Lösung mit scharf getrocknetem¹⁾ Silica-Gel oder (weniger gut) mit oberflächlich-aktivem Aluminiumoxyd²⁾ zusammenbringt.

Gießt oder saugt man — nach der bei der chromatographischen Analyse üblichen Arbeitsmethode — die Lösung des Triphenylmethyl-halogenids in die vorher trockne Säule des Adsorptionsmittels, so bildet sich eine obere, farbige Schicht, in der die gelöste Substanz restlos zurückgehalten wird, während der farblos bleibende untere Teil der Säule nur mehr das Lösungsmittel enthält. Durch Zusatz von Alkohol oder Aceton, d. h. von Lösungsmitteln, in denen auch die Komplexverbindungen der Triarylmethyl-halogenide nicht existenzfähig sind, wird die Färbung der oberen Schicht zerstört und die beiden Komponenten der Komplexe werden herausgelöst (eluiert).

Wie die Triarylmethyl-halogenide verhalten sich auch die Tetraarylp-xylylen-dihalogenide (I, worin X ein Halogen und Ar ein Arylrest),

⁷⁾ Mentschutkin u. Vasiliev, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **21**, 190 [1889].

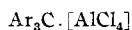
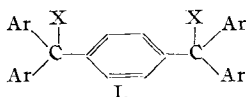
⁸⁾ K. F. P. Orton u. H. E. Bradfield, Journ. chem. Soc. London **1927**, 983.

⁹⁾ D. M. Smith u. W. M. D. Bryant, Journ. Amer. chem. Soc. **58**, 2452 [1936].

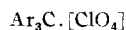
¹⁾ Das Silica-Gel wurde zermahlen, in einer Porzellanschale unter Umrühren auf etwa 200° erhitzt und bis zur Verwendung über P_2O_5 aufbewahrt.

²⁾ „Zur chromatographischen Adsorptionsanalyse“ nach Brockmann.

die gleichsam doppelte Triarylmethyl-halogenide sind: die Tetraphenyl-Verbindung gibt ein intensiv gelbes, die Tetra-biphenyl-Verbindung ein intensiv violettes Adsorbat, entsprechend der Farbe der zugehörigen $ZnCl_2$ -Doppelsalze. Wieder zeigt Silica-Gel weitaus den besten Effekt, schwächer wirkt Aluminiumoxyd (nach Brockmann oder „Fasertonerde“ nach Wislicenus); aber auch Talcum und — am schwächsten — gefälltes $CaCO_3$ zeigen noch Färbung.



II.



III.

Die Bindung an das Adsorptionsmittel wirkt also bei Verbindungen vom Typ der Triarylmethyl-halogenide im gleichen Sinne farberzeugend wie die Komplexbildung mit anorganischen Halogeniden. Die grundsätzliche Analogie zwischen Adsorption und chemischer Bindung tritt in dieser Tatsache recht schön zu Tage. Bei den Komplexverbindungen wird angenommen, daß das anorganische Halogenid sich an das Halogen des Triarylmethyl-halogenids addiert, wodurch dann komplexe Halogenide (II) entstehen, die den Triarylmethyl-Salzen der Sauerstoffsäuren (z. B. III) analog gebaut sind. Bei der Adsorption an Silica-Gel usw. wird man wohl annehmen müssen, daß der adsorbierte, also „gebundene“ Teil nicht das Halogen, sondern der Triarylmethyl-Rest ist; es ist beachtenswert, daß dies dann zum gleichen Effekt, dem Übergang einer homoeopolaren in eine heteropolare Bindung, führt wie der Eintritt des Halogenatoms in einen Komplex.

Die eigenartige Wirkung der Adsorption hat sich noch an einem ganz anderen Beispiel in augenfälliger Weise gezeigt. Wie Weitz und Schwachten³⁾ früher gefunden haben, zeigen Triarylamine (und Diarylamine) das Verhalten von Ammoniumradikalen, d. h. sie gehen durch Addition eines einwertigen Säurerestes (z. B. von Chlortetroxyd ClO_4) in intensiv farbige, der Zusammensetzung nach radikalartige, ihrem Verhalten nach salzartige „Aminiumsälze“, z. B. $(Ar_3N) \cdot [ClO_4]$, über.

Wir haben nunmehr folgendes festgestellt: während Tri-*p*-tolylamin (in Benzol-Lösung) mit Benzoyl-superoxyd, dem dimolekularen Radikal der Benzoesäure, allein oder auch mit Silica-Gel allein keine Färbung gibt, tritt sofort ein intensives grünstichiges Blau auf, wenn man das Amin mit Benzoyl-superoxyd bei Gegenwart von Silica-Gel zusammenbringt. Wenn wir — woran kaum zu zweifeln ist — annehmen, daß die Färbung auf der Bildung von Tritolylaminiumsälz beruht, so haben wir wieder das Herausarbeiten oder die Erleichterung der Heteropolarität durch die Bindung an das Adsorptionsmittel.

Auch Diphenylamin, Carbazol und *N*-Methyl-carbazol geben (in Benzollösung) mit Benzoyl-superoxyd und Silica-Gel Färbungen, und zwar ein intensives Grün. Beim Methyl-carbazol, als tertiärem Amin, liegt wieder die Annahme der Bildung des entsprechenden „Aminiumsälzes“ am nächsten; bei den beiden anderen — sekundären — Aminen könnte die möglicherweise⁴⁾ eintretende Oxydation zu den Tetraaryl-hydrazinen das Bild verwischen.

³⁾ B. 59, 2307 [1926].

⁴⁾ Die Reaktion wird noch näher untersucht.

Diese Tetraaryl-hydrazine sind nämlich ebenso wie die Triarylamine in der Lage, einen Säurerest unter Bildung tieffarbiger, radikalartig zusammengesetzter „Hydrazinium-Salze“, z. B. $[\text{Ar}_2\text{N}-\text{NAr}_2] \cdot (\text{ClO}_4)$, zu addieren⁵⁾. Außerdem geben sie mit wasserfreiem AlCl_3 oder ZnCl_2 Additionsprodukte⁶⁾, die sich in der Farbe nicht von den (durch Oxydation⁷⁾ entstandenen) Hydrazinium-Salzen unterscheiden, also wohl in irgendeiner Beziehung zu diesen stehen und wahrscheinlich das Tetraaryl-hydrazin ebenfalls als Kation bzw. als Bestandteil eines solchen enthalten. Auf jeden Fall treten die gleichen Färbungen wie mit AlCl_3 auch auf, wenn man die Tetraaryl-hydrazine (in Benzol oder Tetrachlorkohlenstoff gelöst) mit scharf getrocknetem Silica-Gel zusammenbringt: tiefe Violettfärbung beim Tetra-*p*-tolyl-hydrazin, Blauviolett färbung bei der Tetraanisyl-Verbindung.

Das Tetra-phenyl-hydrazin, das wegen der leichten Wegoxydation der *para*-ständigen H-Atome leicht weitergehend verändert wird^{7a)}, gibt bei der chromatographischen Adsorption an Silica-Gel eine dunkelgrüne Säule. Mit Benzol als Lösungsmittel geht hier die Färbung ebensoweit wie die Benetzung der Säule, d. h. die Adsorption ist nur schwach; saugt man weiteres Benzol nach, so rückt die dunkle Schicht immer weiter bis zum untersten Rand der Säule, und schließlich tropft aus der tiefgrünen Säule eine fast farblose Flüssigkeit ab, in der sich reichlich Hydrazin nachweisen läßt. Verwendet man zum Lösen ein Gemisch von Benzol und Benzin (etwa 1:1) oder reinen Tetrachlorkohlenstoff, so beobachtet man unter der farbigen eine farblose Säule, die nur das Lösungsmittel enthält. Beim Tetraanisyl-hydrazin, das stärker adsorbierbar ist, tritt auch mit reinem Benzol eine farblose untere Säule auf, die frei von Hydrazin ist.

Durch Aufgießen von Aceton wird in allen Fällen die charakteristische Farbe des Adsorbats sofort zerstört und das Hydrazin eluiert. Tetra-phenyl- und Tetra-*p*-tolyl-hydrazin lassen sich aus der Lösung dann fast quantitativ zurückerhalten, bei der Tetraanisyl-Verbindung hingegen, die sich nach Wieland⁸⁾ besonders leicht disproportioniert und zersetzt, konnten wir nach der Elution bisher nur Dianisylamin als kristallisiertes Produkt isolieren. Auch die Adsorbate der Tetra-phenyl- und -*p*-tolyl-Verbindung sind nicht unbegrenzt haltbar⁹⁾, sondern färben sich im Verlauf einiger Stunden dunkler, und bei der Elution wird das Silica-Gel niemals ganz farblos, sondern bleibt mißfarbig violettgrau, ein Zeichen dafür, daß auch hier eine (unkontrollierbare) Zersetzung nebenhergeht. Aluminiumoxyd (nach Brockmann oder nach Wislicenus) gibt nur mit Tetraanisyl-hydrazin eine Färbung, ebenfalls Blauviolett, aber weniger intensiv als das Silica-Gel.

Die Versuche werden nach verschiedenen Richtungen fortgesetzt.

⁵⁾ Weitz u. Schwechten, B. **60**, 1203 [1927].

⁶⁾ Wieland, B. **40**, 4262 [1907]; vergl. auch Weitz u. Schwechten, B. **60**, 1210 [1927].

⁷⁾ Diese Salze entstehen unter bestimmten Bedingungen auch durch Einwirkung von HCl oder H_2SO_4 , wobei nur der Säurerest sich an das Hydrazin addiert, während der Wasserstoff der Säure ein anderes Mol. Hydrazin zum Diarylamin reduziert; vergl. B. **60**, 1205 [1927].

^{7a)} Daher kennt man von ihm keine Hydrazinium-Salze.

⁸⁾ Wieland u. Lecher, B. **45**, 2602 [1912].

⁹⁾ Die charakteristischen Färbungen der Adsorbate verschwinden, wenn man die Säule aus der Röhre herauspreßt, so daß das Lösungsmittel verdunstet.