

[Helvetica](#)
[Chimica](#)
[Acta](#)

Copyright ©
2008
Verlag
Helvetica
Chimica
Acta AG,
Zürich,
Switzerland

[< Previous Issue](#) | [Index](#) | [Next Issue >](#)

TABLE OF CONTENTS

Volume 13 Issue 1 , Pages 3 - 112 (1 Februar 1930)

Masthead

Masthead (p fmi)
Published Online: Oct 24 2004 8:58PM
DOI: 10.1002/hlca.19300130101

Article

Über Diastereomerie V. Diastereomerie und Krystalsymmetrie des Ephedrins (p 3-9)
Hermann Emde, Fritz Spaenhauer
Published Online: Oct 24 2004 8:58PM
DOI: 10.1002/hlca.19300130102

Molekelverbindungen und Farbreaktionen der Poly-ene II (p 9-13)
Richard Kuhn, Theodor Wagner-Jauregg
Published Online: Oct 24 2004 8:58PM
DOI: 10.1002/hlca.19300130103

Richard Lorenz. Erinnerungen aus den Zürcher Jahren (p 13-17)
G. V. Hevesy
Published Online: Oct 24 2004 8:58PM
DOI: 10.1002/hlca.19300130104

Sur un prétendu maximum de la conductibilité moléculaire de certains électrolytes (p 17-21)
A. Berthoud
Published Online: Oct 24 2004 8:58PM
DOI: 10.1002/hlca.19300130105

Untersuchungen über die Umsetzung fester Stoffe in Flüssigkeiten. 1. Mitteilung: Über einige basische Zinksalze (p 22-43)
W. Feitknecht
Published Online: Oct 24 2004 8:58PM
DOI: 10.1002/hlca.19300130106

Eine Beobachtung zur Romijn'schen Formaldehydtitration (p 43-46)
R. Signer
Published Online: Oct 24 2004 8:58PM
DOI: 10.1002/hlca.19300130107

Bemerkung über die Lilienfeldseide (Nuera-Seide) (p 47-49)
Hans Eduard Fierz-David, August Brunner
Published Online: Oct 24 2004 8:58PM
DOI: 10.1002/hlca.19300130108

Über die Konfiguration des l-Phenylalanins, l-Tyrosins und l-Dioxyphenylalanins (p 50-63)

P. Karrer, W. Kehl

Published Online: Oct 24 2004 8:58PM

DOI: 10.1002/hlca.19300130109

Les réactions du peroxyde d'azote et de l'oxyde d'azote sur le carbonate de calcium et la chaux (p 64-75)

E. Briner, J. P. Lugin, R. Monnier

Published Online: Oct 24 2004 8:58PM

DOI: 10.1002/hlca.19300130110

Réaction du peroxyde d'azote sur le phosphate de calcium (p 76-80)

E. Briner, J. P. Lugin

Published Online: Oct 24 2004 8:58PM

DOI: 10.1002/hlca.19300130111

Les réactions de l'anhydride sulfureux sur le carbonate et le phosphate de calcium (p 80-85)

E. Briner, R. Monnier

Published Online: Oct 24 2004 8:58PM

DOI: 10.1002/hlca.19300130112

Pflanzenfarbstoffe XVII. Über die Natur der Carotinoide im Schaf- und Kuhkot (p 86-87)

P. Karrer, A. Helfenstein

Published Online: Oct 24 2004 8:58PM

DOI: 10.1002/hlca.19300130113

Pflanzenfarbstoffe XVIII. Weiterer Beitrag zur Konstitution der Carotinoide (p 87-88)

P. Karrer, A. Helfenstein, H. Wehrli

Published Online: Oct 24 2004 8:58PM

DOI: 10.1002/hlca.19300130114

Versuch einer indirekten Temperaturbestimmung an arbeitenden Elektroden (p 89-99)

Fr. Fichter

Published Online: Oct 24 2004 8:58PM

DOI: 10.1002/hlca.19300130115

Oxydationen mit Fluor XIV. Einwirkung von Fluor auf Lösungen von Silbersalzen (p 99-102)

Fr. Fichter, Aron Goldach

Published Online: Oct 24 2004 8:58PM

DOI: 10.1002/hlca.19300130116

Über die Kolbe'sche Synthese bei der Cyanessigsäure (p 103-107)

Fr. Fichter, Albert Schnider

Published Online: Oct 24 2004 8:58PM

DOI: 10.1002/hlca.19300130117

Mitteilungen

Bei der Redaktion eingelaufene Bücher (p 107)

Published Online: Oct 24 2004 8:58PM

DOI: 10.1002/hlca.19300130118

Erratum

Errata (p 107)

Published Online: Oct 24 2004 8:58PM

DOI: 10.1002/hlca.19300130119

Article

Liste bibliographique. Des travaux de chimie faits en Suisse 1929 (p 108-112)

Published Online: Oct 24 2004 8:58PM

DOI: 10.1002/hlca.19300130120

Masthead

Masthead (p fmi)

Published Online: Oct 24 2004 8:59PM

DOI: 10.1002/hlca.19300130201

Article

Die zwischenatomaren Bindungsfestigkeiten einiger isomerer Carbonsäuren und ihrer Ester (p 113-119)

Albert Wassermann

Published Online: Oct 24 2004 8:58PM

DOI: 10.1002/hlca.19300130202

Recherches sur les dérivés des aminométhyl-oxy-anthraquinones et des dioxy-dianthraquinonyl-éthylènes II (p 120-137)

Henri de Diesbach, Paul Gubser, Hans Lempen

Published Online: Oct 24 2004 8:58PM

DOI: 10.1002/hlca.19300130203

Über die Hydrolyse von Acetyl-cholin-chloridlösungen (p 138-141)

E. Hofmann

Published Online: Oct 24 2004 8:58PM

DOI: 10.1002/hlca.19300130204

Über die Oxydation von Cyclo-polymethylen-ketonen mit Wasserstoffperoxyd und Ozon (p 142-153)

M. Stoll, W. Scherrer

Published Online: Oct 24 2004 8:58PM

DOI: 10.1002/hlca.19300130205

Oligodynamie von Metallsalzlösungen (p 153-172)

S. Hocs

Published Online: Oct 24 2004 8:58PM

DOI: 10.1002/hlca.19300130206

A propos de la synthèse du saccharose (p 173)

Amé Pictet

Published Online: Oct 24 2004 8:58PM

DOI: 10.1002/hlca.19300130207

Recherches dans la série du méthyle-1-naphtalène I (p 173-186)

Robert-E. Steiger

Published Online: Oct 24 2004 8:58PM

DOI: 10.1002/hlca.19300130208

Sur le dosage du cuivre dans des matières organiques (p 187-194)

E. Cherbuliez, S. Ansbacher

Published Online: Oct 24 2004 8:58PM

DOI: 10.1002/hlca.19300130209

Über die Entstehung von 2,4-Dinitro-1-naphtol bei der Nitrierung von Naphtalin mit und ohne Quecksilber (p 194-196)

W. Enz, F. Pfister

Published Online: Oct 24 2004 8:58PM

DOI: 10.1002/hlca.19300130210

Über die Oxydation von n-Hexan. II. Der Reaktionsverlauf bei Gegenwart von Oxydationsverhinderern (p 197-207)

Max Brunner

Published Online: Oct 24 2004 8:58PM

DOI: 10.1002/hlca.19300130211

Zur Konfiguration der Polymethylen-dicarbonensäuren IV. Ringspannung und Dissoziationskonstanten der trans-Polymethylen-dicarbonensäuren (p 207-222)

Albert Wassermann

Published Online: Oct 24 2004 8:58PM

DOI: 10.1002/hlca.19300130212

Zur Konfiguration der Polymethylen-dicarbonensäuren V. Die Dissoziationskonstanten der cis-Polymethylen-dicarbonensäuren (p 223-236)

Albert Wassermann

Published Online: Oct 24 2004 8:58PM

DOI: 10.1002/hlca.19300130213

Über den Einfluss der Sensibilisierung photographischer Schichten auf ihre spektrale Empfindlichkeit und Gradation (p 237-267)

A. F. Bürki, V. R. Pfrunder

Published Online: Oct 24 2004 8:58PM

DOI: 10.1002/hlca.19300130214

Pflanzenfarbstoffe XIX. Über Zeaxanthin und Xanthophyll (p 268-273)

P. Karrer, H. Wehrli, A. Helfenstein

Published Online: Oct 24 2004 8:58PM

DOI: 10.1002/hlca.19300130215

Bericht des Vorstandes über das Jahr 1929 (p 274)

W. D. Treadwell

Published Online: Oct 24 2004 8:58PM

DOI: 10.1002/hlca.19300130216

Mitteilungen

Bericht zur Jahresrechnung per 31. Dezember 1929 (p 275-276)

Published Online: Oct 24 2004 8:58PM

DOI: 10.1002/hlca.19300130217

Article

Liste bibliographique. Des travaux de chimie faits en Suisse 1929 (p 277-280)

Published Online: Oct 24 2004 8:58PM

DOI: 10.1002/hlca.19300130218

Mitteilungen

Bei der Redaktion eingelaufene Bücher (p 280)

Published Online: Oct 24 2004 8:59PM

DOI: 10.1002/hlca.19300130219

Volume 13 Issue 3 , Pages 281 - 408 (2 Mai 1930)

Masthead

Masthead (p fmi)

Published Online: Oct 24 2004 8:59PM

DOI: 10.1002/hlca.19300130301

Article

Zur Kenntnis der Cellulose-xanthogenate. I. Mitteilung (p 281-303)

Ernst Geiger

Published Online: Oct 24 2004 8:59PM

DOI: 10.1002/hlca.19300130302

Abhängigkeiten des Potentials in fremdionigen Elektrolyten. Beitrag zur Frage der Potentialbildung 1. Mitteilung (p 304-310)

Alfred Schmid, Willy Winkelmann

Published Online: Oct 24 2004 8:59PM

DOI: 10.1002/hlca.19300130303

Sur l'acide 5-nitro-2-iodo-benzoïque (p 310-314)

Henri Goldstein, Anghel Vladimir Grampoloff

Published Online: Oct 24 2004 8:59PM

DOI: 10.1002/hlca.19300130304

Untersuchungen über die Umsetzung fester Stoffe in Flüssigkeiten. 2. Mitteilung: Über die verschiedenen Modifikationen des Zinkhydroxyds (p 314-345)

W. Feitknecht

Published Online: Oct 24 2004 8:59PM

DOI: 10.1002/hlca.19300130305

Aldehydsynthesen in der Furanreihe (p 345-349)

Tadeus Reichstein

Published Online: Oct 24 2004 8:59PM

DOI: 10.1002/hlca.19300130306

Aldehydsynthesen: Vergleich der drei einfachsten 5-gliedrigen Heterocyclen (p 349-356)

Tadeus Reichstein

Published Online: Oct 24 2004 8:59PM

DOI: 10.1002/hlca.19300130307

Ketonsynthesen in der Furanreihe (p 356-360)

Tadeus Reichstein

Published Online: Oct 24 2004 8:59PM

DOI: 10.1002/hlca.19300130308

Synthetische Versuche mit dem optisch aktiven 1- γ -Phenyl-butylalkohol (p 361-377)

H. Rupe, Fr. van Walraven

Published Online: Oct 24 2004 8:59PM

DOI: 10.1002/hlca.19300130309

Oxydationen mit Fluor XV. Die Rolle des labilen Peroxyds aus Schwefelsäure bei der Darstellung von Persulfat mittels Fluor (p 378-385)

Fr. Fichter, Aron Goldach

Published Online: Oct 24 2004 8:59PM

DOI: 10.1002/hlca.19300130310

Photobromuration des composés organiques à double liaison éthylénique (p 385-391)

A. Berthoud

Published Online: Oct 24 2004 8:59PM

DOI: 10.1002/hlca.19300130311

Pflanzenfarbstoffe XX. Über die Safranfarbstoffe VI (p 392-397)

P. Karrer, A. Helfenstein

Published Online: Oct 24 2004 8:59PM

DOI: 10.1002/hlca.19300130312

Über Silber-perphosphat (p 398-400)

Fr. Fichter, Charles Simon

Published Online: Oct 24 2004 8:59PM

DOI: 10.1002/hlca.19300130313

Quelques remarques à propos du projet de réforme de la nomenclature de chimie organique (p 401-405)

Victor Grignard

Published Online: Oct 24 2004 8:59PM

DOI: 10.1002/hlca.19300130314

Conseil de la Chimie suisse. Séance tenue à Berne (Schweizerhof) le 13 avril 1929 (p 405-406)

Published Online: Oct 24 2004 8:59PM

DOI: 10.1002/hlca.19300130315

Conseil de la Chimie suisse. Séance du 22 février 1930 à Zurich (p 406-407)

Published Online: Oct 24 2004 8:59PM

DOI: 10.1002/hlca.19300130316

Mitteilungen

Bei der Redaktion eingelaufene Bücher (p 408)

Published Online: Oct 24 2004 8:59PM

DOI: 10.1002/hlca.19300130317

Masthead

Masthead (p fmi)
Published Online: Oct 24 2004 8:59PM
DOI: 10.1002/hlca.19300130401

Article

Über Indol-derivate des Anthracens. (IV. Mitteilung über Anthracen-derivate (p 409-437)
Pual Ruggli, Ernst Henzi
Published Online: Oct 24 2004 8:59PM
DOI: 10.1002/hlca.19300130402

Photoisomérisation de l'acide allocinnamique sensibilisée par l'oïde (p 437-444)
A. Berthoud, Ch. Urech
Published Online: Oct 24 2004 8:59PM
DOI: 10.1002/hlca.19300130403

Über stickstoffhaltige, cyclische Verbindungen, die sich vom Campher ableiten (p 444-457)
H. Rupe, Fr. Boxtrof
Published Online: Oct 24 2004 8:59PM
DOI: 10.1002/hlca.19300130404

Über den Einfluss der Stellung bestimmter Substituenten im Benzolkern auf die katalytische Hydrierung der Cyangruppe (p 457-473)
H. Rupe, Feiga Bernstein
Published Online: Oct 24 2004 8:59PM
DOI: 10.1002/hlca.19300130405

Etude sup le pouvoir odorant des homovanillines (p 474-482)
J. P. Koetschet
Published Online: Oct 24 2004 8:59PM
DOI: 10.1002/hlca.19300130406

Sur le 4-oxy-5-méthoxy-isophtalaldéhyde (p 482-491)
J. P. Koetschet
Published Online: Oct 24 2004 8:59PM
DOI: 10.1002/hlca.19300130407

Über das Unverseifbare des Eieröles. I. Mitteilung (p 492-500)
Sigmund Fränkel, Hermann Mathis
Published Online: Oct 24 2004 8:59PM
DOI: 10.1002/hlca.19300130408

Versuche zur elektrometrischen Titration von Aluminium- und Magnesiumion nebeneinander (p 500-509)
W. D. Treadewell, Ed. Bernasconi
Published Online: Oct 24 2004 8:59PM
DOI: 10.1002/hlca.19300130409

Elektrisch geheizter Schmelzpunktsapparat (p 509-511)
Alfred Monsch
Published Online: Oct 24 2004 8:59PM
DOI: 10.1002/hlca.19300130410

Experimentelle Studien über den Einfluss der Konstitution auf die Schmelzdiagramme von Zweistoffsystemen aromatischer Verbindungen (p 511-534)
August L. Bernoulli, Alexander Sarasin
Published Online: Oct 24 2004 8:59PM
DOI: 10.1002/hlca.19300130411

Vergleichende Untersuchungen über Quellung und Acetylierung von Cellulose (p 534-571)
August L. Bernoulli, Max Schenk, Werner Hagnebuch
Published Online: Oct 24 2004 8:59PM
DOI: 10.1002/hlca.19300130412

Entfärbung und Entschwefelung von Mineralölen mit Silica-Gel und Bleicherden (p 572-586)

E. Bosshard, W. Wildi

Published Online: Oct 24 2004 8:59PM

DOI: 10.1002/hlca.19300130413

Etude sur le pouvoir oxydant des chloramines (p 587-619)

J. P. Koetschet, Pierre Viaud

Published Online: Oct 24 2004 8:59PM

DOI: 10.1002/hlca.19300130414

Untersuchungen über die reduktiven Eigenschaften der Wolle (p 620-628)

Robert Haller

Published Online: Oct 24 2004 8:59PM

DOI: 10.1002/hlca.19300130415

Recherches sur l'action chimique des décharges électriques. II. La formation et la décomposition du cyanogène (p 629-650)

E. Briner, J. Deshusses

Published Online: Oct 24 2004 8:59PM

DOI: 10.1002/hlca.19300130416

Contribution à l'étude de la synthèse de l'ammoniac (p 650-666)

L. Duparc, P. Wenger, Ch. Urfer

Published Online: Oct 24 2004 8:59PM

DOI: 10.1002/hlca.19300130417

En-onium-konjugation als Ursache abnormer Reaktionen (p 666-675)

Herman Decker

Published Online: Oct 24 2004 8:59PM

DOI: 10.1002/hlca.19300130418

La décomposition de l'azoture de manganèse par l'hydrogène (p 675-678)

L. Duparc, P. Wenger, Ch. Cimerman

Published Online: Oct 24 2004 8:59PM

DOI: 10.1002/hlca.19300130419

Recherches sur l'action chimique des décharges électriques III. Le rendement réel de la production de l'ozone par l'effluve et son amélioration (p 678-695)

E. Briner, B. Susz

Published Online: Oct 24 2004 8:59PM

DOI: 10.1002/hlca.19300130420

Sur quelques dérivés diacylés de la p-anisidine et de la p-phénétidine (p 696-698)

Frédéric Reverdin

Published Online: Oct 24 2004 8:59PM

DOI: 10.1002/hlca.19300130421

Sur l'existence de deux modifications de l'octacétate de saccharose (p 698-702)

Amé Pictet

Published Online: Oct 24 2004 8:59PM

DOI: 10.1002/hlca.19300130422

Sur les variations de quelques propriétés optiques de l'octoacétyl-saccharose en présence de l'air (p 702-707)

L. Duparc, R. Galopin

Published Online: Oct 24 2004 8:59PM

DOI: 10.1002/hlca.19300130423

Pflanzenfarbstoffe XXI. Überführung von Crocetin in Crocetan (p 707-709)

P. Karrer, Th. Golde

Published Online: Oct 24 2004 8:59PM

DOI: 10.1002/hlca.19300130424

Pflanzenfarbstoffe XXII. Ester des Xanthophylls (p 709-713)

P. Karrer, Seiichi Ishikawa

Published Online: Oct 24 2004 8:59PM

DOI: 10.1002/hlca.19300130425

Oxydation mit Fluor XVI. Einwirkung von Fluor auf Lösungen der Salze von Zinn und Eisen; Darstellung von Kobalt(III)perchlorat-lösungen elektrochemisch und mit Fluor (p 713-719)

Fr. Fichter, Aron Goldach

Published Online: Oct 24 2004 8:59PM

DOI: 10.1002/hlca.19300130426

Frühjahrsversammlung der Schweiz. Chem. Gesellschaft Zürich, 22. Februar 1930 (p 720-721)

Published Online: Oct 24 2004 8:59PM

DOI: 10.1002/hlca.19300130427

Liste bibliographique. Des travaux de chimie faits en Suisse 1930 (p 722-724)

Published Online: Oct 24 2004 8:59PM

DOI: 10.1002/hlca.19300130428

Bei der Redaktion eingelaufene Bücher (p 724)

Published Online: Oct 24 2004 8:59PM

DOI: 10.1002/hlca.19300130429

Erratum

Erratum (p 724)

Published Online: Oct 24 2004 8:59PM

DOI: 10.1002/hlca.19300130430

Volume 13 Issue 5 , Pages 725 - 1208 (1 Oktober 1930)

Masthead

Masthead (p fmi)

Published Online: Oct 24 2004 9:00PM

DOI: 10.1002/hlca.19300130501

Article

Sur une réaction photochimique entre le soufre et l'arsenic jaune (p 725-730)

Ch. Haenny

Published Online: Oct 24 2004 8:59PM

DOI: 10.1002/hlca.19300130502

Studien zu einer dynamischen Stereochemie I und II (p 731-747)

Hans Erlenmeyer

Published Online: Oct 24 2004 8:59PM

DOI: 10.1002/hlca.19300130503

Über die reduktive Spaltung von Eriochromschwarz und die 1,6-Diamino-2-naphtol-4-sulfosäure (2. Mitteilung über Azofarbstoffe und ihre Zwischenprodukte) (p 748-756)

Paul Ruggli, A. Zimmermann, F. Knapp

Published Online: Oct 24 2004 8:59PM

DOI: 10.1002/hlca.19300130504

Über die 6-Amino-2-naphtol-4-sulfosäure als Farbstoffkomponente (3. Mitteilung über Azofarbstoffe und ihre Zwischenprodukte) (p 756-763)

Paul Ruggli, Arthur Zimmermann

Published Online: Oct 24 2004 8:59PM

DOI: 10.1002/hlca.19300130505

Über Monoacetyl-1,5-naphtylendiamin und seine Kupplung (4. Mitteilung über Azofarbstoffe und ihre Zwischenprodukte) (p 763-768)

Paul Ruggli, Franz Knapp

Published Online: Oct 24 2004 8:59PM

DOI: 10.1002/hlca.19300130506

Über das Naphthalinrön V (p 768-785)

Franz Frisch

Published Online: Oct 24 2004 8:59PM

DOI: 10.1002/hlca.19300130507

Nouvelle méthode de dosage de la nicotine dans les tabacs orientaux
(p 785-787)

James Burmann

Published Online: Oct 24 2004 8:59PM

DOI: 10.1002/hlca.19300130508

Oxydo-Reduktionen mit Chlorophyll und anderen Sensibilatoren
(p 788-805)

Ferdinand Allisson

Published Online: Oct 24 2004 8:59PM

DOI: 10.1002/hlca.19300130509

Über hochpolymere Verbindungen. 44. Mitteilung Über das
Poly-vinylbromid (p 805-832)

H. Staudinger, M. Brunner, W. Feisst

Published Online: Oct 24 2004 8:59PM

DOI: 10.1002/hlca.19300130510

Über hochpolymere Verbindungen. 45. Mitteilung. Über das
asymmetrische Poly-dichloräthylen (p 832-842)

H. Staudinger, W. Feisst

Published Online: Oct 24 2004 8:59PM

DOI: 10.1002/hlca.19300130511

Zur Kenntnis der Kieselsäurehydrate (p 842-864)

W. D. Treadwell, W. Wieland

Published Online: Oct 24 2004 8:59PM

DOI: 10.1002/hlca.19300130512

Eine neue Vorrichtung zur Bestimmung von Potentialen von Zellen
mit sehr hohen inneren Widerständen (p 865-869)

Gerold Schwarzenbach

Published Online: Oct 24 2004 8:59PM

DOI: 10.1002/hlca.19300130513

Über Protonen- und Elektronenaktivität in beliebigen Lösungsmitteln
(p 870-896)

Gerold Schwarzenbach

Published Online: Oct 24 2004 8:59PM

DOI: 10.1002/hlca.19300130514

Potentialmessungen von Wasserstoffelektroden in ätherischen
Säurelösungen (p 896-907)

Gerold Schwarzenbach

Published Online: Oct 24 2004 9:00PM

DOI: 10.1002/hlca.19300130515

Zur Kenntnis des unverseifbaren Anteiles der Gallenlipide
(p 908-915)

E. P. Häussler, E. Brauchli

Published Online: Oct 24 2004 9:00PM

DOI: 10.1002/hlca.19300130516

Über ein neues drehbares Hochvakuum-Manometer (p 915-917)

Max Brunner

Published Online: Oct 24 2004 9:00PM

DOI: 10.1002/hlca.19300130517

Recherches sur l'azoturation du chrome (p 917-929)

L. Duparc, P. Wenger, W. Schuselé

Published Online: Oct 24 2004 9:00PM

DOI: 10.1002/hlca.19300130518

Untersuchungen über Prinzipien der genetischen Stoffbildung I Über
Bildungsformen des Calciumoxalats (p 929-978)

V. Kohlschütter, V. Kohlschütter, Julia Marti

Published Online: Oct 24 2004 9:00PM

DOI: 10.1002/hlca.19300130519

Untersuchungen über Prinzipien der genetischen Stoffbildung II Zur
Kenntnis des Verlaufs chemischer Reaktionen in Krystallen I. I.
Versuche an Kupferverbindungen (p 978-1006)

V. Kohlschütter, V. Kohlschütter, Max Lüthi

Published Online: Oct 24 2004 9:00PM

DOI: 10.1002/hlca.19300130520

Bemerkungen über die Trachten gekletterter Krystalle (p 1006-1008)

Hans Erlenmeyer

Published Online: Oct 24 2004 9:00PM

DOI: 10.1002/hlca.19300130521

Recherches sur l' α -chloronaphtalène V. La chloruration du
naphtalène en phase dissoute (p 1009-1025)

P. Ferrero, J. Corbaz

Published Online: Oct 24 2004 9:00PM

DOI: 10.1002/hlca.19300130522

Zur Kenntnis der Reaktion von Plöchl. Aminocampher und
Formaldehyd (p 1026-1030)

H. Rupe, Fr. Buxtorf, W. Flatt

Published Online: Oct 24 2004 9:00PM

DOI: 10.1002/hlca.19300130523

Sur la valeur énergétique de la liaison ozonique déterminée dans
l'ozonation de l' α -terpinéol (p 1030-1035)

E. Briner, M. Mottier, H. Paillard

Published Online: Oct 24 2004 9:00PM

DOI: 10.1002/hlca.19300130524

Über Diastereomerie VI. Konfiguration der Morphinalkaloide
(p 1035-1058)

Hermann Emde

Published Online: Oct 24 2004 9:00PM

DOI: 10.1002/hlca.19300130525

Neue Versuche über die physiologische Wirkung des Xanthophylls
(p 1059-1062)

P. Karrer, H. V. Euler, M. Rydbom

Published Online: Oct 24 2004 9:00PM

DOI: 10.1002/hlca.19300130526

Pflanzenfarbstoffe XXIII. Xanthophyll aus Löwenzahnblüten
(p 1063-1067)

P. Karrer, H. Salomon

Published Online: Oct 24 2004 9:00PM

DOI: 10.1002/hlca.19300130527

Pflanzenfarbstoffe XXIV. Der Farbstoff der Waldbrombeere und
grossfrüchtigen Gartenbrombeere (p 1067-1070)

P. Karrer, B. Pieper

Published Online: Oct 24 2004 9:00PM

DOI: 10.1002/hlca.19300130528

Polysaccharide XXXIII. Zur Kenntnis der Vorgänge, welche sich
beim Erhitzen von Polysacchariden in Glycerin abspielen (p 1071-1073)

P. Karrer, E. V. Krauss

Published Online: Oct 24 2004 9:00PM

DOI: 10.1002/hlca.19300130529

Zur Kenntnis des Lupinins (p 1073-1077)

P. Karrer, A. Vogt

Published Online: Oct 24 2004 9:00PM

DOI: 10.1002/hlca.19300130530

Über die Beziehung des Carotingehaltes zur Vitamin-A-Wirkung in
verschiedenen pflanzlichen Materialien (p 1078-1083)

H. Von Euler, V. Demole, P. Karrer, O. Walker

Published Online: Oct 24 2004 9:00PM

DOI: 10.1002/hlca.19300130531

Pflanzenfarbstoffe XXV. Über die Konstitution des Lycopins und
Carotins (p 1084-1099)

P. Karrer, A. Helfenstein, H. Wehrli, A. Wettstein

Published Online: Oct 24 2004 9:00PM

DOI: 10.1002/hlca.19300130532

Pflanzenfarbstoffe XXVI. Über weitere Ester des Xanthophylls
(p 1099-1102)

P. Karrer, Seiichi Ishikawa

Published Online: Oct 24 2004 9:00PM

DOI: 10.1002/hlca.19300130533

Pflanzenfarbstoff XXVII. Über die Methylierung des Xanthophylls
(p 1102-1103)

P. Karrer, Br. Jirgensons

Published Online: Oct 24 2004 9:00PM

DOI: 10.1002/hlca.19300130534

Pflanzenfarbstoffe XXVIII. Über den Farbstoff der Sanddornbeere
(Hippophaës rhamnoides) (p 1104-1105)

P. Karrer, H. Wehrli

Published Online: Oct 24 2004 9:00PM

DOI: 10.1002/hlca.19300130535

Polysaccharide XLIV. Weitere Beiträge zur Kenntnis des Chitins
(p 1105-1113)

P. Karrer, S. M. White

Published Online: Oct 24 2004 9:00PM

DOI: 10.1002/hlca.19300130536

Notiz zur Arbeit: Hans E. Fierz-David und August Brunner, Bemerkung
über die Lilienfeld-Seide (Nuera-Seide) (p 1114-1116)

Ernst Geiger

Published Online: Oct 24 2004 9:00PM

DOI: 10.1002/hlca.19300130537

Höhere Terpenverbindungen XLI. Die Konstitution des Santonins
(p 1117-1124)

L. Ruzicka, E. Eichenberger

Published Online: Oct 24 2004 9:00PM

DOI: 10.1002/hlca.19300130538

Polymerisation und thermischer Zerfall des Acetylens (p 1125-1151)

P. Schaläpfer, M. Brunner

Published Online: Oct 24 2004 9:00PM

DOI: 10.1002/hlca.19300130539

Zur Kenntnis des Kohlenstoffringes XV. Über die Herstellung und
einige physikalische Daten verschiedener Kohlenstoffringe bis zum
32-Ring (p 1152-1185)

L. Ruzicka, M. Stoll, H. W. Huyser, H. A. Boekenoogen

Published Online: Oct 24 2004 9:00PM

DOI: 10.1002/hlca.19300130540

Zur Kenntnis des Kohlenstoffringes XVI. Über den Zusammenhang
zwischen Dichte und Molekelanordnung innerhalb einer Reihe
homologer normaler aliphatischer und cyclischer Kohlenwasserstoffe
(p 1185-1200)

M. Stoll, G. Stoll-Comte

Published Online: Oct 24 2004 9:00PM

DOI: 10.1002/hlca.19300130541

Oxydation mit Fluor XVII. Darstellung von Pertitansäure,
Pervanadinsäure und permolybdänsäure; Reduktion von Persäuren
durch Ozon (p 1200-1207)

Fr. Fichter, Aron Goldach

Published Online: Oct 24 2004 9:00PM

DOI: 10.1002/hlca.19300130542

Liste Bibliographique

Liste bibliographique des travaux de chimie faits en Suisse 1930
(p 1207-1208)

Published Online: Oct 24 2004 9:00PM

DOI: 10.1002/hlca.19300130543

Volume 13 Issue 6 , Pages 1209 - 1440 (1 Dezember 1930)

Masthead

Masthead (p fmi)

Published Online: Oct 24 2004 9:00PM

DOI: 10.1002/hlca.19300130601

Article

Über Komplexbildung von Ferri-ion mit Acetation in wässriger Lösung (p 1209-1218)

W. D. Treadwell, W. Fisch

Published Online: Oct 24 2004 9:00PM

DOI: 10.1002/hlca.19300130602

Über Komplexbildung von aliphatischen Mono- und Dicarbonsäuren mit Ferrichlorid. 2. Mitteilung (p 1219-1227)

W. D. Treadwell, W. Fisch

Published Online: Oct 24 2004 9:00PM

DOI: 10.1002/hlca.19300130603

Elektrolytische Bindung von komprimiertem Stickstoff bei gewöhnlicher Temperatur (p 1228-1236)

Fr. Fichter, Pierre Girard, Hans Erlenmeyer

Published Online: Oct 24 2004 9:00PM

DOI: 10.1002/hlca.19300130604

Die Bildungsgeschwindigkeit kolloider Goldlösungen durch Reduktion mittelst d-Glucose oder d-Galaktose (p 1236-1254)

August L. Bernoulli, Max Schenk, Rahel Pinezuk

Published Online: Oct 24 2004 9:00PM

DOI: 10.1002/hlca.19300130605

Versuche über elektrochemische Darstellung von Zink- und Lanthanpersulfat (p 1254-1257)

Vicenta Arnal

Published Online: Oct 24 2004 9:00PM

DOI: 10.1002/hlca.19300130606

Die elektrochemische Oxydation der 1-Methyl-benzol-sulfonsäure-(4) (p 1257-1264)

Moriaki Yokoyama

Published Online: Oct 24 2004 9:00PM

DOI: 10.1002/hlca.19300130607

Recherches sur les dérivés des aminométhyl-oxy-anthraquinones et des dioxy-dianthraquinonyl-éthylénés III (p 1265-1274)

Henri De Diesbach, Paul Gubser, Henri Spoorenberg

Published Online: Oct 24 2004 9:00PM

DOI: 10.1002/hlca.19300130608

Über Cumaryl-2-aldehyd und einige andere Cumaronderivate (p 1275-1281)

Tadeus, Ignaz Reichstein

Published Online: Oct 24 2004 9:00PM

DOI: 10.1002/hlca.19300130609

Die Konfiguration des Nor-valins (p 1281-1291)

P. Karrer, H. Schneider

Published Online: Oct 24 2004 9:00PM

DOI: 10.1002/hlca.19300130610

Über Spartein (p 1292-1308)

P. Karrer, B. Shibata, A. Wettstein, L. Jacobowicz

Published Online: Oct 24 2004 9:00PM

DOI: 10.1002/hlca.19300130611

Über die Verwendung von Titantrichlorid zur Reduktion von Kohlenstoffdoppelbindungen, Flavonen und Flavanonen (p 1308-1319)

P. Karrer, Y. Yen, I. Reichstein

Published Online: Oct 24 2004 9:00PM

DOI: 10.1002/hlca.19300130612

Die Nuera-Viskose-Seide (p 1320)

Hans Eduard Fierz-David, Albert Brunner

Published Online: Oct 24 2004 9:00PM

DOI: 10.1002/hlca.19300130613

Über Isopren und Kautschuk. 24. Mitteilung. Über die Reduktion des Kautschuks mit Jodwasserstoffsäure (p 1321-1324)

H. Staudinger, James R. Senior

Published Online: Oct 24 2004 9:00PM

DOI: 10.1002/hlca.19300130614

Über Isopren und Kautschuk. 25. Mitteilung. Über die polymer-homologen Hydrokautschuke (p 1324-1334)

H. Staudinger

Published Online: Oct 24 2004 9:00PM

DOI: 10.1002/hlca.19300130615

Über Isopren und Kautschuk. 26. Mitteilung. Über hemikolloide Hydrokautschuke (p 1334-1349)

H. Staudinger, E. Geiger, E. Huber, W. Schaal, A. Schwalbach

Published Online: Oct 24 2004 9:00PM

DOI: 10.1002/hlca.19300130616

Über Isopren und Kautschuk. 27. Mitteilung. Über Beziehungen zwischen Viskosität und Molekulargewicht bei Hydrokautschuken (p 1350-1354)

H. Staudinger, R. Nodzu

Published Online: Oct 24 2004 9:00PM

DOI: 10.1002/hlca.19300130617

Über Isopren und Kautschuk. 28. Mitteilung. Über die Fraktionierung und Verkrackung von Hydrokautschuk (p 1355-1360)

H. Staudinger, W. Schaal

Published Online: Oct 24 2004 9:00PM

DOI: 10.1002/hlca.19300130618

Über die Isopren und Kautschuk. 29. Mitteilung. Über die Fraktionierung und Verkrackung von Hydrokautschuk (p 1361-1367)

H. Staudinger, W. Feisst

Published Online: Oct 24 2004 9:00PM

DOI: 10.1002/hlca.19300130619

Über Isopren und Kautschuk. 30. Mitteilung. Über Hydro-methyl-kautschuk (p 1368-1374)

H. Staudinger, M. Brunner, E. Geiger

Published Online: Oct 24 2004 9:00PM

DOI: 10.1002/hlca.19300130620

Über Isopren und Kautschuk. 31. Mitteilung. Über die Polymerisation des Isobutylens (p 1375-1379)

H. Staudinger, M. Brunner

Published Online: Oct 24 2004 9:00PM

DOI: 10.1002/hlca.19300130621

Röntgenographische Untersuchungen der basischen Chloride des Magnesiums. Zur Kenntnis der Magnesiumoxyd-Zemente III (p 1380-1390)

W. Feitknecht

Published Online: Oct 24 2004 9:00PM

DOI: 10.1002/hlca.19300130622

Sur le dosage des acides aminés formés par l'hydrolyse des protides. III. Application du procédé d'éthérisation et d'acétylation aux produits d'hydrolyse de protides (p 1390-1402)

E. Cherbuliez, Pl. Plattner, S. Ariel

Published Online: Oct 24 2004 9:00PM

DOI: 10.1002/hlca.19300130623

Höhere Terpenverbindungen XLII. Dehydrierung und Isomerisierung der Agathen-disäure (p 1402-1423)

L. Ruzicka, J. R. Hosking

Published Online: Oct 24 2004 9:00PM

DOI: 10.1002/hlca.19300130624

Über das Vorkommen von 2,6-Dimethoxy-chinon in Adonis vernalis L (p 1424-1428)

Walter Karrer

Published Online: Oct 24 2004 9:00PM

DOI: 10.1002/hlca.19300130625

Die Zersetzung von Di-benzoyl-peroxyd durch ultraviolettes Licht (p 1428-1433)

Fr. Fichter, Albert Schnider

Published Online: Oct 24 2004 9:00PM

DOI: 10.1002/hlca.19300130626

Assemblée d'été de la Société suisse de Chimie, à St-Gall, les 12 et 13 septembre 1930, à la "Handelshochschule" (p 1434)
Alj. Georg jun

Published Online: Oct 24 2004 9:00PM

DOI: 10.1002/hlca.19300130627

Liste Bibliographique

Liste bibliographique des travaux de chimie faits en Suisse 1930 (p 1435-1439)

Published Online: Oct 24 2004 9:00PM

DOI: 10.1002/hlca.19300130628

Mitteilungen

Bei der Redaktion eingelaufene Bücher: (Die Redaktion verpflichtet sich nicht zur Besprechung der eingesandten Werke). **Livres reçus**

par la Rédaction: (La rédaction ne s'engage pas à publier des analyses des ouvrages qui lui sont soumis) (p 1440)

Published Online: Oct 24 2004 9:00PM

DOI: 10.1002/hlca.19300130629

Erratum

Erratum (p 1440)

Published Online: Oct 24 2004 9:00PM

DOI: 10.1002/hlca.19300130630

E. BRINER

Labor. de Chimie techn.
et de Chimie théorique de
l'Université
Genève

FR. FICHTER

Präsident
Chemische Anstalt der Universität
Basel

P. KARRER

Chemisches Institut der
Universität
Zürich

A. PICTET

Vice-président
Laboratoire de Chimie
organique de l'Université
Genève

H. RUPE

Chemische Anstalt der Universität
Basel

W. D. TREADWELL

Chem. anal. Labor. der
Eidg. Techn. Hochschule
Zürich

Sekretär: P. RUGGLI, Basel. — Secrétaire: G. BONHOTE, Bâle.

Die *HELVETICA CHIMICA ACTA* sind Eigentum der Schweizerischen chemischen Gesellschaft; sie erscheinen jährlich in 6–8 Heften und werden den Mitgliedern der Gesellschaft kostenlos zugestellt.

Manuskripte können an irgend ein Mitglied des Redaktionskomitees gesandt werden. Jede Arbeit muss den Namen des Autors und die Bezeichnung der wissenschaftlichen Anstalt, wo die Arbeit ausgeführt wurde, oder wenigstens den Wohnort des Autors tragen. Der Druck der Arbeiten (grösster zulässiger Umfang 32 Seiten) geschieht im allgemeinen in der Reihenfolge des Einlaufs; kurze Mitteilungen, die den Umfang von 6 Seiten nicht überschreiten, werden in das gerade unter der Presse befindliche Heft aufgenommen, wenn sie vier Wochen vor dem Erscheinungstag (siehe Inhaltsverzeichnis) eingeliefert worden sind. Die Autoren erhalten 25 Separatabzüge unentgeltlich.

Der Jahresbeitrag für ordentliche Mitglieder beträgt Fr. 20.—; die im Ausland wohnenden Mitglieder haben ausserdem die Portokosten für die Zusendung der Zeitschrift im Betrage von Fr. 4.— zu tragen. Mitglieder können alte Jahrgänge, soweit Vorrat, zum Preise von Fr. 20.— (Inland) bzw. Fr. 24.— (Ausland) und Einzelhefte à Fr. 4.— excl. Porto nachbezahlen. Alle Zahlungen und Bestellungen sind an den Schatzmeister der Gesellschaft, Herrn Dr. G. Engi, Vice-Präsident und Delegierter des Verwaltungsrates der Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, zu richten. (Postcheck-Konto V 3973).

Für *Nichtmitglieder* beträgt der laufende Abonnementspreis jährlich Fr. 30.— + Porto (Inland Fr. 1.10, Ausland Fr. 4.—). Nachlieferungen: ganze Jahrgänge Fr. 35.— + Porto, Einzelhefte Fr. 10.— + Porto. Bestellungen sind an die Verlagsbuchhandlung GEORG & Co. in Basel (Schweiz) zu richten.

Les *HELVETICA CHIMICA ACTA* sont la propriété de la Société suisse de Chimie, et paraissent chaque année en 6–8 fascicules, que les membres ordinaires de la Société reçoivent sans autres frais.

Les auteurs peuvent envoyer leurs manuscrits à l'un des membres du Comité de rédaction. Les mémoires adressés doivent mentionner, outre le nom et le domicile de l'auteur, le laboratoire scientifique dans lequel les travaux ont été exécutés, et ne doivent pas dépasser 32 pages d'impression. En général l'ordre de réception détermine le rang dans lequel les mémoires sont imprimés, sauf pour de petites communications de 6 pages au maximum, qui peuvent être admises dans la livraison sous presse, si l'auteur en fait l'envoi 4 semaines au moins avant la date fixée pour la publication (date indiquée au sommaire). Les auteurs recevront gratuitement 25 tirages à part.

La cotisation annuelle des membres ordinaires est fixée à frs. 20.—; les membres résidant à l'étranger ont en outre à supporter les frais de port pour l'envoi de la revue, se montant à frs. 4.—. Les membres peuvent se procurer les années précédentes du journal jusqu'à épuisement du stock à raison de frs. 20.— (Suisse) et frs. 24.— (Étranger), le prix de chaque fascicule séparé est de frs. 4.—, port non inclus. Tous les versements et commandes doivent être adressés au trésorier de la Société, Monsieur le Dr. G. Engi, Vice-président et Administrateur-délégué de la Société pour l'Industrie Chimique à Bâle, Bâle (compte de chèques postaux V 3973).

Les abonnés qui ne sont pas membres de la Société paient annuellement: 30 frs., port en plus (Frs. 1.10 Suisse et frs. 4.— Étranger). Les volumes publiés les années précédentes sont livrés au prix de frs. 35.— par année (port en plus) et de 10 frs. (port en plus) pour chaque fascicule séparé. Adresser les commandes à la Maison d'édition GEORG & Co. à Bâle (Suisse).

Gli *HELVETICA CHIMICA ACTA* sono proprietà della Società svizzera di Chimica, e sono pubblicati annualmente in 6–8 fascicoli; ai membri della Società vengono inviati gratuitamente.

I manoscritti possono essere inviati a un membro qualsiasi del Comitato di Redazione. Ogni lavoro deve portare il nome dell'autore e dell'Istituto, nel quale esso fu eseguito, o almeno il domicilio dell'autore. La stampa dei lavori (che non devono superare le 32 pagine) avviene generalmente nell'ordine, nel quale furono ricevuti; brevi comunicazioni che non superano le 6 pagine, saranno accolte nel fascicolo in istampa, se ricevuti 4 settimane prima della pubblicazione (vedi sommario). Gli autori riceveranno gratis 25 estratti.

Il contributo annuo per i soci ordinari è di Fr. 20.—. I soci residenti all'estero debbono inoltre pagare le spese di porto della spedizione del l'opuscolo in Fr. 4.— all'anno. I membri possono ritirare le edizioni delle annate precedenti, finché esistono, a Fr. 20.— nel paese e Fr. 24.— all'estero, nonchè singoli fascicoli a Fr. 4.— escluso le spese di porto. Ogni pagamento od ordinazione dev'essere diretto al cassiere dell'Associazione Signor Dr. G. Engi, Vice-Presidente e Delegato del Consiglio d'Amministrazione della Société pour l'Industrie Chimique à Bâle, Basilea (conto degli cheques postali V 3973).

Pei *non-soci* l'abbonamento per l'annata corrente costa Fr. 30.—, più porto (Fr. 1.10 nel paese e Fr. 4.— all'estero), le consegne di intere annate precedenti Fr. 35.— più porto e Fr. 10.— più porto ogni singolo fascicolo. Ordinanze sono da dirigersi alla libreria editoriale GEORG & Co. Basilea (Svizzera)

Über Diastereomerie V¹⁾. Diastereomerie und Krystalsymmetrie des Ephedrins

von Hermann Emde und Fritz Spaenhauer.

(29. XI. 29.)

*Pasteur*²⁾ benutzte zur Spaltung der Traubensäure durch Krystallisation die Eigenschaft des Natrium-ammonium-racemates, aus wässriger Lösung unterhalb 27° die optischen Antipoden getrennt auskrystallisieren zu lassen. Nach der Lage der hemiëdrischen Flächen o können Rechts- und Links-Form des Tartrates (Fig. 1, Tafel I) ausgelesen werden. Seitdem gilt es als allgemeine Eigenschaft optisch aktiver Stoffe, in enantiomorph-hemiëdrischen Formen zu krystallisieren.

Demgemäss ist zu erwarten, dass bei diastereomeren Verbindungen beide optisch aktiven Paare³⁾, sowohl das hochdrehende wie das niedrigdrehende, enantiomorphe Krystallformen zeigen. Im Falle der natürlichen Ephedrine fand das *K. Schwantke*⁴⁾ aber nur für (-)-Ephedrin, also für das niedrigdrehende Paar, aber nicht für (+)-Pseudoephedrin, also für das hochdrehende Paar:

„Sowohl das Ephedrinhydrojodid als auch das Methylephedrinmethyljodid sind bisphenoëdlich-hemiëdrisch, während die entsprechenden Pseudoephedrinverbindungen holoëdrisch krystallisieren.“

Wir haben daher die Messungen an den Jodhydraten des (-)-Ephedrins und (+)-Pseudoephedrins wiederholt, und auf das Jodhydrat des racemischen Pseudoephedrins, sowie auf den O-Schwefelsäure-ester des (+)-Pseudoephedrins⁵⁾ ausgedehnt, deren Krystallformen noch nicht bestimmt worden sind. Während (-)-Ephedrin-jodhydrat (Fig. 2, Tafel I) in Übereinstimmung mit der Theorie und *K. Schwantke* zweifellos enantiomorph-hemiëdrisch krystallisiert, und natürlich rac. Pseudoephedrin-jodhydrat (Fig. 3a und 3b, Tafel II) holoëdrisch, lassen zwar unsere Messungen am (+)-Pseudoephedrin-jodhydrat (Fig. 4, Tafel II) und am O-Schwefelsäure-ester des (+)-Pseudoephedrins (Fig. 5, Tafel II) den Schluss auf Holoëdrie zu, den *K. Schwantke* bei ersterem und beim (+)-Dimethylpseudoephedrinium-jodid gezogen hat. Aber sie zwingen nicht dazu, sondern schliessen ebensowenig wie bei *K. Schwantke* die Enantiomorphie aus: Es handelt sich bei den verschiedenen

1) IV. Mitteilung, *Helv.* **12**, 399 (1929).

2) *Ann. chim.* [3] **28**, 56 (1850).

3) Vgl. I. Mitteilung, *Helv.* **12**, 367 (1929).

4) *Arch. Pharm.* **244**, 249 (1906); *Z. Kryst.* **46**, 1 (1909), und zwar S. 14. Auch *C. Blass* (*Z. Kryst.* **48**, 20 [1911]) fand den Phenylthioharnstoff des (-)-Ephedrins hemiëdrisch, aber nicht den des (+)-Pseudoephedrins.

5) *Helv.* **12**, 400 (1929).

Derivaten des (+)-Pseudo-ephedrins vielmehr um eine vorgetäuschte Holoëdrie, um eine versteckte Hemiëdrie. Im Falle des O-Schwefelsäure-esters des (+)-Pseudo-ephedrins gelang es uns, die tatsächlich vorhandene Enantiomorphie dadurch nachzuweisen, dass wir die Krystalle als pyro-elektrisch befanden.

Beim O-Schwefelsäure-ester des (+)-Pseudo-ephedrins (Fig. 5) fehlen Flächen allgemeiner Lage, welche die Enantiomorphie anzeigen würden. Aber beim (+)-Pseudo-ephedrin-jodhydrat (Fig. 4) sind sie vorhanden, jedoch ergänzen sich die korrelierten Hemiëder zu einem Holoëder (Flächen o und o' der Figur 4).

Durch den Nachweis der Hemiëdrie auch bei den Derivaten des (+)-Pseudo-ephedrins ordnet sich die Krystallsymmetrie des hochdrehenden Antipodenpaares der diastereomeren Ephedrine ein in das, was nach der klassischen Theorie des asymmetrischen Kohlenstoffs zu erwarten ist. Bemerkenswert ist, dass das hochdrehende Antipodenpaar in diesem Falle die höhere Krystallsymmetrie zeigt; es vereinigt die höhere Krystallsymmetrie mit dem geringeren Energiegehalt, also mit der grösseren Ausgeglichenheit der Molekel, denn aus chemischen Gründen¹⁾ ist für das hochdrehende Pseudo-ephedrinpaar grössere Stabilität als für das niedrigdrehende Ephedrinpaar zu vermuten. Kalorimetrische Bestimmungen dürften darüber die Entscheidung gestatten.

Experimenteller Teil.

1. (–)-Ephedrin-jodhydrat, $C_{10}H_{16}ONJ$.

Die Umsetzung von (–)-Ephedrin-chlorhydrat mit äquimolekularen Mengen Natriumjodid in 10-proz. Acetonlösung verläuft nicht vollständig, auch wenn man zwei Stunden lang am Rückflusskühler kocht. Ausserdem erhält man dabei tiefjodfarbene Lösungen. Man neutralisiert daher besser, wie früher angegeben, eine alkoholische Lösung freier (–)-Ephedrinbase mit farbloser Jodwasserstoffsäure gegen Lackmus und lässt, um messbare Krystalle zu erhalten, in Porzellanschalen freiwillig verdunsten, die mit Uhrgläsern zugedeckt sind. Lösungen in Aceton klettern weniger als alkoholische und geben besser ausgebildete Krystalle, färben sich aber schneller durch Jodausscheidung und liefern leicht gelbe bis rotbraune Krystalle. Farblose rhombische Säulen, in Wasser leicht löslich, Smp. 165°.

0,2734 g Subst. gaben 0,2196 g AgJ

0,4614 g Subst. gaben 0,3680 g AgJ

$C_{10}H_{16}ONJ$ Ber. J 43,31%

Gef. „ 43,42; 43,12%

Für $c = 6,1529$ (Wasser): $[\alpha]_D^{15} = -25,4^{\circ}$; $[M]_D^{15} = -71,4^{\circ}$

¹⁾ Helv. 12, 386 (1929).

Krystallform (aus Aceton) rhombisch-hemiëdrisch, vergl. Fig. 2, Tafel I. Unsere Messungen stimmen innerhalb der Fehlergrenzen mit denen von *K. Schwanke* überein.

2. *Rac. Pseudo-ephedrin-jodhydrat* C₁₀H₁₆ONJ.

Man neutralisiert freie *rac.* Pseudo-ephedrinbase mit farbloser Jodwasserstoffsäure und krystallisiert aus Alkohol. Farblose monokline nach der *a*-Achse gestreckte Krystalle, Smp. 148°, also 14° niedriger als derjenige der optisch aktiven Formen. Löslichkeit in Wasser etwa 1 + 1; beim Übergiessen mit Wasser zeigen die Krystalle minutenlang lebhaftes „Camphertanzen“¹⁾.

0,3618 g Subst. gaben 0,2192 g AgJ
 C₁₀H₁₆ONJ Ber. J 43,31%
 Gef. „ 43,51%

Krystallographischer Befund: Krystallklasse monoklin prismatisch, vgl. Fig. 3a und 3b, Tafel II.

$a : b : c = 1,0495 : 1 : 1,7605$ $\beta = 98^\circ 00'$
 100 : 101 = 28° 36'
 101 : 001 = 53° 24'
 100 : $\bar{1}02 = 43^\circ 14'$
 $\bar{1}02 : \bar{1}01 = 22^\circ 00'$
 $\bar{1}01 : \bar{1}00 = 32^\circ 46'$
 $12\bar{1} : \bar{1}21 = 55^\circ 22'$
 $\bar{1}01 : \bar{1}21 = 62^\circ 19'$
 $\bar{1}10 : \bar{1}21 = 24^\circ 39'$
 001 : $\bar{1}21 = 78^\circ 47'$
 $\bar{1}01 : \bar{1}10 = 54^\circ 21'$
 $\bar{1}00 : \bar{1}10 = 46^\circ 06'$
 110 : 101 = 52° 36'

Die gemessenen Krystalle waren 2—4 mm gross; eine andere Fraktion nicht messbarer Krystalle enthielt bis 1,5 cm grosse Individuen. Die beobachteten Formen sind: 001, 101, 100, 102, 110 und 121. Die vorherrschende Fläche ist die Basis. Die Flächen der Querzone zeigen nicht immer gleiche Ausbildung und können zum Teil fehlen. Die seitliche Begrenzung wird hauptsächlich gebildet von der Fläche 121; 110 ist meist klein oder fehlt ganz. Fig. 3a gibt den Krystall in der normalen Aufstellung, Fig. 3b in einer Aufstellung, die den Habitus besser erkennen lässt. Die Flächen sind oft durch anhaftendes Jod gelb gefärbt; sie zeigen hohen Glanz, sind aber meist gestreift, so dass sie keine guten Reflexe geben. Spaltrichtungen sind 100 und 001.

Optisch sind die Krystalle zweiachsig negativ, Spaltblättchen nach 100 und 001 zeigen beide gerade Auslöschung und im Konoskop den schiefen Austritt einer stumpfen positiven Mittellinie. Die Doppelbrechung ist ziemlich hoch.

$n_\alpha = 1,56$
 $n_\gamma = 1,62$

¹⁾ Vgl. *Helv.* **12**, 383 (1929), Fussnote.

Tafel I.

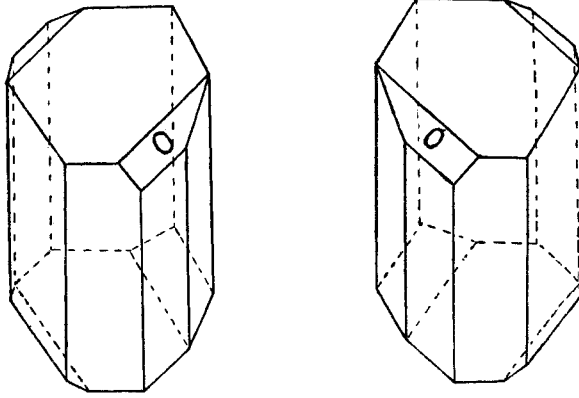


Fig. 1.

Links-

Rechts-

Natrium-ammonium-tartrat.

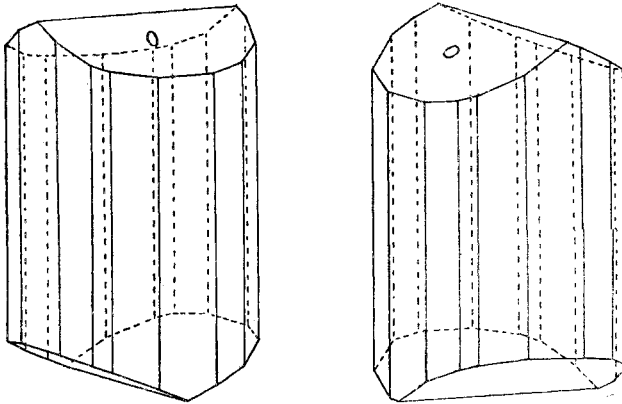


Fig. 2.

Links-

Rechts-

Ephedrin-jodhydrat.

Tafel II.

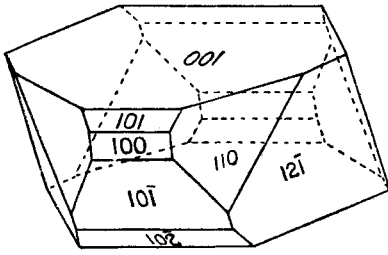


Fig. 3 a.
(normale Aufstellung)
[100 senkrecht]

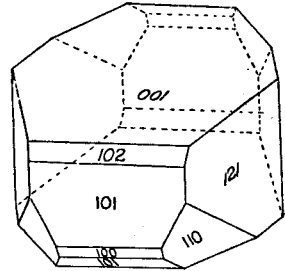


Fig. 3 b.
[101 senkrecht]

Rac. Pseudo-ephedrin-jodhydrat.

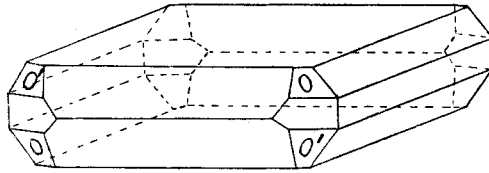


Fig. 4.
(+)-Pseudo-ephedrin-jodhydrat.

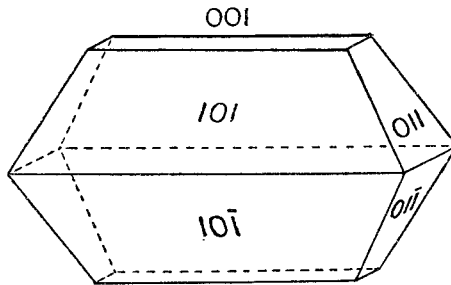


Fig. 5.
(+)-Pseudo-ephedrin-O-schwefelsäure-ester.

3. (+)-Pseudo-ephedrin-jodhydrat, $C_{10}H_{16}ONJ$.

Herstellung analog dem rac. Pseudo-ephedrin-jodhydrat, Abschnitt 2. Smp. 172°. Löslichkeit in Wasser etwa 1 + 2.

0,5649 g Subst. gaben 0,4534 g AgJ

$C_{10}H_{16}ONJ$ Ber. J 43,31%

Gef. „ 43,39%

Für $c = 4,3135$ (Wasser): $[\alpha]_D^{20} = + 43,0^{\circ}$; $[M]_D^{20} = + 126^{\circ}$

Krystallform rhombisch-pseudoholoëdrisch, vgl. Figur 4, Tafel II. Unsere Messungen stimmen mit denen von *K. Schwantke* innerhalb der Fehlergrenzen überein.

4. (+)-Pseudo-ephedrin-O-schwefelsäure-ester¹⁾.

Krystallklasse monoklin spheñoïdisch (pseudorhombisch), vgl. Fig. 5, Tafel II.

$a : b : c = 0,7062 : 1 : 1,6966$ $\beta = 91^{\circ} 00'$

$011 : 01\bar{1} = 61^{\circ} 03'$

$001 : 011 = 59^{\circ} 29'$

$101 : 001 = 66^{\circ} 33'$

$001 : \bar{1}01 = 68^{\circ} 15'$

$101 : 10\bar{1} = 45^{\circ} 12'$

$101 : 011 = 78^{\circ} 20'$

$\bar{1}01 : 011 = 79^{\circ} 09'$

Die bis 5 mm grossen Krystalle zeigen stets die Kombination von 001, 101 und 011. Sie sind gestreckt nach der *b*-Achse; 001 ist immer schmal. Der Kern zeigt eine milchige Trübung. Die Reflexe sind im allgemeinen schlecht. Zur Berechnung wurden nur die besten verwendet; sie ergaben Abweichungen in den Winkeln bis zu $\pm 16^{\circ}$. Da eine Fläche allgemeiner Lage fehlt, konnte durch die Messung nicht entschieden werden, ob die Substanz holoëdrisch oder hemiëdrisch krystallisiert. Eine Untersuchung auf Pyro-elektrizität nach dem *Kundt*'schen Bestäubungsverfahren erwies aber einwandfrei, dass die *b*-Achse polar ist, die Krystalle also in die spheñoïdische Hemiëdrie gehören. Sie wurden auf etwa 120° erhitzt und beim Abkühlen mit Schwefel- und Mennige-Pulver bestäubt, wobei sich der Schwefel an einen Pol anhäufte, während Mennige in kleinerer Menge am andern Pol haften blieb.

Die Spaltbarkeit ist gut nach 100 und 001; die Spaltflächen geben sehr gute Reflexe.

Die Krystalle sind optisch zweiachsig negativ. Spaltblättchen nach 100 zeigen gerade Auslöschung und im konvergenten Licht den Austritt einer negativen spitzen Mittellinie nicht ganz im Zentrum,

¹⁾ Helv. **12**, 402 (1929).

diejenigen nach 001 ebenfalls gerade Auslöschung und den schiefen Austritt einer positiven stumpfen Mittellinie. Die Ebene der optischen Achsen steht senkrecht zur Symmetrieachse (*b*-Achse). Die Doppelbrechung ist hoch.

$$n_{\alpha} = 1,51$$

$$n_{\gamma} = 1,60$$

Herrn Prof. Dr. *M. Reinhard* sind wir für Rat und Hilfe zu bestem Dank verpflichtet.

Basel, Pharmazeutische Anstalt und mineralogisch-petrographische Anstalt der Universität, November 1929.

Molekelverbindungen und Farbreaktionen der Poly-ene II¹⁾

von **Richard Kuhn** und **Theodor Wagner-Jauregg**.

(30. XI. 29.)

Die Poly-ene geben mit aromatischen Nitrokörpern teils schön krystallisierende Anlagerungsverbindungen, teils Farbreaktionen, welche auf die Existenz von Molekelverbindungen hinweisen¹⁾. Da Additionsverbindungen aromatischer Kohlenwasserstoffe nicht nur mit aromatischen Dinitro- und Trinitroverbindungen, sondern (unter anderen) auch mit Chinonen bekannt sind²⁾, war zu erwarten, dass sich auch die Poly-ene mit Chinonen und chinonähnlichen Stoffen zu Chinhydrone vereinigen würden³⁾.

Im Folgenden sind einige Farbreaktionen von Poly-enen beschrieben, welche diese Vermutung bestätigen⁴⁾. Sie treten meist andeutungsweise schon mit Diphenyl auf. Beim Übergang zu Stilben, Diphenylbutadien und den höheren Gliedern der homologen Reihe steigert sich mit zunehmender Anzahl von Doppelbindungen die Intensität der Farbreaktion, ganz so wie dies auch bei den Anlagerungsverbindungen der Nitrokörper beobachtet wurde¹⁾.

¹⁾ *I. R. Kuhn* und *A. Winterstein*, *Helv.* **11**, 144 (1928).

²⁾ *P. Pfeiffer*, *Organische Molekülverbindungen*, 2. Aufl., Stuttgart 1927, S. 359, 361 und 290.

³⁾ Zur Theorie der Chinhydrone, siehe *Pfeiffer*, loc. cit. S. 275 und 286; weiters *W. Dilthey* und *R. Wizinger*, *J. pr.* [2] **118**, 346 (1928); *R. Wizinger*, *Z. angew. Ch.* **40**, 939 (1927); *W. König*, *J. pr.* [2] **112**, 1 und zwar S. 33 (1926).

⁴⁾ Der Kohlenwasserstoff vertritt in diesen Chinhydrone die Stelle des Hydrochinons. Zum Ersatz der chinonartigen Komponente sind die Diphenylpoly-ene nicht befähigt: in Anisol, Dimethylanilin oder Phenol lösen sie sich ohne jede Farbveränderung, in Hydrochinon und Hexaäthylbenzol mit nur unbedeutender Farbvertiefung.

Farbreaktionen mit Poly-enen gaben:

- I) Echte Chinone: Chinon und Chloranil.
- II) Chinonähnliche Säure-anhydride: Maleinsäure- und Phtalsäure-anhydrid.
- III) Chinonähnliche Säurechloride¹⁾: Fumaryl- und Phtalyl-chlorid²⁾.

Dass hingegen Schmelzen der Diphenyl-poly-ene mit chinoiden Estern, wie Fumar- und Maleinsäure-ester keine Farbvertiefung zeigten, ist nicht verwunderlich, da bekanntermassen Einführung positiverer (auxochromer) Gruppen (in diesem Falle $-OCH_3$) in die chinoide Komponente der Chinhydrone Farberhöhung zur Folge hat³⁾.

Durch Aufnahme von Auftau-Schmelzdiagrammen nach *H. Rheinboldt*⁴⁾ wurde versucht, die Existenz von Molekelverbindungen der Diphenyl-poly-ene nachzuweisen. Zwischen Diphenyl-butadien und Fumarsäure-dimethylester konnte mit dieser Methode keine Additionsverbindung festgestellt werden. Die Aufnahme des Diagrammes für das System Diphenyl-butadien-Maleinsäure-anhydrid war wegen der dabei rasch einsetzenden chemischen Reaktion nicht möglich⁵⁾. Hingegen liessen die Taupunkts-Schmelzpunktskurven für Diphenyl-butadien-Pikryl-chlorid eine Additionsverbindung im Molekularverhältnisse 1 : 2 erkennen.

¹⁾ In anderen Säurechloriden, wie PCl_3 , $POCl_3$, PCl_5 (in $CHCl_3$), Acetyl-, Trichlor-acetyl-, Phenyllessigsäure-, Benzoyl- und Benzolsulfosäure-chlorid sind die Poly-ene farblos löslich. Thionyl-, Sulfuryl- und Antimonpenta-chlorid geben intensiv gefärbte Lösungen (auch schon mit Stilben und Diphenyl), die sich jedoch bald, offenbar unter Zersetzung, verfärben. Die mit Zinn(IV)chlorid gebildeten, gefärbten Fällungen bedürfen noch des eingehenderen Studiums. (Molekularverbindungen der Poly-ene mit $SbCl_3$ und $FeCl_3$ haben *H. v. Euler* und *H. Willstaedt* dargestellt, C. 1928 II, 2052).

²⁾ Die Farbreaktionen mit Fumaryl- und Phtalyl-chlorid sind besonders schön und intensiv. Oxalyl-chlorid gibt bloss gelbe Färbungen.

³⁾ *P. Pfeiffer*, loc. cit., S. 286.

⁴⁾ *Houben-Weyl*, Methoden d. org. Ch., I, S. 1169. 3. Aufl. 1925.

⁵⁾ Es bilden in diesem Falle die lockeren Molekelverbindungen, auf deren Existenz die Farbreaktion hindeutet, die Vorstufe einer chemischen Reaktion. Denn die von *O. Diels* und *K. Alder* (A. 460, 98 (1927)) beobachtete Addition von Maleinsäure-anhydrid an Di-ene konnten wir auch auf die Poly-ene übertragen. (Noch unveröffentlichte Versuche.) *O. Diels* und *K. Alder* haben vor kurzem die Addition an Diphenyl-butadien und Diphenyl-hexatrien beschrieben (B. 62, 2081 (1929), *O. Diels*, Z. angew. Ch. 42, 911, und zwar S. 917 (1929). Im hiesigen Institute wurde Maleinsäure-anhydrid an die Glieder der homologen Diphenyl-poly-enreihe, angefangen vom Stilben bis zum Diphenyl-decapentaen addiert, und die Konstitution der erhaltenen Additionsprodukte festgestellt. In einigen Fällen stellten wir die den Anhydriden zugrunde liegenden Säuren dar. Auch an natürliche Poly-enfarbstoffe liess sich Maleinsäure-anhydrid anlagern. Das stickstoffhaltige Analogon des Diphenyl-butadiens, das Benzalazin addiert ebenfalls, wenn auch in schlechter Ausbeute, Maleinsäure-anhydrid und Maleinsäure-ester, doch verläuft hier die Addition in anderer Weise als bei den Diphenyl-poly-enen. Es konnte ferner gezeigt werden, dass auch Fumaryl-chlorid in hervorragender Weise befähigt ist, sich an Diphenyl-poly-ene zu addieren.

Farbreaktionen.

I. Chinone.

a) Chinon geschmolzen mit:

Diphenyl:	keine Farbreaktion.
Stilben:	keine Farbreaktion.
Diphenyl-butadien ¹⁾ :	dunkel braunrot; erstarrt beim Erkalten gelb.
Diphenyl-octatetraen ²⁾ :	dunkel rotbraun.

b) Chloranil mit:

Diphenyl-hexatrien (CHCl ₃ -Lösung.):	blaugrün.
Diphenyl-octatetraen (CHCl ₃ -Lösung.):	beim Erwärmen grün.

II. Säure-anhydride.

a) Maleinsäure-anhydrid geschmolzen mit:

Diphenyl:	hellgelb.
Stilben:	gelb ³⁾ .
Diphenyl-butadien:	orange gelb ³⁾ .
Diphenyl-hexatrien:	braunrot ³⁾ .
Diphenyl-octatetraen:	braun ³⁾ .

b) Phtalsäure-anhydrid geschmolzen mit:

Diphenyl:	farblos; erstarrt weiss.
Stilben:	schwach gelblich; erstarrt weiss.
Diphenyl-butadien:	tief gelb; nach dem Erkalten gelb.
Diphenyl-hexatrien:	tief braun, nach dem Erkalten grüngelb.
Diphenyl-octatetraen:	grünbraun; nach dem Erkalten dunkel-gelblichgrün.

c) Tetrachlor-phtalsäure + Diphenyl-butadien gibt eine orange-gelbe Schmelze, die beim Erkalten zitronengelb erstarrt.

III. Säure-chloride.

a) Oxalyl-chlorid mit:

Diphenyl:	hellgelb.
Stilben:	dunkelgelb.
Diphenyl-butadien:	orange gelb (unverändert beim Erwärmen).
Diphenyl-octatetraen:	braungelb (vertieft sich beim Erwärmen zu braun).

b) Fumaryl-chlorid mit:

Diphenyl:	satt gelb.
Quaterphenyl:	satt gelb (in der Hitze; in der Kälte ist das Quaterphenyl im Fumaryl-chlorid unlöslich).
Stilben:	rotorange.
Diphenyl-butadien:	dunkelrot ³⁾ .
Diphenyl-hexatrien:	braunrot ³⁾ .
Diphenyl-octatetraen:	dunkel rotbraun ³⁾ .
Diphenyl-tetradecaheptaen:	dunkel braun (in der Hitze; in der Kälte ungelöst).
Methyl-bixin:	tief braunrot ³⁾ .

¹⁾ Auch die CHCl₃-Lösung ist gleich gefärbt.

²⁾ In CHCl₃ oder Xylol in der Hitze braune Lösung.

³⁾ Die Farbe verschwindet beim Erhitzen infolge chemischer Reaktion. Siehe Fussnote 5, S. 10.

c) Phtalyl-chlorid¹⁾ mit:

Diphenyl: farblos.
 Stilben: schwach gelb.
 Diphenyl-butadien: chromgrün.
 Diphenyl-hexatrien: grün (schwach gelbstichig).
 Diphenyl-octatetraen: dunkelgrün.

d) Thionyl-chlorid²⁾ mit:

Diphenyl: grünschwarz.
 Stilben: mit wenig SOCl₂ grüngelb, bei weiterem Zusatz schön indigoblau (verfärbt sich bald zu blaugrün, und weiterhin zu schmutzigbraun).
 Diphenyl-butadien: mit wenig SOCl₂ schmutzig grüngelb, bei weiterem Zusatz prächtig violett (KMnO₄-farbig); verfärbt sich bald zu olivgrün.
 Diphenyl-hexatrien: prächtig violett.
 Diphenyl-octatetraen: prächtig violett.
 Methyl-bixin: tief grünblau.

e) Sulfuryl-chlorid mit:

Diphenyl-butadien: braungelb (wird bald dunkler, besonders beim Erwärmen; schliesslich blaugrün).
 Diphenyl-octatetraen: rotviolett (unbeständig).

f) Antimonpentachlorid + Diphenyl-butadien: heftige Einwirkung unter Aufkochen; grauviolette Färbung.

Auftau-Schmelzdiagramme³⁾:

1. *Diphenyl-butadien-Fumarsäure-dimethylester.*

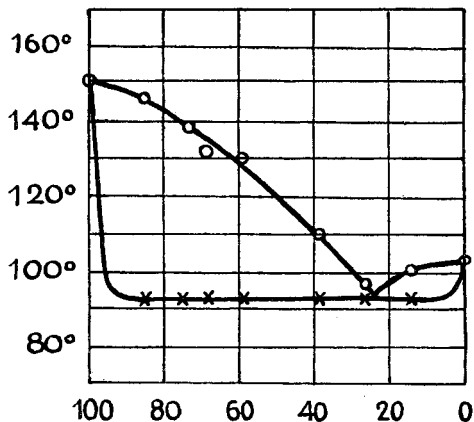


Fig. 1.

← Gew. %-Diphenyl-butadien.
 o Schmelzpunkt. * Auftaupunkt.

¹⁾ Sämtliche Farbreaktionen werden erst beim Erwärmen sichtbar, da erst in der Hitze Lösung erfolgt.

²⁾ Die Lösungen zersetzen sich bald, vielfach unter Gas-Entwicklung.

³⁾ Diplomarbeit A. Alge, Zürich, Sommer-Semester 1929. Eidg. Techn. Hochschule.

2. Diphenyl-butadien-Pikrylchlorid.

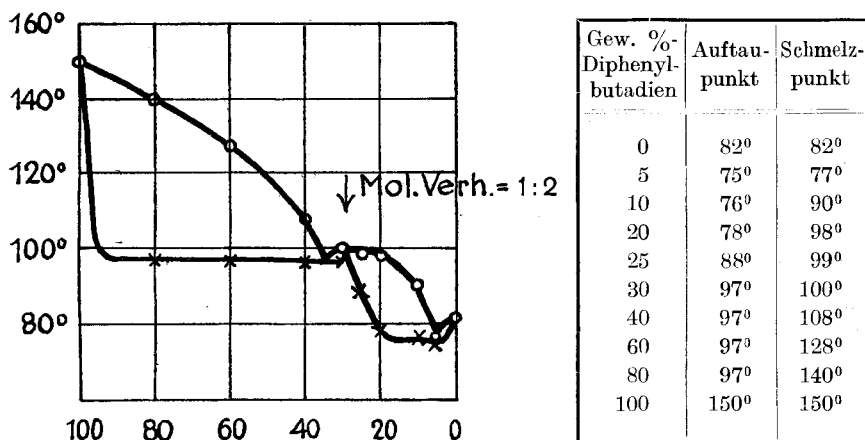


Fig. 2.

← Gew. %-Diphenyl-butadien.
 o Schmelzpunkt. * Auftaupunkt.

Zürich, Laboratorium für allgemeine und analytische Chemie
 der Eidgen. Techn. Hochschule.

Richard Lorenz. Erinnerungen aus den Zürcher Jahren

von G. v. Hevesy.

(3. XII. 29.)

Richard Lorenz weilt nicht mehr unter uns. Bis zu seinem letzten Atemzug mit wissenschaftlichen Problemen beschäftigt, Pläne für die Zukunft schmiedend, hat ihn der Tod am 23. Juni des verflossenen Jahres hinweggerafft. Schweres Siechtum vermochte sein Interesse, seine heisse Liebe für seine Probleme nicht zu brechen. Nichts ist trauriger im menschlichen Leben, als dass häufig das Scheiden von dieser Erde nach schwerstem Leid erfolgt, nach einem Siechtum, das den Körper allmählich zermalmt, der Seele ihren Glanz nimmt. Ideale, die einem das ganze Leben lang vorschwebten, erscheinen hohl und leblos. Richard Lorenz gehörte zu denen, deren Lebensabend von schwerem Siechtum nicht verschont wurde. Seine Ideale wurzelten aber so tief, die Widerstandskraft seiner Seele war so gross, dass er auf wunderbare Weise, von Schmerz und Leid geplagt, bis zum letzten Atemzug an seinen Interessen, an seinen weitverzweigten Plänen festhielt. Es ist noch nicht lange her, dass er in der Zwischenzeit zwischen zwei schweren

chirurgischen Eingriffen dem Schreiber dieser Zeilen seine Pläne auseinandersetzte. Die Untersuchungen über das Gleichgewicht zwischen geschmolzenen Metallen und Salzen, die er in den letzten Jahren ausgeführt hat, sollten auf sehr breiter Grundlage ausgebaut und auch auf geochemisch wichtige Reaktionen ausgedehnt werden, nebst der Fortsetzung verschiedener Probleme, die ihn und seine Mitarbeiter Jahrzehnte hindurch beschäftigten.

Richard Lorenz wurde als Sohn des Historikers *Ottokar Lorenz* am 13. April 1863 in Wien geboren. Er besuchte die Schule in Schnepfental bei Gotha, das Gymnasium und dann die Universität in Wien, wo er zunächst Medizin studierte. Doch wandte er sich bald dem Chemiestudium zu und promovierte im Jahre 1888 bei *Geuther* in Jena mit einer Arbeit über die Valenz des Bors. Nach einer kürzeren Tätigkeit in Rostock, die physiologisch-chemischen Untersuchungen gewidmet war, siedelte er als Assistent von *Wallach* nach Göttingen über. In Göttingen wirkte in diesen Jahren bereits *Walter Nernst*, es blühte die physikalisch-chemische Forschung, und Lorenz fühlte sich bald von der neuen Disziplin angezogen, stellte sich mit grösster Begeisterung in ihren Dienst und blieb ihr treu bis zu seinem Lebensende. Wir finden Lorenz bald nach seiner Übersiedelung als Assistent und Privatdozent (1892) im physikalisch-chemischen Institut. Bei der Besetzung des neu gegründeten elektrochemischen Lehrstuhls des Eidgenössischen Polytechnikums in Zürich fiel die Wahl auf den jungen Göttinger Privatdozenten, und Lorenz siedelte 1896 nach Zürich über. Ebenso wie er als erster den Zürcher Lehrstuhl besetzte, war er auch der erste Vertreter der physikalischen Chemie am Physikalischen Verein und später an der Universität in Frankfurt a. M., eine Stelle, die er bis zu seinem Tode bekleidete.

Das eigenste Arbeitsgebiet von Lorenz war die Elektrochemie geschmolzener Salze. Das Zürcher Laboratorium wurde bald nach der Übersiedlung von Lorenz zur zentralen Forschungsstätte dieses Forschungsgebietes. Die Elektrochemie wässriger Lösungen hatte in den vorangehenden und auch in diesen Jahren eine sehr weitgehende Ausbildung erfahren. Lorenz machte es sich zur Aufgabe, das vernachlässigte Gebiet der Elektrochemie geschmolzener Salze auszubauen. In zahlreichen Untersuchungen wurde das Verhalten galvanischer Elemente untersucht, die aus geschmolzenen Salzen und geschmolzenen oder festen Metallen aufgebaut waren. Neben der experimentellen Bearbeitung dieser Systeme ging ein theoretisches Studium der elektromotorischen Kräfte Hand in Hand. Gemeinsam mit *Katajama* entwickelte er eine thermodynamische Beziehung, welche die Berechnung der elektromotorischen Kräfte der genannten Ketten ermöglichte. Die Messung der Leitfähigkeit und der Zähigkeit zahlreicher Schmelzen führte zum Ergebnis, dass die *Walden'sche* Beziehung, Konstanz des Produktes der

äquiv. Leitfähigkeit mal der Zähigkeit, in vielen Fällen, allerdings nur in erster Annäherung, auch für die geschmolzenen Elektrolyte gilt. Als das allereigenste Arbeitsgebiet der Zürcher Schule muss jedoch die Erforschung der Ursachen der mangelhaften Stromausbeute bei der Elektrolyse geschmolzener Salze bezeichnet werden. Als Lorenz sich diesen Fragen zuwandte, war die Ursache der schlechten Stromausbeute vieler Schmelzflusselektrolysen ganz rätselhaft. Das *Faraday*'sche Gesetz schien hier nicht zu gelten. Die Aufklärung der herrschenden Verhältnisse und die Eliminierung der Störungen war nicht nur ein wissenschaftliches, sondern auch ein wichtiges technisches Problem, da ja verschiedene Metalle durch Schmelzelektrolyse technisch dargestellt werden.

Lorenz fand, bald nachdem er sich diesem Problem zuwandte, die Ursache der mangelhaften Stromausbeute in einer Reaktion zwischen dem ausgeschiedenen Metall und der Schmelze, also in einer Wiederauflösung der abgeschiedenen Elektrolysenprodukte. Er konnte durch Zusammenschmelzen des Metalles mit seiner Salzschnmelze, z. B. von Blei mit Bleichlorid, durch einen einfachen Reagenzglasversuch zeigen, dass das Blei mit dem Bleichlorid in Reaktion tritt; es verbreiten sich rasch dunkelbraune Schlieren in der Schmelze, die er Metallnebel nannte. Es sind das die Metallnebel, welche die schlechte Stromausbeute bei der Elektrolyse verursachen. Das elektrolytisch abgeschiedene Metall geht in Lösung, diffundiert bei der herrschenden hohen Temperatur, oder, was noch häufiger auftritt, durch heftige Konvektion zur Anode und wird vom Chlor, das sich dort abgeschieden hat, momentan aufgezehrt. Will man die Metallnebel zurückdrängen, so muss man deren Verbreitung durch mechanischen Schutz — Anbringen von Diaphragmen und dergl. — verhindern, sowie die Temperatur möglichst niedrig halten, andererseits ist es von Vorteil, die Elektrolyse in raschem Tempo auszuführen, also hohe Stromdichten zu verwenden. Lorenz fand aber noch einen anderen, sehr wichtigen Weg, die Nebelbildung zurückzudrängen, nämlich durch Zusatz indifferenten Salzzusätze zur Schmelze, etwa durch Zusatz von Kaliumchlorid zum Bleichlorid. Wenn auch die günstige Wirkung solcher Zusätze auf die Stromausbeute eine komplexe ist und teilweise darauf beruht, dass der Schmelzpunkt des Elektrolyten herabgesetzt wird, und nunmehr bei tieferer Temperatur elektrolysiert werden kann, so beruht doch die Hauptwirkung des Zusatzes auf der unmittelbaren Zurückdrängung der Nebelbildung. Die Bleinebel entstehen durch Anlagerung von Blei an das Plumbo-ion des Bleichlorids. Bei der Anwesenheit grösserer Kaliumchloridmengen vermag das Bleichlorid kein Blei mehr anzulagern. Lorenz konnte das vollständige Ausbleiben des *Tyndall*-Effektes feststellen und folgerte daraus und aus verschiedenen anderen Wahrnehmungen, dass in den Salzschnmelzen das aufgelöste Metall nicht in disperser Form vorhanden ist. Beim Erstarren der nebelhaltigen Schmelzen zerfallen die Anlage-

rungsverbindungen und das Metall tritt, je nach der Abkühlungsgeschwindigkeit, in mehr oder minder feiner Verteilung in der erstarrten Schmelze auf. Lorenz und *Eitel* bezeichneten später solche erstarrte Schmelzen treffend als Pyronephelinite. Durch Anwendung der besprochenen Erfahrungen konnte Lorenz nunmehr Schmelzflusselektrolysen mit nahezu theoretischer Ausbeute ausführen.

Die Frage, in welchem Ausmasse die Ionen der geschmolzenen Elektrolyte solvatisiert sind, hat zunächst die Aufmerksamkeit von Lorenz gefesselt. Wiederholte Aussprache mit *Albert Einstein*, der 1909 die Professur der theoretischen Physik an der Universität Zürich übernahm, brachte ihn auf den Gedanken, die Ionengrösse aus der Beweglichkeit oder der Diffusionsgeschwindigkeit nach demselben Prinzip zu berechnen, nach welchem *Einstein* die Teilchengrössen von Dispersoiden ermittelte. Diese Überlegungen veranlassten ihn später, sich auch der Frage der Hydratation der Ionen zuzuwenden. Die Ergebnisse seiner diesbezüglichen Untersuchungen haben eine zusammenfassende Darstellung gefunden in seinem im Jahre 1927 herausgegebenen Buche „Raumerfüllung und Ionenbeweglichkeit“. Es war auch Lorenz, der die Anregung zur Ausarbeitung der bekannten *Born*'schen Theorie der Hydratation gab.

Neben den zahlreichen Untersuchungen über geschmolzene Salze wurden im Zürcher Institut auch solche über das Verhalten wässriger Lösungen ausgeführt, darunter eine wichtige Untersuchung über die Knallgaskette. Nichtübereinstimmung von Messung und Rechnung liess Lorenz erkennen, dass der anodisch wirksame Stoff in dieser Kette nicht Sauerstoff, sondern ein Platinoxid sei, eine Folgerung, die Messungen mit Hilfe der Polarisationsentladung bestätigten.

Noch während seiner Göttinger Zeit, die seiner Berufung nach Zürich voranging, hatte Lorenz die Beobachtung gemacht, dass in einer geschmolzenen Zinkchlorid-Silberchlorid-Mischung an einer Bleikathode das Blei nicht nur silberhaltig wird, sondern auch beträchtliche Mengen von Zink enthält. Eine nähere Untersuchung dieses Phänomens und eine Beantwortung der Frage nach den Gesetzen des Gleichgewichtes zwischen Salzen und Metallen in der Schmelze wurde zunächst nicht versucht. Erst in seiner Frankfurter Zeit hat sich Lorenz mit vollem Eifer diesen Fragen zugewandt. Mit Hilfe zahlreicher begeisterter Schüler hat er eine grosse Zahl von solchen Gleichgewichten experimentell untersucht und gezeigt, dass im Falle dieser hochkonzentrierten Systeme das für ideale Gase und ideale verdünnte Lösungen abgeleitete Massenwirkungsgesetz nicht mehr gültig ist. Er entwickelte, die *van der Waals*'sche Zustandsgleichung berücksichtigend, ein erweitertes Massenwirkungsgesetz, mit dessen Hilfe sich die Ergebnisse der experimentellen Forschung gut darstellen liessen. Sein 1927 herausgegebenes Buch „Das Gesetz der chemischen Massenwirkung, seine thermodynamische

Begründung und Erweiterung“ gibt eine zusammenfassende Darstellung der erzielten wichtigen Ergebnisse.

Das Verhalten geschmolzener Salze bildet den Gegenstand eines dreibändigen, 1905 herausgegebenen Werkes, und eines gemeinsam mit *Kaufler* 1909 herausgegebenen Buches. Ausserdem verfasste er gemeinsam mit *Eitel* ein Buch „Pyrosole“ (1926) über denselben Gegenstand. Das Ergebnis seiner Untersuchungen ist ferner in 250 Abhandlungen niedergelegt.

Seine intensive Tätigkeit als Forscher und Lehrer haben ihn nicht daran gehindert, Zeit und weitgehendes Interesse der Redaktion der Zeitschrift für anorganische Chemie zu widmen. Er redigierte mit viel Liebe und Begeisterung diese wichtige und ausgedehnte Zeitschrift, wobei er nicht weniger als 5500 eingesandte Manuskripte erledigte.

Erst vor etwa einem Jahre feierte Richard Lorenz seinen 65. Geburtstag. Diese Feier war eine eindrucksvolle Kundgebung seiner Kollegen und Freunde, vor allem aber seiner damaligen und einstigen Schüler, für den grossen Gelehrten, treuen Kollegen und hochverehrten Lehrer. Ein herzliches Verhältnis verband ihn ebenso mit seinen Kollegen wie mit seinen Schülern. Manche der letzteren bekleiden wichtige Posten in der chemischen Industrie, alle denken mit Dankbarkeit und Verehrung zurück an ihren ehemaligen Lehrer, dem ihre Ausbildung und ihr Wohlergehen so sehr am Herzen lag. Denn neben den Forschungsarbeiten kam der Unterricht im Eidgenössischen Chemiegebäude nicht zu kurz. Wunderbare Jahre waren es! Männer von der Grösse von *Willstätter*, *Lunge*, *Berl*, *Treadwell* forschten und lehrten im selben Hause. Nach *Lunge* und *Treadwell* verliess uns nunmehr auch Lorenz. Alle, die ihn gekannt haben, in erster Linie aber die Zürcher Technische Hochschule, die in ihm ihren Ehrendoktor und ihren ersten Vertreter der Elektrochemie betrauert, werden sein Andenken mit Liebe bewahren.

Freiburg i. B., Institut für physikalische Chemie.

Sur un prétendu maximum de la conductibilité moléculaire de certains électrolytes

par A. Berthoud.

(3. XII. 29.)

D'après les données de plusieurs auteurs, la conductibilité moléculaire des électrolytes en solutions aqueuses ne tend pas toujours vers une limite quand la concentration diminue de plus en plus. Il arrive parfois qu'elle aille en décroissant après avoir passé par un maximum. Dans les Tables de *Kohlrausch* et *Holborn*¹⁾, on relève plus de vingt

¹⁾ Das Leitvermögen der Elektrolyte, II. Aufl., 1916.

cas de ce genre qui sont tirés des travaux de différents expérimentateurs parmi lesquels on peut mentionner *Kohlrausch*, *Ostwald*, *Walden* et surtout *Jones* et ses élèves.

Ce phénomène ne paraît pas avoir beaucoup préoccupé les physico-chimistes, mais, à ma connaissance, il n'a jamais été formellement contesté. Toutefois, s'il était réel, il serait d'une grande importance, car aucune des théories de la conductibilité électrolytes ne permet de l'expliquer. La question m'a donc paru mériter d'être examinée.

Dans une note parue il y a quelques mois¹⁾, j'ai indiqué comment j'ai été conduit à penser que ce maximum observé pour certains électrolytes doit vraisemblablement être attribué à des erreurs d'expérience. Les recherches que j'ai faites dès lors ont confirmé cette supposition.

J'ai étudié sept électrolytes dont les conductibilités moléculaires, d'après les mesures de *Jones* et de ses élèves²⁾, présentent un maximum plus ou moins marqué, comme on le voit dans le tableau I.

Tableau I.
Conductibilités moléculaires (25°) d'après *Jones*.

Volumes moléculaires	128	512	1024	2048
$C_6H_5 \cdot SO_3H$	373	380	383	377
$C_6H_5(NO_2)_3OH$	341	354	355	349
CCl_3CO_2H	367	377	379	363
MnO_4K	127	126	121,5	118
CrO_4Na_2	220	233	229	—
PO_4K_3	371	390	386	383
PO_4NaNH_4H	193,5	199	206	203

Mes mesures n'ont porté que sur des solutions diluées. La concentration de la solution qui servait de point de départ a été fixée par titrage ou par pesée de la substance dissoute dans un volume donné de la solution. Comme j'avais en vue spécialement les valeurs relatives des conductibilités des solutions de différentes concentrations et que les valeurs absolues m'intéressaient moins, j'ai apporté un soin particulier aux opérations par lesquelles la concentration de la solution est plusieurs fois de suite diminuée de moitié. Ces opérations se faisaient de la manière suivante. Avec une pipette en quartz de 10 cm³, 20 cm³ de la solution à 25° étaient introduits dans la cuve électrolytique préalablement lavée à l'eau distillée, puis séchée. La mesure faite, 10 cm³ de la solution étaient prélevés et remplacés par 10 cm³ d'eau à 25°. Ces opérations se faisaient avec une seule pipette. Avant de l'employer pour ajouter l'eau, elle était lavée trois fois avec une bonne eau distillée ordinaire, puis

¹⁾ *Helv.* **12**, 859 (1929).

²⁾ *Jones*, *Carnegie Institution of Washington*, Publication 170; *Watkins* et *Jones*, *Am. Soc.*, **37**, 2626 (1915).

deux fois avec l'eau utilisée pour diluer. Avant de l'employer pour prélever la solution, elle était rincée avec une solution ayant à peu près la même concentration que celle qu'on avait à prélever.

L'eau utilisée pour diluer a été purifiée suivant la méthode usuelle en distillant de l'eau distillée additionnée d'un peu de permanganate et d'acide sulfurique, puis en répétant la distillation après addition d'un peu d'eau de baryte. Ces distillations ont été faites dans un appareil complètement en quartz. L'eau était conservée dans un ballon en quartz dont le bouchon était muni d'un tube de chaux sodée. Sa conductibilité spécifique était de 1 à $1,4 \times 10^{-6}$ à 25°.

Les mesures de résistances ont été faites par la méthode de *Kohlrausch*, avec une boîte de résistances de précision *Carpentier*. Le fil du pont a été soigneusement étalonné. Deux cuves différentes ont été utilisées, l'une cylindrique avec électrodes de platine platiné, l'autre, en forme de flacon, avec des électrodes polies. La constante de la première était de 0,08986 et celle de la seconde de 0,0867. Ces constantes n'ont pas varié d'une manière appréciable pendant le cours des mesures. La température du thermostat ne variait pas de plus de 0,02° à 0,03° pendant la durée des mesures.

Chaque mesure de résistance était répétée trois fois en faisant varier naturellement la résistance de la boîte. Pour les solutions les plus diluées qui nous intéressent particulièrement, les écarts ne dépassaient jamais 2 à 3 millièmes. La précision a été un peu moindre dans quelques mesures relatives aux solutions les plus concentrées, faites avec des électrodes polies et dans lesquelles le minimum du son au téléphone était peu net.

Pour chacune des substances étudiées il a été fait au moins deux séries de mesures. En vue de donner une idée du degré de concordance des résultats, j'ai consigné dans le tableau II les différentes séries de valeurs obtenues pour les acides benzène-sulfonique et trichloroacétique. On remarquera que les électrodes polies ou platinées donnent des résultats qui ne diffèrent pas sensiblement.

Tableau II.
Conductibilités moléculaires à 25°.

Volumes molécul.	Acide benzène-sulfonique				Acide trichloroacétique		
	Elect. polies	E. platin.	Moyennes		E. polies	E. platin.	Moyennes
125	354	354	355	354,3	355	356	355,5
250	360	360	359	359,7	363	364	363,5
500	363,5	363	361	362,5	370	367	368,5
1000	366	364	363	364,3	371	370	370,5
2000	367	365	364	365,3	373	371	372

Pour les autres substances étudiées nous nous contentons de donner, dans le tableau III, les valeurs moyennes.

Tableau III.
Conductibilités moléculaires à 25°.

Vol. mol.	$C_6H_2(NO_2)_3OH$	MnO_4K	PO_4NaNH_4H	PO_4K_3	CrO_4Na_2
125	355	128	191	366	228
250	363	132,5	200	375	238
500	366	136	208	388,5	247
1000	370	139	214,5	393,5	253
2000	372	140	219,5	397	258
4000	373	—	—	—	—

On voit que pour aucun de ces électrolytes, nous ne retrouvons le maximum observé par *Jones* et ses élèves. Il convient de noter d'ailleurs que pour plusieurs d'entre eux, nous avons déjà d'autres données que celles de *Jones*. Pour s'en tenir aux mesures qui ont été poussées jusqu'aux dilutions auxquelles se produit un maximum, d'après *Jones*, je mentionnerai l'acide picrique dont la conductibilité a été déterminée par *Rothmund* et *Drucker*¹⁾ jusqu'à $v = 2048$, et le permanganate étudié par *Bredig*²⁾ jusqu'à $v = 1024$. Un maximum de la conductibilité n'a pas été observé par ces auteurs et à cet égard mes mesures ne font que confirmer les leurs.

On pourrait citer d'autre électrolytes pour lesquels un maximum de la conductibilité a été observé par certains auteurs, mais n'a pas été retrouvé par d'autres. C'est ainsi que, d'après *Jones*³⁾, la conductibilité de l'acide chlorhydrique et celle de l'acide azotique passent par un maximum dans le voisinage de $v = 128$. Toutefois nous avons pour ces deux acides toute une série d'autres mesures effectuées par différents auteurs⁴⁾ et selon lesquelles ce maximum n'existe pas.

De tous ces faits, on peut conclure que le maximum de la conductibilité moléculaire qu'on a cru observer parfois n'est pas réel et qu'il s'agit d'erreurs d'expériences. Quant à la nature de ces erreurs, on peut envisager plusieurs possibilités. Il faut sans doute exclure l'hypothèse d'un défaut inhérent à la méthode de *Kohlrausch* employée pour mesurer les résistances, car cette hypothèse ne permettrait pas de comprendre qu'un même expérimentateur, utilisant le même dispositif, obtienne tantôt des résultats exacts, tantôt des valeurs anormales avec des élec-

¹⁾ Z. physikal. Chem., **46**, 827 (1903).

²⁾ Z. physikal. Chem., **12**, 230 (1893). Voir aussi Tables critiques internationales, t. VI, p. 253.

³⁾ Loc. cit.

⁴⁾ Voir Tables critiques internationales, t. VI.

trolytes ayant des conductibilités voisines. Quelques essais m'ont montré aussi que l'absorption de l'électrolyte par le platine des électrodes est trop faible pour expliquer un maximum apparent de la conductibilité. Enfin, il a été constaté, comme nous l'avons vu déjà, que les électrodes platinées ou polies donnent les mêmes résultats et que, par conséquent, l'emploi des électrodes platinées n'est pour rien dans le phénomène que nous étudions, contrairement à une suggestion qui m'a été faite.

Les impuretés de l'eau employée pour diluer les solutions constituent une cause d'erreurs qui a peut-être joué un rôle dans l'apparition du maximum de conductibilité d'acides ou de bases. Mais des impuretés ne peuvent guère diminuer la conductibilité d'un sel et, d'autre part, pour qu'elles se manifestent et amènent une décroissance de la conductibilité déjà à partir d'un volume moléculaire égal à 128, comme dans les mesures de *Jones* relatives au permanganate ou aux acides chlorhydrique et azotique, il faudrait supposer que l'eau employée en contenait des quantités relativement considérables, ce qui est difficilement admissible étant donnée la manière dont elle était purifiée dans les expériences de *Jones*, et sa faible conductibilité.

Il me paraît très probable que la principale source des erreurs doit être cherchée dans les opérations par lesquelles la concentration de la solution est plusieurs fois de suite diminuée de moitié. Si on effectue ces opérations comme il a été indiqué plus haut, il faut, en effet, opérer très soigneusement pour obtenir des séries concordantes de résultats. Dans quelques expériences où ces opérations avaient été faites un peu hâtivement, j'ai constaté des écarts irréguliers, mais qui ont une tendance à s'accroître à mesure que la dilution augmente et qui ont atteint environ 3%. Il n'y a pas de doute pour moi que le maximum que nous avons cru d'abord constater pour les acides méthane- et éthane-sulfonique doit être imputé à des erreurs ayant cette origine et il me paraît très probable que cette conclusion peut s'appliquer aussi aux maxima observés par d'autres auteurs.

Laboratoires de Chimie inorganique et de Chimie
physique de l'Université, Neuchâtel.

Untersuchungen über die Umsetzung fester Stoffe in Flüssigkeiten.

1. Mitteilung: Über einige basische Zinksalze

von W. Feitknecht.

(9. XII. 29.)

I. Einleitung.

Vor einiger Zeit habe ich mich in zwei Arbeiten mit dem Verhalten von Magnesiumoxyd in Magnesiumsalzlösungen beschäftigt¹⁾. Die Vorgänge, um die es sich dabei handelt, gehören zu einem sehr häufigen Typus heterogener Reaktionen, denn hierher zu rechnen sind beispielsweise viele Naturprozesse wie die chemische Verwitterung; dann steht in gewissem Parallelismus damit die Metallkorrosion, und, um von technisch wichtigen Prozessen nur noch einen zu erwähnen, das Abbinden der Mörtel und Zemente. Es handelt sich nämlich in allen diesen Fällen um die Umsetzung eines festen Stoffes in einem flüssigen Medium zu einer neuen festen Phase.

Diese Reaktionen sind im allgemeinen recht kompliziert und können durch mannigfache Nebenumstände wesentlich beeinflusst werden. Das Bestreben der ältern physikalisch-chemischen Schule, soweit sie sich überhaupt solcher Prozesse annahm, ging dahin, die Erscheinungen so viel wie möglich auf Reaktionen in der homogenen flüssigen Phase zurückzuführen. Die Fortschritte, die unsere Kenntnisse über die besonderen an der Oberfläche fester Stoffe herrschenden Verhältnisse gemacht haben, sowie die Errungenschaften der Kristallochemie lassen die heterogenen Reaktionen in neuem Lichte erscheinen.

Die Erkenntnis, dass in vielen Fällen durch die örtliche Bindung der Reaktion diese in ganz bestimmte Bahnen gelenkt wird, hat dazu geführt, solche Prozesse unter den Begriff „topochemische Reaktionen“ zusammen zu fassen. Aufgabe der Topochemie ist es, den Reaktionsmechanismus in seiner Beziehung und Abhängigkeit von den Eigenschaften des festen Stoffes zu studieren, und zwar von Dispersitätsgrad und Verteilungszustand, also der Bildungsform einerseits, und der Feinstruktur, also den kristallochemischen Eigenschaften andererseits.

Bei den ins Auge gefassten Umsetzungen fester Stoffe in Flüssigkeiten kommen dazu noch die Eigenschaften des flüssigen Mediums und die der neuen festen Phase.

Wenn von den vielen möglichen Systemen, bei denen wir diese Art von Reaktionen vor uns haben, gerade die Bildung und Umsetzung der basischen Salze gewählt wurde, so geschah es zum Teil deswegen,

¹⁾ Helv. **9**, 1018 (1926) und **10**, 140 (1927).

weil in den hierbei auftretenden erhärtenden Produkten der Anschluss an die technisch wichtigen Abbindungsprozesse der Mörtel und Zemente gegeben war. Im weitern haben wir bei den basischen Salzen eines bestimmten Metalles eine Reihe schwerlöslicher Stoffe, von denen zu erwarten ist, dass sie eine gewisse strukturelle Ähnlichkeit aufweisen, so dass bei Variation des Anions die Eigenschaften nur wenig und in bestimmter Richtung geändert werden, was zum Studium des kristallochemischen Einflusses auf den Reaktionsmechanismus besonders geeignet erscheint. Dass auch das Hydroxyd als Ausgangsmaterial gewisse Ähnlichkeit mit dem Endprodukt hat, scheint ein weiterer Vorteil; zudem lassen sich durch Änderung der Konzentration der Lösung auch die Eigenschaften der Reaktionsflüssigkeit kontinuierlich und in weiten Grenzen ändern

Zur Ausdehnung der Untersuchungen erwiesen sich die Zinksalze in vielem günstiger als die des Magnesiums, hauptsächlich weil sie wesentlich beständigere basische Salze liefern.

Da es, wie schon hervorgehoben, zur Verfolgung des Reaktionsmechanismus wesentlich ist, neben den Eigenschaften des Ausgangsmaterials auch die des Endproduktes eingehend zu kennen, sollen in der vorliegenden Arbeit vorläufig die chemischen und die in Betracht kommenden physikalischen Eigenschaften einiger basischer Zinksalze näher beschrieben werden, während bei späterer Gelegenheit auf den Mechanismus der Bildung und Umsetzung dieser Salze näher eingegangen werden soll.

Den basischen Salzen kommt übrigens, als einfacher Kombination von Hydroxyd und Salz, auch rein strukturell ein gewisses Interesse zu, und es scheint ebenfalls aus diesem Grunde angezeigt, die vielen in der älteren Literatur bestehenden Irrtümer abzuklären.

II. Die basischen Zinkchloride¹⁾.

1. Präparative Darstellung und Analyse.

*Driot*²⁾ hat gezeigt, dass von den in der ältern Literatur beschriebenen basischen Chloriden nur zwei wohldefinierten Verbindungen entsprechen. Seine Arbeit gibt auch schon weitgehend Aufschluss über Zusammensetzung und Existenzgebiete der beiden Verbindungen. Seine Angaben über die Zusammensetzung konnten bis auf einen geringen Unterschied im Wassergehalt bestätigt werden, ebenso seine Ausführungen über Löslichkeit und Beständigkeitsgrenzen.

Driot stellte die basischen Chloride dar durch Auflösen von Oxyd in heisser Chloridlösung; beim Erkalten schieden sich die basischen Salze aus. Nach einer zweiten Methode erhielt er sie durch Schütteln von Oxyd mit Chloridlösung.

¹⁾ Vgl. *Gmelin*, 8. Auflage, System-Nummer 32, S. 175.

²⁾ C. r. **150**, 1426 (1910).

In weniger konzentrierten Lösungen bildete sich ein amorpher weisser Körper von der Zusammensetzung $1 \text{ ZnCl}_2, 4 \text{ ZnO}, 6 \text{ H}_2\text{O}$. In hochkonzentrierter Lösung erhielt er Mikrokrystalle, die der Formel $1 \text{ ZnCl}_2, 1 \text{ ZnO}, 1,5 \text{ H}_2\text{O}$ entsprachen.

Die beiden Salze wurden nach den gleichen Methoden dargestellt und schieden sich je nach den Bildungsbedingungen sehr verschieden aus, von ziemlich grossen Krystallen bis hinab zu mikroskopisch nicht mehr auflösbarer Teilchengrösse.

Das oxydreichere Salz bildete, wenn die Bedingungen zur Ausbildung grosser Krystalle gegeben waren, regelmässige sechsseitige Blättchen, die unter Umständen ziemlich dick werden konnten (Fig. 5 und 6, Tafel I). Sie zeigten beim Durchtritt des Lichtes senkrecht zur Basisfläche im polarisierten Licht bei gekreuzten Nicols keine Aufhellung, scheinen also dem hexagonalen System anzugehören.

Auch das oxydarmer Salz scheint hexagonal zu krystallisieren. Allerdings waren in diesem Falle sechsseitige regelmässige Blättchen selten, indem sehr mannigfaltige Ausbildungsformen auftraten: Sphärolithe, spindelförmige oder längliche sechseckige Tafeln, häufig mehr oder weniger regelmässig verwachsen (Fig. 7, Tafel I), ferner stark verzackte Blättchen. Die tafelförmigen Ausbildungen waren in der Richtung senkrecht zur Basisfläche optisch isotrop, während sie in den übrigen Richtungen im polarisierten Licht Aufhellung zeigten.

Das oxydreiche Salz wird, wenn gröber krystallinisch, von Wasser praktisch gar nicht angegriffen, kann also leicht isoliert werden.

Bei $\text{ZnCl}_2, 1 \text{ ZnO}, 1 \text{ H}_2\text{O}$ dagegen wird ein grosser Teil des Chloridgehaltes durch Wasser sofort ausgelaugt. Zur Isolierung wurde es mit Aceton gewaschen. Die beiden Produkte wurden im Vakuum-exsikkator über Calciumchlorid getrocknet.

Tabelle 1
Zusammensetzung einiger Oxychloride.

Charakterisierung der Prod.	ZnO	ZnCl ₂	H ₂ O	Auf 1 ZnCl ₂	
				ZnO	H ₂ O
ZnCl ₂ , 4 ZnO, 5 H ₂ O theoret. Wert . .	58,98	24,70	16,32	4,0	5,0
Aus 5-n. Lösung, heissges., Kryst. . . .	59,27	24,38	16,35	4,07	5,07
ZnO in 6-n. Lösung umgesetzt, sehr fein kryst.	59,25	24,62	16,13	4,04	4,96
15-n. ZnCl ₂ mit ZnO heissges., mit Wasser verdünnt, „amorph“	58,87	24,71	16,42	3,99	5,04
ZnCl ₂ , 1 ZnO, 1 H ₂ O theoret. Wert . .	34,52	57,83	7,65	1,0	1,0
Aus 72-proz. Lösung, heiss mit Oxyd ge- sättigt, auskrystallisiert	34,45	56,92	8,63	1,01	1,15 ¹⁾

¹⁾ Etwas zu wenig getrocknet.

Der Chloridgehalt wurde nach Auflösen in Salpetersäure durch Fällen mit Silbernitrat gravimetrisch ermittelt. Das Zink wurde als Oxyd bestimmt durch Umsetzen des Chlorids mit einer Aufschlammung von Quecksilberoxyd in Wasser und nachheriges Glühen.

Die Zusammensetzung einiger verschieden hergestellter Produkte ist in Tab. 1 zusammengestellt. Danach wäre der Wassergehalt der im Vakuumexsikkator getrockneten Salze 5 resp. 1 Molekeln auf 1 ZnCl_2 , statt 6 und 1,5, wie von *Driot* angegeben.

2. Ermittlung der Zusammensetzung auf graphischem Weg.

Zur Ermittlung der Zusammensetzung von Doppelsalzen, die nicht ohne Zersetzung isoliert werden können, hat *Schreinemakers*¹⁾ eine Methode angegeben, die von *Maeda*²⁾ in etwas modifizierter Weise bei seiner Untersuchung der basischen Chloride des Magnesiums angewendet wurde.

Da auch beim Auswaschen mit Aceton eine Zersetzung des chloridreichern Salzes möglich war, wurde diese Methode zur Ermittlung seiner Zusammensetzung herbeigezogen.

Konzentrierte Chloridlösungen wurden mit einem Überschuss von Oxyd in paraffinierten Stöpselflaschen einige Tage in einem Thermostaten bei 25° geschüttelt. In dieser Zeit wandelte sich das Oxyd vollständig in feinkristallisiertes Oxychlorid um. Dieses wurde auf einem *Schott'schen* Glasfiltertrichter abgesogen und abgepresst, um die Mutterlauge möglichst zu entfernen.

Hierauf wurden der Bodensatz samt der anhaftenden Lösung und das Filtrat einzeln analysiert und der Gehalt an Zinkchlorid, Zinkoxyd und Wasser bestimmt.

Trägt man in einem Diagramm (Fig. 1) auf der Abszisse den Gehalt an Chlorid und Oxyd in üblicher Weise in Molprozenten, auf der Ordinate die entsprechenden Molprocente Wasser auf, so erhält man für die Zusammensetzung des Filterrückstandes wie des Filtrates je einen Punkt.

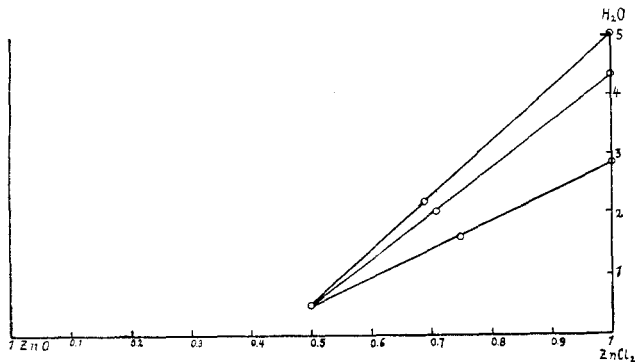


Fig. 1.

¹⁾ Z. physikal. Ch. 11, 673 (1893).

²⁾ Scient. Papers Inst. of Phys. and Chem. Research 4, 85 (1926).

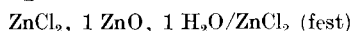
Die Zusammensetzung des basischen Salzes muss auf der Verbindungsgeraden dieser zwei Punkte liegen. Durch Analyse eines Gemisches einer Lösung anderer Konzentration erhält man eine zweite Geradë, welche die erste in einem Punkte schneidet, welcher der Zusammensetzung des basischen Salzes entspricht. Die gesuchte Formel kann ohne weiteres durch Bildung der kleinsten Verhältnisse aus dem Diagramm abgelesen werden. Durch Fig. 1 wird die Formel $1 \text{ ZnCl}_2, 1 \text{ ZnO}, 1 \text{ H}_2\text{O}$ für das chloridreichere basische Chlorid bestätigt.

3. Die dem System $\text{Zn(OH)}_2/\text{ZnCl}_2, 4 \text{ ZnO}, 5 \text{ H}_2\text{O}$ entsprechende Gleichgewichtskonzentration.

Nach der Phasenregel können bei den hier betrachteten Systemen bei einer beliebig gewählten Temperatur nur bei ganz bestimmter Konzentration zwei feste Phasen mit der Lösung im Gleichgewicht sein, während bei beliebiger Konzentration nur eine beständig ist. Es sind also beim Zinkchlorid die Konzentrationen für die zwei folgenden mit einander im Gleichgewicht existierenden Verbindungen zu ermitteln:

1. $\text{Zn(OH)}_2/\text{ZnCl}_2, 4 \text{ ZnO}, 5 \text{ H}_2\text{O}$
2. $\text{ZnCl}_2, 4 \text{ ZnO}, 5 \text{ H}_2\text{O}/\text{ZnCl}_2, 1 \text{ ZnO}, 1 \text{ H}_2\text{O}$

Das dritte Gleichgewicht:



interessiert weniger.

Wegen der beträchtlichen Löslichkeit der beiden Phasen des 2. Systems können in diesem Falle am ehesten Löslichkeitsbestimmungen zum Ziel führen.

Beim ersten System sind die beiden festen Phasen praktisch unlöslich. Die Gleichgewichtskonzentration kann so ermittelt werden, dass Zinkoxyd oder Hydroxyd im Überschuss in eine noch eben Umsetzung zeigende Lösung gegeben und nach beendeter Reaktion der Chloridgehalt bestimmt wird.

Die Untersuchungen über die basischen Chloride des Magnesiums hatten allerdings ergeben, dass in der Nähe des Gleichgewichts die Reaktionsgeschwindigkeit unter Umständen so ausserordentlich verlangsamt werden kann, dass die Umsetzung vollkommen ausbleibt. Die verschiedenen Bildungsformen des Oxyds und Hydroxyds ergaben sehr weit auseinanderliegende Werte für die untere Umsetzungskonzentration, und zwar waren sie beim unstabilern Oxyd durchwegs niedriger als beim Hydroxyd. Durch Auswahl des geeignetsten Oxyds wurde versucht, möglichst nahe an die Gleichgewichtskonzentration heranzukommen, ohne sie genau zu erreichen.

Auch das Zinkoxyd zeigt je nach der Darstellungsart sehr verschiedene untere Umsetzungskonzentrationen, die alle, da es stabiler als frischgefälltes Hydroxyd ist, höher sind als bei diesem.

Zinkhydroxyd existiert nun, wie ich an der Versammlung der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft in Davos zeigen konnte, in mehreren Modifikationen, die auch Unterschiede aufweisen werden. Das zu der ungefähren Ermittlung der untern Umsetzungskonzentration verwendete Material wurde durch Fällen einer 0,2-n. $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung mit gleichkonzentrierter Natronlauge, Auswaschen bis zum Verschwinden der NO_3 '-Reaktion und Trocknen im Vakuumexsikkator erhalten. Es bestand aus einem Gemisch von Gelflocken und feinkrystallinen nadeligen Aggregaten. Wie bei späterer Gelegenheit gezeigt werden soll, handelt es sich um ein Gemisch von zwei verschiedenen bis jetzt noch unbekanntem Modifikationen.

2 g von diesem Hydroxyd liess ich einen Monat lang unter 50 cm^3 0,1-n. ZnCl_2 -Lösung bei Zimmertemperatur stehen; von Zeit zu Zeit wurde aufgeschüttelt. Dabei bildeten sich relativ grosse Kryställchen von Oxychlorid, während der grösste Teil des Hydroxyds unverändert blieb. Der Gehalt der Lösung an Zinkchlorid betrug nachher 0,273 g in 100 cm^3 Lösung, was 0,04-n. entspricht. Nach dem oben Gesagten braucht dies nicht genau der Gleichgewichtskonzentration zu entsprechen, doch dürfte diese nicht weit darunter liegen.

Der etwas höhere Wert von *Driot* (0,5 g in 100 cm^3) ist jedenfalls auf das verschiedene Ausgangsmaterial zurückzuführen.

4. Die Löslichkeit des Zinkoxyds in Chloridlösung verschiedener Konzentration.

Driot hat schon die Löslichkeit von Zinkoxyd in Zinkchloridlösungen bei Zimmertemperatur ermittelt. Die aufgenommene Oxydmenge steigt bis zu einer Konzentration von 55,5% und nimmt nachher wieder ab. 55,5% würde also der Konzentration entsprechen, bei der ZnCl_2 , 4 ZnO , 5 $\text{H}_2\text{O}/\text{ZnCl}_2$, 1 ZnO , 1 H_2O mit einander im Gleichgewicht sind.

Die Angaben *Driot*'s wurden durch eigene Löslichkeitsbestimmungen nachgeprüft. Zinkchloridlösungen verschiedener Konzentration wurden mit einem Überschuss von Zinkoxyd versetzt und mehrere Tage in einem Thermostaten bei 25° geschüttelt. Eine bestimmte Anzahl cm^3 dieser mit Oxyd gesättigten Lösungen wurden mit destilliertem Wasser auf 1 Liter verdünnt, wobei das in der konzentrierten Lösung im Überschuss enthaltene Oxyd als chloridhaltiges Hydroxyd praktisch vollkommen ausfiel. Der Niederschlag wurde durch einen Porzellanfiltriertiegel abgesogen, getrocknet und geglüht. Dabei verflüchtigte sich der grösste Teil der geringen Menge von eingeschlossenem Chlorid, und man erhielt so, allerdings nicht sehr genau, die gesuchte Löslichkeit des Oxyds.

Die Ergebnisse sind in Kurve I, Fig. 2, wiedergegeben. Auf der Ordinate sind die in 100 cm^3 Lösung enthaltenen g Oxyd aufgetragen,

auf der Abszisse die Konzentration, und zwar umgerechnet auf Normalität, um sie besser mit den bei Bromid- und Jodidlösungen erhaltenen Werten vergleichen zu können.

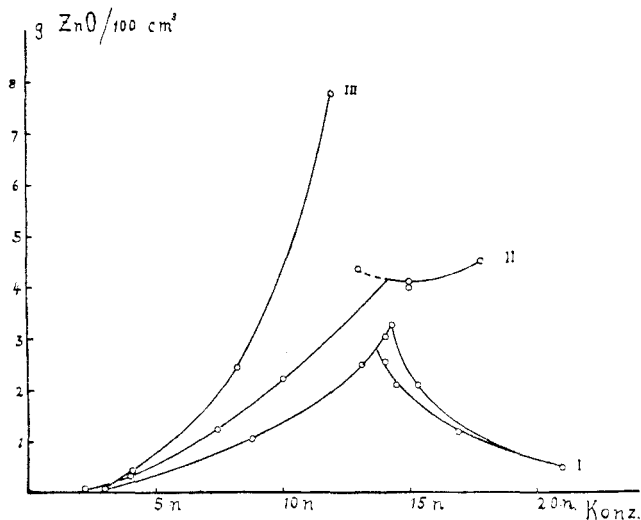


Fig. 2.

Die Löslichkeitskurve zeigt, wie bei *Driot*, zwei Äste, die sich bei ca. 14-n. schneiden. Bei den hochkonzentrierten Lösungen sind zwei Kurven eingetragen. Die obere entspricht den Resultaten, die nach wenigen Tagen erhalten wurden, während sich die untere nach mehrwöchigem Schütteln der Suspension ergab. Dieses Verhalten ist auf die langsame Einstellung des Gleichgewichtes zurückzuführen, und die obere Kurve entspricht einem instabilen Zustand, während die untere die richtige Löslichkeit wiedergibt. Aus dem Schnittpunkt der beiden Kurven ergibt sich die gesuchte Gleichgewichtskonzentration zu 13,8-n. = 56,2%, was ziemlich gut mit dem von *Driot* angegebenen Wert übereinstimmt.

5. Oxychloride wechselnder Zusammensetzung.

Analysiert man die sich aus heisser 55- bis 60-proz. Lösung ausscheidenden Produkte, so zeigen sie eine Zusammensetzung, die zwischen der von ZnCl_2 , 4 ZnO , 5 H_2O und ZnCl_2 , 1 ZnO , 1 H_2O liegt. Der Chloridgehalt ist im allgemeinen grösser bei den sich in konzentrierteren Lösungen bildenden Salzen, doch ergibt sich keine strenge Gesetzmässigkeit. Einige der Resultate sind in Tabelle 2 mitgeteilt.

Tabelle 2

Nr. des Versuchs	Charakterisierung der Produkte	ZnO	ZnCl ₂	H ₂ O	Auf 1 ZnCl ₂	
					ZnO	H ₂ O
V 23,7a	Lsg. 57,99% . . .	55,2	27,5	17,3	3,4	4,8
V 23,7b	nach 1½ Monaten	37,6	54,0	8,4	1,2	1,2
V 23,12a	Lsg. 57,2% . . .	55,3	28,5	16,2	3,2	4,3
V 23,12b	nach 14 Tagen . .	48,0	38,2	13,7	2,1	2,7
V 23,12c	nach 1½ Monaten	42,0	43,6	11,6	1,7	2,0
V 23,12d	nach 2 Jahren . .	—	43,0	—	—	—
V 20,2	Lsg. 58,0% . . .	52,9	31,9	15,2	2,8	—

Aus der Tabelle ersieht man, dass beim Lagern unter der Mutterlauge der Chloridgehalt des Bodensatzes zunimmt. Bei der 57,9-proz. Lösung entsprach die Zusammensetzung nach 1½ Monaten schon fast der von ZnCl₂, 1 ZnO, 1 H₂O, während in 57,2-proz. Lösung nach der gleichen Zeit immer noch 1,7 Mol ZnO auf 1 Mol ZnCl₂ kamen, und sich diese Zusammensetzung auch nach zwei Jahren scheinbar nicht mehr änderte, obschon die Konzentration offenbar dem Gleichgewichtsgebiet des ZnCl₂, 1 ZnO, 1 H₂O entsprach.

Dieses Verhalten stimmt mit den Ergebnissen der Löslichkeitsbestimmungen überein und gibt eine Erklärung für die nur sehr langsam zurückgehende Übersättigung in den 55- bis 60-proz. Lösungen.

Ähnliche Erscheinungen, nur in viel ausgedehnterem Masse, waren bei den basischen Chloriden des Magnesiums beobachtet worden. Dort musste die Frage offen gelassen werden, ob es sich dabei um blosse physikalische Gemische verschiedener wohldefinierter chemischer Verbindungen, oder um Mischkrystallbildung handelte.

Mikroskopisch liess sich auch bei den Zinkoxychloriden keine definitive Entscheidung treffen, da beide Salze ähnlich krystallisieren. Einzig bei den konzentrierteren Lösungen konnte festgestellt werden, dass unter der Mutterlauge eine Umkrystallisation stattfand, indem sich offenbar ZnCl₂, 1 ZnO, 1 H₂O bildete.

6. Röntgenographische Untersuchungen.

Es wurde deshalb versucht, die Frage auf röntgenographischem Wege mit Hilfe von *Debye-Scherrer*-Diagrammen zu lösen. Die Aufnahmen wurden mit einer *Seemann*-Apparatur¹⁾ mit Kupfer als Antikathode aufgenommen. Die beiden Diagramme von ZnCl₂, 1 ZnO, 1 H₂O und von ZnCl₂, 4 ZnO, 5 H₂O (Fig. 17, Tafel II) sind recht verschieden voneinander. Einzig die intensive Linie mit einem Abstand von 44,7 mm fällt auf beiden Diagrammen praktisch zusammen. Ein physikalisches Gemisch der beiden sollte demnach leicht zu erkennen sein.

¹⁾ Koll. Z. **42**, 286 (1927).

Präparat 20,2 aus 58-proz. Lösung mit 2,8 Mol ZnO auf 1 Mol ZnCl₂ ergab ein Diagramm, das fast vollkommen identisch war mit dem von ZnCl₂, 4 ZnO, 5 H₂O. Als einziger Unterschied waren beim Diagramm von 20,2 die Abstände der Linien um einige Bruchteile von mm grösser. Das Endprodukt von Versuch V 23,12, mit 1,7 Mol ZnO auf 1 Mol ZnCl₂ zeigte ebenfalls die wieder ganz wenig weiterauseinanderliegenden Linien von ZnCl₂, 4 ZnO, 5 H₂O und nebstdem schwach die intensivsten Linien des ZnCl₂, 1 ZnO, 1 H₂O.

Demnach scheiden sich aus konzentrierteren Lösungen wirklich chloridreiche Mischkristalle aus, denen praktisch das gleiche Gitter zukommt, wie dem ZnCl₂, 4 ZnO, 5 H₂O, wo also OH' durch Cl' ersetzt ist. Unter der Mutterlauge stehen gelassen krystallisieren sie allerdings teilweise langsam zu ZnCl₂, 1 ZnO, 1 H₂O um.

Die chloridreichen, aus Mischkristallen bestehenden Produkte unterscheiden sich chemisch deutlich von ZnCl₂, 1 ZnO, 1 H₂O. Sie werden beispielsweise durch Wasser weniger ausgelaugt. So zeigte eine Probe von V 23,12d kurze Zeit mit Wasser behandelt, abfiltriert und getrocknet, einen Chlorgehalt von 13,0%, was ziemlich genau der Zusammensetzung ZnCl₂, 4 ZnO, 5 H₂O entspricht, während ein Präparat von ZnCl₂, 1 ZnO, 1 H₂O nach der genau gleichen Behandlung mit Wasser nur noch 10,5% Chlor aufwies.

In der Literatur sind mehrere Oxychloride beschrieben, die chemischen Verbindungen entsprechen sollen mit mehr als 4 ZnO auf 1 ZnCl₂. Man kommt zu amorph aussehenden Produkten mit einem zwischen Null und 13% schwankenden Chlorgehalt, wenn man heiss mit Oxyd gesättigte konzentrierte Chloridlösungen stark verdünnt und den Niederschlag auswäscht. Der Chloridgehalt des Bodensatzes ist im allgemeinen um so niedriger, je geringer die Endkonzentration der Lösung ist und je länger ausgewaschen wird. Diese hochdispersen Produkte lassen sich im Unterschied zu der gut krystallisierten Form relativ leicht auslaugen und man erhält schliesslich reines Hydroxyd. Dieses ist verschieden von den beiden von *Fricke*¹⁾ näher beschriebenen Hydroxyden und gibt, wie bei späterer Gelegenheit näher ausgeführt werden soll, ein sehr linienarmes *Debye-Scherrer*-Diagramm (Fig. 17, 9, Tafel II).

Sämtliche Linien dieses „ α -Hydroxyds“ können mit Linien des Diagramms von ZnCl₂, 4 ZnO, 5 H₂O identifiziert werden. Die beiden Verbindungen müssen demnach teilweise identische Gitteranordnungen haben.

Die Diagramme der Zwischenprodukte zeigen die Linien des α -Hydroxyds sehr verstärkt und die übrigen dem reinen Oxychlorid zukommenden nur noch schwach, und zwar treten sie bei noch relativ hohem Chlorgehalt schon fast ganz zurück.

Auch aus den Röntgenaufnahmen folgt also, dass diese oxydreichen Produkte keine definierten chemischen Verbindungen sind. Es lässt

¹⁾ *Fricke, Gottfried und Skaliks, Z. anorg. Ch. 166, 245 (1927).*

sich aber nicht einwandfrei entscheiden, ob es sich um gewöhnliche physikalische Gemische kleinster Hydroxyd- neben Oxychloridkryställchen handelt, oder um eine Art Mischkrystallbildung, indem im Oxychlorid das Cl' teilweise durch OH' ersetzt ist.

III. Die basischen Zinkbromide.

1. Präparative Darstellung und Analyse.

Eine neuere Arbeit über Zinkoxybromide existiert nicht. Den in der älteren Literatur¹⁾ beschriebenen Produkten wird vorwiegend die Zusammensetzung 1 ZnBr₂ auf 4 ZnO mit wechselndem Wassergehalt zugeschrieben, was eine Folge der verschiedenen intensiven Trocknung sein wird. Bei den übrigen beschriebenen Produkten mit einem Oxyd-gehalt von 5 bis 6 Mol auf 1 Mol ZnBr₂ wird es sich wie beim Chlorid um Gemische von basischem Salz und Hydroxyd handeln.

Wie beim Chlorid wurden zwei Verbindungen erhalten, nämlich:

1. ZnBr₂, 4 ZnO, 4 H₂O
2. ZnBr₂, 1 ZnO, 3 H₂O

Die erste Verbindung entsteht bei der Umsetzung von Oxyd oder Hydroxyd in Bromidlösungen mittlerer Konzentration; ferner scheidet sie sich aus heiss mit Oxyd gesättigten, nicht zu konzentrierten Lösungen beim Erkalten aus. Sie bildet unter günstigen Bedingungen gleichseitige sechseckige Blättchen oder Tafeln (ähnlich Fig. 6, Tafel I). Diese zeigen aber teilweise zwischen gekreuzten Nicols äusserst schwache Aufhellung, und zwar sind stets zwei gegenüberliegende durch die Verbindungsgerade von der Ecke nach der Mitte eingeschlossene Sektoren gleich hell. Die Auslöschungsrichtung steht, soviel bei der sehr schwachen Aufhellung festgestellt werden konnte, senkrecht auf den Aussenkanten der Sektoren. Die Doppelbrechung ist wegen ihrer Schwäche nur bei den dickern Blättchen bemerkbar. Die höhere hexagonale Symmetrie wird also nur durch Zwillingsbildung erreicht.

Das krystallisierte ZnBr₂, 4 ZnO, 4 H₂O wird durch Wasser nur sehr langsam zersetzt. Zur Isolierung wurde es mit Aceton ausgewaschen und im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure getrocknet. Die Analyse wurde gleich ausgeführt wie beim Chlorid; die Resultate von zwei verschiedenen Produkten sind in der folgenden Tabelle 3 angegeben:

Tabelle 3

Charakterisierung der Prod.	ZnBr ₂	ZnO	H ₂ O	auf 1 ZnBr ₂	
				ZnO	H ₂ O
Theoretischer Wert	36,2	52,3	11,5	4,0	4,0
Aus 70-proz. Lösung feinkryst.	36,7	52,2	11,1	3,9	3,8
Aus 50-proz. Lösung feinkryst.	35,8	52,9	11,3	4,1	3,9

²⁾ Gmelin, 8. Auflage, System-Nummer 32, S. 185.

Die zweite Verbindung erhält man in konzentrierter Lösung. Sie bildet grosse, lange Nadeln (Fig. 12, Tafel I), die vielfach büschelförmig von einem Zentrum auswachsen. Sie ist äusserst unbeständig und wird auch durch Aceton zersetzt, so dass sie nicht isoliert werden konnte.

Zur Ermittlung der Zusammensetzung musste deshalb die Methode von *Schreinemaakers-Maeda* angewendet werden. Zinkoxyd wurde im Überschuss zu konzentrierter Bromidlösung gegeben, während zwei Monaten in paraffinierten Stöpselflaschen geschüttelt und nachher Bodenkörper und Lösung analysiert. Die Ergebnisse sind in der gleichen Weise wie beim Chlorid auf Fig. 3 graphisch dargestellt. Die Geraden der zwei verschiedenen Bestimmungen schneiden sich in einem Punkte, der der Zusammensetzung $\text{ZnBr}_2, 1 \text{ ZnO}, 3 \text{ H}_2\text{O}$ entspricht.

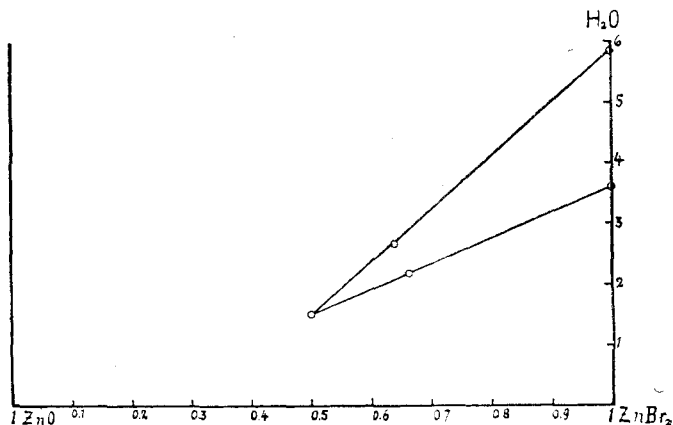
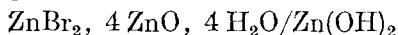


Fig. 3.

2. Die Gleichgewichtskonzentration des Systems



Die diesem Gleichgewicht entsprechende Konzentration wurde in der gleichen Weise ermittelt wie beim Chlorid. Beim Bromid ist die Umsetzung viel mehr abhängig von der Bildungsform des Ausgangsmaterials, und es ist noch schwieriger als beim Chlorid, das Gleichgewicht zu erreichen. Deshalb wurde ein grosser Überschuss von Hydroxyd verwendet, um möglichst viel reaktionsfähiges Material zu haben. Die Ausgangs-Lösung wurde, nach entsprechenden Vorversuchen, ca. 0,33-n. gewählt, und 50 cm³ davon mit 4 g Hydroxyd von der gleichen Darstellung wie beim Chlorid versetzt. Nach zwei Monaten durfte angenommen werden, dass die Reaktion beendet war. Die Analyse ergab eine Konzentration von 2,64 g in 100 cm³ = 0,234-n.

Auch hier handelt es sich nur um einen obern Näherungswert. Er zeigt aber, dass die Gleichgewichtskonzentration ganz beträchtlich höher liegt, als beim Chlorid.

Tafel I.

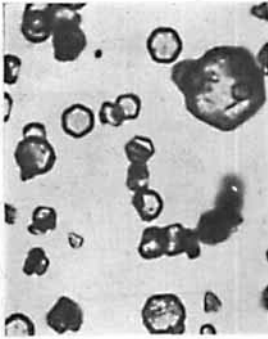


Fig. 5.
 ZnCl_2 , 4 $\text{Zn}(\text{OH})_2$, 1 H_2O
 langsam gebildet.
 Vergr. 338 \times



Fig. 6.
 ZnCl_2 , 4 $\text{Zn}(\text{OH})_2$, 1 H_2O
 rasch gebildet.
 Vergr. 157 \times



Fig. 7.
 ZnCl_2 , 1 $\text{Zn}(\text{OH})_2$
 Vergr. 277 \times



Fig. 8.
 ZnJ_2 , 4 $\text{Zn}(\text{OH})_2$
 aus heissgesättigter Lsg.
 Vergr. 277 \times



Fig. 9.
 ZnJ_2 , 4 $\text{Zn}(\text{OH})_2$
 aus Oxyd in verd. Lsg.
 Vergr. 192 \times



Fig. 10.
 Der gleiche Kryst.
 im polarisierten Licht.



Fig. 11.
 ZnJ_2 , 4 $\text{Zn}(\text{OH})_2$
 aus Hydroxyd in verd. Lsg.
 Vergr. 215 \times

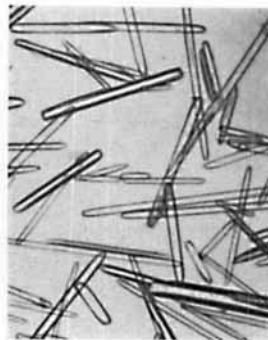


Fig. 12.
 ZnBr_2 , $\text{Zn}(\text{OH})_2$, 2 H_2O
 Vergr. 157 \times

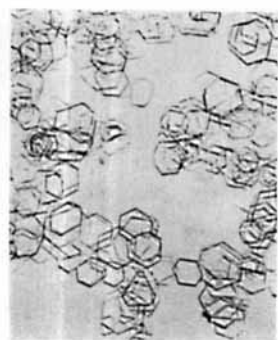


Fig. 13.
 ZnSO_4 , 3 $\text{Zn}(\text{OH})_2$
 Vergr. 157 \times



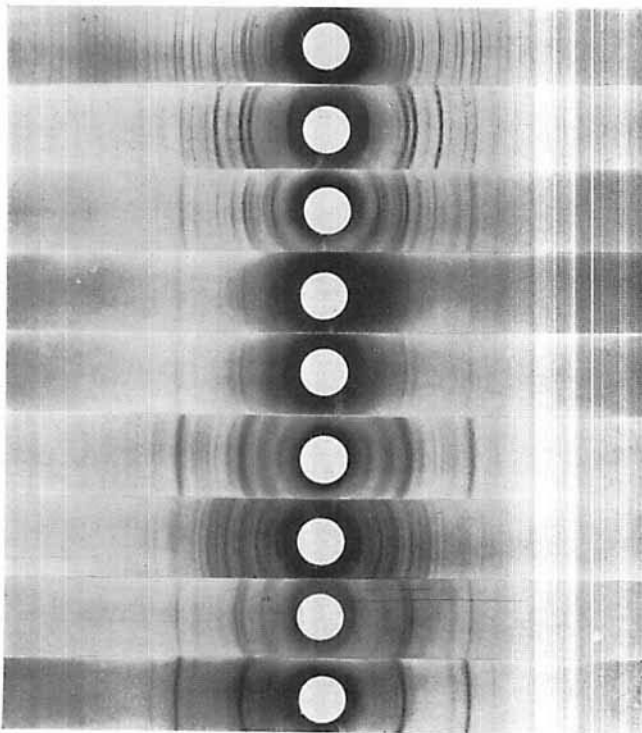
Fig. 14.
 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2, 4 \text{Zn}(\text{OH})_2$
 Vergr. 215 \times



Fig. 15.
 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2, 4 \text{Zn}(\text{OH})_2$
 aus Hydroxyd in verd. Lsg.
 Vergr. 388 \times



Fig. 16.
 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2, 1 \text{Zn}(\text{OH})_2, 2 \text{H}_2\text{O}$
 Vergr. 157 \times



1. $\text{ZnCl}_2, 4 \text{Zn}(\text{OH})_2, 1 \text{H}_2\text{O}$
2. $\text{ZnCl}_2, 1 \text{Zn}(\text{OH})_2$
3. $\text{ZnBr}_2, 4 \text{Zn}(\text{OH})_2$
4. $\text{ZnJ}_2, 4 \text{Zn}(\text{OH})_2$
langsam gebildet
5. $\text{ZnJ}_2, 4 \text{Zn}(\text{OH})_2$
rasch gebildet
6. $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2, 4 \text{Zn}(\text{OH})_2$
7. $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2, 1 \text{Zn}(\text{OH})_2, 2 \text{H}_2\text{O}$
8. $\text{ZnSO}_4, 3 \text{Zn}(\text{OH})_2$
9. „ α “- $\text{Zn}(\text{OH})_2$

Fig. 17.

3. Die Löslichkeit von Oxyd in Bromidlösung verschiedener Konzentration und Gleichgewichtskonzentration des Systems: $\text{ZnBr}_2, 4 \text{ZnO}, 4 \text{H}_2\text{O}/\text{ZnBr}_2, 1 \text{ZnO}, 3 \text{H}_2\text{O}$.

Die Löslichkeitsbestimmungen, die analog wie beim Chlorid ausgeführt wurden, ergaben Kurve II der Fig. 2, S. 28.

Die Löslichkeit ist in den der Messung zugänglichen Gebieten durchweg grösser als in den entsprechenden Chloridlösungen. Es ist möglich, dass sie bei Konzentrationen kleiner als 1-n. geringer wird.

Das $\text{ZnBr}_2, \text{ZnO}, 3 \text{H}_2\text{O}$ zeigte keine so ausgesprochene Löslichkeitsabnahme wie das entsprechende Chlorid. Dieser Kurvenast konnte bis ins Stabilitätsgebiet des $\text{ZnBr}_2, 4 \text{ZnO}, 4 \text{H}_2\text{O}$ verfolgt werden, weil sich bei einer 67-proz. (13-n.) Lösung das instabile Salz gebildet hatte und sich auch im Laufe von zwei Monaten nicht umwandelte.

Die beiden Kurven schneiden sich bei einer Konzentration von ungefähr 70% = 14-n., was also der Gleichgewichtskonzentration entsprechen sollte.

Da die beiden Salze ganz verschieden krystallisieren, liess sich die Gleichgewichtskonzentration auch analytisch, unter Zuhilfenahme der mikroskopischen Beobachtung, ermitteln. Lösungen von ungefähr 70% wurden mit Zinkoxyd im Überschuss versetzt, wobei sich zuerst sehr fein krystallisiertes $\text{ZnBr}_2, 4 \text{ZnO}, 4 \text{H}_2\text{O}$ bildete, das in den weniger konzentrierten Lösungen unverändert blieb, in den konzentrierteren sich langsam in grosse Nadeln umwandelte. Bei einer der Proben blieb die Umwandlung unvollständig und noch nach zwei Jahren waren beide Salze als Bodenkörper vorhanden. In dieser Lösung scheint also die Gleichgewichtskonzentration vorzuliegen und sie ergab sich in sehr guter Übereinstimmung mit den Löslichkeitsmessungen zu 70,0% = 14-n.; sie ist also auf Normalität bezogen ungefähr gleich der beim Chlorid.

Mischkrystallbildung wurde im Falle des Bromids nicht beobachtet und dies ist in Anbetracht des grössern Unterschiedes der Radien von Br' und OH' leicht verständlich. Die grössere Dimension des Br' wird auch dafür verantwortlich sein, dass $\text{ZnBr}_2, 1 \text{ZnO}, 3 \text{H}_2\text{O}$ nicht wie das entsprechende Chlorid ähnlich krystallisiert wie die oxydreichere Verbindung.

4. Röntgenographische Untersuchungen.

Das *Debye-Scherrer*-Diagramm des $\text{ZnBr}_2, 4 \text{ZnO}, 4 \text{H}_2\text{O}$ scheint auf den ersten Blick von dem des Chlorids recht verschieden. Jedoch lässt sich beim nähern Zusehen eine gewisse Ähnlichkeit konstatieren; vor allem sind noch viel deutlicher als beim Chlorid, für sämtliche Linien des α -Hydroxyds auch entsprechende beim Bromid vorhanden, wenn auch mit einem ganz wenig grössern Abstand (Fig. 17, 3, Tafel II) die, wie einwandfrei festzustellen, vom basischen Bromid herrühren und nicht etwa von Beimengungen von Hydroxyd, da wie auch bei

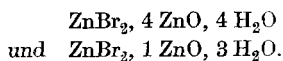
allen übrigen basischen Salzen, einheitlich krystallisierte Substanzen für die Röntgenaufnahmen verwendet wurden.

Die durch Verdünnen von heisser oxydgesättigter Lösung erhaltenen amorph aussehenden Produkte mit geringem und wechselndem Bromidgehalt zeigten vorwiegend die α -Hydroxyd- und nur sehr schwach die übrigen Bromidlinien.

Beim Erhitzen von Zinkoxyd mit konzentrierter Bromidlösung im geschlossenen Rohr auf 150—180°, nach welcher Methode eine Verbindung ZnBr_2 , 5 ZnO , 6 H_2O entstehen sollte¹⁾, wurde ein krystallisiertes Produkt erhalten, welches das *Debye-Scherrer*-Diagramm von ZnBr_2 , 4 ZnO , 4 H_2O lieferte.

ZnBr_2 , 1 ZnO , 3 H_2O samt der Mutterlauge in ein Markröhrchen eingefüllt, zeigte ein vom erstern vollkommen verschiedenes sehr linienreiches Diagramm.

Die *Debye-Scherrer*-Aufnahmen bestätigen also, dass auch beim Bromid nur zwei definierte Verbindungen existieren, nämlich:



IV. Das basische Zinkjodid.

1. Präparative Darstellung und Analyse.

Die beiden in der ältern Literatur²⁾ als verschiedene Verbindungen beschriebenen Produkte erwiesen sich als Gemische von Hydroxyd und basischem Salz. Es konnte nur eine Verbindung mit der Zusammensetzung ZnJ_2 , 4 ZnO , 7 H_2O und 4 H_2O erhalten werden.

Sie kann ebenfalls dargestellt werden, durch Umsetzung von Oxyd resp. Hydroxyd in Jodidlösung, oder durch Auflösen in heisser konzentrierter Jodidlösung und Auskrystallisierenlassen beim Erkalten. Unter geeigneten Bedingungen bildet sie ebenfalls sechseckige Blättchen von hexagonalem Habitus. Das Krystallisationsvermögen ist aber geringer, und wohlausgebildete Krystalle erhält man weniger leicht. Aus heisser übersättigter Lösung scheidet sie sich vorzugsweise in kleinen sternförmigen Aggregaten von senkrecht gestellten Blättchen aus (Fig. 8).

Beim Umsetzen von Oxyd in Lösungen geeigneter Konzentration werden neben Aggregaten von kleinen Blättchen auch relativ grosse gleichseitige sechseckige Tafeln erhalten. Diese zeigen ähnlich wie das Bromid, nur in viel stärkerem Masse, im polarisierten Licht Aufhellung. Beim Jodid sind aber die aufhellenden Sektoren verschieden breit, meist schmal und unabhängig von den geometrischen Umrissen des Krystallblättchens (Fig. 9 und 10, Tafel I). In einzelnen Fällen erscheinen die Tafeln bei gekreuzten Nicols überhaupt hell und zeigen nur ein etwas verwaschenes dunkles Achsenkreuz ähnlich wie Sphärolithe, und man

¹⁾ *Gmelin* l. c.

²⁾ *Gmelin*, 8. Auflage, Systemnummer 32, S. 190.

wird auch hier eine radialstrahlige Anordnung dünner Sektoren anzunehmen haben, die aussen durch eine regelmässige sechseckige Form begrenzt sind.

In noch verdünnteren Lösungen (1-n.) erhält man Blättchen mit rhombischem Habitus, die ziemlich starke Doppelbrechung zeigen und meistens aggregiert sind (Fig. 11, Tafel I). Der spitze Winkel der Blättchen beträgt innerhalb der Fehlergrenzen 45° ; die Auslöschungsrichtung schliesst mit der kürzern Kante einen Winkel von ca. 10° ein; sie sind also monoklin oder triklin.

Bei den Aggregationen handelt es sich um sternförmige Zwillingstöcke. Parallel verwachsene Pakete von Blättchen sind mit einander verzwillingt, indem sie einen Winkel von 60° einschliessen (Fig. 11).

Der Zusammenhang zwischen diesen Zwillingstöcken und den regelmässigen sechseckigen Blättchen mit Zwillinglamellierung ist in die Augen fallend. In beiden Fällen wachsen die Oxyjodidkrystalle von einem Keim aus unter Zwillingbildung: in konzentrierteren Lösungen schliessen sie sich zu einem grösseren Sammelindividuum von hoher Symmetrie zusammen; bei grösserer Verdünnung, sei es als Folge geringerer Konzentration des sich ausscheidenden Stoffes, sei es als Folge der Vermehrung der Störungsfaktoren, kommt es nur zu Zwillingbildung, wobei die einzelnen Bestandteile des Viellings teilweise ihre charakteristischen Flächen und die geringe Symmetrie bewahrt haben¹⁾.

Auch das krystallisierte Oxyjodid wird durch Wasser ziemlich leicht ausgelaugt und es kann ihm unter vollständiger Erhaltung der äusseren Form praktisch alles Jod entzogen werden. Zur Isolierung wurde es mit Aceton ausgewaschen und an der Luft trocknen gelassen. Die Analyse eines aus 40-proz. Lösung erhaltenen Produktes ergab:

Tabelle 4

	ZnJ ₂	ZnO	H ₂ O	auf 1 ZnJ	
				ZnO	H ₂ O
	41,5	42,5	16,0	4,0	6,8
Theoret. Wert .	41,4	42,2	16,4	4,0	7,0

Das Verhältnis von Oxyd zu Jodid ist also ebenfalls 4 zu 1, während ein Wassergehalt von 7 Mol dem Analysenresultat am ehesten gerecht wird.

Beim Trocknen über Phosphorpentoxyd im Vakuum verliert es noch ca. 7% Wasser, so dass nachher nur noch 4 H₂O auf 1 ZnJ₂ kommen. Dabei bleiben die Krystalle vollkommen durchsichtig.

Das von *Tassilly*²⁾ beschriebene Produkt mit der angeblichen Zusammensetzung ZnJ₂, 9 ZnO, 24 H₂O habe ich ebenfalls herzustellen

¹⁾ Über die allgemeinere Bedeutung der Aggregationsformen siehe *V. Kohlschütter und Toa Labanulrom*, Koll. Beihefte **29**, 82 (1929). ²⁾ C. r. **122**, 323 (1896).

versucht. Nach der angegebenen Methode: Erhitzen von ZnO in konzentrierter Jodidlösung im zugeschmolzenen Rohr auf 150°, wurden hexagonale Blättchen erhalten, die aber nicht ganz frei von Oxyd waren. Das Präparat enthielt etwa 3% weniger Jod als der oben angegebenen Formel entspricht und kann deshalb zweifellos als ein Gemisch dieser Verbindung mit wenig Oxyd angesprochen werden. Das abweichende Resultat *Tassilly's* ist wohl eine Folge des Auswaschens mit Wasser.

2. Die Gleichgewichtskonzentration des Systems $\text{ZnJ}_2, 4 \text{ZnO}, 7 \text{H}_2\text{O}/\text{Zn}(\text{OH})_2$.

Das Gleichgewicht zwischen Hydroxyd und basischem Jodid stellt sich noch viel träger ein, als beim Bromid. Hydroxyd im Überschuss wurde deshalb mehrere Monate lang mit ca. 1-n. Jodidlösung stehen gelassen. Dabei wandelte es sich teilweise in relativ grosse Oxyjodidkrystalle um. Die Lösung wies nach 7 Monaten eine Konzentration von 11,8 g in 100 cm³ = 0,74-n. auf, was dem Gleichgewicht einigermaßen nahe kommen dürfte. Dieses liegt also bei einer noch beträchtlich höheren Konzentration, als beim Bromid.

3. Die Löslichkeit von Oxyd in Jodidlösung.

Die Ergebnisse der Löslichkeitsbestimmung von Oxyd in Jodidlösung wechselnder Konzentration, die in gleicher Weise vorgenommen wurde wie beim Chlorid, sind in Kurve III Fig. 2 wiedergegeben. Die Löslichkeit steigt mit zunehmender Konzentration sehr rasch an und erreicht erheblich grössere Beträge als bei den beiden andern Halogeniden. Bei niedriger Konzentration dagegen scheint sie geringer zu sein, ist sie doch schon bei 2,7-n. zu klein, um nach der angewendeten Methode bestimmt werden zu können. Die Kurve weist keine Knickpunkte auf, bei gewöhnlicher Temperatur bildet sich also nur ein basisches Salz.

4. Röntgenographische Untersuchung.

Das Oxyjodid gibt nur ein schwaches *Debye-Scherrer*-Diagramm. Die durch Umsetzung von Oxyd resp. Hydroxyd erhaltenen doppelbrechenden Blättchen oder aus *Zwillingen* aufgebauten Sechsecke liefern ein etwas anderes Diagramm als die aus heisser Lösung auskrystallisierenden oder die sich aus Oxyd und Jodidlösung im zugeschmolzenen Rohr bei 150° bildenden dünnen sechsseitigen Blättchen ohne Doppelbrechung. In beiden Fällen sind die intensivsten Linien identisch mit denen des α -Hydroxyds, die übrigen weichen aber beträchtlich von einander ab (Fig. 17, 4 und 5, Tafel II).

Die chemische Zusammensetzung der beiden Produkte scheint die gleiche zu sein. Da bei der Umsetzung von Oxyd resp. Hydroxyd in verdünnter Lösung stets ein Teil des Ausgangsmaterials nicht umgewandelt wird, lassen sich in diesem Falle keine einwandfreien Analysenergebnisse erhalten. Ein solches Produkt, das untersucht wurde, ergab

ca. 4,5 Mol ZnO auf 1 ZnJ₂, so dass die Annahme am nächsten liegt, dass es sich um ein Gemisch von ZnJ₂, 4 ZnO mit einem Rest von Ausgangsmaterial handelte.

Das basische Jodid tritt also je nach den Bildungsbedingungen in zwei verschiedenen, strukturell allerdings ähnlichen Modifikationen auf.

V. Die basischen Zinknitate.

1. Präparative Darstellung und Analyse.

In der älteren Literatur sind nicht weniger als 12 verschiedene basische Zinknitate beschrieben¹⁾. Dabei dürften nur die von *Wells*²⁾ und *Rousseau* und *Tite*³⁾ angegebenen Zusammensetzungen chemischen Verbindungen entsprechen. Es existieren nur:

1. Zn(NO₃)₂, 4 ZnO, 6 H₂O resp. 4 H₂O
2. Zn(NO₃)₂, 1 ZnO, 3 H₂O

Die übrigen beschriebenen Produkte stellen Gemische dar und die abweichenden Resultate sind auf ungenügendes oder zu gründliches Auswaschen, oder darauf zurückzuführen, dass das erste Salz sehr leicht Oxyd einschliesst.

Alle in der Literatur angeführten Darstellungsmethoden sind im Prinzip die gleichen wie bei den Halogeniden: Ausscheidung aus heiss übersättigter Lösung, oder Hydrolyse von Nitratlösung durch irgendein Hydrolysmittel.

Da Oxyd auch von heisser konzentrierter Nitratlösung nur wenig aufgenommen wird, ist die erste Methode zur Darstellung grösserer Mengen ungeeignet. Die basischen Salze wurden deshalb vorwiegend durch Umsetzung von Oxyd oder Hydroxyd dargestellt.

In Lösungen mittlerer Konzentration entstehen meist sternförmig angeordnete Nadelchen, die mit den von *Bertels*⁴⁾, *Riban*⁵⁾ und *Athanasesco*⁶⁾ beschriebenen Produkten identisch sein werden. Eine genauere mikroskopische Untersuchung zeigt allerdings, dass es sich bei diesen „Nadelchen“, wie beim Jodid, um senkrecht zur Beobachtungsrichtung gestellte äusserst feine Blättchen handelt. Mit zunehmender Verdünnung werden sie grösser und aus Oxyd und ca. 1-n. Lösung erhält man fast gleichseitige rhombische Tafeln mit starker Doppelbrechung, die den von *Riban* beschriebenen entsprechen dürften (Fig. 14, Tafel II). Der spitze Winkel beträgt 83° (82° bei *Riban*). Sie zeigen schiefe Auslöschung; die Auslöschungsrichtung schliesst mit der einen Kante einen Winkel von 38° ein (Fig. 4). Die Krystalle gehören demnach dem monoklinen oder triklinen System an.

¹⁾ *Gmelin*, 8. Auflage, Systemnummer 32, S. 155.

²⁾ *Am.* **9**, 304 (1887).

³⁾ *C. r.* **114**, 1185 (1892).

⁴⁾ *J.* **1874**, 274.

⁵⁾ *C. r.* **114**, 1357 (1892).

⁶⁾ *Bl.* [3] **15**, 1079 (1896).

Beim Umsetzen von Hydroxyd in sehr verdünnter Lösung entstehen sechseckige, parallel verwachsene sehr dünne Blättchen (Fig. 15, Tafel II). Der Winkel der Spitze beträgt ebenfalls 83° , ist also identisch mit dem spitzen Winkel der Rhomben; die stumpfen Winkel messen 139° resp. 136° . Die Auslöschungsrichtung ist 4° gegen die Längskante geneigt, bildet also wieder mit der einen der Kanten einen Winkel von 38° (Fig. 4). Sechsecke und Rhomben stellen demnach verschiedene Ausbildungen der gleichen Krystallart dar. Bei späterer Gelegenheit soll eingehender auf den Zusammenhang zwischen Bildungsbedingungen und Krystallhabitus bei diesen Umsetzungen eingegangen werden.

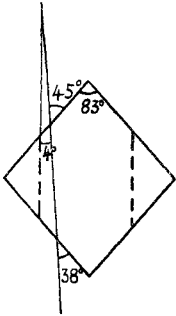


Fig. 4.

Dieses erste basische Salz wird, besonders in seiner grobkristallinen Form, durch Wasser nur langsam ausgelaugt. Zur Isolierung wurde es mit Aceton gewaschen und wie die Halogenide kurze Zeit über Schwefelsäure getrocknet.

Der Nitratgehalt wurde nach Auflösen des Salzes in wenig Schwefelsäure durch Fällen mit Nitron ermittelt, der Zinkoxydgehalt durch Glühen bis zur Gewichtskonstanz. Einige Resultate sind in der folgenden Tabelle 5 zusammengestellt.

Tabelle 5

Charakterisierung der Prod.	Zn(NO ₃) ₂	ZnO	H ₂ O	auf 1 Zn(NO ₃) ₂	
				ZnO	H ₂ O
Theoretischer Wert	30,4	52,25	17,35	4,0	6,0
Aus 45,8-proz. Lösg. feinkryst.	29,9	52,0	18,1	4,05	6,3
Zn(NO ₃) ₂ , 1 ZnO, 1 H ₂ O in ca. 40-proz. Zn(NO ₃) ₂ umgesetzt, feinkryst.	30,3	52,0	17,7	4,0	6,15
Aus ca. 1-n. Lösg. grobkrist.	28,5	54,6	16,9	4,45	6,2
Theoretischer Wert	57,7	24,8	17,5	1,0	3,0
Aus gesättigter Lösung, Fasern	56,7	25,7	17,5	1,06	3,25
Aus gesättigter Lösung, Fasern	57,4	25,3	17,3	1,03	3,17

Die beiden ersten stimmen recht gut auf die Formel Zn(NO₃)₂, 4 ZnO; beim dritten kommen fast 4,5 ZnO auf 1 Zn(NO₃)₂. Der Überschuss an Oxyd ist darauf zurückzuführen, dass die grossen Oxynitratkristalle etwas unverändertes Material einschliessen, wie mikroskopisch leicht zu erkennen ist (Fig. 14, Tafel II).

Beim Trocknen im Hochvakuum über Phosphorpentoxyd gibt dieses Nitrat noch 5,5% Wasser ab, so dass nachher seine Zusammensetzung der Formel Zn(NO₃)₂, 4 ZnO, 4 H₂O entspricht. Dabei bleiben die Krystalle vollkommen durchsichtig, und ändern ihre optischen Eigenschaften nicht.

In sehr konzentrierter Lösung bilden sich grosse doppelbrechende Nadeln (Fig. 16, Tafel II), die meist zu Büscheln verwachsen und gut biegsam sind, deshalb besser als „Fasern“ angesprochen werden, und die dem $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2, 1 \text{ ZnO}, 3 \text{ H}_2\text{O}$ von *Wells*¹⁾ entsprechen. Sie werden durch Wasser sehr rasch ausgelaugt, wobei α -Hydroxyd in gut ausgebildeten Pseudomorphosen entsteht. In Nitratlösung setzen sie sich zu fein krystallisiertem $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2, 4 \text{ ZnO}, 6 \text{ H}_2\text{O}$ um (vgl. Tab. 5). Mit Aceton kann die Verbindung ohne Zersetzung isoliert werden. Die in gleicher Weise wie beim ersten Salz durchgeführte Analyse zweier verschiedener Produkte ergab die beiden letzten Resultate der Tabelle 5, die also mit den Ergebnissen von *Wells* übereinstimmen.

Da diese Verbindung nur in einem sehr kleinen Konzentrationsbereich beständig ist, wurde davon abgesehen, die Zusammensetzung nach der Methode von *Schreinemaakers-Maeda* zu verifizieren.

2. Die Gleichgewichtskonzentrationen der Systeme:

$\text{Zn}(\text{OH})_2/\text{Zn}(\text{NO}_3)_2, 4 \text{ ZnO}, 6 \text{ H}_2\text{O}$ und $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2, 4 \text{ ZnO}, 6 \text{ H}_2\text{O}/\text{Zn}(\text{NO}_3)_2, 1 \text{ ZnO}, 3 \text{ H}_2\text{O}$.

Die erste Gleichgewichtskonzentration wurde in der gleichen Weise wie bei den Halogeniden ermittelt. Nach entsprechenden Vorversuchen wurden 4 g Hydroxyd mit 100 cm³ ca. 0,14-n. Zinknitratlösung stehen gelassen. Ein kleiner Teil hatte sich nach 2 Monaten in dünne teilweise sechseckige Blättchen von basischem Salz umgewandelt; daneben war noch viel unverändertes Hydroxyd. 25 cm³ davon wurden abfiltriert, eingedampft und gegläht. Aus dem Glührückstand berechnete sich der Gehalt der Lösung zu 0,278 g Oxyd in 100 cm³ = 0,067-n.

Wie beim Bromid und Jodid hat man auch beim Nitrat grosse Unterschiede in der Umsetzungskonzentration je nach der Bildungsform des Hydroxyds resp. Oxyds. Die Konzentration von 0,067-n. stellt deshalb auch hier nur eine Annäherung dar.

Da die beiden basischen Salze sehr verschieden krystallisieren, konnte das zweite Gleichgewicht ähnlich wie beim Bromid leicht mikroskopisch ermittelt werden. Zwei Lösungen mit wenig verschiedener Konzentration, bei denen im einen Fall der Bodensatz aus $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2, 1 \text{ ZnO}, 3 \text{ H}_2\text{O}$ und im zweiten aus $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2, 4 \text{ ZnO}, 6 \text{ H}_2\text{O}$ bestand, wurden analysiert. Die eine zeigte eine Konzentration von 47,2%, die andere eine solche von 45,8%. Die Gleichgewichtskonzentration liegt also zwischen 46% und 47% = ca. 7,5-n.

3. Röntgenographische Untersuchung.

Das *Debye-Scherrer*-Diagramm des $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2, 4 \text{ ZnO}, 6 \text{ H}_2\text{O}$ zeigt eine gewisse Ähnlichkeit mit denen der Oxyhalogenide, indem wieder sämtliche beim α -Hydroxyd auftretenden Linien, und zwar besonders

¹⁾ l. c.

intensiv vorhanden sind. Charakteristisch ist, dass sie, namentlich die erste, doppelt sind. Nebstdem enthält das Diagramm noch eine grössere Anzahl schwächerer Linien (Fig. 17, 6, Tafel II).

Das Produkt mit 4,5 ZnO auf 1 Zn(NO₃)₂ ergab das gleiche Diagramm: Es liegt darin also wirklich keine besondere chemische Verbindung, sondern nur ein Gemisch von basischem Salz und Oxyd vor.

Zn(NO₃), 1 ZnO, 3 H₂O gibt ein anders geartetes Diagramm mit vielen nicht sehr intensiven Linien (Fig. 17, 7, Tafel II). Dabei erhält man Linien und keine Punkte, wenn das grobkrystallisierte Produkt ohne zu pulverisieren verwendet wird. Die langen Nadeln sind also keine einheitlichen Krystallen, sondern offensichtlich aus Mikrokrystallen aufgebaute „Fasern“.

VI. Das basische Zinksulfat.

1. Präparative Darstellung und Analyse.

Zubkowskaja¹⁾ hat gezeigt, dass von den verschiedenen in der Literatur beschriebenen Produkten²⁾ nur die mit einer Zusammensetzung von 3 ZnO auf 1 ZnSO₄ einer chemischen Verbindung entsprechen, während die übrigen Gemische sind. Der von den einzelnen Forschern angegebene wechselnde Wassergehalt ist nicht auf die Darstellungsart, die in allen Fällen auf der Hydrolyse von Zinksulfat mit verschiedenen Hydratationsmitteln besteht, sondern auf die verschiedene Trocknung zurückzuführen.

Zinkoxyd wird von konzentrierter Sulfatlösung in noch geringeren Mengen aufgenommen als von Nitratlösung. Beim Erkalten einer heiss mit Oxyd gesättigten Lösung scheiden sich wenig sehr dünne sechseckige gleichseitige Blättchen aus (Fig. 13, Tafel I), die bei flacher Lage im polarisierten Licht keine Aufhellung zeigen. Auch aus gesättigter Lösung konnte nur diese eine Krystallart erhalten werden; in wässriger Lösung bildet sich demnach keine oxydärmere Verbindung.

Beim Umsetzen von Oxyd resp. Hydroxyd bildet sich das Oxysulfat stets in sehr kleinen, stark aggregierten Kryställchen, deren Form mikroskopisch nicht mehr erkennbar ist, und die im polarisierten Licht teilweise als helle längliche Punkte erscheinen. Nur in sehr verdünnter Lösung treten etwas grössere sechsseitige Kryställchen auf.

Das basische Sulfat wird durch Wasser nur sehr langsam ausgelaugt, kann also ohne besondere Vorsichtsmassregeln isoliert werden. Das Sulfat wurde nach Auflösen in wenig Salzsäure durch Fällen mit Bariumchlorid, der Oxydgehalt durch Glühen im elektrischen Tiegelofen bis zur Gewichtskonstanz bestimmt. Der Glührückstand erwies sich als vollkommen sulfatfrei.

Wie Tabelle 6 zeigt, ist der Wassergehalt eines über Calciumchlorid getrockneten Produktes ca. 7 auf 1 ZnSO₄. Im Vakuumexsikkator

¹⁾ Ж. **39**, 989 (1907); C. **1908** I, 797.

²⁾ Vgl. *Gmelin*, 8. Aufl. Systemnummer 32, S. 240.

über Phosphorpentoxyd wird noch weiter Wasser abgegeben, bis noch ca. 3 Molekeln übrig bleiben, so dass also dieser Verbindung die Formel: $\text{ZnSO}_4, 3 \text{ZnO}, 3 \text{H}_2\text{O}$ oder besser $\text{ZnSO}_4, 3 \text{Zn}(\text{OH})_2$ zukommt, wie auch schon *Zukovskaja*¹⁾ und *Thugutt*²⁾ angeben. Die Krystalle bleiben bei der Wasserabgabe vollkommen durchsichtig.

Tabelle 6

Charakterisierung des Prod.	ZnSO ₄	ZnO	H ₂ O	auf 1 ZnSO ₄	
				ZnO	H ₂ O
ZnO in 5-n. ZnSO ₄ umgesetzt über CaCl ₂					
getrocknet	29,8	45,8	24,4	3,05	7,33
über P ₂ O ₅ im Vak.-Exsikkator	34,5	52,5	13,0	3,02	3,40

2. Die Gleichgewichtskonzentration des Systems $\text{ZnSO}_4, 3 \text{ZnO}, 7 \text{H}_2\text{O}/\text{Zn}(\text{OH})_2$.

Die untere Umsetzungskonzentration von Zinkhydroxyd in Sulfatlösung ist sehr niedrig. Die Reaktion erfolgt rasch und die Bildungsform des Ausgangsmaterials hat einen kleinen Einfluss auf die Umsetzungsgrenze. Es dürfte also in diesem Falle das Gleichgewicht ziemlich genau erreicht werden.

Nach entsprechenden Vorversuchen wurden 2 g Zinkoxyd (durch Fallen erhalten) mit 500 cm³ 0,01-n. ZnSO₄ anderthalb Monate unter oftmaligem Schütteln stehen gelassen. Ein kleiner Teil des Bodensatzes wandelte sich dabei in basisches Sulfat um, während der Rest unverändert blieb. Nach Abfiltrieren und Eindampfen auf ein kleines Volumen wurde der Sulfatgehalt durch Fällen mit Bariumchlorid ermittelt. Die Lösung enthielt: *0,0123 g ZnSO₄ auf 100 cm³, war also 0,0015-n.*

3. Röntgenographische Untersuchung.

Das *Debye-Scherrer*-Diagramm des basischen Sulfats ist dem des basischen Nitrats sehr ähnlich, enthält also auch als intensivste Linien die des α -Hydroxyds, und zwar wieder die erste doppelt. Neben den dem α -Hydroxyd entsprechenden weist es nur noch wenige relativ schwache Linien auf (Fig. 17, 8, Tafel II).

Beim Sulfat ist der Unterschied des Wassergehaltes bei schwacher und intensiver Trocknung besonders gross. Trotzdem zeigen die *Debye-Scherrer*-Diagramme der beiden Produkte keine wesentlichen Unterschiede. Einzig die von α -Hydroxyd verschiedenen Linien scheinen beim getrockneten Produkt etwas schärfer und intensiver zu sein.

In Übereinstimmung mit den mikroskopischen Beobachtungen, wonach bei der Wasserabgabe die Krystalle vollkommen klar bleiben, so dass also das Gitter nicht wie bei der Verwitterung zusammenbricht, ist aus diesem Röntgenbefund zu schliessen, dass das im Über-

¹⁾ l. c. ²⁾ Z. anorg. Ch. 2, 150 (1892).

schuss über das Hydroxyd vorhandene Wasser keine festen Stellen im Gitter einnimmt, sondern zeolithartig gebunden ist. Dies dürfte auch für die andern basischen Salze des Zinks zutreffen.

VII. Zusammenfassende Bemerkungen.

1. Von den untersuchten Zinksalzen bilden alle wohldefinierte basische Salze. Bei denjenigen mit einwertigem Anion ist das Verhältnis von Oxyd zu Salz 4 zu 1, beim zweiwertigen Sulfation 3 zu 1. Vom Chlorid, Bromid und Nitrat existiert zudem noch ein basisches Salz, bei dem 1 ZnO auf 1 Salzmolekel kommt.

2. Die intensiv getrockneten basischeren Verbindungen enthalten alle mit Ausnahme des Chlorids auf 1 ZnO 1 Molekel Wasser, welches demnach wohl hydroxydartig gebunden ist: nebstdem kann noch weiter Wasser, wahrscheinlich zeolithartig im Gitter festgehalten werden. Die erhaltenen Verbindungen können demnach wie folgt formuliert werden:

- | | |
|--|--|
| 1. ZnCl_2 , 4 $\text{Zn}(\text{OH})_2$, 1 H_2O | und ZnCl_2 , 1 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ |
| 2. ZnBr_2 , 4 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ | und ZnBr_2 , 1 $\text{Zn}(\text{OH})_2$, 2 H_2O |
| 3. ZnJ_2 , 4 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ | |
| 4. $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, 4 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ | und $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, 1 $\text{Zn}(\text{OH})_2$, 2 H_2O |
| 5. ZnSO_4 , 3 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ | |

3. Die Gleichgewichtskonzentration des Systems basisches Salz/ Hydroxyd nimmt in der Reihenfolge: Sulfat (0,0015-n.), Chlorid (0,04-n.), Nitrat (0,067-n.), Bromid (0,234-n.), Jodid (0,74-n.) zu.

Für das System basisches Salz I/basisches Salz II ist die Gleichgewichtskonzentration auf Normalität umgerechnet für Chlorid und Bromid fast gleich (14-n.), für Nitrat liegt sie beträchtlich tiefer (7,5-n.).

4. Die basischen Halogenide lösen sich in den entsprechenden Salzlösungen beträchtlich auf. Die Löslichkeit steigt mit zunehmender Konzentration der Halogenidlösung bis zum Gleichgewicht des basischeren mit dem saureren Salz und sinkt nachher wieder, und zwar beim Chlorid viel stärker als beim Bromid. Bei Konzentrationen über 3-n. nimmt sie vom Chlorid zum Bromid zum Jodid zu; sie wächst ferner beträchtlich mit steigender Temperatur. Beim Nitrat und Sulfat ist sie auch bei erhöhter Temperatur nur gering.

5. Die *Debye-Scherrer*-Diagramme der untersuchten basischen Salze mit 4 oder 3 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ haben alle eine Anzahl Linien gemein, die zugleich denen des als α -Modifikation bezeichneten Zinkhydroxyds entsprechen. Das Zinkhydroxyd muss also in all diesen Verbindungen wie auch in dem α -Hydroxyd ähnlich angeordnet sein. Schichtengitterartige Struktur entspricht dieser Forderung am ehesten. Für ein Schichtengitter¹⁾ spricht auch die blättrige Ausbildung dieser basischen Salze.

¹⁾ Vgl. *F. Hund*, *Z. Physik* **34**, 833 (1925).

Beim Zink scheint demnach die *Werner'sche* Auffassung¹⁾ der basischen Salze als Koordinationsverbindungen nicht zutreffend. Es ist wahrscheinlicher, dass die Salzionen zwischen die Schichten von Zinkhydroxyd eingelagert sind, und zwar kommen bei den einwertigen Anionen auf eine Salzmolekel vier Molekeln Hydroxyd und beim zweiwertigen Sulfat deren 3, ohne dass das Grundgefüge des Krystalls, wie teilweise schon aus der äussern Form, allgemeiner noch aus dem *Debye-Scherrer*-Diagramm zu schliessen, stark verändert wird.

6. Mit wachsender Grösse des einwertigen Anions nimmt die äussere Symmetrie ab und geht von hexagonaler über in monokline oder triklone. Beim Jodid sind zwei, strukturell zwar ähnliche Modifikationen vorhanden, was im Einklang mit der Anschauung *V. M. Goldschmidt's*²⁾ ist, dass Polymorphie dann am ehesten auftritt, wenn bei chemischer Substitution sich die Struktur ändert, also bei Neigung zu „Morphotropie“. Das vorliegende Beispiel gewinnt dadurch an Interesse, dass auch bei der niedrig symmetrischen Form durch Zwillingsbildung die höhere hexagonale Symmetrie erstrebt wird.

7. Bei der Verbindungsreihe mit einer Molekel Hydroxyd nimmt die Symmetrie, die beim Chlorid noch gleich ist wie bei der Reihe mit vier Molekeln Hydroxyd schon beim Austausch von Cl' durch Br' ab, was im Hinblick auf die Anzahl und Grösse der in Betracht kommenden Ionen leicht verständlich ist.

Bern, Anorganisches Laboratorium der Universität.

Eine Beobachtung zur Romijn'schen Formaldehydtitration

von R. Signer.

(18. XII. 29.)

Zur Bestimmung von Formaldehyd in wässriger Lösung ist von den zahlreichen gebräuchlichen Titrationsen³⁾ diejenige nach *Romijn*⁴⁾ eine der genauesten. Sie beruht auf der Oxydation des Aldehyds durch Hypojodit und Rücktitration des mit Säure in Freiheit gesetzten über-

¹⁾ B. **40**, 4441 (1907); vgl. auch *V. Kohlschütter*, Helv. **12**, 525 ff. (1929).

²⁾ B. **60**, 1267 (1927).

³⁾ Eine Literaturzusammenstellung der Formaldehydbestimmungsmethoden findet sich in der Arbeit: Vergleichende Prüfung der gebräuchlichsten Methoden zur Bestimmung des Formaldehyds in Formalinen, von *F. Mach* und *R. Hermann*. Z. anal. Ch. **62**, 104 (1923).

⁴⁾ Z. anal. Ch. **36**, 19 (1897); ferner **39**, 60 (1900) und **44**, 20 (1905).

schüssigen Jods mittels Thiosulfat. *Auerbach* und *Barschall* haben die Methode anlässlich ihrer eingehenden Studien über Formaldehyd¹⁾ geprüft und gefunden, dass unter Berücksichtigung folgender Bedingungen gute Resultate erzielt werden:

1. Die Lauge, durch welche das Jod in Hypojodit übergeführt wird, muss frei von Alkohol und andern oxydablen Substanzen sein;
2. Der Jodüberschuss muss etwa 50% der zur Oxydation erforderlichen Menge betragen;
3. Jod- und Alkalilösung dürfen nicht vor der Zugabe der Formaldehydlösung vereinigt werden;
4. Ein beträchtlicher Säureüberschuss ist beim Freimachen des Jodes zu vermeiden.

Zum gleichen Ergebnis wie *Auerbach* und *Barschall* kommen *Mach* und *Hermann* bei ihrer Prüfung der gebräuchlichsten Formaldehydbestimmungsmethoden²⁾.

Bei der Untersuchung der verschiedenen Poly-oxymethylen-diacetate³⁾ hatte ich zahlreiche *Romijn*'sche Titrationen unter verschiedenen Konzentrationsverhältnissen ausgeführt, und dabei die Beobachtung gemacht, dass trotz des Einhaltens der erwähnten Bedingungen vereinzelte Fehlanalysen vorkamen, was den Eindruck erweckte, dass noch ein weiterer Umstand zu berücksichtigen sei. Dieser konnte gefunden werden und besteht, wie im folgenden gezeigt wird, darin, dass Hypojodit und Formaldehyd in genügend hoher Konzentration aufeinander einwirken müssen. Es wurde festgestellt, dass bei hohen Konzentrationen ein kleiner Jodüberschuss genügt, um allen Formaldehyd zu oxydieren, während in grosser Verdünnung auch bei einem Jodüberschuss von vielen 100 Prozenten die Ameisensäurebildung unvollständig bleibt. Dieses Verhalten wird aus folgender graphischen Darstellung (Fig. 1) ersichtlich. Jede Kurve entspricht bestimmten Mengen von Formaldehyd und Jod, und zwar:

	Formaldehyd	Jod	Überschuss an Jod	
			in g	in %
Kurve 1	0,01027 g	0,60097 g	0,51411	592
Kurve 2	0,02281 g	0,60097 g	0,40807	212
Kurve 3	0,03821 g	0,60097 g	0,27785	86
Kurve 4	0,05125 g	0,60097 g	0,16758	39

Als Abszissen sind die Volumina aufgetragen, in denen die obigen Mengen während der Oxydation gelöst waren; die Ordinaten geben an, wie viele Prozente des Aldehyds oxydiert wurden.

Der hiedurch festgestellten Bedingung, Formaldehyd und Jod in hoher Konzentration aufeinander einwirken zu lassen, wird folgende Ausführung der *Romijn*'schen

¹⁾ Arb. kais. Gesundh. **22**, 584 (1905).

²⁾ loc. cit. Anm. 3, S. 43.

³⁾ A. **474**, 172 (1929).

Titration gerecht, bei der die Formaldehydwerte mit Fehlern von höchstens 0,1% behaftet sind:

20 cm³ Lösung, die etwa 20 mg Formaldehyd enthalten sollen, werden mit 20 cm³ 0,2-n. Jodlösung und 5 cm³ 2-n. Natronlauge versetzt und 1 bis 2 Stunden stehen gelassen. Dann gibt man 2 cm³ konz. Salzsäure und ca. 100 cm³ Wasser zu und titriert mit 0,1-n. Thiosulfat.

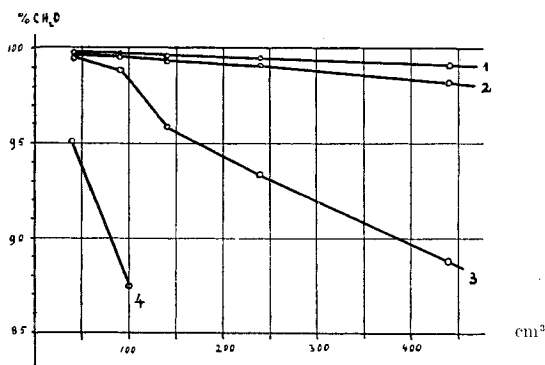


Fig. 1.

Eine Erklärung für den Einfluss der Konzentration auf den Verlauf der Oxydation könnte darin liegen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit mit sinkender Konzentration abnimmt und die Reaktionsdauer von einer Stunde bei grossen Verdünnungen zum vollständigen Verlauf der Oxydation nicht ausreicht. Demgegenüber konnte festgestellt werden, dass das Ende der Reaktion in allen Fällen schon nach weniger als einer halben Stunde erreicht ist. Der Grund für die beobachtete Erscheinung liegt vielmehr darin, dass mit zunehmender Verdünnung die Verwandlung des Hypojodits in Jodid und Jodat immer mehr die Oberhand über die Oxydation des Formaldehyds gewinnt.

Beschreibung der Versuche.

Zu den Titrationen wurde reines krystallines Tri-oxymethylen (Smp. 64°) verwendet; es ist (neben Tetra-oxymethylen) das einzige Polymerisationsprodukt des Formaldehyds mit definiertem CH₂O-Gehalt. Folgende Mengen: 0,1027 g, 0,2281 g, 0,3821 g, 0,5125 g wurden mit 20 cm³ 0,2-n. Salzsäure und 10 cm³ Wasser in zugeschmolzenen Röhren 30 Stunden bei 100° aufgeschlossen und die vier Lösungen auf 100 cm³ verdünnt. Zur Formaldehydbestimmung wurden je 10 cm³ davon mit verschiedenen Mengen Wasser verdünnt und 20 cm³ 0,25-n. Jodlösung (Faktor 0,9470), sowie 10 cm³ 1,0-n. Natronlauge zugegeben. Nach einer Stunde wurde mit 2 cm³ konz. Salzsäure angesäuert und das ausgeschiedene Jod mit 0,1-n. Thiosulfat titriert. Die Resultate sind auf folgender Tabelle zusammengestellt.

Formaldehyd g	Volumen cm ³	0,1-n. Jodlös. cm ³	Formaldehyd %	Kurve
0,01027	40	6,83	99,8	1
0,01027	90	6,83	99,8	1
0,01027	140	6,82	99,6	1
0,01027	240	6,82	99,6	1
0,01027	440	6,78	99,1	1
0,01027	540	6,73	98,4	1
0,02281	90	15,16	99,7	2
0,02281	140	15,09	99,3	2
0,02281	240	15,05	99,1	2
0,02281	440	14,91	98,2	2
0,02281	640	14,30	94,1	2
0,03821	40	25,44	99,9	3
0,03821	90	25,17	98,9	3
0,03821	140	24,42	95,9	3
0,03821	240	23,77	93,4	3
0,03821	540	22,62	88,8	3
0,05125	40	32,48	95,1	4
0,05125	90	29,86	87,5	4
0,05125	140	28,40	83,2	4
0,05125	240	26,60	77,9	4
0,05125	340	25,93	75,9	4
0,05125	440	25,22	73,8	4

Der Versuch mit 0,03821 g CH₂O in 240 cm³ wurde dreimal angesetzt und nach verschiedener Reaktionsdauer titriert. Der Jodverbrauch war:

nach ½ Stunde: 23,75 cm³
 nach 1 Stunde: 23,77 cm³
 nach 5 Stunden: 23,76 cm³.

Zürich, Chem. Laboratorium der Eidg. Techn. Hochschule,
 und Freiburg i. B., Chem. Laboratorium der Universität.

Bemerkung über die Lilienfeldseide (Nuera-Seide)

von Hans Eduard Fierz-David und August Brunner

(19. XII. 29.)

Paul Karrer und *Orsi Mangelli* haben in den *Helvetica Chimica Acta*¹⁾ einige Beobachtungen über die *Lilienfeld*-Viskose-Seide mitgeteilt und dabei auch auf S. 990 einen Querschnitt dieser Faser abgebildet. Nun hat der eine von uns (*F.*) in den „Naturwissenschaften“²⁾ verschiedene Mikrophotographien veröffentlicht, unter anderm auch eine Dunkelfeldphotographie der *Lilienfeld*-Seide. Das etwas weniger klare Bild³⁾, welches *Karrer* und *Mangelli* zeigen, sowie einige andere Beobachtungen haben uns veranlasst, unsere Aufnahmen zu wiederholen, um wenn möglich einen Zusammenhang zwischen dem Querschnitte und der Aufsicht der Nuera-Seide festzustellen. Diese neue Viskoseseide wird, wie bekannt ist, mit einem kalten und konzentrierten Säurebad gefällt und unmittelbar darauf durch den Spinntopf sehr stark in die Länge gezogen. Es liegt hier das erste Mal eine durch das *Streckspinnen* gewonnene Viskose vor. Diese bedeutende Streckung ist in erster Linie verantwortlich für die ausserordentliche Festigkeit der *Lilienfeld*-Seide. Es werden durch die Streckung die Krystallite weitgehend parallel gerichtet, wodurch eine starke Verfestigung des Fadens eintritt. Eine derartige Streckung ist nur möglich, wenn der Faden verhältnismässig lange hochplastisch bleibt, denn nur dann gelingt es, ihn bedeutend über seine ursprüngliche Länge auszuziehen. Wie uns mitgeteilt wird, kann man diese Streckung bis auf das Fünffache der primären Länge bewerkstelligen. Wenn das wirklich der Fall ist, dann muss sich diese sekundäre Deformation in irgendeiner Weise im Faden bemerkbar machen. In der Tat wird der *Lilienfeld*-Seidenfaden in zwei Richtungen verändert. Erstens erkennt man in sehr vielen Fällen die Streckung bei der mikroskopischen Beobachtung. Es sieht aus, wie wenn der Faden, einem Glasfluss ähnlich, in die Länge gezogen wäre. Ferner gibt es viele Stellen, die kugelförmig angeschwollen sind, und manche dieser Knoten sind geplatzt, jedenfalls weil der sich bildende Schwefelwasserstoff einen Ausweg suchen musste. Dass trotz dieses teilweisen Platzens der Faden nicht gerissen ist, beweist wohl, dass er eine gewisse Zeitlang plastisch war.

Dass es nicht nötig ist, zur Fällung der Viskose eine konzentrierte Schwefelsäure zu verwenden, um eine feste Kunstseide zu

¹⁾ *Helv.* **12**, 989 (1929).

²⁾ *Naturwissenschaften* **17**, 703 (1929).

³⁾ Es wurde nicht auf Kunstdruckpapier abgezogen, durch ein Versehen unsererseits. (Die Red.)

erhalten, sondern dass die Streckung wichtig ist, geht auch aus der Patentanmeldung C. 39047 von *Pott & Co.* hervor. Dort ist angegeben, dass ein Zusatz von alkylierten Naphthalinsulfosäuren, oder deren Salzen zu der Spinnlösung im Betrage von 0,3—0,8% des Gewichtes der Cellulose die starke Streckung des Fadens ermögliche, und dass dadurch die Abziehgesehwwindigkeit bis auf 70 m pro Minute gesteigert werden könne. Es sollen Fäden von einem Einzeltiter bis zu 1,5 Deniers erhalten werden. Die Festigkeit soll 1,6—1,8 g/den. betragen, bei einer Dehnung von 20%, das ist 50% höher als sonst¹⁾. Das Fällbad kann ein ganz normales Bad mit z. B. 12% Schwefelsäure sein.

Im Querschnitte der *Lilienfeld*-Seide nun sieht man die nachträgliche Deformation, die durch die Streckung bewirkt wurde, ebenfalls sehr schön. Der ursprünglich bandförmige Faden hat sich unter dem Einfluss des Zuges zusammengerollt und verklebt, so dass bei ungenauer Beobachtung der Anschein entsteht, als ob ein runder Faden vorliege. Bei sorgfältigem Schnitte und guter Vergrößerung sieht man aber die tatsächlichen Verhältnisse sehr deutlich. Auch das Bild *Karver's* lässt den Sachverhalt erraten, nur ist die Illustration bei der Reproduktion etwas undeutlich geworden. Es ist also festzustellen, dass auch in diesem Falle die Mikrophotographie einen Zusammenhang zwischen Querschnitt und Aufsicht leicht erkennen lässt, und dass hier verhältnismässig einfache Verhältnisse vorliegen, die nichts mit „Ultrateilchen“ zu tun haben. Das in den „Naturwissenschaften“ gezeigte Bild der *Lilienfeld*-Seide ist unseres Erachtens wenig charakteristisch und die Angabe, dass sich *Lilienfeld*-Seide und Viskose kaum unterscheiden, möchten wir in diesem Umfange nicht aufrecht erhalten. Wohl findet man bei der *Lilienfeld*-Seide oft Stellen, die sehr ähnlich Viskose sind, aber meist ist ein deutlicher Unterschied festzustellen.

Da es nicht immer leicht ist, glatte Schnitte von der zähen *Lilienfeld*-Seide zu bekommen, sei nachfolgend eine kurze Anleitung zur Herstellung derartiger Präparate gegeben. Es sei noch erwähnt, dass die Bilder wenig verschieden sind, ob man das Präparat in Wasser oder Cedernöl einbettet. Auch ist bei der Benützung des Kardiodkondensors (num. Apertur 1,05) oder bei Hellfeldbeleuchtung prinzipiell kein Unterschied des Bildes festzustellen, nur ist das Dunkelfeldbild meist deutlicher und leicher zu photographieren. Die verwendete Apparatur ist die gleiche, wie sie in den „Naturwissenschaften“ angegeben wurde.

Zusammenfassung der Ergebnisse. Die *Lilienfeld*-Viskose lässt bei einer Vergrößerung von 400—800 linear die bei der Herstellung angewandte Streckung leicht erkennen. Sowohl der Querschnitt als auch die Aufsicht zeigen, dass der Faden nach dem Austritt aus der Spinn-

¹⁾ D. Pat.-Anm. C. 39 047 IV./12 o (1923) *Chemische Fabrik Pott & Co.*, Dresden. Eingereicht am 30. XI. 1926, ausgelegt am 28. XI. 1929.



Fig. 1. Querschnitt der *Lilienfeld*-
Seide. Vergrößerung 750.
Hellfeldbeleuchtung.

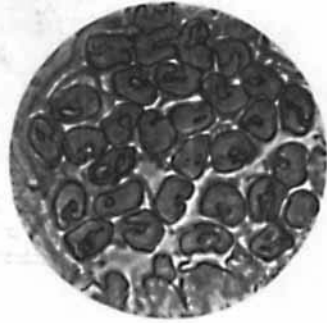


Fig. 2. Der gleiche Querschnitt,
aber die Konturen an Hand des
Negatives und des Präparates
nachgezogen.

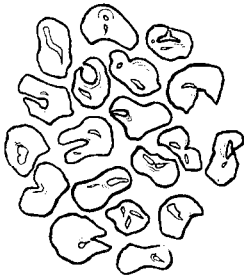


Fig. 3. Querschnitte der *Lilienfeld*-
Seide, gezeichnet mit dem Abbé'schen
Zeichenapparate.
Ca. 800-fache Vergrößerung.



Fig. 4. Ansicht der *Lilienfeld*-Seide.
Vergrößerung 750.
Man sieht, wie der Faden geplatzt
ist, ohne zu reißen.

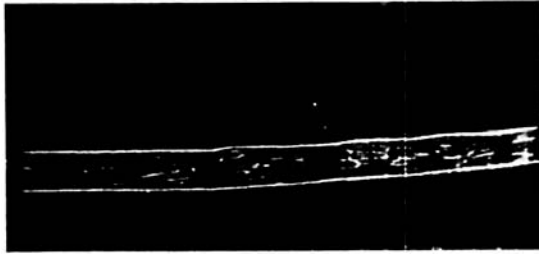


Fig. 5. Ansicht der *Liliensfeld*-Seide. Vergrößerung 350-fach. Die „fließenden Linien“, hervorgerufen durch das Strecken, sind gut erkennbar.

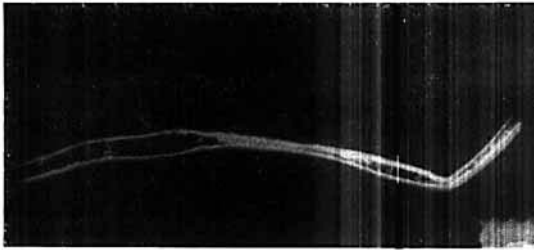


Fig. 6. Ansicht der *Liliensfeld*-Seide. Vergrößerung 200-fach. Man sieht, wie der Faden zum Teil bandförmig, zum Teil wieder zusammengeflossen ist.

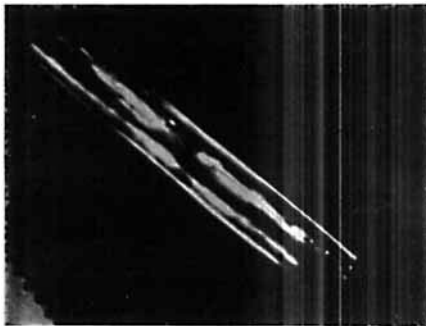


Fig. 7. Dunkelfeldabbildung der *Liliensfeld*-Seide. Vergrößerung 500-fach. Diese Ansicht ist sehr ähnlich der gewöhnlichen Viskose, stammt aber aus dem gleichen Muster, wie die andern Bilder.

öffnung ausgezogen wurde, woraus folgt, dass die regenerierte Cellulose eine Zeitlang plastisch war. Die ungewöhnliche Festigkeit der *Lilienfeld*-Seide (Nuera-Seide, Sun cord, Festseide) muss auf der Parallelrichtung der Krystallite der Cellulose beruhen. Das stark saure und kalte Fällbad ist für die Plastizität verantwortlich, welche die nachträgliche Streckung ermöglicht.

Die Mikrophotographien zeigen die erhaltenen Ergebnisse und werden durch die beigelegten Texte erklärt.

Präparatives.

Der zum Schlitze vorliegende Faden wird zuerst leicht gefärbt, z. B. mit Phenosafranin (2-proz. ohne Tannin-Brechweinsteinbeize). In noch feuchtem Zustande bestreicht man den Faden mit Äther-Alkohol-Kollodiumlösung. Nach dem leichten Trocknen färbt man den so erhaltenen dicken Faden noch einmal mit Phenosafranin und bestreicht nachher wieder mit Kollodiumlösung. Man achte darauf, dass der Faden nie austrockne, weil man sonst keinen guten Schnitt erhalten kann. Der so erhaltene Faden wird nun wiederholt in ein Bad, bestehend aus Hartparaffin (Smp. 56–57°) eingetaucht. Man fügt zu dem geschmolzenen Paraffin 2% weiche Vaseline, damit das Stäbchen nicht zu spröde werde. Man nimmt den Faden jeweils sofort aus dem geschmolzenen Paraffin heraus und streicht mit Daumen und Zeigefinger in der Längsrichtung des Fadens. Wenn durch wiederholtes Eintauchen ein ungefähr 2 mm dicker Faden entstanden ist, lässt man unter guter Streckung vollständig erkalten. Dieses Stäbchen wird nun z. B. in das Mikrotomrähmchen der Firma *R. Jung A. G.* Heidelberg mit Paraffin (Smp. 56–57° + 2% Vaseline) eingegossen. Nach dem Erkalten nimmt man den kleinen Klotz heraus und taucht ihn in eine Mischung von 90% Paraffin (Smp. 56–67°), dem 10% weiches Vaseline hinzugefügt wurden. Dadurch erhält man eine etwas weichere äussere Schicht, die sich sehr gut schneiden lässt. Die erhaltenen Schlitze kleben dann bandartig zusammen und rollen sich kaum. Die Dicke der Schlitze kann man durch Einstellen des Mikrotoms beliebig variieren. Mit einer Rasierklinge von Hand bekommt man keine guten Schlitze.

Chemisch-technisches Laboratorium der Eidgen. Technischen
Hochschule. Zürich, Dezember 1929.

Über die Konfiguration des l-Phenylalanins, l-Tyrosins und l-Dioxy-phenylalanins

von P. Karrer und W. Kehl.

(21. XII. 29.)

Die natürlich vorkommenden Eiweiss-aminosäuren können, wie P. Karrer, K. Escher und R. Widmer¹⁾ in einer Zusammenfassung über die Konfiguration der Aminosäuren ausführten, in bezug auf ihren sterischen Bau bei unseren heutigen Kenntnissen in drei Gruppen gegliedert werden. Für die Angehörigen derselben Gruppe ist durch chemische Umwandlung oder Vergleich physikalischer Daten (optische Drehung) die gleiche Konfiguration bewiesen, doch war es noch nicht möglich gewesen, sicher festzustellen, ob auch die drei Gruppen selbst durch denselben sterischen Bau geeint sind.

1. Gruppe: d-Alanin, l-Serin, l-Cystin, l-Asparaginsäure, l-Asparagin, l-Histidin, l-Leucin, d-Glutaminsäure, d-Glutamin, d-Ornithin, d-Lysin.

2. Gruppe: l-Phenylalanin, l-Tyrosin, l-Dioxy-phenylalanin.

3. Gruppe: l-Prolin, l-Hygrinsäure, l-Stachydrin, l-Nicotin.

Ziemlich wahrscheinlich ist die konfigurative Übereinstimmung der Gruppen 1 und 3, da aus d-Ornithin l-Prolin, wenn auch nicht in reinem Zustand, aber mit den charakteristischen Merkmalen erhalten wurde²⁾. Dagegen liess sich bisher über die Eingliederung der Gruppe 2, welche die aromatischen Eiweiss-aminosäuren enthält, in das System nichts aussagen.

Ein direkter Vergleich der Aminosäuren der Gruppe 2 bzw. ihrer Ester und Acylderivate mit Gliedern der Gruppe 1 auf Grund optischer Daten kam nicht in Betracht. Wir wissen heute, dass der aromatische Kern die optische Aktivität, die von der asymmetrisch gebauten Kette herrührt, in unkontrollierbarer Weise beeinflusst. So hat z. B. K. Freudenberg³⁾ gezeigt, dass bei der Mandelsäure die Regel von Hudson, wonach solche α -Oxysäuren, deren Amide rechts drehen, zur d-Reihe gehören, nicht zutrifft, indem das links-Mandelsäure-amid Linksdrehung, das Amid der hydrierten links-Mandelsäure dagegen Rechtsdrehung besitzt. Die hydrierte Mandelsäure schliesst sich in diesem Verhalten den aliphatischen α -Oxysäuren an, während die Mandelsäure selbst Anomalien zeigt.

P. Karrer und Herbert C. Storm⁴⁾ fanden, dass bei d-Alanin und l-Leucin der Übergang in die Acetylaminosäure und den Acetylamino-

¹⁾ Helv. **9**, 301 (1926).

²⁾ P. Karrer und M. Ehrenstein, Helv. **9**, 323 (1926).

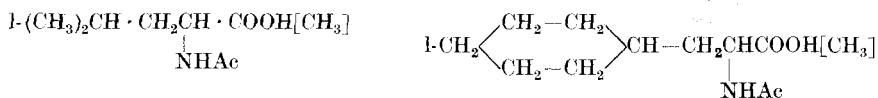
³⁾ B. **56**, 193 (1923).

⁴⁾ Helv. **9**, 309 (1926).

säure-methylester von einer Drehungsabnahme, beim l-Tyrosin (das nach den folgenden Ausführungen konfiguratv dem d-Alanin und l-Leucin entspricht) von einer Drehungszunahme begleitet ist.

Besseren Erfolg versprach der Versuch, l-Hexahydro-phenylalanin, das man nach *B. H. Waser* und *Brauchli*¹⁾ aus l-Tyrosin durch katalytische Hydrierung erhält, mit einer aliphatischen Aminosäure der Gruppe 1 in bezug auf optische Aktivität zu vergleichen, denn hier war der störende Einfluss des Benzolkerns ausgeschaltet.

Wir führten einen solchen Vergleich mit Derivaten (N-Acylverbindungen und Estern derselben) des l-Leucins und l-Hexahydro-phenylalanins



durch, und zwar kamen die N-Benzoyl-, N-p-Nitrobenzoyl-, N-Benzolsulfo-, N-Toluolsulfo- und β-Naphtalinsulfo-Verbindungen, sowie ihre Ester zur Messung der optischen Aktivität. Durch Wahl dieser Derivate waren die Einflüsse der salzbildenden Gruppen in den beiden Aminosäuren ganz oder partiell ausgeschaltet. Als Lösungsmittel diente in allen Fällen Alkohol.

Das Ergebnis der Versuche ist völlig eindeutig: bei Gruppierung der Derivate des l-Leucins und l-Hexahydro-phenylalanins in der Reihenfolge:

N-Benzoyl-, N-Nitrobenzoyl-, N-Benzolsulfo-, N-Toluolsulfo-, N-β-Naphtalinsulfo-Verbindung

nehmen die spezifischen Drehungen in beiden Gruppen konstant zu, und zwar derart, dass sie sich aus dem negativen Gebiet schliesslich ins positive verschieben (vergl. die folgende Tabelle I und Figur 1).

Auch bei den Methylestern der oben genannten Verbindungen zeigt sich in den spezifischen Drehungen ein vollständiger Parallelismus zwischen den l-Leucinderivaten und jenen des l-Hexahydro-phenylalanins (vergl. Tabelle I und Figur 1).

Diese Ergebnisse zeigen, dass l-Hexahydro-phenylalanin sterisch dem l-Leucin entspricht; damit ist gleichzeitig bewiesen, dass die natürlichen Aminosäuren der Gruppe 2 (l-Phenylalanin, l-Tyrosin, l-Dioxy-phenylalanin) die gleiche Konfiguration wie die Aminosäuren der Gruppe 1 (d-Alanin usw.) besitzen. Die aufgefundene Regel vom gleichartigen sterischen Bau der Eiweiss-aminosäuren und einfacher Alkaloide hat bisher keine Ausnahme zu verzeichnen.

¹⁾ Helv. 7, 740 (1924).

Tabelle I.

Reihe des l-Hexahydro-phenylalanins		Reihe des l-Leucins				
	Smp.	Spez. Drehung		Smp.	Spez. Drehung	
Acy]-Aminosäure	N-Benzoyl-l-hexahydro-phenylalanin	124,5°	-12,68°	N-Benzoyl-l-leucin	-10,82°	
	N-p-Nitrobenzoyl-l-hexahydro-phenylalanin	158,5—159°	- 5,04°	N-p-Nitrobenzoyl-l-leucin	219—220°	- 8,87°
	N-Benzolsulfo-l-hexahydro-phenylalanin	147,5°	- 2,33°	N-Benzolsulfo-l-leucin	119°	- 4,36°
	N-Toluolsulfo-l-hexahydro-phenylalanin	160,5°	+ 1,14°	N-Toluolsulfo-l-leucin	143,5°	- 4,05°
	N-β-Naphtalinsulfo-l-hexahydro-phenylalanin	185°	+ 11,24°	N-β-Naphtalinsulfo-l-leucin	117,5—118°	+ 1,72°
	N-Benzoyl-l-hexahydro-phenylalanin-methylester	104,5—105°	-26,66°	N-Benzoyl-l-leucin-methylester	102°	-21,14°
	N-p-Nitrobenzoyl-l-hexahydro-phenylalanin-methylester	72°	-21,20°	N-p-Nitrobenzoyl-l-leucin-methylester	103,5°	- 16,92°
	N-Benzolsulfo-l-hexahydro-phenylalanin-methylester	61—61,5° sintert b. 56°	-21,92°	N-Benzolsulfo-l-leucin-methylester	64°	20,75°
	N-Toluolsulfo-l-hexahydro-phenylalanin-methylester	114°	-17,13°	N-Toluolsulfo-l-leucin-methylester	55°	- 15,95°
	N-β-Naphtalinsulfo-l-hexahydro-phenylalanin-methylester	99° sintert b. 95°	-22,77°	N-β-Naphtalinsulfo-l-leucin-methylester	91,5—92°	-31,09°
Methyl-Ester						

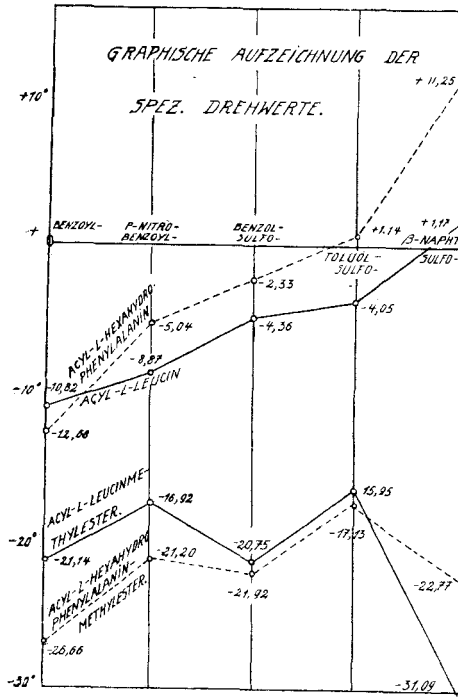


Fig. 1.

Experimenteller Teil.

N-Benzoyl-l-leucin-methylester.

Zur Darstellung der Benzoylverbindung wurden 5 g l-Leucin-methylester ($[\alpha]_D^{20} = +16,76^\circ$) mit 4 g Pyridin vermengt und 7,5 g Benzoylchlorid tropfenweise und unter Kühlung eingetragen. Man verwendet mit Vorteil einen Überschuss an Pyridin, da sich sonst nach kurzer Zeit ein Niederschlag von salzsaurem Pyridin bildet, der so fest wird, dass keine genügende Durchmischung des Reaktionsproduktes mehr stattfinden kann. Man lässt über Nacht stehen und verarbeitet dann wie folgt: Das Reaktionsprodukt wird mit etwas Wasser versetzt, hierauf mit Äther extrahiert, der ätherische Auszug zur Entfernung des Pyridins und ev. nicht umgesetzten Esters mehrmals mit verdünnter Salzsäure und dann zur Extraktion gebildeter Benzoesäure mit Bicarbonatlösung solange durchgeschüttelt, bis auf Ansäuern des Bicarbonatauszuges kein Niederschlag mehr ausfällt. Die ätherische Lösung enthält dann nur noch den acylierten Aminosäure-ester. Der Äther wird abgedunstet und der Rückstand aus heissem Ligroin umkrystallisiert. Der Körper krystallisiert in feinen, sehr langen Nadeln vom Smp. 102° . (Smp. der inaktiven Substanz: $95^\circ-96^\circ$.)

0,007639 g gaben 0,018880 g CO₂ und 0,005202 g H₂O

0,009442 g gaben 0,485 cm³ N₂ (20°, 733 mm)

C₁₄H₁₉O₃N Ber. C 67,44 H 7,69 N 5,62%
Gef. „ 67,40 „ 7,62 „ 5,77%

Polarisation:

0,2509 g Subst., Gew. der Lösung 11,8762 g

(Alkohol) d = 0,795; 1 dm Rohr: α_D = - 0,355°

somit: [α]_D²⁰ = - 21,14°

N-p-Nitrobenzoyl-l-leucin-methylester

wurde auf analoge Weise wie die vorbeschriebene Verbindung dargestellt. Er bildet schwach gelb gefärbte, ebenfalls sehr gut ausgebildete, nadelige Krystalle. Sein Smp. liegt bei 103,5°.

0,006895 g gaben 0,014400 g CO₂ und 0,003728 g H₂O

0,005283 g gaben 0,452 cm³ N₂ (17°, 733 mm)

C₁₄H₁₈O₃N₂ Ber. C 57,11 H 6,16 N 9,52%
Gef. „ 56,95 „ 6,05 „ 9,71%

Polarisation:

0,2300 g Subst., Gew. der Lösung 12,6274 g

(Alkohol) d = 0,795; 1 dm Rohr: α_D = - 0,245°

[α]_D²⁰ = - 16,92°

N-Benzolsulfo-l-leucin-methylester.

Der l-Leucin-methylester ergibt nach der Acylierung mit Benzolsulfochlorid und Aufarbeitung nach obigem Prinzip ein krystallines N-Benzolsulfoderivat vom Smp. 64°.

0,006730 g gaben 0,013450 g CO₂ und 0,004108 g H₂O

0,009849 g gaben 0,455 cm³ N₂ (20°, 725 mm)

C₁₃H₁₉O₄NS Ber. C 54,71 H 6,71 N 4,91%
Gef. „ 54,50 „ 6,83 „ 5,13%

Polarisation:

0,2197 g Subst., Gew. der Lösung 16,4761 g

(Alkohol) d = 0,795; 1 dm Rohr: α₂₀ = - 0,220°

[α]_D²⁰ = - 20,75°

N-Toluolsulfo-l-leucin-methylester.

Der auf demselben Wege durch Einwirken von Toluolsulfochlorid (zugesetzt als Suspension in Pyridin) auf l-Leucin-methylester erhaltene N-Toluolsulfo-l-leucin-methylester schmilzt nach zweimaligem Umkrystallisieren aus heissem Ligroin scharf bei 55°.

0,007820 g gaben 0,016105 g CO₂ und 0,005010 g H₂O

0,006780 g gaben 0,280 cm³ N₂ (20°, 730 mm)

C₁₄H₂₁O₄NS Ber. C 56,15 H 7,07 N 4,68%
Gef. „ 56,04 „ 7,17 „ 4,62%

Polarisation:

0,3004 g Subst., Gew. der Lösung 12,7010 g
(Alkohol) $d = 0,795$; 1 dm Rohr; $\alpha_D = -0,300^\circ$

$$[\alpha]_D^{20} = -15,95^\circ$$

N- β -Naphtalinsulfo-l-leucin-methylester.

Das verwendete β -Naphtalinsulfochlorid wurde nach der Vorschrift von *Otto, Rössing* und *Tröger*¹⁾ dargestellt. Der *N- β -Naphtalinsulfo-l-leucinester* bildet feine nadelige Krystalle vom Smp. $91,5^\circ$ — 92° .

0,005560 g gaben 0,012395 g CO₂ und 0,003080 g H₂O

0,005100 g gaben 0,202 cm³ N₂ (20°, 730 mm)

C₁₇H₂₁O₄NS Ber. C 60,87 H 6,31 N 4,17%

Gef. „ 60,80 „ 6,20 „ 4,43%

Polarisation:

0,2866 g Subst., Gew. der Lösung 12,1102
(Alkohol) $d = 0,795$; 1 dm Rohr; $\alpha_D = -0,585^\circ$

$$[\alpha]_D^{20} = -31,09^\circ$$

N-Benzoyl-l-leucin.

Der Körper wird am besten durch Verseifen seines Esters gewonnen. Die Verseifung ist quantitativ, geschieht unter den beobachteten Bedingungen ohne Racemisierung des Produktes und hat vor der direkten Benzoylierung des Leucins den Vorteil, dass die umständliche und oft ungenügende Trennung der acylierten Aminosäure von der Benzoesäure wegfällt.

1 g Benzoyl-l-leucin-methylester wird in möglichst wenig Alkohol gelöst und dazu soviel Normalnatronlauge gegeben, bis die Lösung sich zu trüben beginnt. Nach einigen Stunden ist die Verseifung vollständig. Beim Ansäuern der alkalischen Lösung fällt Benzoyl-l-leucin ölig aus. Die Lösung wird ausgeäthert, die ätherische Lösung mit bicarbonathaltigem Wasser ausgeschüttelt und letzterer Extrakt nach dem Ansäuern erneut ausgeäthert. Die ätherische Lösung hinterlässt nach dem Verdunsten ein viskoses Öl, welches nach Umfällen aus Salzsäure mit Natronlauge den folgenden Drehwert lieferte.

0,3174 g Subst., Gew. der Lösung 11,7708 g
(Alkohol) $d = 0,795$; 1 dm Rohr; $\alpha_D = -0,225^\circ$

$$[\alpha]_D^{20} = -10,49^\circ$$

Zur völligen Reinigung wurde das *N-Benzoyl-l-leucin* in das Chinidinsalz übergeführt²⁾. 0,9 g Benzoyl-leucin ergaben 1,3 g reines Chinidinsalz vom konst. Smp. 148° . Die Wiedergewinnung des Benzoyl-l-leucins aus dieser Verbindung²⁾ führte zu einem zähflüssigen Körper von folgendem Drehvermögen.

¹⁾ J. pr. [2] **47**, 94 (1893).

²⁾ *E. Fischer*, B. **33**, 2378 (1900).

0,3335 g Subst., Gew. der Lösung 12,9210 g
(Alkohol) $d = 0,795$; 1 dm Rohr; $\alpha_D = -0,222^\circ$

$$[\alpha]_D^{20} = -10,82^\circ, \text{ und}$$

0,2146 g Subst., Gew. der Lösung 12,7709 g
(Natronlauge) $d = 1,020$; 1 dm Rohr; $\alpha_D = +0,109^\circ$

$$\text{somit: } [\alpha]_D^{20} = +6,36^\circ \quad (E. Fischer: 6,59^{01})$$

Leider gelang uns die Krystallisation dieses Benzoyl-l-leucins nicht. Es ist die einzige, nicht krystallisierte Substanz, die in dieser Arbeit angeführt wird. Dasselbe nicht krystallisierte Benzoyl-l-leucin wurde auch durch direkte Benzoylierung von l-Leucin nach *Schotten-Baumann* erhalten. Die Acylierung verläuft allerdings nur dann ohne Racemisierung, wenn man nicht mehr als drei Mol. Säurechlorid verwendet und die Temperatur nie über 30° steigt²⁾. Die Ausbeute ist jedoch bedeutend schlechter als bei Benutzung des Umweges über den Ester.

N-p-Nitrobenzoyl-l-leucin.

Von den beiden Darstellungsmethoden (Verseifung des Nitrobenzoyl-leucinesters und direkte Acylierung von l-Leucin) ist die letztere weniger gut, da sich die Trennung der acylierten Aminosäure von der p-Nitrobenzoesäure weder durch Äther noch durch Ligroin gut bewerkstelligen liess. Die Löslichkeitsunterschiede in Wasser liegen etwas mehr auseinander und es wurde versucht, das p-Nitrobenzoyl-l-leucin durch fraktionierte Krystallisation aus Wasser von der p-Nitrobenzoesäure zu trennen. Das nach zehnmalem Fraktionieren erhaltene Produkt ergab jedoch in der Analyse einen Wert, der einer Mischung beider Substanzen entsprach.

Leicht zugänglich ist p-Nitrobenzoyl-l-leucin durch Verseifen seines Esters (Darstellung des Esters siehe oben). Man löst den Ester in wenig Alkohol, fügt solange n. Natronlauge hinzu, dass der Ester eben noch in Lösung bleibt, und lässt einige Stunden stehen. Die alkalische Lösung wird dann, nach dem Verdünnen mit Wasser, angesäuert, mit Äther extrahiert, die ätherische Lösung mit Bicarbonatlösung ausgeschüttelt und der Bicarbonatextrakt wiederum angesäuert. Hierbei fällt p-Nitrobenzoyl-l-leucin aus; es wird abgenutscht und aus Alkohol und Wasser umkrystallisiert. Unter dem Mikroskop erscheint die Substanz in nadeligen, kugelige Aggregate bildenden Krystallen. Ihr Smp. liegt bei $219\text{--}220^\circ$.

0,007505 g gaben 0,015315 g CO₂ und 0,003880 g H₂O

0,008785 g gaben 0,800 cm³ N₂ (21°, 725 mm)

C₁₃H₁₆O₅N₂ Ber. C 55,69 H 5,76 N 10,00%

Gef. „ 55,64 „ 5,79 „ 10,08%

Polarisation:

0,4169 g Subst., Gew. der Lösung 12,0998 g

(Alkohol) $d = 0,795$; 1 dm Rohr: $\alpha_D = -0,243^\circ$

$$[\alpha]_D^{20} = -8,87^\circ$$

¹⁾ E. Fischer, B. 33, 2378 (1900).

²⁾ E. Fischer, B. 33, 2377 (1900).

*N-Benzolsulfo-l-leucin*¹⁾.

Zu einer Lösung von 5 g l-Leucin in 40 cm³ n. Natronlauge wurden unter dauerndem Schütteln im Laufe von zwei Stunden abwechslungsweise in kleinen Portionen 7,5 g Benzolsulfochlorid und 60 cm³ einer 22-proz. Kaliumhydroxydlösung zugesetzt. Wenn der Geruch des Chlorids verschwunden ist, scheidet sich beim Ansäuern der Flüssigkeit das Benzolsulfo-l-leucin alsbald krystallinisch ab (80% der Theorie).

In derselben Ausbeute wurde der Körper durch Verseifen des Benzolsulfo-l-leucin-methylesters erhalten. Der Ester wird in wenig Alkohol gelöst, nach Zusatz von wässriger Natronlauge bis zur beginnenden Trübung einige Stunden stehengelassen, dann die Lösung angesäuert und wie bei der Darstellung des N-p-Nitrobenzoyl-l-leucins weiter behandelt. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol und Wasser bildet das N-Benzolsulfo-l-leucin centimeterlange Nadeln, welche den Smp. 119° besitzen. (*E. Fischer* 119—120°.) Der Mischschmelzpunkt mit der durch direkte Acylierung von l-Leucin erhaltenen Substanz bleibt unverändert.

Polarisation:

0,8276 g Subst., Gew. der Lösung 11,9547 g
(Alkohol) $d = 0,795$; 1 dm Rohr; $\alpha_D = -0,240^\circ$

$$[\alpha]_D^{20} = -4,36^\circ$$

N-Toluolsulfo-l-leucin.

Analog der Darstellung der Benzolsulfoverbindung entsteht bei Verwendung von Toluolsulfochlorid das Toluolsulfo-l-leucin. Die Verseifung des Methylesters lieferte ein farbloses Öl, welches nach einem Tag erstarrte. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol und Wasser bildet der Körper lange, häufig zu Büscheln gruppierte Nadeln vom Smp. 113,5°. Die Substanz wurde bei 65° im Vakuum über Phosphor-pentoxyd getrocknet und lieferte folgende Analysenresultate:

0,008765 g gaben 0,017575 g CO₂ und 0,005107 g H₂O

0,004800 g gaben 0,215 cm³ N₂ (21°, 725 mm)

C ₁₃ H ₁₉ O ₄ NS	Ber. C 54,70	H 6,71	N 4,91%
	Gef. „ 54,69	„ 6,52	„ 5,03%

Polarisation:

0,3288 g Subst., Gew. der Lösung 10,6010 g
(Alkohol) $d = 0,795$; 1 dm Rohr; $\alpha_D = -0,100^\circ$

$$[\alpha]_D^{20} = -4,05^\circ$$

*N-β-Naphtalinsulfo-l-leucin*²⁾.

Dieser Körper wurde ausschliesslich aus seinem Methylester durch Verseifen dargestellt. Es resultierte ein Produkt, welches aus 20-proz. Alkohol umkrystallisiert den Smp. 160°—167° zeigte.

¹⁾ *E. Fischer*, B. **34**, 449 (1901).

²⁾ *E. Fischer* und *P. Bergell*, B. **35**, 3779 (1902).

Dieses Hydrat verliert beim Trocknen über Phosphorpentoxyd sein Wasser. Der Smp. der wasserfreien Substanz liegt bei 117,5°—118°. Die Ausbeute beträgt ohne Aufarbeiten der Mutterlauge etwa 50% der Theorie.

0,010275 g wasserfreie Subst. gaben 0,380 cm³ N₂ (18°, 726 mm)

C₁₆H₁₉O₄NS Ber. N 4,36%
Gef. „ 4,14%

Polarisation:

0,3555 g Subst., Gew. der Lösung 9,7320 g
(Alkohol) d = 0,795; 1 dm Rohr: $a_D = + 0,050^\circ$

$[\alpha]_D^{20} = + 1,72^\circ$

(In der Publikation von E. Fischer¹⁾ findet die spez. Drehung keine Erwähnung.)

Acylverbindungen des l-Hexahydro-phenylalanins und seines Methylesters.

l-Hexahydro-phenylalanin.

Die Verbindung ist am leichtesten auf dem von Waser und Brauchli²⁾ beschriebenen Weg der katalytischen Reduktion von l-Tyrosin in saurem Medium zugänglich. Das zur Hydrierung verwendete l-Tyrosin wurde mehrmals aus heissem Wasser unter anfänglichem Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Das reine Produkt wies zuletzt einen Drehwert von

$[\alpha]_D^{20} = - 11,37^\circ$

auf und entsprach dem von Waser und Brauchli verwendeten Produkt mit der Drehung

$[\alpha]_D^{20} = - 11,11^\circ$

9 g l-Tyrosin, gelöst in 150 g verdünnter Salzsäure (enthaltend 10 g Chlorwasserstoff), wurden mit 1,5 g Platin geschüttelt.

Absorption:

1. Tag . . . 3600 cm³ H₂ (red. auf 760 mm, 0°)

2. „ . . . 720 cm³ H₂

Total . . . 4320 cm³ = 3,86 Mol.

Das l-Hexahydro-phenylalanin scheidet sich schon am Schluss der Reaktion in Form von feinen weissen Nadelchen ab. Die Flüssigkeit beginnt dann zu schäumen, was die Wasserstoffaufnahme etwas erschwert. Man tut deshalb gut, eine Schüttelente von 1½ Liter Inhalt zu verwenden.

Das durch fraktionierte Krystallisation der Hydrierflüssigkeit gewonnene Produkt wurde aus absolutem Alkohol unter Zusatz von absolutem Äther umkrystallisiert und auf den Chlorgehalt untersucht.

¹⁾ E. Fischer und P. Bergell, B. 35, 3779 (1902).

²⁾ Diss. Brauchli, Zürich 1924.

Die Chlorbestimmung ergab. 16,7% Cl

Ber. 17,0% Cl

Es ist wichtig, darauf zu sehen, dass beim Umkrystallisieren keine Feuchtigkeit zutritt, da sonst sehr leicht Salzsäure abdissoziiert und chlorärmere Produkte entstehen.

Zur Darstellung des freien l-Hexahydro-phenylalanins wurde das Chlorhydrat in heissem Wasser möglichst konzentriert gelöst und die auf die Salzsäure berechnete Menge n. Natronlauge zugefügt. Aus Alkohol umkrystallisiert bildet es derbe Nadelchen, die zu kugeligen Aggregaten vereinigt sind. Die optische Drehung wurde bestimmt zu:

$$[\alpha]_D^{20} = + 13,40^\circ$$

Stickstoffbestimmung:

Ber. N 8,20% Gef. N 8,30%

N-Benzoyl-l-hexahydro-phenylalanin.

2 g l-Hexahydro-phenylalanin wurden in 20 cm³ normaler Natronlauge gelöst und unter dauerndem Schütteln tropfenweise 5 g Benzoylchlorid (3 Mol.) und 30 cm³ einer 22-proz. Natronlauge zugegeben. Die Temperatur hielten wir durch gelegentliches Kühlen des Reaktionsgemisches unter 25°. Nach einer Stunde hat sich alles Benzoylchlorid umgesetzt. Nach dem Ansäuern wurde der Krystallbrei getrocknet, im Soxhlet-Apparat mit Ligroin extrahiert und der Rückstand in wenig Alkohol gelöst. Man gibt vorsichtig Wasser bis zur Trübung zu, worauf nach einiger Zeit das N-Benzoyl-l-hexahydro-phenylalanin in schönen, centimeterlangen Nadeln auskrystallisiert. Er schmilzt bei 124,5°—125° zu einer klaren Flüssigkeit und liefert folgende Analysenresultate:

0,008370 g gaben 0,021450 g CO₂ und 0,005752 g H₂O

0,010167 g gaben 0,475 cm³ N₂ (17°, 722 mm)

C₁₆H₂₃O₃N Ber. C 69,76 H 7,69 N 5,09%

Gef. „ 69,89 „ 7,69 „ 5,22%

Polarisation:

0,4120 g Subst., Gew. der Lösung 15,5042 g

(Natronlauge) d = 1,013; 1 dm Rohr; $\alpha_D = - 0,070^\circ$

$$[\alpha]_D^{20} = - 2,60^\circ$$

0,2081 g Subst., Gew. der Lösung 13,5342 g

(Alkohol) d = 0,795; 1 dm Rohr; $\alpha_D = - 0,155^\circ$

$$[\alpha]_D^{20} = - 12,68^\circ$$

Das l-Hexahydro-phenylalanin ist erstmals von *Waser* und *Brauchli*¹⁾ in die Benzoylverbindung übergeführt worden. Durch Benzoylieren nach *Schotten-Baumann* (Verwendung überschüssigen Benzoylchlorides und Erwärmen auf dem Wasserbad) erhielten die beiden Autoren einen in farblosen Blättchen krystallisierenden Körper vom Smp. 186°. Die Analyse ergab die auf diesen Körper stimmenden Zahlen. Eine Nach-

¹⁾ Diss. *Brauchli*, Zürich 1924.

prüfung dieser Substanz zeigte, dass die Verbindung von *Waser* und *Brauchli* optisch inaktiv, d. h. wahrscheinlich als racemisches *N*-Benzoyl-hexahydro-phenylalanin anzusprechen ist. *N*-Benzoyl-l-hexahydro-phenylalanin ist in heissem Wasser ziemlich gut, in kaltem wenig und in Alkohol leicht löslich. In Äther ist es zum Unterschied vom Racemkörper ebenfalls leicht löslich.

N-p-Nitrobenzoyl-l-hexahydro-phenylalanin.

Die Darstellung dieses Produktes mittelst der Methode von *Schotten-Baumann* führt nur mit grossen Verlusten und einigen Schwierigkeiten zum Ziel. 2 g l-Hexahydro-phenylalanin wurden in 80 cm³ Wasser, das 8 g Kaliumbicarbonat enthielt, gelöst und unter kräftigem Schütteln 6 g p-Nitrobenzoylchlorid zugegeben (es tritt die für *α*-Aminosäuren charakteristische Violett-Färbung auf). Nach Beendigung der Reaktion wurde von etwas Ungelöstem abfiltriert und die Lösung salzsauer gemacht. Der weisse Niederschlag wurde getrocknet, zu feinem Pulver zerrieben und mit ca. einem Liter Wasser von 60—70° behandelt. Die p-Nitrobenzoesäure ging als leichter löslicher Bestandteil grossenteils in Lösung, worauf der zurückbleibende Niederschlag aus viel heissem Wasser ca. 10mal umkrystallisiert wurde. Auf diese Weise gewinnt man das *N-p*-Nitrobenzoyl-l-hexahydro-phenylalanin rein; es bildet feine, häufig zu Büscheln gruppierte Nadeln vom Smp. 158°—159°.

0,008260 g gaben 0,018125 g CO₂ und 0,004380 g H₂O

C ₁₆ H ₂₀ O ₅ N ₂	Ber. C	59,96	H	6,29	N	8,75%
	Gef. „	59,85	„	5,93	„	8,80%

Polarisation:

0,2577 g Subst., Gew. der Lösung 15,3683 g
(Natronlauge) d = 1,013; 1 dm Rohr; $a_D = -0,110^\circ$

$$[\alpha]_D^{20} = -6,47^\circ$$

0,1022 g Subst., Gew. der Lösung 10,0036 g
(Alkohol) d = 0,795; 1 dm Rohr; $a_D = -0,041^\circ$

$$[\alpha]_D^{20} = -5,04^\circ$$

N-Benzolsulfo-l-hexahydro-phenylalanin.

5 g l-Hexahydro-phenylalanin wurden in 40 cm³ n. Natronlauge gelöst und dann unter dauerndem Schütteln im Laufe von zwei Stunden abwechselungsweise in kleinen Portionen 7,5 g Benzolsulfochlorid und 60 cm³ einer 22-proz. Kalilauge zugesetzt. Beim Ansäuern der Flüssigkeit schied sich das *N*-Benzolsulfo-l-hexahydro-phenylalanin in Form schöner, spießartiger Nadeln aus. Die aus wässrigem Alkohol umkrystallisierte Substanz besitzt den Smp. 147,5°. Sie ist leicht löslich in Alkohol und Äther, ziemlich leicht in heissem Wasser, schwerer in kaltem, und unlöslich in Petroläther.

0,007805 g gaben 0,016570 g CO₂ und 0,004603 g H₂O
 0,009892 g gaben 0,405 cm³ N₂ (22°, 722 mm)

C ₁₅ H ₂₁ O ₄ NS	Ber.	C 57,85	H 6,79	N 4,50%
	Gef.	„ 57,90	„ 6,60	„ 4,50%

Polarisation:

0,5096 g Subst., Gew. der Lösung 15,5696 g
 (Natronlauge) d = 1,013; 1 dm Rohr; α_D = - 1,750°
 [α]_D²⁰ = - 52,78°

0,3334 g Subst., Gew. der Lösung 13,1314 g
 (Alkohol) d = 0,795; 1 dm Rohr; α_D = - 0,047°
 [α]_D²⁰ = - 2,33°

N-Toluolsulfo-l-hexahydro-phenylalanin.

Die Verbindung wurde auf dieselbe Weise wie das N-Benzolsulfo-l-hexahydro-phenylalanin dargestellt. Zur besseren Reaktion wird das Toluolsulfochlorid in Chloroform gelöst und in dieser Lösungsweise mit 60 cm³ 22-proz. Natronlauge zur alkalischen Lösung der Aminosäure zugetropft.

Die erhaltene Substanz besitzt den Smp. 160,5°.

0,007635 g gaben 0,016550 g CO₂ und 0,005450 g H₂O
 0,007667 g gaben 0,290 cm³ N₂ (18°, 722 mm)

C ₁₆ H ₂₃ O ₄ NS	Ber.	C 59,04	H 8,02	N 4,30%
	Gef.	„ 59,12	„ 7,99	„ 4,21%

Polarisation:

0,3082 g Subst., Gew. der Lösung 14,0075 g
 (Alkohol) d = 0,795; 1 dm Rohr; α_D = + 0,020°
 [α]_D²⁰ = + 1,14°

N-β-Naphtalinsulfo-l-hexahydro-phenylalanin.

Darstellung wie die der Benzolsulfoverbindung. Nach Zugabe des Naphtalinsulfochlorides wird das Reaktionsgemisch angesäuert und das N-β-Naphtalinsulfo-l-hexahydro-phenylalanin fällt in feinen lanzettförmigen Nadeln aus. Sein Smp. liegt bei 185°.

0,006650 g gaben 0,015350 g CO₂ und 0,003797 g H₂O
 0,007316 g gaben 0,240 cm³ N₂ (18°, 725 mm)

C ₁₉ H ₂₃ O ₄ NS	Ber.	C 63,12	H 6,41	N 3,87%
	Gef.	„ 62,95	„ 6,39	„ 3,67%

Polarisation:

0,2034 g Subst., Gew. der Lösung 9,0930 g
 (Alkohol) d = 0,795; 1 dm Rohr; α_D = + 0,200°
 [α]_D²⁰ = + 11,24°

N-Benzoyl-l-hexahydro-phenylalanin-methylester.

Die Gewinnung des Methylesters geschieht am einfachsten durch Methylierung der Acylaminosäure mittels Diazomethan.

0,5 g N-Benzoyl-l-hexahydro-phenylalanin wurden in etwas Alkohol gelöst und dazu eine frisch bereitete ätherische Lösung von Diazomethan¹⁾ bis zur bleibenden Grünfärbung gegeben. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels bleibt eine krystalline Substanz zurück, welche nach dem Umkrystallisieren aus 20-proz. Alkohol bei 104,5^o—105^o zu klarer Flüssigkeit schmilzt. Die Krystalle bilden feine, centimeterlange Nadeln.

Der Körper ist in Wasser unlöslich. In Alkohol, Äther und heissem Ligroin löst er sich hingegen leicht. Aus letzterem wird er vorteilhaft umkrystallisiert, da die Löslichkeit in kaltem Ligroin gering ist.

0,007748 g gaben	0,020030 g CO ₂ und	0,005560 g H ₂ O
0,005435 g gaben	0,245 cm ³ N ₂ (21 ^o , 730 mm)	
C ₁₇ H ₂₃ O ₃ N	Ber. C 70,54	H 8,01
	Gef. „ 70,51	„ 8,03
		„ 5,02 ^o

Polarisation:

0,1638 g Subst., Gew. der Lösung	9,9170 g
(Alkohol) d = 0,795; 1 dm Rohr; a _D =	— 0,350 ^o
[α] _D ²⁰ =	— 26,66 ^o

N-p-Nitrobenzoyl-l-hexahydro-phenylalanin-methylester.

Die Methylierung des p-Nitrobenzoyl-l-hexahydro-phenylalanins mit Diazomethan führt zum N-p-Nitrobenzoyl-l-hexahydro-phenylalanin-methylester. Es ist bemerkenswert, dass bei dieser Reaktion ein zweiter Körper in geringerer Menge entsteht. Dieses Nebenprodukt konnte leider mangels an Substanz nicht untersucht werden.

Die mit Diazomethan versetzte alkoholische Lösung hinterlässt nach dem Verdunsten ein gelbes, viskoses Öl; durch Auskochen mit Ligroin lässt sich daraus der N-p-Nitrobenzoyl-l-hexahydro-phenylalanin-methylester gewinnen, der nach dreimaligem Umkrystallisieren aus diesem Lösungsmittel einen Smp. von 72^o zeigte. Die Krystalle bilden feine, zu Fächern vereinigte Nadeln.

0,003120 g gaben	0,245 cm ³ N ₂ (22 ^o , 724 mm)
C ₁₇ H ₂₂ O ₅ N ₂	Ber. N 8,38; Gef. N 8,65 ^o

Polarisation:

0,0122 g Subst., Gew. der Lösung	6,0497 g
(Alkohol) d = 0,795; 0,5 dm Rohr; a _D =	— 0,017 ^o
[α] _D ²⁰ =	— 21,20 ^o

N-Benzolsulfo-l-hexahydro-phenylalanin-methylester.

Diese Verbindung wurde auf analoge Weise wie die vorige, d. h. durch Diazomethaneinwirkung auf die Säure, erhalten. Ein farbloses, öliges Nebenprodukt ist in Ligroin weit weniger löslich. Der N-Benzol-

¹⁾ Pechmann, B. 28, 856 (1895).

sulfo-l-hexahydro-phenylalanin-methylester bildet feine farblose Nadeln vom Smp. 61° — $61,5^{\circ}$ (sintert bei 56°).

0,005614 g gaben 0,011250 g CO_2 und 0,003497 g H_2O

0,005520 g gaben 0,215 cm^3 N_2 (18° , 724 mm)

$\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{NS}$	Ber. C	59,04	H	7,13	N	4,30%
	Gef. „	58,90	„	6,97	„	4,35%

Polarisation:

0,0792 g Subst., Gew. der Lösung 9,8582 g

(Alkohol) $d = 0,795$; 1 dm Rohr; $\alpha_D = -0,140^{\circ}$

$[\alpha]_D^{20} = -21,92^{\circ}$

N-Toluolsulfo-l-hexahydro-phenylalanin-methylester.

Die Umsetzung des Toluolsulfo-l-hexahydro-phenylalanins mit Diazomethan liefert einen nadelig-krystallinen Methylester vom Smp. 114° . Neben ihm wurde eine kleine Menge einer, in Ligroin weniger gut löslichen Substanz vom Smp. 59° gefunden. (Diese Krystalle bestehen aus tafelligen rhombischen Prismen. Zu einer genauen Charakterisierung reichte das Material nicht hin.)

0,007375 g gaben 0,016320 g CO_2 und 0,004785 g H_2O

0,006330 g gaben 0,254 cm^3 N_2 (23° , 720 mm)

$\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{NS}$	Ber. C	60,12	H	7,42	N	4,12%
	Gef. „	60,36	„	7,26	„	4,38%

Polarisation:

0,3181 g Subst., Gew. der Lösung 9,9581 g

(Alkohol) $d = 0,795$; 1 dm Rohr; $\alpha_D = -0,435^{\circ}$

$[\alpha]_D^{20} = -17,13^{\circ}$

N- β -Naphthalinsulfo-l-hexahydro-phenylalanin-methylester.

Auch dieser Körper krystallisiert nadelig. Sein Smp. liegt nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Ligroin bei 99° (sintert bei 95°).

0,004960 g gaben 0,011685 g CO_2 und 0,002905 g H_2O

0,005842 g gaben 0,200 cm^3 N_2 (18° , 724 mm)

$\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{NS}$	Ber. C	63,96	H	6,72	N	3,73%
	Gef. „	64,25	„	6,57	„	3,82%

Polarisation:

0,1145 g Subst., Gew. der Lösung 9,8688 g

(Alkohol) $d = 0,795$; 1 dm Rohr; $\alpha_D = -0,210^{\circ}$

$[\alpha]_D^{20} = -22,77^{\circ}$

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

Les réactions du peroxyde d'azote et de l'oxyde d'azote sur le carbonate de calcium et la chaux

par E. Briner, J. P. Lugin et R. Monnier.

(23. XII. 29.)

Dès l'essor pris par la fixation industrielle de l'azote atmosphérique, le peroxyde d'azote est devenu un gros produit technique. Il est en effet le constituant des gaz nitreux produits par le procédé de fixation au moyen de l'arc, et il se forme comme corps intermédiaire dans la fabrication de l'acide nitrique par oxydation de l'ammoniac préparé, comme on sait, en énormes quantités au moyen des diverses méthodes de synthèse pratiquées industriellement (procédé *Haber-Bosch*, procédé *Claude*, procédé *Casale*, etc.).

Le plus souvent, quand il s'agit de la préparation de l'acide nitrique, le peroxyde d'azote est mis en présence d'eau à l'état gazeux, état dans lequel il est formé par un mélange de molécules N_2O_4 et NO_2 en proportions variables suivant la température, la pression et la dilution¹⁾. Mais, par suite de son point d'ébullition relativement élevé (26°) à la pression atmosphérique, on a trouvé avantage à le retirer du système gazeux sous forme condensée, en employant une réfrigération appropriée.

La récupération des oxydes d'azote par le froid a été jusqu'ici pratiquée surtout sur les gaz nitreux d'arc²⁾; mais il est clair que, si l'on y trouvait un intérêt industriel, on pourrait tout aussi bien, et même mieux en raison de la plus forte concentration des gaz nitreux, l'appliquer aux mélanges gazeux résultant de l'oxydation catalytique de l'ammoniac.

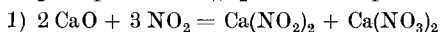
Ainsi le chimiste a à sa disposition le peroxyde d'azote gazeux ou liquide qu'il peut affecter à des destinations scientifiques ou industrielles. Ce fait justifie donc une étude plus approfondie des propriétés réactionnelles du peroxyde d'azote, qui ont d'ailleurs déjà été étudiées pour un certain nombre de cas. C'est à un travail de ce genre que sont consacrées les recherches faisant l'objet de ce mémoire.

¹⁾ Notons ici que, selon les mesures de tension superficielle de *Ramsay*, le peroxyde d'azote à l'état liquide est formé par des molécules N_2O_4 .

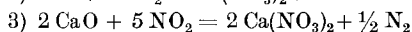
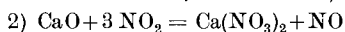
²⁾ Le procédé de récupération des gaz nitreux d'arc par le froid a été employé notamment par les *Nitrumwerke* dans leurs diverses usines. Il l'était encore, il y a quelques années, dans l'usine de la Roche de Rame de la *Société l'Azote Français*, qui a perfectionné les procédés élaborés par le regretté et éminent professeur *Ph. A. Guye*. C'est même avec du peroxyde liquide provenant de cette usine qu'ont été effectuées une partie des recherches dont il sera question plus loin; nous saisissons cette occasion de remercier très chaleureusement la *Société l'Azote Français* d'avoir bien voulu mettre à la disposition du Laboratoire de Chimie technique et théorique de l'Université de Genève plusieurs litres de peroxyde d'azote liquide.

Divers auteurs (la bibliographie du sujet sera indiquée plus loin) ont étudié la fixation du peroxyde d'azote ou des gaz nitreux en général sur de gros produits inorganiques tels que la chaux, le carbonate et le phosphate de calcium. Lorsqu'il s'est agi notamment de faire réagir les gaz nitreux ou le peroxyde d'azote sur ces deux derniers corps, les opérations ont été conduites généralement en présence d'eau. Dans ces conditions, en effet, les réactions devaient s'effectuer rapidement grâce à la formation d'acide nitrique ou nitreux. Mais, et c'est là un des buts principaux des recherches exposées dans ce mémoire et dans le mémoire suivant, il était intéressant d'examiner, aussi en l'absence d'eau, la réactivité du peroxyde d'azote sur les carbonate et phosphate de calcium. Ces combinaisons sont-elles attaquées par le peroxyde d'azote sec et, dans l'affirmative, quel est le mécanisme de ces réactions?

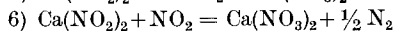
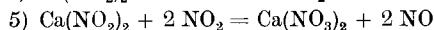
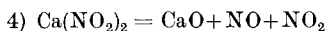
Bibliographie. La réaction entre la chaux et le peroxyde d'azote a donné lieu à plusieurs études. En 1907, *Schloesing*¹⁾ a breveté un procédé pour la récupération des oxydes d'azote par la chaux en milieu anhydre. La chaux façonnée en briquettes est soumise à l'action des gaz nitreux à la température de 400°. On obtient d'abord un mélange de nitrate et de nitrite de calcium; puis, par une oxydation subséquente due au peroxyde d'azote, la majeure partie du nitrite formé se transforme en nitrate. L'étude de cette réaction a été reprise par *Oswald*²⁾, qui admet le processus suivant:



Mais, comme on n'obtient jamais une quantité de nitrite équivalente à celle du nitrate et que, de plus, il se produit toujours une réduction des oxydes d'azote, *Oswald* fait intervenir encore les deux réactions suivantes, la réaction 2) étant prépondérante.



Partington et *Williams*³⁾ examinent le mécanisme de ces réactions en tenant compte de la décomposition du nitrite de calcium déjà étudiée par *Ray* et *Canguli*⁴⁾. Selon eux, les processus représentés par 4), 5) et 6) s'ajouteraient à 1) et 2).



La décomposition du nitrite selon 4) ne commence guère qu'à 230°; aussi *Partington* et *Williams* admettent-ils une décomposition selon 5), avec réoxydation continue de NO en présence d'oxygène.

En ce qui concerne les réactions des gaz nitreux avec les carbonates, nous avons trouvé sur le sujet les données ci-après:

D'après les recherches de *R. Muller*, indiquées sans autre référence par *Gmelin-Kraut* et *Moissan*⁵⁾, le peroxyde d'azote ne déplace pas l'anhydride carbonique du carbonate de calcium à la température ordinaire. Dans ses recherches, *Oswald*⁶⁾ n'a pas étudié la réaction du peroxyde d'azote sur le carbonate de calcium, mais celle de l'anhydride nitreux

1) *Schloesing*, brevets français N° 377 708 et 406 328, 1907.

2) *Marcel Oswald*, *Ann. chim.* [9] **1**, 44 (1914).

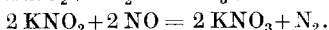
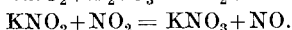
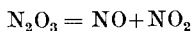
3) *Soc.* **125**, 447 (1924).

4) *Soc.* **87**, 177 (1905).

5) *Gmelin-Kraut*, *Handbuch der anorganischen Chemie*, 6. Aufl. **1**, 285, 1902; *Moissan*, *Traité de chimie inorganique*, **1**, 614.

6) loc. cit.

N_2O_3 qu'il fait intervenir à l'état gazeux sur le carbonate de potassium; il admet les processus:



Cette dernière réaction peut expliquer la très faible quantité d'azote produite.

La *Société l'Azote français* a pris un brevet¹⁾ pour un procédé de préparation d'un nitrate de calcium par réaction d'un mélange humide d'azote, d'oxygène et de peroxyde d'azote sur un composé de calcium tel que le carbonate, l'oxyde ou l'hydrate. Il faut noter que le brevet considère bien la présence d'humidité comme indispensable. Le procédé revient donc en définitive à grouper en une seule opération la formation d'acide nitrique à partir des gaz nitreux et l'attaque du composé de calcium par cet acide.

Plus récemment, *Schloesing*²⁾ propose de mettre en contact les oxydes d'azote en présence d'eau avec un composé du calcium peu soluble ($CaCO_3$), l'absorption étant poussée jusqu'à ce que tout le nitrite ait été pratiquement transformé en nitrate.

En résumé, dans la bibliographie, nous n'avons rien trouvé se rapportant aux réactions entre le peroxyde d'azote et le carbonate de calcium en l'absence d'eau, excepté le travail de *Muller* cité plus haut qui conclut à l'absence de réaction. Nous avons repris cette étude en examinant parallèlement et dans un but comparatif, d'abord l'action du peroxyde d'azote sur le carbonate de calcium et la chaux, puis l'action de l'oxyde d'azote sur la chaux et le carbonate de calcium.

Appareils, mode opératoire; méthodes analytiques.

Obtention du peroxyde d'azote pur et sec. Nos essais nécessitaient un peroxyde d'azote très pur et sec et en quantités assez importantes; pour l'ensemble de ces recherches, nous avons utilisé plus d'un litre de peroxyde d'azote liquide pur et sec. La purification du produit a exigé une méthode spéciale que nous exposons brièvement ci-après³⁾.

Nous sommes partis d'un peroxyde d'azote impur qui nous avait été tout d'abord envoyé de la Roche de Rame par la *Société l'Azote français* et que, dans la suite, nous avons préparé nous-même par calcination du nitrate de plomb. Pour le purifier, nous avons procédé de la manière suivante: La grosse ampoule contenant le peroxyde impur est adaptée à un appareil de purification spécial dans lequel on a fait le vide. On chauffe l'ampoule à 30° environ au bain-marie, le peroxyde entre en ébullition et les gaz commencent à cheminer à travers l'appareil. Ils passent alors successivement, 1° dans un serpentin vertical terminé par un réservoir et maintenu à 5°; le peroxyde d'azote parcourt ce serpentin de haut en bas, il se débarrasse ainsi de la plus grande partie de l'humidité et de l'acide nitrique qu'il contient; 2° dans plusieurs tubes à pentoxyde de phosphore d'une longueur totale de 1 m. environ; la dessiccation est alors complète; 3° dans un long serpentin vertical refroidi à -12° par un mélange neige carbonique-alcool. Ce serpentin se prolonge par sa partie inférieure dans l'ampoule de réception, également refroidie et qui servira de réservoir pour les opérations de mise en contact (ampoule *K*, fig. 1)⁴⁾. C'est dans cette ampoule que s'accumule le liquide résultant de la condensation du peroxyde d'azote; on voit, à sa partie supérieure, un joint côneique permettant de l'adapter au

¹⁾ Brevet suisse N° 90 960 (1921).

²⁾ Brevet français N° 609 264.

³⁾ Pour plus de détails, voir thèse *J. P. Lugin*, Genève, 1928.

⁴⁾ Les figures 1 et 2 sont extraites de la thèse de *J. P. Lugin*.

bas du serpentin de condensation de l'appareil qui vient d'être décrit. En mettant, par le joint plat *C*, l'ampoule en communication avec une trompe à vide et en ouvrant de temps en temps le robinet r_5 , on maintient le vide dans tout l'appareil de purification. Il est indispensable de pouvoir établir en tout temps la communication avec la trompe, car il est impossible d'obtenir un appareil parfaitement étanche, toutes les graisses à robinet étant attaquées par le peroxyde d'azote.

Nous croyons utile de signaler un autre détail de construction: l'ampoule de départ et l'ampoule-réservoir dans laquelle on récolte le peroxyde d'azote purifié sont munies toutes deux d'une petite cloche visible sur la fig. 1, à la partie inférieure de *K*; la cloche retenant toujours un peu de gaz, on évite ainsi les retards d'ébullition qui sont très gênants et qui ne peuvent être éliminés par aucun autre moyen.

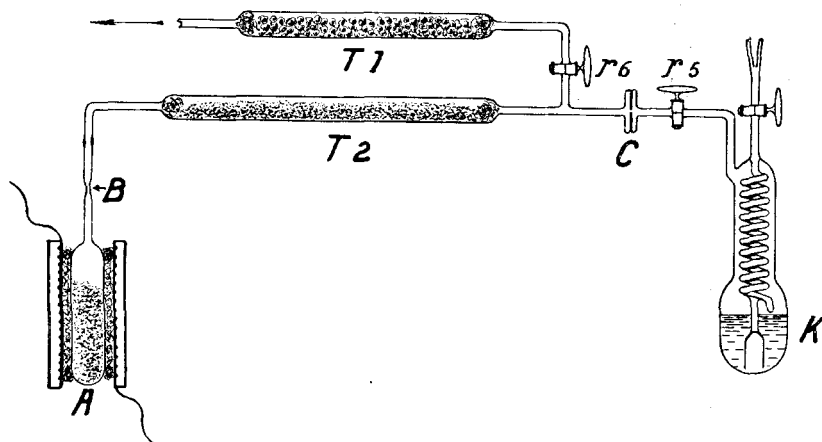


Fig. 1.

Longueur du tube $T_2 = 20$ cm.

Mise en contact du peroxyde liquide ou gazeux avec les solides. S'il s'agit d'étudier la réaction du peroxyde liquide sur un solide (carbonate de calcium, chaux ou phosphate de calcium) on introduit une quantité pesée de ce dernier dans l'ampoule *A* qui est reliée par une soudure¹⁾ à l'ampoule-réservoir, comme le montre la figure 1. T_1 est un tube de chlorure de calcium qui empêche les retours d'humidité de la trompe à vide; T_2 est un tube à pentoxyde de phosphore qui enlève les traces d'eau qui auraient pu pénétrer dans les corps au cours des dernières opérations. Le solide, déjà desséché auparavant, est encore chauffé dans l'ampoule même, placée dans un four électrique, ce qui achève la dessiccation. L'ampoule est ensuite refroidie à -30^0 environ par immersion dans un mélange réfrigérant neige carbonique-alcool et, par la manœuvre des robinets, on la remplit tout en maintenant un certain vide, par distillation du peroxyde d'azote, qui se dessèche encore en passant dans le tube T_2 . Cela fait, l'ampoule est détachée en *B*.

Quand il s'agit de mettre en contact le peroxyde gazeux avec un corps solide, on soude à la place de *A* une ampoule double du modèle représenté par la fig. 2. On a préalablement introduit le solide dans la partie horizontale A_I et on distille le peroxyde dans la partie verticale A_{II} . La séparation et la fermeture sont également facilitées par un étranglement B_I . Le solide se trouve alors constamment en contact avec une atmosphère de peroxyde d'azote. Avec ce dispositif, l'air étant éliminé, on maintient le solide,

¹⁾ Il ne faut pas oublier en effet que la dernière partie de l'appareil doit être entièrement soudée, tout organe nécessitant l'emploi de graisses (joints, robinets, etc) devant

qui sera porté à diverses températures par chauffage de l'ampoule dans un four électrique, sous une pression de peroxyde d'azote gazeux toujours constante: La pression de la tension de vapeur du liquide.

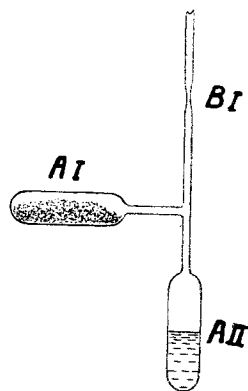


Fig. 2.

Pour les raisons indiquées plus loin, nous avons été amenés à examiner l'action de l'oxyde d'azote NO sur le carbonate de calcium et sur la chaux. Dans ce but, les ampoules contenant le solide ont été remplies à la pression atmosphérique avec de l'oxyde d'azote pur et sec préparé par réaction de l'acide sulfurique sur le nitrite de sodium dans un appareil générateur et dessiccateur mis à la place de l'ampoule K (fig. 1).

L'ouverture des ampoules se fait facilement au chalumeau; il faut cependant les refroidir pour éviter des ruptures si la réaction a produit des gaz. Dans le cas notamment des réactions avec le carbonate de calcium, qui dégagent du gaz carbonique, il a été nécessaire de les refroidir jusqu'à -80° .

Les systèmes solides obtenus ont été traités assez longtemps (6 à 48 heures) par le vide dans un dessiccateur que l'on portait à une température de 45° environ au moyen d'une petite résistance de chauffage qui y était placée. Nous

pensons avoir ainsi éliminé à peu près tout le peroxyde d'azote qui pouvait être retenu par absorption dans les produits solides pulvérulents.

Méthodes analytiques. Dans les produits solides et dans les différents systèmes, nous avons à analyser l'azote total, l'azote sous forme de nitrite et le calcium¹⁾.

Dosage de l'azote fixé. Nous avons employé la méthode classique de *Devarda*, en modifiant toutefois légèrement l'appareil pour obtenir des résultats plus précis. L'appareil que nous avons employé était composé d'un ballon à fond rond de 300 cm^3 surmonté d'une colonne de déphlegmation qui était constituée par un tube vertical de 35 cm . de long et de $2,5\text{ cm}$. de diamètre rempli de petits fragments de tubes de verre. Cette colonne communiquait, par l'intermédiaire d'un réfrigérant vertical descendant, avec une éprouvette à boules de *Frésenius* pouvant contenir 50 cm^3 de liquide. L'entraînement de soude, inévitable dans cette opération, a pu être ainsi considérablement réduit: il correspondait à environ $0,3\text{ cm}^3$ d'une solution décimale de soude. La quantité entraînée a du reste été soigneusement déterminée pour chaque série d'analyses et déduite des résultats obtenus.

Dosage du nitrite. L'azote fixé sous forme de nitrite a été dosé par la méthode au permanganate.

Dosage du calcium soluble. La solution est précipitée par l'oxalate d'ammonium; puis le précipité, lavé à l'eau chaude, est dissous dans l'acide sulfurique et titré au permanganate de potassium²⁾.

Analyse des gaz. Dans certains essais nous avons procédé à l'analyse des gaz contenus dans les ampoules après réaction. A cet effet, les ampoules sont soudées à une burette dans laquelle les gaz sont aspirés par abaissement d'un réservoir à mercure relié à la burette par un tube de caoutchouc. De la burette, le gaz est conduit, en vue de l'analyse, dans deux pipettes de *Hempel* contenant, la première une solution de potasse à 33% qui retient le gaz carbonique et le peroxyde d'azote, la deuxième une solution de sulfate ferreux qui absorbe l'oxyde d'azote. Les gaz non absorbés dans ces solutions peuvent être de l'azote et du protoxyde d'azote; ce dernier est un peu soluble dans une solution de potasse ou de sulfate ferreux.

¹⁾ Des détails plus complets sur les méthodes analytiques mises en œuvre se trouvent dans la thèse de *J. P. Lugrin*, loc. cit.

²⁾ *Treadwell*, Manuel de Chimie analytique, t. 2, p. 72 et 573.

I. *Action du peroxyde d'azote sur le carbonate de calcium.*

Quelques-uns des résultats parmi les plus significatifs sont rassemblés dans le tableau 1.

Tableau 1.

N° d'ordre des essais	Température	Durée en heures	Teneur en N en %	Teneur en Ca(NO ₃) ₂ en %
A ₁	15°	48	1,6	9,6
A ₂	15°	144	2,9	16,9
A ₃	15°	240	10,5	61,4
A ₄	15°	624	16,6	97,5
A ₅	130°	48	2,7	15,9
A ₆	130°	96	4,4	25,9
A ₇	130°	144	6,8	39,6
A ₈	230°	8	4,0	23,7
A ₉	230°	24	7,2	42,4
A ₁₀	230°	96	11,3	66,3
A ₁₁	230°	120	rupture de l'ampoule.	
A ₁₄	310°	5	2,9	17,3
A ₁₇	310°	15	7,3	42,1
A ₁₈	360°	12	3,4	19,8
A ₂₀	360°	16	7,7	44,9
A ₂₁	360°	18	10,8	63,3
A ₂₂	400°	15	5,7	33,6

Malgré les difficultés de réaliser une bonne comparaison dans les réactions entre solides et gaz, celles-ci, ainsi que le fait apparaître le tableau, se poursuivent dans leur ensemble avec une certaine régularité. Notons par exemple les résultats relevés pour les températures de 15°, 130° et 230°, qui montrent que la fixation de l'azote sous forme de nitrate de calcium s'est poursuivie très régulièrement. Après un contact prolongé de 26 jours à 15°, le carbonate de calcium a été presque entièrement converti en nitrate.

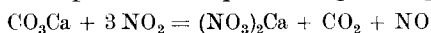
La comparaison entre l'azote fixé à 15°, à 130° et à 230° montre l'influence accélératrice exercée par l'élévation de la température; après 48 heures de contact, on trouve respectivement pour ces trois températures les teneurs d'azote fixé de 1,6, 2,7 et 9,6% (cette dernière valeur trouvée par extrapolation graphique). Les courbes tracées en fonction de ces résultats mettent en évidence le ralentissement qui se produit dans la réaction, comme on devait s'y attendre d'ailleurs, lorsque le produit solide est suffisamment concentré en nitrate.

Aux températures plus élevées, les réactions deviennent beaucoup plus rapides, le défaut de comparaison des conditions se fait sentir davantage et les résultats sont moins réguliers.

Les analyses ont montré que les gaz, après réaction, contenaient environ 75% de CO₂, le reste étant de l'oxyde d'azote accompagné d'un peu de gaz non absorbables (azote ou protoxyde d'azote).

Le peroxyde d'azote de l'ampoule, liquide brun à la température ordinaire et solide incolore à basse température, a passé, après la réaction, à l'état de liquide vert à la température ordinaire et de solide bleu à basse température. Il s'est donc formé de l'anhydride nitreux N₂O₃, par suite du dégagement d'oxyde d'azote et de la réaction de ce corps avec le peroxyde non transformé.

Ainsi, comme le montrent les résultats du tableau, et contrairement à l'indication de *R. Muller*¹⁾, le peroxyde d'azote réagit, soit à l'état liquide, soit à l'état gazeux, sur le carbonate de calcium en donnant du nitrate et en dégageant de l'anhydride carbonique et de l'oxyde d'azote. Le processus peut être représenté par l'équation:



Dans son étude des réactions de l'anhydride nitrique gazeux sur le carbonate de potassium, *Oswald*²⁾ admet que le peroxyde donne du nitrite et du nitrate de potassium en dégageant de l'anhydride carbonique, le nitrite se transformant ultérieurement en nitrate avec dégagement de NO. Or, si *Oswald* a pu enregistrer la présence de nitrite dans le cas du carbonate de potassium, nous n'avons pas reconnu ce corps dans nos essais sur le carbonate de calcium, et cela quelles que soient la durée et la température des réactions. En revanche, des essais faits exactement dans les mêmes conditions de durée et de température avec la chaux (voir plus loin), ont toujours donné une certaine quantité de nitrite.

On pourrait penser que l'absence de nitrite telle qu'elle a été constatée dans le traitement du carbonate de calcium est due au fait que le peroxyde, étant en grand excès, a pu transformer complètement le nitrite, qui se serait primitivement formé. Mais voici un essai qui infirme cette interprétation:

Nous avons pris une ampoule ordinaire contenant du carbonate de calcium et du peroxyde d'azote gazeux à la pression atmosphérique. Cette ampoule a été chauffée jusqu'à décoloration du gaz. Après ouverture à froid, le gaz se colore immédiatement en brun par l'accès de l'air dans l'ampoule, ce qui dénote la présence de NO. Or dans cette expérience, où le carbonate de calcium s'est trouvé en grand excès, nous n'avons pas non plus constaté la formation de nitrite. D'ailleurs la présence de nitrite dans la réaction du peroxyde d'azote sur la chaux est également contraire à l'interprétation envisagée dans l'alinéa précédent, car il n'y a pas de raison que le nitrite qui serait formé à partir du carbonate soit plus rapidement oxydé que celui résultant de la réaction du peroxyde sur la chaux.

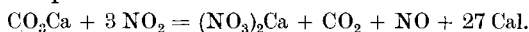
¹⁾ loc. cit.

²⁾ loc. cit.

Ces observations présentent une certaine analogie avec celles qui ont été faites dans les recherches exposées dans l'un des mémoires qui suivent, portant sur les réactions entre l'anhydride sulfureux et le carbonate de calcium ou la chaux. Dans le cas de la chaux, on a obtenu un mélange de sulfite et de sulfate, tandis que, dans le cas du carbonate, il ne se forme que du sulfite.

La réaction exprimée par l'équation chimique citée plus haut, s'effectuant complètement de gauche à droite, du moins dans les conditions de nos opérations, doit trouver son explication dans une exothermicité marquée.

Effectivement la chaleur dégagée par cette réaction, telle qu'on la calcule à partir des chaleurs de formation des constituants réactionnels, chaleurs de formation qui sont données dans les tables, conduit à l'équation thermochimique:



Il eût été intéressant de reconnaître s'il existe une différence de réactivité sur le carbonate de calcium entre les deux formes du peroxyde gazeux NO_2 et N_2O_4 , car, à 130° et sous la pression régnant dans l'appareil, la vapeur de peroxyde se trouve presque uniquement formée de la molécule NO_2 . Mais cette action s'exerçant en même temps que celle de la température, il a été impossible de dégager nettement la part qui lui revient dans les variations de la vitesse de réaction.

II. Action du peroxyde d'azote sur la chaux vive.

Les essais ont été conduits selon le mode opératoire décrit plus haut pour le système peroxyde d'azote-carbonate de calcium. Quelques-uns des résultats les plus caractéristiques sont consignés dans le tableau 2.

Tableau 2.

N ^o d'ordre des essais	Tempé- rature	Durée en heures	Teneur du solide en N en %	Teneur du produit en $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ en %	Teneur du produit en $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ en %
B ₂	310 ^o	6 h.	8,2	24,4	19,0
B ₃	310 ^o	15 h.	11,5	34,1	27,0
B ₄	360 ^o	5 h.	13,5	62,8	13,0
B ₈	360 ^o	12 h.	12,1	48,9	17,7
B ₅	360 ^o	16 h.	13,6	44,8	28,4
B ₆	360 ^o	18 h.	12,0	49,2	21,9
B ₇	360 ^o	18 h.	13,1	42,5	27,5
B ₉	400 ^o	7 h.	10,2	40,9	15,2
B ₁₀	400 ^o	15 h.	13,1 ¹⁾	40,4	14,4

On a déjà noté l'absence de nitrite dans le cas du carbonate de calcium, alors que dans le système peroxyde d'azote-chaux, les

¹⁾ Moyenne de deux mesures.

proportions d'azote fixé sous forme de nitrite sont toujours très fortes. Cependant ces proportions sont toujours plus faibles que les proportions d'azote fixé sous forme de nitrate, ce qui prouve que le nitrite a été partiellement oxydé en nitrate, comme l'avaient indiqué *Oswald* et *Parlington* et *Williams*¹⁾. Il convient de remarquer aussi que les proportions de nitrite par rapport aux proportions de nitrate ont une tendance à diminuer avec l'accroissement de température. Cette diminution s'expliquerait par le fait que le nitrite est d'autant moins stable que la température est plus élevée.

Mais il faut tout particulièrement relever, par rapport à la réaction du peroxyde sur le carbonate de calcium, l'irrégularité de la réaction du peroxyde d'azote sur la chaux.

Si, au début, la vitesse de réaction est plus grande que celle constatée pour la réaction du peroxyde sur le carbonate de calcium, elle diminue beaucoup plus fortement avec le temps, au point même de présenter une espèce d'arrêt lorsque le titre en azote du solide atteint 13—14%. Ces irrégularités sont attribuables au changement de consistance du produit solide; celui-ci, formé d'un mélange de nitrite, de nitrate et de chaux, prend une consistance pâteuse qui s'oppose à la pénétration du peroxyde dans la masse. Après refroidissement, la masse solidifiée, qui adhère fortement au verre, apparaît constituée par plusieurs couches dont les compositions sont forcément différentes. Nous n'avons jamais observé ces phénomènes dans la réaction du peroxyde sur le carbonate de calcium, laquelle, ainsi que nous l'avons relevé, se poursuit toujours régulièrement²⁾.

III. *Action de l'oxyde d'azote sur la chaux et le carbonate de calcium.*

Nous venons de voir que la réaction du peroxyde sur la chaux et le carbonate de calcium produisait du bioxyde d'azote, NO. Ce corps réagit-il à son tour sur la chaux ou le carbonate de calcium en perdant tout ou partie de son oxygène? Il était important de le savoir pour l'utilisation de la chaux ou du carbonate de calcium dans la récupération des gaz nitreux, car une réduction du bioxyde d'azote constituerait naturellement une perte de l'azote récupérable.

A cet effet, nous avons rempli avec du gaz NO des ampoules contenant de la chaux ou du carbonate de calcium. Ces ampoules, remplies à la pression d'une atmosphère, ont été maintenues à la température de 400° pendant 22 heures. Après quoi, leur contenu gazeux a été aspiré dans une burette en vue de l'analyse. Ces différentes opérations ont été conduites comme on l'a indiqué plus haut. En outre, pour tenir compte des causes d'erreur, nous avons procédé à un essai-témoin sur une ampoule renfermant de l'oxyde d'azote seul, ampoule qui a été

¹⁾ loc. cit.

²⁾ On peut penser que le dégagement de CO₂ favorise la pénétration du peroxyde et sa réaction avec le solide.

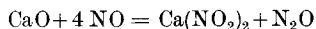
chauffée dans les mêmes conditions que les autres. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau 3.

Tableau 3.

N ^o d'ordre des essais	Durée	Temp.	Teneur du produit en nitrite en %	Nitrate	Gaz aspiré en cm ³
x_1	21 h.	400 ^o	0,9	traces	20,7
x_2	21 h.	400 ^o	0,9	traces	22,5
y_1	21 h.	400 ^o	0	traces	28,1
y_2	21 h.	400 ^o	0	traces	30,1
témoin	21 h.	400 ^o	—	—	29,2

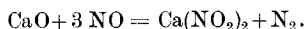
Dans ce tableau, les essais x_1 , x_2 se rapportent à la chaux, y_1 , y_2 au carbonate de calcium.

On remarque immédiatement une différence très nette entre ces deux sortes d'essais. Dans le cas de la chaux, on note une réduction marquée des volumes gazeux aspirés, le témoin donnant 29,2 cm³ et les essais x_1 , x_2 , 20,7 et 22,5. Avec le carbonate de calcium au contraire, il n'y a pas de réduction de volume appréciable, et par conséquent pas de destruction appréciable de NO. Cependant, tous les essais ont donné des traces de nitrate par la réaction avec la brucine qui est, il est vrai, extrêmement sensible. Ce nitrate peut provenir de la présence de traces de peroxyde d'azote dans le gaz. Nous relèverons encore l'absence de nitrite dans les essais y_1 et y_2 portant sur le carbonate, alors que les essais x_1 et x_2 , portant sur la chaux, en ont donné une quantité faible mais appréciable: Un peu moins de 1%. La réduction de volume et la présence de nitrite dans le système NO-CaO peuvent s'expliquer par une réaction analogue à celle de l'oxyde d'azote sur la potasse caustique, réaction trouvée par *Gay-Lussac* et étudiée plus tard par *Muster*¹⁾. Dans le cas de la chaux, cette réaction s'écrira:



Effectivement, si l'on calcule, selon cette équation et d'après les essais x_1 et x_2 , les poids de nitrite correspondant aux volumes de NO ayant réagi, on obtient bien des résultats du même ordre de grandeur. Il y a lieu de remarquer cependant la lenteur de cette réaction puisque la production de 0,9% de nitrite a exigé 21 heures de chauffage à 400^o.

On peut aussi supposer une réaction du NO sur la chaux avec formation de nitrite et d'azote selon:



En vue d'obtenir des données plus précises, nous avons fait quelques essais à des températures plus basses, mais les résultats enregistrés ont été moins nets.

¹⁾ *J. Muster*, Thèse Genève 1908.

Comme les réactions du peroxyde avec la chaux développent toujours de l'oxyde d'azote (voir plus haut) et que l'oxyde d'azote se forme aussi par la dissociation du peroxyde au-dessus de 180°, il faut prévoir de ce fait une légère perte d'azote récupérable quand on met le peroxyde en présence de chaux. Rappelons que *Oswald et Partington* et *Williams* ont noté précisément la formation d'un peu d'azote dans la réaction du peroxyde d'azote sur la chaux.

Nos essais ayant montré que l'oxyde d'azote est plus stable vis-à-vis du carbonate de calcium, ce dernier corps présente donc un certain avantage sur la chaux comme agent d'absorption des gaz nitreux.

IV. Réaction du peroxyde d'azote dilué dans l'air sur le carbonate de calcium et la chaux.

Après avoir comparé l'absorption du peroxyde d'azote pur par la chaux avec l'absorption de ce gaz par le carbonate de calcium et après avoir constaté certains avantages en faveur du carbonate de calcium, il était indiqué, de procéder aux mêmes études comparatives avec du peroxyde dilué dans l'air tel qu'il est préparé industriellement.

Nous avons fait ces comparaisons sur un mélange air-peroxyde d'azote contenant environ 10% de peroxyde et avons opéré aux températures de 18° et de 95°. Pour réaliser un meilleur contact entre les solides et le gaz, nous avons eu recours au dispositif suivant:

De l'air sec, dont le débit est mesuré par un anémomètre, barbote dans une ampoule contenant le peroxyde d'azote liquide maintenu à 0°; l'air entraîne dans ces conditions à peu près son volume de peroxyde gazeux NO₂ (N₂O₄). Une arrivée d'air supplémentaire, dont le débit est réglé suivant les indications d'un autre anémomètre, permet de diluer le peroxyde au degré voulu. Le mélange gazeux ainsi préparé est dirigé au travers d'un tube à pentoxyde de phosphore dans la chambre à réaction. Celle-ci est constituée par un simple tube de verre horizontal dans lequel le solide, CaO ou CO₃Ca, est étalé et constamment brassé par un agitateur formé par une baguette de verre coudée actionnée par une turbine. L'opération terminée, les solides sont soumis à l'analyse par la méthode indiquée plus haut pour déterminer leur teneur en azote. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau 4.

Tableau 4.

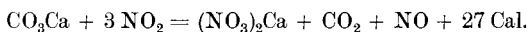
Système	Température	Durée	Teneur du produit en N en %
CaCO ₃ - NO ₂	18°	5 h.	0,56
CaO - NO ₂	18°	5 h.	0,45
CaCO ₃ - NO ₂	18°	8 h.	0,90
CaO - NO ₂	18°	8 h.	0,48
CaCO ₃ - NO ₂	95°	2 h. ½	0,26
CaO - NO ₂	95°	2 h. ½	0,25

Malgré les causes d'erreur plus grandes dans ces expériences que dans les opérations faites précédemment en ampoules fermées, la capacité

d'absorption du carbonate de calcium pour le peroxyde d'azote dilué est, comme le montre le tableau, toutes choses égales, aussi forte, et même plus forte à la température ordinaire, que celle de la chaux.

RÉSUMÉ.

1^o Contrairement à certaines données bibliographiques, le peroxyde d'azote sec à l'état liquide ou à l'état gazeux réagit avec le carbonate de calcium, en donnant du nitrate de calcium (pas de formation de nitrite), de l'oxyde d'azote et de l'anhydride carbonique, selon l'équation exothermique ci-dessous:



L'absorption du peroxyde d'azote se poursuit régulièrement avec le temps; sa vitesse est fortement accrue par l'élévation de la température.

2^o Le peroxyde d'azote réagit sur la chaux en donnant du nitrate, du nitrite de calcium et de l'oxyde d'azote. L'absorption n'est pas régulière en raison de la consistance pâteuse prise par la substance solide sous l'effet de la réaction, ce qui gêne la pénétration du peroxyde d'azote dans la masse.

3^o L'oxyde d'azote NO, mis en présence à 400^o de carbonate de calcium ou de chaux, n'a pas réagi d'une façon appréciable avec le premier de ces corps, mais il a été décomposé en faible proportion par le second, d'où une perte légère en azote récupérable.

4^o Dans un appareil permettant le brassage de la masse solide, le peroxyde d'azote dilué à 10% dans l'air a été absorbé dans de meilleures conditions par le carbonate de calcium que par la chaux.

5^o De ces constatations, il résulte que le carbonate de calcium, qui est bien meilleur marché que la chaux, pourrait présenter certains avantages comme agent d'absorption du peroxyde d'azote dans le problème de la récupération des gaz nitreux¹⁾.

Une partie de ces recherches ont bénéficié d'une subvention de l'*Aluminium-Fonds*, Neuhausen. Nous remercions ici très chaleureusement le Comité de cette Fondation.

Laboratoire de Chimie technique et théorique de l'Université de Genève. Novembre 1929.

¹⁾ Brevet Suisse N^o 134 082 (1928) demandé par E. Briner, J. P. Lugrin et R. Monnier.

Réaction du peroxyde d'azote sur le phosphate de calcium

par E. Briner et J. P. Lugin.

(23. XII. 29.)

Le système peroxyde d'azote-phosphate de calcium a surtout été étudié du point de vue industriel en vue de l'obtention d'engrais mixtes phosphatés et nitrés. A cet effet, on a considéré exclusivement la réaction du peroxyde d'azote sur le phosphate en présence de quantités plus ou moins grandes d'humidité.

Ph. A. Guye indique¹⁾ que des mélanges d'oxyde d'azote et d'oxygène réagissent en présence d'eau sur du phosphate tricalcique donnent des phosphates, du nitrate et du nitrite de calcium, le phosphate passant successivement à l'état de phosphate bicalcique puis de phosphate monocalcique. Avec le temps, le nitrite est oxydé en nitrate par le peroxyde d'azote avec dégagement d'oxyde d'azote qui est transformé ultérieurement en peroxyde par l'oxygène en excès.

*V. N. Morris*²⁾ pratique l'absorption du peroxyde d'azote en concentrations de 10 à 16% dans de l'eau ou des solutions d'acide nitrique contenant des phosphates en suspension, ce qui augmente sensiblement la capacité d'absorption des solutions. Il se produit du nitrate de calcium et le phosphate insoluble est transformé en phosphate soluble $(\text{PO}_4)_2\text{CaH}_4$.

Il faut enfin signaler que *Ramsay*³⁾ a préconisé l'absorption des gaz nitreux par les phosphates d'aluminium, de magnésium et de fer.

Nous avons repris l'étude du système peroxyde d'azote-phosphate tricalcique en vue de déterminer: 1^o si une réaction se produit en l'absence d'eau et selon quel mécanisme, et 2^o le mécanisme de la réaction en présence d'eau.

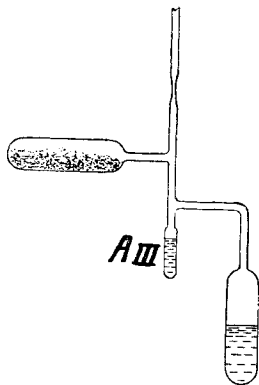


Fig. 1.

Mode opératoire. Pour la mise en contact en l'absence d'eau du peroxyde d'azote liquide ou gazeux et du phosphate tricalcique, nous avons eu recours aux dispositifs décrits dans le mémoire précédent au sujet de la réaction du peroxyde d'azote et du carbonate de calcium. Pour l'introduction d'eau en quantités données, nous avons utilisé un appareil un peu différent comprenant, outre les deux ampoules, un petit tube *A III* (voir figure 1)⁴⁾.

Méthodes analytiques. Pour l'azote et le calcium, nous avons eu recours au procédé utilisé dans l'étude des systèmes peroxyde d'azote-phosphate de chaux et peroxyde d'azote-chaux étudiés dans le mémoire précédent.

L'extraction de la partie soluble dans laquelle se trouvent les produits azotés et le phosphate monocalcique s'est faite d'après les procédés ordinaires.

¹⁾ Brevet français N^o 389 864 (1907).

²⁾ *Ind. Eng. Chem.* **19**, 1143—1147, (1927).

³⁾ *Eng. Pat.* 16 067 et 16 068, (1907).

⁴⁾ Cette figure est extraite de la thèse de *J. P. Lugin*, dans laquelle on trouvera des détails plus circonstanciés concernant le mode opératoire mis en œuvre.

Dans les opérations d'extraction et de lavage, nous avons toujours effectué parallèlement des essais à blanc sur le phosphate tricalcique pour déterminer les corrections dues à la faible solubilisation de ce corps.

Dosage du phosphate soluble dans l'eau; phosphate monocalcique. Nous avons opéré selon les indications données par *Treadwell* pour précipiter l'acide phosphorique comme phosphomolybdate d'ammonium et pour doser alcalimétriquement le phosphore dans le fer et l'acier¹⁾. En principe nous avons opéré comme suit: la solution obtenue par lavage à l'eau était additionnée de nitrate d'ammonium et d'acide nitrique, puis précipitée par le molybdate d'ammonium. Le précipité, bien lavé, était introduit dans une quantité connue de soude normale, puis titré à recul par de l'acide sulfurique normal.

Dosage du phosphate bicalcique. Il a été effectué par la méthode habituelle. Le solide, après épuisement par l'eau, a été digéré dans une solution de citrate d'ammonium; après filtration, la solution a été précipitée par la mixture magnésienne et le précipité, calciné et pesé, a donné le phosphore dissous sous forme de phosphate bicalcique.

Les résultats obtenus sont consignés dans les tableaux 1 et 2.

Tableau 1.

Analyse des produits obtenus par contact entre le peroxyde d'azote liquide et le phosphate de calcium.

(Traitement après ouverture des ampoules: 6 h. au vide à 45°).

N° de l'essai	Durée	Quantité d'eau % ²⁾	Partie soluble dans l'eau			Partie soluble dans le citrate P % phosphate bicalcique
			N %	P % phosphate mono-calcique	Ca %	
17	33 jours	0	0,84	0,05	1,30	
18	33 „	0	0,84			
16	33 „	0	1,21	0,15	1,30	
19	32 „	traces	1,81	0,18	1,85	
22	34 „	0,1	1,87	0,22		
20	34 „	0,15	2,11			
23	33 „	0,2	2,78	0,38	3,65	
24	37 „	0,25	2,23	0,23		
25	33 „	0,5	3,56	0,24		5,25
26	33 „					4,95
29	39 „	1	5,55	0,27	6,00	
32	34 „	5	6,52	1,15		
33	34 „	10	7,72	3,09		

Pour l'essai N° 36 on avait introduit en A_{III} (Fig. 1) une petite quantité d'eau qui s'est complètement vaporisée après un certain temps. Dans l'essai 37, la quantité d'eau était plus forte et pendant toute la durée du contact il y avait un peu d'eau liquide dans l'ampoule A_{III}.

¹⁾ *Treadwell*, Manuel de Chimie analytique, t. 2, 403 et 545. Nous avons fait subir à la méthode décrite quelques légères modifications, qui nous ont été suggérées par M. *Winkler*, Professeur à l'École des Mines de Mons.

²⁾ La quantité d'eau est exprimée en % du poids de peroxyde utilisé pour chaque essai.

Tableau 2.

Analyse des produits obtenus par contact entre le peroxyde d'azote gazeux et le phosphate de calcium.

(Traitement après ouverture des ampoules: 6 h. au vide à 45°)

N° de l'essai	Durée	Eau	Partie soluble dans l'eau			Partie soluble dans le citrate P % phosphate bicalcique
			N %	P % phosphate mono-calcique	Ca %	
34	32 jours	sec	2,05	0,11	2,05	
36	32 "	un peu de vap. d'eau	2,59	0,01	3,45	4,54
37	32 "	vap. d'eau en équil. avec son liquide	3,74	0,00	4,90	

De plus, nous avons déterminé, pour un certain nombre d'échantillons, l'acidité de la partie soluble et l'acidité totale, au moyen d'une solution de soude 0,1-n. Pour doser „l'acidité soluble“, on épuisait le corps à étudier par l'eau et titrait dans cette solution en employant de la phénol-phtaléine comme indicateur. La détermination de „l'acidité totale“ se faisait en mettant le produit en suspension dans l'eau et en y faisant directement couler la soude. Il fallait alors pousser le titrage jusqu'à ce que la coloration de la phénolphtaléine, tout d'abord fugitive, persiste pendant 2 ou 3 minutes.

Pour donner plus de rigueur à ce dosage nous avons comme précédemment effectué les mêmes analyses sur le phosphate de calcium non traité par le peroxyde d'azote, et les teneurs en acidité ainsi trouvées ont été soustraites de celles qui furent données par les autres échantillons.

Le tableau 3 donne ces valeurs rectifiées, exprimées en cm³ de NaOH 0,1-n. pour des prises pesant toutes 1 gr.

Tableau 3.

Acidité totale et acidité soluble en cm³ de NaOH 0,1-n.

N° des essais . .	17	20	29	34	36
Nature des essais	NO ₂ liqu. sec	NO ₂ liqu. + 15% H ₂ O	NO ₂ liqu. + 1% H ₂ O	NO ₂ gaz sec	NO ₂ gaz + vapeur d'eau
Acidité totale .	4,75	9,50	13,25	10,75	11,25
Acidité soluble .	3,25	3,50	3,75	3,75	4

De ces résultats découlent les conséquences suivantes que nous compléterons par quelques observations :

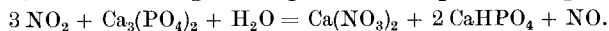
Le peroxyde d'azote ne réagit pas sur le phosphate tricalcique en milieu sec. Les faibles quantités d'azote fixé et de calcium solubilisé dans les essais sans eau peuvent s'expliquer par le fait qu'il est très difficile de dessécher complètement un corps pulvérulent. L'humidité retenue a réagi alors avec le peroxyde d'azote et a donné lieu aux processus qui seront indiqués plus loin à propos de l'action du peroxyde sur le phosphate en présence d'eau. Nous avons pensé aussi à l'absorption d'une certaine quantité de peroxyde par le phosphate. Mais il ne peut s'agir de ce phénomène, car la teneur en azote du produit solide obtenu ne baisse pas après qu'il a été soumis à l'action prolongée du vide et de la chaleur. En outre, l'épuisement de ce produit par le tétrachlorure de carbone dans lequel le peroxyde est soluble n'a pas entraîné de peroxyde.

Lorsque l'on opère en présence d'eau, les quantités d'azote fixé et de calcium retrouvé dans la solution aqueuse croissent avec les quantités d'eau introduites dans les ampoules. Ainsi l'attaque du phosphate par le peroxyde est fonction de la quantité d'eau ajoutée. N'ayant pu constater la présence de nitrite après la réaction, nous en concluons que tout l'azote a été fixé sous forme de nitrate.

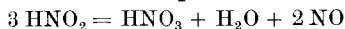
Le peroxyde mis en contact directement ou par sa vapeur avec le phosphate prend, après d'un certain temps, une couleur verte, qui tourne au bleu foncé par refroidissement. Cela est l'indice qu'il y a eu formation d'anhydride nitreux N_2O_3 provenant de la réduction du peroxyde par l'oxyde d'azote dégagé dans la réaction entre le phosphate, le peroxyde d'azote et l'humidité.

Remarquant que l'acidité totale est toujours beaucoup plus forte que l'acidité soluble dans l'eau et que, d'autre part, le phosphore soluble dans l'eau est toujours en proportions très faibles sauf dans les essais où le peroxyde d'azote est fortement additionné d'eau, on doit conclure qu'en présence de peu d'eau, l'attaque du phosphate s'effectue surtout avec formation de phosphate bicalcique; celui-ci a d'ailleurs été décelé et dosé dans plusieurs essais (essais 25, 26 et 36).

Dès lors, la réaction globale peut être représentée par l'équation :



L'acide nitreux formé intermédiairement n'a pas, en raison de sa faiblesse, réagi sur le phosphate en donnant du nitrite. Cet acide, qui n'est pas stable, s'est donc décomposé selon le processus bien connu :

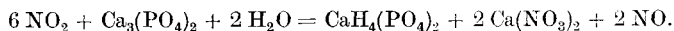


ou a été oxydé par le peroxyde selon :



L'acide nitrique formé a réagi ensuite avec le phosphate, tandis que le NO dégagé a été absorbé par le peroxyde liquide en donnant de l'anhydride nitreux.

Dans les essais comportant l'intervention de proportions plus fortes d'eau (essais 32 et 33), une certaine quantité de phosphore se trouve sous forme de phosphate monocalcique soluble dans l'eau. La transformation aboutissant à ce résultat peut alors être représentée par l'équation :



RÉSUMÉ.

Le phosphate tricalcique n'est pas attaqué d'une manière appréciable par le peroxyde d'azote liquide ou gazeux à l'état sec.

En présence d'eau, le phosphate tricalcique est transformé en phosphate bicalcique (peu d'eau) ou en phosphate monocalcique (quantité d'eau plus forte). En même temps, il se forme du nitrate de calcium et il se dégage de l'oxyde d'azote sans production de nitrite.

Laboratoire de Chimie technique et théorique de l'Université de Genève. Novembre 1929.

Les réactions de l'anhydride sulfureux sur le carbonate et le phosphate de calcium

par E. Briner et R. Monnier.

(23. XII. 29.)

La destination de ces recherches est analogue à celle indiquée dans le mémoire précédent. Il s'agissait d'étudier la réaction de l'anhydride sulfureux sec sur les carbonate et phosphate de calcium. Ces réactions, comme on le verra, ne sont en effet pas de même nature que celles qui caractérisent l'acide sulfureux, c'est-à-dire SO_2 en présence de l'eau.

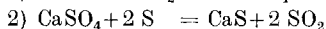
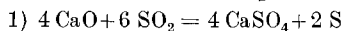
I. Réaction de l'anhydride sulfureux sur le carbonate de calcium.

Nous n'avons pas trouvé dans la bibliographie d'étude expérimentale relative à l'action de l'anhydride sulfureux sec sur le carbonate de calcium. Cependant des recherches ont été faites sur des sujets présentant une certaine liaison avec celui traité ici. *Röhrig*¹⁾ fait passer un courant de SO_2 dans une suspension aqueuse de carbonate de calcium et il obtient un précipité fin de sulfite de calcium, de formule $\text{CaSO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Un brevet allemand²⁾ envisage l'action de l'anhydride sulfureux sec sur le carbonate de sodium, en vue d'une préparation d'un sulfite anhydre. *Birnbaum* et *Wittich*³⁾ ont examiné l'action de l'anhydride sulfureux sur les oxydes alcalino-terreux et plus spécialement sur la chaux vive. Ils obtiennent les résultats suivants : à la température ordinaire, aucune réaction ne se manifeste ; à la température de 400° , il se forme un sulfite basique de composition $6 \text{CaO} \cdot 5 \text{SO}_2$ sans production de sulfure et de sulfate de calcium ; aux températures supérieures à 500° , on constate une énergique absorption de SO_2 avec formation de sulfate et de sulfure de calcium. Dans une étude plus récente, publiée au cours de nos essais,

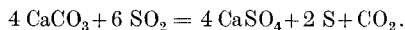
¹⁾ J. pr. [2] **37**, 230 (1888).

²⁾ Brevet allemand N^o 80 390. ³⁾ B. **13**, 652 (1886).

*Schenck et Jordan*¹⁾ ont repris ces recherches d'une manière plus méthodique. Ils expliquent la formation de sulfure et de sulfate de calcium par l'intervention des deux réactions:



Comme conclusion de leur travail, ils remarquent que, dans les régions sulfureuses, le soufre se trouve toujours en compagnie de gypse et de célestine dans le proche voisinage des terrains calcaires. L'anhydride sulfureux étant considéré comme corps initial, ils envisagent la possibilité d'une réaction analogue à 1), mais où la chaux serait remplacée par le carbonate de calcium. Cette réaction, que les auteurs n'ont pas vérifiée expérimentalement, serait donc:



Or, ainsi que nous le verrons, nos expériences faites sur le système $\text{CaCO}_3 - \text{SO}_2$ ont montré que, à partir d'une certaine température, la réaction entre le gaz sulfureux sec et le carbonate de calcium aboutissait bien à la formation de sulfate de calcium, avec mise en liberté de soufre et dégagement d'anhydride carbonique.

Exposé des résultats.

La technique employée est celle que nous avons décrite dans le mémoire précédent. Le carbonate est mis en présence d'anhydride sulfureux dans un appareil comportant deux ampoules (voir figure 2 du mémoire précédent relatif à la réaction du peroxyde d'azote avec le carbonate de calcium et avec la chaux). Le carbonate est placé dans l'ampoule horizontale, l'anhydride sulfureux, préparé par réaction de l'acide chlorhydrique sur le bisulfite, est séché et liquéfié dans l'ampoule; l'ampoule horizontale est portée à la température des essais dans un four tubulaire. Mais avec le dispositif employé, la pression du gaz sulfureux (présence de SO_2 liquide dans l'ampoule horizontale) sur le carbonate de chaux reste toujours constante; c'est la tension de vapeur de l'anhydride sulfureux à la température ordinaire, soit environ 3 atm. Les principaux résultats obtenus sont consignés dans le tableau 1.

Nous complétons ces indications par les observations suivantes:

Distillation du soufre. Nous signalons dans le tableau de nombreux cas où nous avons remarqué la formation d'un enduit jaune recouvrant plus ou moins les parties froides de l'ampoule. Cet enduit est du soufre.

Pression à l'ouverture de l'ampoule. L'ouverture des ampoules a été opérée aux environs de -40° , soit à peu près la même température qu'à la fermeture. La pression constatée ne peut donc être due qu'à l'anhydride carbonique dégagé par la réaction; cette pression sera d'autant plus marquée que la quantité d'anhydride carbonique libérée sera plus grande; les observations de pression notées à ce sujet dans le tableau sont de simples estimations.

Présence de sulfite. Cette présence est décelée par la réaction du permanganate sur le système solide contenu dans l'ampoule après sa mise en contact avec SO_2 . Nous n'avons jamais reconnu la présence de sulfite dans la réaction de l'anhydride sulfureux sur le carbonate. En

¹⁾ Z. anorg. Ch., **178**, 389 (1929).

revanche, une présence très nette de sulfite a été établie dans la chaux après sa mise en contact avec l'anhydride sulfureux (essai N° 12).

Absence de sulfure. Nous n'avons jamais trouvé de sulfure dans le produit solide.

Tableau 1.

N° de l'essai	Système	Durée en heures de l'essai	Température	CaSO ₄ en %	Présence de sulfite	Observations
1	CaCO ₃ —SO ₂ gaz.	24 h.	15°	traces	pas de sulfite	Pas de pression à l'ouverture de l'ampoule. Pas de soufre distillé.
2	id.	1700 h.	15°	id.	id.	id.
3	id.	18 h.	95°	0,70	id.	id.
4	id.	24 h.	110°	2,63	id.	Faible pression à l'ouverture de l'ampoule. Faible quantité de soufre distillé.
5	id.	48 h.	110°	4,96	id.	id.
6	id.	18 h.	350°	17,26	id.	Pression assez forte à l'ouverture. Quantité notable de soufre distillé.
7	id.	18 h.	400°	39,42	id.	Forte pression à l'ouverture. Forte quantité de soufre distillé.
8	id.	18 h.	450°	47,67	id.	id.
9	id.	20 h.	450°	43,10	id.	id.
10	CaCO ₃ —SO ₂ liq.	120 h.	15°	0	id.	Pas de pression à l'ouverture.
12	CaO—SO ₂ gaz.	14 h.	350°	présence	présence très nette	Peu de soufre distillé.

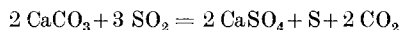
Présence de sulfate et action de la température. Nous avons fait le dosage du sulfate en suivant le principe de la méthode gravimétrique décrite dans *Treadwell*¹⁾, car il s'agissait surtout d'obtenir des résultats comparatifs. Lorsque le système CO₃Ca — SO₂ est maintenu à la température ordinaire (essais 1 et 2), on ne trouve que des traces de sulfate. Comme autre essai opéré à froid, nous signalons le N° 10, dans lequel le carbonate de calcium a été mis en présence de SO₂ liquide; malgré

¹⁾ *Treadwell*, Manuel de chimie analytique.

la longue durée (120 heures) de l'expérience, aucune réaction appréciable n'a été enregistrée. En revanche, si l'on chauffe le système, on constate, et cela surtout aux températures supérieures à 95°, des quantités de sulfate de calcium d'autant plus importantes que la température est plus élevée et que la durée de l'essai est plus longue. On relèvera aussi le parallélisme entre la production de sulfate de calcium, de soufre et d'anhydride carbonique.

Nous avons fait quelques observations sur la vitesse de cette réaction. Celle-ci augmente bien avec l'accroissement de température, mais, du fait qu'il s'agit d'une réaction entre solide et gaz, les conditions d'égalité de surface de contact entre solide et gaz ne sont jamais complètement assurées. De plus, le régime du four électrique dans lequel étaient placées les ampoules a subi dans les expériences de longue durée des variations de 6 à 8°. Ceci explique quelques irrégularités dans l'allure de la réaction, notamment les résultats des essais 8 et 9; plus de sulfate formé dans l'essai 8 (chauffe de 18 heures à 450°) que dans l'essai 9 (chauffe de 20 heures à la même température).

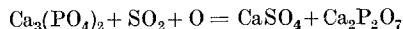
De ces observations, on peut conclure que la réaction a bien lieu selon l'équation :



Elle est différente de celle qui se produit entre l'acide sulfureux (SO₂ en présence de l'eau) et le carbonate de calcium; celle-ci, qui donne du sulfite, s'explique par le mécanisme général de déplacement d'un acide faible par un acide plus fort. Elle est différente aussi de la réaction de l'anhydride sulfureux sur la chaux vive CaO, qui, comme nous l'avons vu, donne du sulfite, du sulfate de calcium et aussi du sulfure de calcium¹⁾. Cette réaction s'effectuant de gauche à droite sans réaction inverse (du moins dans les conditions de température ou de pression dans lesquelles nous avons opéré) doit trouver son explication dans une tonalité thermique positive. Effectivement cette tonalité thermique, calculée d'après les chaleurs de formation des corps figurant dans l'équation ci-dessus, s'élève à 74 Cal. A ce point de vue il y a lieu de rapprocher, comme nous l'avons fait dans notre premier mémoire, cette réaction de celle du peroxyde d'azote sur le carbonate de calcium.

II. Réaction de l'anhydride sulfureux sur le phosphate tricalcique.

Diverses recherches ont été faites en vue de solubiliser le phosphate tricalcique en le traitant par l'anhydride sulfureux en présence d'air ou d'eau ou de ces deux corps simultanément²⁾. *Giana*³⁾ a proposé notamment le traitement direct à haute température de la phosphorite finement moulue par l'anhydride sulfureux en présence d'air. Il obtient ainsi le pyrophosphate de calcium et le sulfate de calcium par une réaction qui peut être représentée par l'équation chimique :



¹⁾ *Schenck et Jordan*, loc. cit.

²⁾ *Urbain*, brevet français 566 153.

³⁾ *Giana*, brevet italien, 1908.

Pour faire suite aux essais relatés dans la première partie de ce mémoire et dans les mémoires précédents, il y avait lieu d'étudier l'action de l'anhydride sulfureux, anhydre et en l'absence d'air, sur le sulfate de calcium, action sur laquelle nous n'avons pas trouvé d'indications dans la bibliographie.

Exposé des résultats.

La méthode expérimentale est celle qui a été décrite précédemment. Le phosphate tricalcique finement broyé et soigneusement desséché a été mis en présence d'anhydride sulfureux dans l'appareil mentionné précédemment. Le tableau 2 contient quelques-uns des résultats les plus caractéristiques.

Tableau 2.

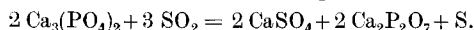
N°	Système	Température	Durée	Sulfate de calcium en %	Observations
1	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{SO}_2$ gaz.	15°	18 h.	traces	Pas de soufre distillé en quantité appréciable.
6	id.	95°	18 h.	2,15	Formation de soufre en petite quantité.
7	id.	180°	20 h.	5,48	id.
9	id.	350°	18 h.	8,86	Distillation de soufre dans l'ampoule froide.
10	id.	400°	18 h.	8,28	id.
11	id.	450°	18 h.	7,29	id.
13	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{SO}_2$ liq.	16°	120 h.	traces	Pas de soufre en quantité appréciable

Observations.

A la température ordinaire, la présence de sulfate de calcium n'a été enregistrée qu'à l'état de traces aussi bien dans le système $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{SO}_2$ gazeux que dans le système $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{SO}_2$ liquide. Dans d'autres essais, effectués aussi à la température ordinaire, on a trouvé des quantités appréciables de sulfate; mais les ampoules renfermaient alors un peu d'air. A la température ordinaire, la réaction de l'anhydride sulfureux sur le phosphate est donc très peu marquée et nous n'avons pas pu en établir le mécanisme en raison des très faibles quantités de phosphate transformé. Nous ne pouvons guère que supposer l'analogie de ce mécanisme et de celui qui caractérise la réaction à température plus élevée.

Déjà à 90°, et surtout au-dessus de cette température, on reconnaît la formation de soufre en quantités d'autant plus importantes que la température est plus élevée et la durée plus longue. En même temps on a trouvé des proportions de sulfate de calcium allant jusqu'à 9% et la production de pyrophosphate peut être admise par analogie avec le processus indiqué par *Giana*. Par suite de l'impossibilité de réaliser des conditions de comparaison convenables dans les divers essais quant aux surfaces de contact entre le gaz et le solide, la réaction de l'anhydride sulfureux avec le phosphate de calcium n'a pas toujours présenté une marche régulière.

Nous basant sur ces observations et sur celles qui ont été faites dans l'étude du système $\text{SO}_2 - \text{CO}_3\text{Ca}$, nous admettons que la réaction entre le phosphate et le gaz sulfureux s'opère selon l'équation:

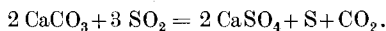


C'est le même processus que celui caractérisant le procédé *Giana*¹⁾, à cette différence que, dans ce dernier, la présence d'oxygène provoquait la disparition par oxydation du soufre. La réaction ci-dessus représentée est sans doute rendue possible par une tonalité thermique positive bien marquée. Nous n'avons malheureusement pas pu calculer cette tonalité par suite de l'ignorance dans laquelle nous étions de la chaleur de formation du pyrophosphate de calcium.

RÉSUMÉ

A la température ordinaire, l'anhydride sulfureux liquide ou gazeux à l'état sec ne réagit pas d'une façon appréciable, même après des mois, sur le carbonate de calcium.

A chaud (95°), l'action entre l'anhydride sulfureux gazeux et le carbonate de calcium s'accomplit relativement facilement selon le processus:



Cette réaction, qui est exothermique (74 Cal.) diffère de celle de l'anhydride sulfureux avec le carbonate de calcium en présence d'eau; cette dernière donne du sulfite selon le mécanisme général du déplacement des acides faibles par des acides plus forts. Elle diffère aussi de celle de l'anhydride sulfureux sur la chaux, qui donne du sulfite et du sulfure de calcium et du soufre.

L'anhydride sulfureux sec ne réagit pas d'une façon appréciable sur le phosphate tricalcique à la température ordinaire; à chaud, la réaction a lieu en produisant du sulfate de calcium, du pyrophosphate de calcium et du soufre.

Laboratoire de Chimie technique et théorique de l'Université de Genève. Novembre 1929.

¹⁾ loc. cit.

Pflanzenfarbstoffe XVII¹⁾.
Über die Natur der Carotinoide im Schaf- und Kuhkot

von P. Karrer und A. Helfenstein.

(4. I. 30.)

Vor einer Reihe von Jahren hat *Hans Fischer*²⁾ im Schafkot einen Carotinoidfarbstoff gefunden, der ein mit Xanthophyll identisches Spektrum aufwies, während die damals ermittelten Analysenzahlen nicht für Xanthophyll zu sprechen schienen. Auf Anregung von Herrn Professor *Fischer* haben wir diesen Farbstoff nochmals dargestellt, da der Frage nach dem Verbleib und nach allfälliger Veränderung der Blattcarotinoide im Magen-Darmkanal des Tieres ein gewisses Interesse zukommt.

Dieser gelbe Carotinoidfarbstoff im Schafkot ist tatsächlich ein Xanthophyll, was sich aus der Analyse, dem Methylalkoholgehalt und den übrigen Eigenschaften ergibt; den gleichen Farbstoff haben wir auch aus frischem Kuhkot extrahiert.

$C_{40}H_{56}O_2 \cdot CH_3OH$	Ber. C 81,92	H 10,07	CH_3OH 5,33%
	Gef. „ 81,33	„ 10,08	„ 5,16% ³⁾

H. Fischer hatte s. Z. an seiner Verbindung schon den für Xanthophyll hohen Schmelzpunkt 192—193° gefunden; wir beobachteten an unseren Präparaten Smp. 190—191° (unkorr.). Dadurch wird erneut dargetan, dass der Schmelzpunkt des Blatt-Xanthophylls, der früher zu 174° angegeben worden war, stark erhöht sein kann, worauf der eine von uns vor einiger Zeit hinwies⁴⁾. Inzwischen ist die Nichteinheitlichkeit des Blatt-Xanthophylls auch durch *Zechmeister*⁵⁾ bestätigt worden, der nachwies, dass analysenreine Xanthophylle je nach der Art der Extraktion verschiedene spezifische Drehungen besitzen, die von + 137° bis + 192° schwanken (in Chloroform).

Die spezifische Drehung unseres Xanthophyllpräparates aus Schafkot betrug in Chloroform ca. $[\alpha]_D = + 90^\circ$.

Zum Vergleich wurde auch die Drehung des Eidotter-Luteins in Chloroform gemessen:

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{+ 0,22 \times 15,16}{0,5 \times 1,5 \times 0,062} = + 71,7^\circ$$

In der spez. Drehung steht somit das Schafkot-Xanthophyll dem Lutein näher als dem in gewöhnlicher Art isolierten und gereinigten Blatt-Xanthophyll. Auch die Schmelzpunkte liegen beim Schafkot-Xanthophyll und Lutein fast gleich hoch.

¹⁾ XVI. Mitteilung, *Helv.* **12**, 1142 (1929).

²⁾ *Z. physiol. Ch.* **96**, 295 (1915/16).

³⁾ Als Methoxyl bestimmt.

⁴⁾ *P. Karrer, H. Salomon und H. Wehrli*, *Helv.* **12**, 790 (1929).

⁵⁾ *B.* **62**, 2226 (1929).

Es scheint somit, dass zumindest eine Komponente des Blatt-Xanthophylls die Verdauungswege bei Schaf und Kuh unverändert passiert.

Wir bemühten uns schliesslich noch, zu entscheiden, ob auch Carotin im Schaf- und Kuhkot vorkommt; in der Petrolätherlösung, die nach dem Scheiden von Xanthophyll und Carotin abfällt, liess sich auch nach dem Eindampfen, Aufnehmen in Schwefelkohlenstoff und Versetzen mit Alkohol beim Impfen mit Carotin unschwer Krystallisation erzielen, doch war die Menge zu einer völligen Reinigung unzureichend.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

Pflanzenfarbstoffe XVIII.

Weiterer Beitrag zur Konstitution der Carotinoide

von P. Karrer, A. Helfenstein und H. Wehrli.

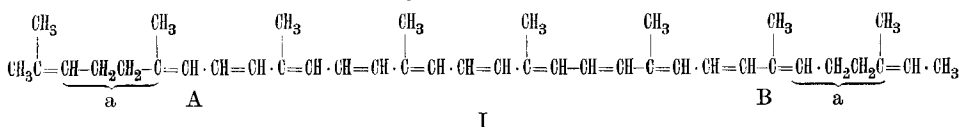
(4. I. 30.)

P. Karrer und E. Bachmann haben für Lycopin die Formel I vorgeschlagen¹⁾, die sich auf folgende Beobachtungen stützte:

1. Lycopin ist ein aliphatischer Kohlenwasserstoff mit 13 Doppelbindungen.

2. Die Ozonoxydation ergab neben reichlichen Mengen Essigsäure Aceton.

3. Höhere aliphatische Carbonsäuren entstehen beim oxydativen Lycopinabbau nicht, so dass die gesättigten C-Atome der Hauptkette nicht auf das (zweite) Ende der Kette konzentriert sein können, sondern z. T. innerhalb der Kette liegen müssen.



Bei einer derartigen Struktur muss sich durch Oxydation des Farbstoffs aus den Atomgruppen a) Lävulinsäure oder Bernsteinsäure gewinnen lassen.

Es ist uns nun unter Anwendung der Oxydation mit Kaliumpermanganat, die sich kürzlich schon für den Abbau des Carotins günstig erwiesen hatte, indem dort neben anderen Produkten α -Dimethylbernsteinsäure und α, α -Dimethylglutarsäure (aus Ionon) gefasst werden konnten, ohne besondere Schwierigkeiten gelungen, aus Lycopin Bernsteinsäure zu erhalten; ihre Menge ist allerdings klein, vielleicht, weil die primär gebildete Lävulinsäure noch in anderer Weise weiter oxydiert wird.

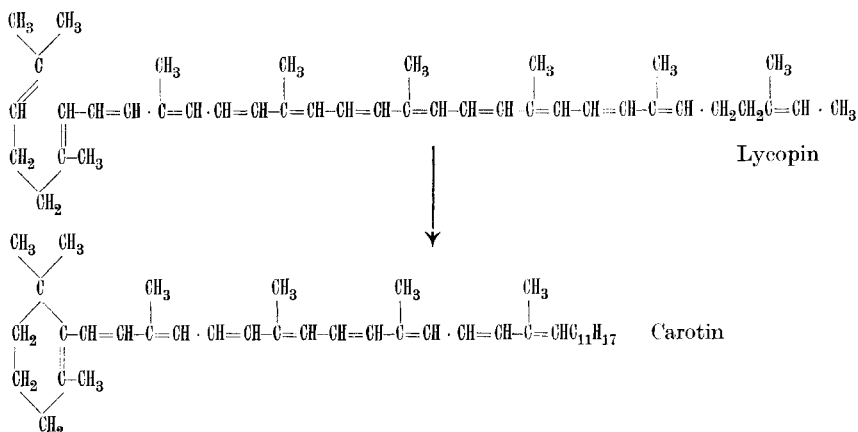
Durch diesen Befund wird unsere Lycopinformel weiter gestützt; besonders die Konstitution des Molekelendes A scheint weitgehend

¹⁾ Helv. 12, 285 (1929).

gesichert, während am Ende B vielleicht noch Verschiebungen von Doppelbindungen möglich wären.

In einem Punkt besteht noch eine Diskrepanz zwischen dem experimentellen Ergebnis und dem vorgeschlagenen Formelbild; beim oxydativen Abbau des Lycopins liessen sich nur 4,2 Mol. (einmal 4,6 Mol.) gebildete Essigsäure nachweisen, während die Lycopinformel I gegen 6 Mol. abgespaltene Essigsäure voraussehen lässt¹⁾.

Zwischen Lycopin und Carotin scheint — wenigstens was die Molekelhälfte A anbelangt — eine einfache Beziehung zu bestehen, indem durch Ringschlüsse an der Lycopinmolekel Carotin entstehen könnte. Noch ist erst der eine Kohlenstoffring des Carotins konstitutionell geklärt²⁾, vom zweiten kann man sich gewisse Vorstellungen machen, wenn man am B-Ende der Lycopinmolekel Ringschlüsse vollzieht; doch möchten wir auf eine Formulierung verzichten, bis die Oxydationen am Carotin zum Abschluss gelangt sind.



Was Xanthophyll $C_{40}H_{56}O_2$ anbetrifft, so enthält es, wie die *Zerewitnoff*-bestimmung der aktiven H-Atome zeigt, entgegen der bisherigen Auffassung nicht zwei oxydartig gebundene Sauerstoffatome, sondern zwei Hydroxylgruppen. Daraus folgt bei gleichzeitiger Berücksichtigung der von *Zechmeister* ermittelten Hydrierungszahl (Aufnahme 11 H_2 -Mol), dass Xanthophyll wie Carotin zwei Kohlenstoffringe enthält; es ist also ein Dihydroxylderivat des Carotins oder eines ähnlich gebauten Isomeren. *Zeaxanthin* $C_{40}H_{56}O_2$ hat ebenfalls zwei Hydroxyle, Carotin und Lycopin geben bei der *Zerewitnoff*-bestimmung völlig negative Resultate.

Die genauere Beschreibung der Versuche wird in anderem Zusammenhang erfolgen.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

¹⁾ Vergl. aber hierzu *Helv.* **12**, 1143, Anmerk. 3 (1929).

²⁾ *P. Karrer* und *A. Helfenstein*, *Helv.* **12**, 1142 (1929).

Versuch einer indirekten Temperaturbestimmung an arbeitenden Elektroden

von Fr. Fichter.

(4. I. 30.)

Bei Versuchen, die Carbonsäuren des Cyclopropans der *Kolbe*'schen oder der *Hofer-Moest*'schen Reaktion zu unterwerfen, erhielten wir an der Anode nie Abkömmlinge des Cyclopropans, sondern der Ring wurde geöffnet, und es entstand entweder Allylalkohol $\text{CH}_2\text{:CH}\cdot\text{CH}_2(\text{OH})$ (aus Cyclopropan-carbonsäure¹⁾) oder Propadien $\text{CH}_2\text{:C:CH}_2$ (aus cis-Cyclopropan-1,2-dicarbon-säure²⁾). Die Schwierigkeit der Durchführung einer *Kolbe*'schen Reaktion liegt also beim Cyclopropanring nicht in zu grosser Oxydierbarkeit, wie beim Benzolring und den aromatischen Säuren, sondern der Dreiring wird einfach aufgesprengt, offenbar unter dem Einfluss der Temperatur, die an der Anode herrscht. Es ist ja bekannt, dass der Stammkohlenwasserstoff, das Cyclopropan selbst, bei etwa 550° in Propen übergeht, und dass die Umlagerung an katalytisch wirksamen Oberflächen schon bei bedeutend niederen Temperaturen stattfindet; *W. Ipatiew*³⁾ gibt für Eisenspäne 100° an, und *S. Tanatar*⁴⁾ fand, dass die Umlagerung an Platinschwarz teilweise bei noch tieferen Temperaturen verläuft.

Es ist nun nicht leicht, sich vorzustellen, dass an einer Elektrode in einer wässrigen Lösung, deren Temperatur nur wenig von der Zimmertemperatur entfernt ist, und wo oft Kühleinrichtungen der verschiedensten Art die Wärme abführen, Temperaturen von 100° und darüber herrschen sollen. Noch schwerer ist es aber, derartige Temperaturen experimentell nachzuweisen oder zu messen, wenn sie sich nur in nächster Nähe der Elektrode in einer dünnen Flüssigkeitsschicht einstellen.

Die Frage, ob an einer arbeitenden Anode sich höhere Temperaturen nachweisen lassen, ist von grundlegender Bedeutung für die Peroxydtheorie der *Kolbe*'schen Kohlenwasserstoffsynthese, wo wir annehmen, dass aus den Fettsäuren oder ihren Salzen oder aus den entladenen Anionen primär Di-acidyl-peroxyde entstehen, die ihrerseits infolge Erwärmung in die synthetischen Kohlenwasserstoffe und Kohlendioxyd zerfallen.

Die Tatsache, dass bei der Elektrolyse organischer Verbindungen an der Anode, wo stets ein Teil der organischen Substanz zu Kohlendioxyd und Wasser oxydiert wird, erhebliche Wärmemengen auftreten, ist ohne Schwierigkeit zu begreifen. Aber welcher lokalen Steigerung

¹⁾ Helv. **6**, 450 (1923).

²⁾ Helv. **12**, 1152 (1929).

³⁾ B. **35**, 1063 (1902).

⁴⁾ Z. physikal. Ch. **41**, 735 (1902).

die Temperatur fähig ist, das lässt sich aus den thermochemischen Daten über die Verbrennungswärme kaum abschätzen¹⁾. Wir müssen annehmen, dass von der Zone der höchsten Erwärmung aus die Temperatur gegen den gekühlten Elektrolyten hin in steilem Gradienten abfällt. Aber auch auf der Seite gegen die Metallanode hin wird die Temperatur abfallen, da die Anode als guter Wärmeleiter der Erhitzung entgegenwirkt. Die höchste Temperatur dürfte sich demgemäss in einer Schicht parallel zur Anode und in geringem Abstand davon einstellen.

Ich habe nun versucht, Anhaltspunkte über die Temperatur²⁾ dadurch zu gewinnen, dass solche Anodenreaktionen ausgesucht und chemisch nachgeahmt werden, zu deren Durchführung ohne Elektrolyse eine Erhöhung der Temperatur notwendig ist; diese Temperatur muss dann auch in der Nähe der Anode geherrscht haben, vorausgesetzt, dass es sich um einfache chemische Reaktionen, z. B. um Oxydation oder Abspaltung von Wasser handelt, und dass diese Reaktionen im homogenen System verlaufen.

In der organischen Elektrochemie sind Beispiele von homogen verlaufenden, entweder rein chemisch oder elektrochemisch durchführbaren Reaktionen am leichtesten zu finden, weil die Kohlenstoffverbindungen stets an der Anode teilweise verbrannt werden, und weil sie sich unter dem Einfluss der dadurch bedingten Erwärmung in mannigfaltiger und charakteristischer Weise abwandeln; doch gibt es auch einige Fälle dieser Art in der anorganischen Chemie, mit denen ich beginnen möchte:

1. *G. Oesterheld*³⁾ hat im hiesigen Laboratorium gezeigt, dass Lösungen von Ammoniak mit einem Zusatz von Ammoniumcarbonat (zur Erhöhung des Leitvermögens) an Platinanoden in charakteristischer, je nach der Konzentration an freiem Ammoniak und je nach der Stromdichte verschiedener Weise oxydiert werden. Eines der möglichen Oxydationsprodukte ist Ammoniumnitrit, an dessen Stelle aber häufig nur Stickstoff erhalten wird. Bei der Oxydation von 14,4-n. Ammoniak und bei einer Temperatur des Elektrolyten von 0—3° erzeugten 86,9%

¹⁾ Es sind schon früher Gedanken über den Einfluss der Erwärmung von Elektroden geäußert worden. *Felix Kaufler* hat die Hypothese aufgestellt (Z. El. Ch. **13**, 633 [1907]; **14**, 321, 737, 749 [1908]), die kathodische Überspannung sei durch eine höhere Temperatur der Elektrode zu erklären und durch künstliche Heizung auch an weniger wirksamen Kathoden nachzuahmen. Die experimentellen Grundlagen wurden aber in der Diskussion von *Erich Müller* widerlegt (Z. El. Ch. **13**, 681 [1907]; **14**, 429 [1908]; **16**, 236 [1910]).

²⁾ Seitdem ich die nachfolgenden Ausführungen zum ersten Male einem grösseren Kreis von Fachgenossen vorlegte (in der Basler chemischen Gesellschaft am 5. Dezember 1929), erschien unter ähnlichem Titel ein interessanter Aufsatz von *B. Bružs* (Z. physikal. Ch. **145**, 283, 470 (1929)), wo am Beispiel einer Nickelanode in einer Nickelsalzlösung die bei Stromdurchgang auftretende Erwärmung durch eine Thermobatterie gemessen wird; dabei ergab sich die wichtige Tatsache, dass die Entwicklung von gasförmigem Sauerstoff (die ja bei der elektrochemischen Oxydation organischer Verbindung fast regelmässig auftritt) von einem besonders hohen Temperatursprung begleitet ist.

³⁾ Z. anorg. Ch. **86**, 122 (1914).

der Stromarbeit Stickstoff, während 12,3% der Stromarbeit in Form von Stickoxydul entwichen; das letztere Gas entstammt dem Zerfall der untersalpetrigen Säure, deren Zersetzung keiner besonderen Temperaturerhöhung bedarf. Unter den genannten Bedingungen entsteht nur ganz wenig Nitrat, weil seine Vorstufen, Hyponitrit und Nitrit, grösstenteils zerfallen.

Bei diesem Versuch zersetzt sich das Ammoniumnitrit in einer Lösung, deren thermometrisch bestimmte Temperatur 3° nicht überschreitet. Der Zerfall von fertigem Ammoniumnitrit beginnt in Lösung bei 50° und mit dem trockenen Salz bei 60—70°. Die Temperatur in der Nähe der Anode, an der die Oxydation des Ammoniaks Wärme erzeugt, ganz ähnlich wie die Oxydation eines organischen Elektrolyten, ist damit zu mindestens 50° ermittelt.

Das Ammoniak bietet auch ein Beispiel dafür, dass sich unter Umständen die Temperatur an der Anode gegen oben begrenzen lässt, im bekannten Vorlesungsversuch von *Gorup-Besanez*¹⁾ zur Darstellung von Chlorstickstoff durch Elektrolyse konzentrierter, etwa 40° warmer Ammoniumchloridlösung, wo die Chlorstickstofftröpfchen meist nicht an der Anode explodieren, sondern erst in Berührung mit einer Terpentschicht, an die sie beim Emporsteigen auftreffen. Da Chlorstickstoff oberhalb 93° explodiert, muss man schliessen, dass die Temperatur an der Anodenoberfläche bei dieser Versuchsanordnung unterhalb 93° bleibt.

2. Aus den anorganischen Ausgangsmaterialien Kohlendioxyd und Ammoniak, die in Form von ammoniakhaltigem Ammoniumcarbonat der Elektrolyse unterworfen werden, bekommt man an Platinanoden den organischen Körper Harnstoff. Wenn der Elektrolyt eine Temperatur von 15° aufweist — er wurde durch die als U-Rohr ausgebildete, von Wasser durchflossene Platinanode und die ebenfalls von Wasser durchflossene Bleirohrkathode gekühlt —, so entstehen beispielsweise 0,6 g Harnstoff in 100 Amp.-Stunden²⁾. Die Ausbeute ist klein im Vergleich zum Stromaufwand; aber der elektrische Strom wird hauptsächlich für die exotherm verlaufende Oxydation des Ammoniaks zu Ammoniumnitrat verbraucht, wobei die für die Harnstoffherzeugung nötige Wärme entwickelt wird.

Die chemische Harnstoffdarstellung aus den genannten Ausgangsmaterialien gelingt am besten mit wasserfreiem Ammoniumcarbaminat bei 135°³⁾. Aber auch wässrige Lösungen von Ammoniumcarbonat und Ammoniumbicarbonat liefern Harnstoff, wenn man sie in geschlossenem Gefäss erhitzt. Ausbeuten ähnlich den bei der Elektrolyse erhaltenen gewinnt man bei 85° und oberhalb, wenn man 48 Stunden lang erwärmt; wir dürfen also eine Temperatur von mindestens 85°

¹⁾ Lehrbuch, II. Aufl. (1866), I. 219; *Hofer*, Ch. Z. **20**, 478 (1896).

²⁾ Z. El. Ch. **16**, 610 (1910).

³⁾ B. **34**, 3473 (1911).

an der Anodenoberfläche annehmen. Unter Zuhilfenahme von Oberflächenwirkung und bei langer Versuchsdauer — 14 Tage und mehr — erhält man übrigens bei Gegenwart von Platinschwarz oder Blutkohle schon bei Körpertemperatur (37°) Harnstoff¹⁾; doch sind derartige Versuche nicht mit den im homogenen System verlaufenden elektrochemischen vergleichbar.

3. Mit dem nächsten Beispiel kommen wir nun schon völlig ins Gebiet der organischen Chemie, und damit werden die postulierten Temperaturen etwas höher; gleichzeitig ergeben sich wichtige Schlüsse in Beziehung auf die Konzentration der an der Anode befindlichen Schichten.

Oxydiert man Äthylalkohol in Gegenwart von wässrigem Ammoniak (dem Ammoniumcarbonat zur Erhöhung des Leitvermögens zugesetzt worden ist) an einer Platinanode, so erhält man Acetamidin-nitrat²⁾. Die einzelnen Stufen dieser Synthese sind ohne weiteres verständlich und leicht chemisch nachzuahmen; Äthylalkohol wird zuerst oxydiert zu Acetaldehyd, der sich mit dem Ammoniak zu Aldehydammoniak verbindet; Aldehydammoniak aber wird glatt zu Acetamid oxydiert. Der nächste Schritt, die Einführung einer Imidgruppe an Stelle eines Sauerstoffatoms im Acetamid durch die Einwirkung von Ammoniak, verlangt bei der chemischen Nachahmung die Anwendung von verflüssigtem wasserfreiem Ammoniak und eine etwa 12stündige Erhitzung im Bombenrohr auf 95°. Die zur Stabilisierung des Acetamidins unentbehrlichen Nitratanionen, die bei der elektrochemischen Darstellung infolge der Oxydation des Ammoniaks ohne Zutun des Experimentators entstehen, muss man im chemischen Versuch in Form von Ammoniumnitrat zufügen.

Dieses Beispiel erfordert demnach die Annahme einer Temperatur von 95° in der Nähe der Anode, während ein Thermometer im Elektrolyten 14° anzeigt, sowie die Annahme möglichst hoher Konzentration von Acetamid und Ammoniak, die so reagieren, wie wenn sie wasserfrei wären. Es macht vermutlich für die Temperatur nur wenig aus, dass die Reagentien beim elektrochemischen Versuch nur in konz. Lösung statt wie beim chemischen Versuch wasserfrei zur Anwendung gelangen; der geringe Unterschied der Zersetzungstemperatur von festem oder gelöstem Ammoniumnitrit deutet darauf hin.

4. *Renard*³⁾ hat schon vor 50 Jahren gefunden, dass bei der Elektrolyse von Methylalkohol oder von Äthylalkohol in 25-proz. wässriger Schwefelsäure Alkylschwefelsäuren entstehen; es tritt also Veresterung unter Abspaltung von Wasser ein. Die rein chemische Durchführung verlangt das Erhitzen von Alkohol und konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad, also eine Temperatur von beiläufig 100°, und wasserfreie Re-

1) *Helv.* **8**, 301 (1925).

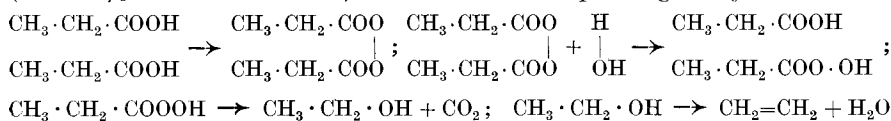
2) *Verh. Naturf. Ges. Basel* **23**, 253 (1912); *Z. El. Ch.* **18**, 651 (1912).

3) *Ann. chim. et phys.* [5] **17**, 289 (1879).

agentien. Beim elektrochemischen Versuch wird dadurch Wärme erzeugt, dass ein Teil des Alkohols bis zu den Endprodukten oxydiert wird. Die Wasserfreiheit der Schwefelsäure dürfte durch die Wanderung der Anionen erreicht werden.

5. Ein ähnliches, ebenfalls von *Renard*¹⁾ bearbeitetes Beispiel ist die Bildung von Methylal bei der elektrochemischen Oxydation von Methylalkohol in verdünnter Schwefelsäure. Dass bei diesem Vorgang Formaldehyd entsteht, ist selbstverständlich; will man aber aus Formaldehyd auf chemischem Wege Methylal gewinnen, so muss man ihn mit wasserfreiem Methylalkohol, der als Wasserabspaltungsmittel etwas Chlorwasserstoffgas enthält, auf 100° erhitzen. Es ist also wiederum bei einer nicht wesentlich über Zimmerwärme liegenden Temperatur des Elektrolyten in der Nähe der Anode eine solche von 100° und höchste Konzentration der Reagentien anzunehmen. *K. Elbs* und *O. Brunner*²⁾ vertreten freilich die Ansicht, dass die Hauptmenge des Methylals beim *Renard*'schen Versuch erst bei der Aufarbeitung entstanden sei.

6. Unter Durchbrechung der Reihenfolge der auf Tabelle I verzeichneten Reaktionen möchte ich nun die Bildung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe bei der Elektrolyse von Propionaten und Butyraten und ähnlichen Salzen besprechen. Ich nehme an, bei diesen fettsauren Salzen werde zuerst, wie aus einem Acetat oder einem Capronat, das Di-acetylperoxyd gebildet. Zum Unterschied vom Di-acetylperoxyd und Di-capronylperoxyd ist aber Di-propionylperoxyd schon durch Wasser und auch in saurer Lösung hydrolysierbar und liefert Propionpersäure; diese zersetzt sich bei etwa 100° unter Bildung von Äthylalkohol und Kohlendioxyd, und an Stelle von Äthylalkohol, der bei der Elektrolyse in Gegenwart von Alkalicarbonat gefasst werden kann, bekommt man bei in saurer Lösung durchgeführten Versuchen als Hauptprodukt (63—70% der Stromarbeit) durch Wasserabspaltung Äthylen:



Wieder verlaufen die ersten Stufen der Reaktion bei gewöhnlicher oder nur wenig erhöhter Temperatur; dagegen ist, wie beim Beispiel des Acetamidins, der letzte Schritt rein chemisch am schwersten zu vollziehen. *Bouveault*³⁾ hat — abgesehen von anderen Forschern, die bei noch höherer Temperatur arbeiteten — die Abspaltung von Wasser aus Äthylalkohol an Tonkugeln bei 300° erzielt. Das ist freilich keine Reaktion im homogenen System; ich wähle gerade dieses Experiment zum Vergleich, ausschliesslich aus dem Grunde, weil es die niedrigste Temperatur für die Wasserabspaltung erfordert.

¹⁾ loc. cit. p. 291.

²⁾ Z. El. Ch. **6**, 604 (1900).

³⁾ Bl. [4] **3**, 118 (1908).

Die Verhältnisse beim Butyrat liegen ganz analog; die letzte Stufe, die Umwandlung von Propylalkohol in Propylen, hat *Senderens*¹⁾ an Aluminiumoxyd oder Aluminiumphosphat bei 300° durchgeführt.

Wir stehen demgemäss vor der Notwendigkeit, anzunehmen, dass in der Nähe arbeitender Anoden lokal Temperaturen von etwa 300° auftreten, während ein Thermometer im Elektrolyten daneben vielleicht 20 oder 30° anzeigt. Es sei darauf hingewiesen, dass ähnliche Annahmen auch notwendig sind bei einer anderen Form der chemischen Nachahmung dieser elektrochemischen Oxydationsversuche. Man bekommt beispielsweise, um nur einen Fall herauszugreifen, bei der Oxydation von Kaliumpropionat durch Kaliumpersulfat bei Gegenwart von Kaliumcarbonat in siedender wässriger Lösung ebenfalls Äthylen²⁾. Hier liegt die Temperatur der Gesamtmasse der Reagentien bei etwas über 100°; die Umwandlung von Alkohol in Äthylen kann aber offenbar doch nur an Stellen eintreten, wo eine lokale wesentlich weitere Steigerung der Temperatur infolge der durch die Totaloxydation eines Teiles der organischen Substanz entwickelten Wärme Platz greift.

7. Der Fall der Buttersäure ist noch in einer anderen Richtung besonders verwickelt. *Hamonet*³⁾ fand, dass nicht nur Propylen entsteht und als Gas entweicht, sondern dass der Elektrolyt Isopropylalkohol enthält. *Hofer* und *Moest*⁴⁾ haben dieser Beobachtung die Behauptung entgegengestellt, es bilde sich unter den von ihnen gewählten Bedingungen (alkalicarbonathaltige Butyratlösung) ausschliesslich normaler Propylalkohol, den sie aber eigentümlicherweise durch die Jodoformreaktion — die nur dem Isopropylalkohol eigen ist — nachweisen. Die Nachprüfung durch Herrn *A. Bürgin*⁵⁾ hat ergeben, dass *Hofer* und *Moest* sich offenbar getäuscht haben: es entsteht stets als Hauptprodukt Isopropylalkohol. Seine Bildung kann nur so verstanden werden, dass das Propylen an der Anode sich mit Wasser oder mit Säure verbindet und dadurch hydratisiert wird. Es handelt sich um eine Reaktion, die mit einer starken Säure, z. B. mit konz. Schwefelsäure, bei Zimmertemperatur fast augenblicklich unter völliger Absorption des Propylens und unter Bildung von Isopropylschwefelsäure verläuft. An der Anode aber steht in der Butyratlösung nur Buttersäure zur Verfügung. Erst wenn man Propylen in wasserfreier Buttersäure mindestens 24 Stunden lang auf 140° erhitzt, erhält man daraus Isopropylbutyrat und durch darauffolgende Verseifung Isopropylalkohol. Dieses Beispiel ist weniger auffallend durch die Höhe der Temperatur als durch den verwickelten, an der Anode ganz ohne sichtbare Anstrengung und rasch verlaufenden Vorgang, der bei chemischer Nachahmung viel Zeit erfordert. Die Annahme liegt nahe, dass die Schnelligkeit beim

¹⁾ C. r. **144**, 1110 (1907).

²⁾ *Fr. Fichter* und *Heinrich Lapin*, *Helv.* **12**, 1000 (1929).

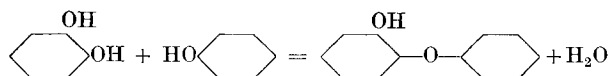
³⁾ C. r. **123**, 254 (1896).

⁴⁾ A. **323**, 290 (1902).

⁵⁾ Unveröffentlichte Versuche.

elektrochemischen Versuch durch eine höhere Temperatur als die eben ermittelte von 140° in der Nähe der Anodenoberfläche bedingt sei. Wir haben bei der chemischen Durchführung höhere Temperaturen vermieden, wegen der Bräunung, welche Buttersäure oberhalb 140° erfährt.

8. Die für die Abspaltung von Wasser aus Äthylalkohol und Propylalkohol postulierten Temperaturen von 300° an der Anode werden noch übertroffen, wenn man versucht, das Verständnis für die elektrochemische Bildung von Phenoläthern durch chemische Nachahmung zu gewinnen. Oxydiert man nämlich elektrochemisch Phenol in schwefelsaurer Lösung, so erhält man neben Brenzcatechin, Hydrochinon, Chinon, p,p'-Diphenol und o,p'-Diphenol auch einen Phenoläther, den o-Oxy-di-phenyläther oder Brenzcatechin-monophenyläther¹⁾:

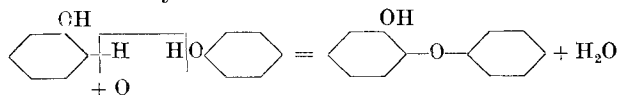


Seine Bildung setzt voraus, dass sich aus Phenol und Brenzcatechin zusammen Wasser abspalte²⁾. Eine derartige Synthese scheint nicht bekannt zu sein; doch haben *Merz* und *Weith*³⁾ schon 1881 aus Phenol allein den entsprechenden Di-phenyl-äther dargestellt, wozu eine Temperatur von 350° und die Gegenwart von Zinkchlorid erforderlich war. Auch wenn man annimmt, dass die Bildung des Brenzcatechin-monophenyläthers unter dem Einfluss des ortho-ständigen Hydroxyls leichter verläuft als die des einfachen Phenoläthers, so kommen wir doch um die Voraussetzung beträchtlicher lokaler Temperatursteigerung an der Anode nicht herum. Selbst bei Gegenwart von Aluminiumchlorid geht Phenol erst beim Kochen (Sdp. 181,3°) in Diphenyläther über.

Der Bildung des Brenzcatechin-monophenyläthers wesensverwandt sind die zahlreichen Fälle der Bildung von sogenannten „Harzen“ bei der Elektrolyse organischer Verbindungen, sobald Phenole als Ausgangsmaterial oder als Zwischenprodukt in Frage kommen. Die Bildung der hochmolekularen, phenolätherartigen Produkte nimmt oft einen ganz beträchtlichen Umfang an, was an drei Beispielen belegt sei. Aus p-Cymol erhält man neben 27,4% krystallisierbaren oder destillierbaren Substanzen 46% Harze; aus α -Methyl-naphtalin neben 10,5% Di- α -methyl-naphtyl 36,6% Harze; und aus Äthylbenzol neben 12% destillierbaren oder krystallisierbaren Oxydationsprodukten 49,5% Harze. Der Anteil der sog. Harze beträgt also in diesen drei Fällen in runden Zahlen das Doppelte, das Dreifache und das Vierfache

¹⁾ *Fr. Fichter et Emile Brunner*, Bl. [4] **19**, 281 (1916).

²⁾ Wenn nicht eine Oxydation im Sinne des Schemas



anzunehmen ist.

³⁾ *B. 14*, 187, 189 (1881).

der niedermolekularen Produkte, und es ist am wahrscheinlichsten anzunehmen, dass bei der Harzbildung die hohe Temperatur der arbeitenden Anode die Hauptschuld trägt.

9. Die besprochenen Versuche zur Ermittlung der Anodentemperatur sind in Tabelle I nochmals übersichtlich zusammengestellt; von der Zeile 9 mit Angaben über die Spaltung des Äthans wird im nächsten Abschnitt die Rede sein. Die Temperaturen sind nur Schätzungen, da der chemische Vergleichsversuch oft unter anderen Bedingungen verläuft.

Tabelle I.

Reaktion	Temperatur bei rein chemischer Durchführung
1. $\text{NH}_4 \cdot \text{NO}_2 = \text{N}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	50° Beginn in Lösung
2. $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 = \text{CO}(\text{NH}_2)_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	85° mindestens, in Lösung
3. $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2 + \text{NH}_3 = \text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{NH} \\ \text{NH}_2 \end{array} + \text{H}_2\text{O}$	95°, wasserfreies NH_3 , 12 Stdn.
4. $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_3\text{H} + \text{H}_2\text{O}$	100° ca., Wasserbad, konz. H_2SO_4
5. $3 \text{CH}_3 \cdot \text{OH} + \text{O} = \text{CH}_2 \begin{array}{l} \text{O} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{O} \cdot \text{CH}_3 \end{array} + 2 \text{H}_2\text{O}$	100°, aus $\text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_3 \cdot \text{OH} + \text{HCl}$
6. $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$	140°, wasserfr. Buttersäure, 24 St.
7. $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$	300°, Tonkugeln (<i>Bouveault</i>)
8. $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3 \cdot \text{CH}=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$	300°, Al_2O_3 (<i>Senderens</i>)
9. $2 \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow 3 \text{CH}_4 + \text{C}$	325°, Ni (<i>Sabatier</i> , <i>Senderens</i>)
10. $2 \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{OH} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$	350°, ZnCl_2 (<i>Merz</i> , <i>Weith</i>)

Der Ausgangspunkt zu diesen Betrachtungen war der Wunsch, die Peroxydtheorie der *Kolbe*'schen Kohlenwasserstoffsynthese zu prüfen auf die Frage, ob in der Nähe der arbeitenden Anode genügend hohe Temperaturen herrschen, um die als Zwischenprodukte anzunehmenden Peroxyde zum Zerfall zu bringen. Dies geht wohl klar hervor aus Tabelle II, wo einige von uns untersuchte Peroxyde und Persäuren mit ihren Explosionstemperaturen zusammengestellt sind. Diese Zersetzungspunkte liegen meist unter 100° (die höchsten mit 130° und 142° betreffen aromatische Peroxyde, die als Übergangsprodukte einer *Kolbe*'schen Kohlenwasserstoffsynthese sowieso nicht in Frage kommen) und somit weit unter den in der ersten Tabelle vorkommenden Temperaturen von 300° und darüber. Der Zerfall der Peroxyde und Persäuren unmittelbar nach ihrer Bildung kann demnach ohne Bedenken angenommen werden, trotzdem die Hauptmasse des Elektrolyten auf Temperaturen in der Gegend von 0° gekühlt wird; die nötige Wärme wird an der Anode durch die Verbrennung eines Teils des organischen Ausgangsmaterials immer wieder nachgeliefert.

Tabelle II.
Explosionspunkte von Peroxyden und Persäuren.

$\text{CH}_3 \cdot \text{COO}$ $\text{CH}_3 \cdot \text{COO}$ Di-acetyl-peroxyd	nicht genau bestimmbar, höchst wahrscheinlich unter 100°	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COO}$ $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COO}$ Di-hydrocinnamoyl-peroxyd	130°
$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COO}$ $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COO}$ Di-propionyl-peroxyd	80°	$\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl} \cdot \text{COO}$ $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl} \cdot \text{COO}$ Di-p-chlorbenzoyl-peroxyd	142°
$\text{C}_5\text{H}_{11} \cdot \text{COO}$ $\text{C}_5\text{H}_{11} \cdot \text{COO}$ Di-caproyl-peroxyd	84—85°	$\text{CH}_2 \cdot \text{COO}$ $\text{CH}_2 \cdot \text{COO}$ Succinyl-peroxyd	>100°
$\text{CH}_3 \cdot \text{COO}$ $\text{CH}_2 \cdot \text{COO}$ $\text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ Acetyl-peroxyd-bernsteinsäure	120°	$\text{CH} \cdot \text{COO}$ $\text{CH} \cdot \text{COO}$ Fumaroyl-peroxyd	80°
$\text{CH}_3 \cdot \text{COO}$ $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{COO}$ Acetyl-benzoyl-peroxyd	85—100°	$\text{CH}_2 \begin{cases} \text{CH} \cdot \text{COO} \\ \text{CH} \cdot \text{COO} \end{cases}$ cis-Cyclopropan-1,2-dicarbonsäure-peroxyd	85°
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{COO}$ $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{COO}$ Di-benzoyl-peroxyd	107°	$\text{CH}_3 \cdot \text{COOOH}$ Essig-persäure	110°
		$\text{C}_5\text{H}_{11} \cdot \text{COOOH}$ Capron-persäure	75°

Es wurde schon am Anfang dieser Ausführungen darauf hingewiesen, dass das Anodenmetall selbst als guter Wärmeleiter verhältnismässig kühl bleibt. So lässt sich verstehen, dass die labilen Peroxyde dort entstehen, um in einem gewissen Abstand davon, in der Zone höchster Temperatur, zum Zerfall zu kommen¹⁾ oder zunächst zu Persäuren hydratisiert zu werden, worauf diese den thermischen Zerfall erleiden.

Die Tatsache, dass die *Kolbe'sche* Kohlenwasserstoffsynthese nicht nur an Platin, sondern auch an Graphitanoden²⁾ gelingt, spricht für ihren homogenen Verlauf angesichts der tiefgreifenden Verschiedenheit dieser Elektrodenmaterialien. Der ungünstige Einfluss rauher Platinelektroden gegenüber glatten kann vom Gesichtspunkt der Ausbildung regelmässiger Schichten von abgestufter Temperatur aus verstanden werden.

¹⁾ Man könnte etwa den Vergleich mit der *Bunsen-Flamme* heranziehen, wo nach *F. Haber*, Z. angew. Ch. **42**, 745 (1929), die etwa 0,1 mm dicke Zone stehender Explosion in der Zeit von $\frac{1}{10000}$ Sek. durchheilt wird.

²⁾ *Fr. Fichter* und *Robert Zumbunn*, Helv. **10**, 878ff. (1927).

10. In vielen Fällen haben wir versucht, die chemisch dargestellten Peroxyde und Persäuren durch Explosion so zu zerlegen, dass die an der Anode auftretenden Kohlenwasserstoffe entstehen. Das glückt oft mit ganz annehmbarer Ausbeute, aber gerade am Schulbeispiel Di-acetyl-peroxyd ist der Parallelismus zwischen dem Zerfall des Peroxyds und der Elektrolyse der Alkaliacetate in wässriger Lösung nur unvollkommen, denn man erhält bei der Explosion neben Äthan auch Methan, oft in überwiegender Menge.

Bei der Elektrolyse zerfällt das Peroxyd sozusagen Molekel für Molekel¹⁾, unmittelbar nach seiner Entstehung. Der Explosionsversuch aber leidet an einem grossen Übelstand. Sobald irgend erhebliche Mengen eines Peroxyds, etwa 2—5 g, zur Explosion gebracht werden, steigen Temperatur und Druck im Reaktionsgefäss (z. B. einer kleinen Stahl- oder Bronzeflamme) augenblicklich sehr hoch, und an Stelle der erwarteten synthetischen Kohlenwasserstoffe erhält man Produkte ihrer thermischen Umwandlung. So bildet sich aus Di-acetyl-peroxyd primär wohl Äthan, aber sekundär geht dasselbe über in Methan und Kohlenstoff, eine Reaktion, die nach *Sabatier* und *Senderens*²⁾ unter der katalytischen Mithilfe von feinverteiltem Nickel eine Temperatur von mindestens 325° voraussetzt.

Wenn die Temperatur an der Anode genügend hoch steigt, so liefert aber auch die Acetatelektrolyse Methan neben Äthan, wie *J. Petersen*³⁾ durch Elektrolyse einer bei ca. 170° geschmolzenen Mischung von 1 Mol. Zinkacetat und 3 Mol. Bleiacetat oder von bei 155° geschmolzenem Kaliumbiacetat gezeigt hat. Offenbar erreichen von dieser höher liegenden Elektrolyttemperatur aus die Schichten nahe an der Anodenoberfläche Temperaturen, die genügen, um das Äthan zu zerlegen.

Wir sind übrigens, wie kürzlich auseinandergesetzt wurde⁴⁾, auch in der Lage, über die Temperatur beim Explosionsversuch etwas auszusagen; sie steigt bei der Explosion des cis-Cyclopropan-1,2-dicarbonsäure-peroxyds auf mindestens 600°, denn so hoch liegt die Temperatur der „Pyrolyse“⁵⁾ des Propadiens, an dessen Stelle beim thermischen

¹⁾ Es sei gestattet, die Form „Molekel“ kurz zu begründen. „Molekül“ ist ein hässliches Lehnwort, das unverdaut aus dem Französischen übernommen wurde. Wenn es heute noch so vielfach gebraucht und sogar vom Herausgeber einer bekannten Zeitschrift vor kurzem geradezu empfohlen wird, so wird man unwillkürlich an das stolze Wort von *Wurtz*, „La chimie est une science française“, das *J. Volhard* so temperamentvoll bekämpft hat, erinnert. Niemand denkt daran, aus *Primula* ein „Primül“ zu machen oder aus *Auricula* ein „Aurikül“, Mehrzahl „die Auriküle“, zu formen. Das für chemische Texte massgebende Wörterbuch von *H. Jansen*, Rechtschreibung der naturwissenschaftlichen und technischen Fremdwörter (1907), lässt die Wahl zwischen den beiden Formen Molekel und Molekül offen. Es wäre zu begrüssen, wenn in der deutschsprachigen chemischen Literatur die Form „Molekel“, die in dieser Zeitschrift in allen deutschen Texten regelmässig angewandt wird, sich durchsetzen würde; die andere ist fast „ridikül“.

²⁾ C. r. **124**, 1360 (1897).

³⁾ Z. El. Ch. **20**, 328 (1915).

⁴⁾ Helv. **12**, 1152 (1929).

⁵⁾ *Ch. D. Hurd* und *L. U. Spence*, Am. Soc. **51**, 3353, 3561 (1929).

Zerfall Methan und Äthylen auftreten. Diese 600° genügen natürlich reichlich, um Äthan zu zerlegen, womit die mangelnde Übereinstimmung zwischen Acetatelektrolyse und Di-acetyl-peroxyd-Explosion erklärt ist.

Schluss.

Wenn man die Bildung einzelner organischer Anodenprodukte, wie Harnstoff, Acetamidin oder Brenzcatechin-phenyläther, verstehen will, so ist, unter Voraussetzung des Verlaufs der Reaktion im homogenen System, die hier zur Diskussion gestellte Annahme einer schmalen Zone von ziemlich hoher Temperatur nahe an der Anodenoberfläche nicht zu umgehen. Haben wir aber den Mut zu dieser Annahme bei den genannten Synthesen, so gewinnen wir damit die gewünschte Erklärung für den Zerfall der Di-acidyl-peroxyde und der organischen Persäuren, unmittelbar nach ihrer Bildung an der durch Wärmeleitung gekühlten Anode, und die Reaktionen von *Kolbe*, von *Brown* und *Walker* und von *Hofer* und *Moest* sind leicht verständlich auf einer Grundlage, die auch für die rein chemische Nachahmung der elektrochemischen Synthesen gilt. Erweist sich andererseits die Annahme von lokal begrenzten Schichten oder Zonen höherer Temperatur im Innern einer Oxydationsflüssigkeit (mit chemischer oder elektrochemischer Oxydation) als undurchführbar, so muss eine neue Grundlage gesucht werden, auf der die Bildung eines und desselben Stoffes einerseits durch Kondensation und Wasserabspaltung, andererseits im Verlaufe einer Oxydation erklärt werden kann.

Basel, Anstalt für Anorganische Chemie, November 1929.

Oxydationen mit Fluor XIV¹⁾.

Einwirkung von Fluor auf Lösungen von Silbersalzen

von **Fr. Fichter** und **Aron Goldach²⁾**.

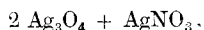
(11. X. 29.)

Schon *J. W. Ritter* hat im Jahre 1804 beobachtet, dass bei der Elektrolyse von Silbernitratlösungen an der Anode schwarze Krystalle entstehen. Die Zusammensetzung dieser Verbindung ist aber erst in vieljähriger Entwicklung durch eine Reihe von Autoren, unter anderen

¹⁾ XIII. Mitt. s. *Helv.* **12**, 573 (1929).

²⁾ Auszug aus der handschriftl. Diss. *A. Goldach*, Basel, 1930.

durch *E. Mulder*¹⁾, *Ot. Šulc*²⁾ und *S. Tanatar*³⁾ ermittelt worden. Die empirische Formel $\text{Ag}_7\text{O}_{11}\text{N}$ ist nach *Tanatar* aufzulösen in



wobei das mit Silbernitrat verbundene Peroxyd als Ag_2O_3 aufzufassen ist, das einen Teil seines Sauerstoffs (nach $3 \text{Ag}_2\text{O}_3 = 2 \text{Ag}_3\text{O}_4 + \text{O}$) verloren hat. Das Oxydationspotential des unbeständigen Ag_2O_3 wurde von *R. Luther* und *F. Pokorny*⁴⁾ zu + 1,57 Volt ermittelt, und in letzter Zeit wurden die bisherigen Ergebnisse von *F. Jirsa*⁵⁾ nochmals durchgearbeitet und bestätigt.

Seit mehreren Jahren mit Versuchen über die Oxydationswirkung von Fluor auf in Wasser gelöste Stoffe beschäftigt, unternahmen wir es, zu prüfen, ob sich auch bei den Silbersalzen das Fluorgas als der Anode ebenbürtig erweisen würde. Einer freundlichen Privatmitteilung zufolge hatte Prof. Dr. *O. Ruff* schon vor einiger Zeit die Bildung schwarzer Niederschläge beim Einleiten von Fluor in Silbersalzlösungen beobachtet, er überliess uns aber in zuvorkommender Weise die Bearbeitung dieses Gegenstandes.

Darstellung von Silber-peroxyd-nitrat und verwandten Verbindungen mit Hilfe von Fluor.

Ein kleines Becherglas enthält Silbernitratlösung und einen Platinrührer; das Fluorgas kommt durch ein Platinröhrchen in die Lösung hinein. Es tritt unverzüglich eine lebhaftere Reaktion ein, jede Blase erzeugt eine schwarze glänzende Abscheidung, die Temperatur steigt und es entwickelt sich ozonhaltiges Sauerstoffgas. Man arbeitet am besten unter Kühlung, um Verluste an Peroxydsauerstoff aus dem labilen Produkt zu vermeiden.

Versuche mit Silbernitrat, Silbersulfat, Silberperchlorat und Silberfluorid ergeben in jedem Fall ähnlich ausschende, glänzende schwarze krystalline Niederschläge, die stets, wie die elektrolytisch erzeugten, aus Verbindungen von Silberperoxyd mit dem betreffenden Salz bestehen, was die qualitative Untersuchung einwandfrei erwies. Die Produkte sind in verdünnten Säuren in der Kälte unlöslich, in der Wärme lösen sie sich unter Sauerstoffentwicklung. Konz. Salpetersäure löst unter vorübergehender Braunfärbung. Wasserstoffperoxyd reduziert unter lebhafter Sauerstoffentwicklung zu metallischem Silber, Ammoniak reduziert und löst, während Stickstoff entweicht. Alle diese Reaktionen stehen in voller Übereinstimmung mit dem Verhalten der analogen, an der Anode darstellbaren Verbindungen.

¹⁾ R. **15**, 236 (1896).

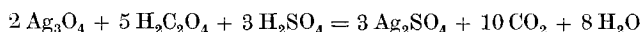
²⁾ Z. anorg. Ch. **12**, 89 (1896); **24**, 305 (1900).

³⁾ Z. anorg. Ch. **28**, 331 (1901).

⁴⁾ Z. anorg. Ch. **34**, 86 (1903).

⁵⁾ Z. anorg. Ch. **148**, 130 (1925); **158**, 33, 61 (1926); vgl. ausserdem *M. J. Brown*, Trans. Am. Electrochem. Soc. **30**, 67 (1916); *G. I. Higson*, Soc. **119**, 2048 (1921).

Um die besten Bedingungen zur Erlangung guter Ausbeuten an den schwarzen Peroxydkörpern zu ermitteln, wurde einerseits die in einer gemessenen Zeit eingeleitete Fluormenge durch jodometrische Titration in einem Vorversuche¹⁾ ermittelt, und andererseits die Ausbeute an Silberperoxydsalz durch oxydimetrische Titration bestimmt, indem der Niederschlag rasch abfiltriert und samt dem Filter in ein Becherglas gespült wurde. Zum Niederschlag kam dann ein abgemessenes Volumen überschüssiger titrierter 0,1-n. Oxalsäurelösung und verdünnte Schwefelsäure; bei langsamem Erwärmen löst sich der Niederschlag unter Oxydation der Oxalsäure nach



und die Rücktitration mit 0,1-n. Kaliumpermanganat ergibt die verbrauchte Oxalsäure und damit den Peroxydsauerstoff. Allerdings ist diese Analysenmethode nach *F. Jirsa*²⁾ nicht ganz genau, aber sie gibt vergleichbare Resultate und ist bequem und rasch ausführbar.

Die besten Ausbeuten gibt Silbernitrat³⁾ in konz. Lösung. In der folgenden Tabelle enthält die erste Zeile jeweils die Natur des Silbersalzes, die zweite die Menge des Fluors, das laut jodometrischem Vorversuch in 15 Minuten eingeführt wurde, die dritte gibt die Konzentration der Silbersalzlösung, die vierte die vom Niederschlag verbrauchte Oxalsäure, und die fünfte die Ausbeute an Peroxydsauerstoff, bezogen auf das eingeleitete Fluor. Versuchsdauer durchweg 15 Minuten.

Tabelle 1.

	AgNO ₃			Ag ₂ SO ₄ ⁴⁾		AgClO ₄		AgF		
F ₂ , cm ³ 0,1-n. Na ₂ S ₂ O ₃ . . .	96	102	94	80	81,99	90	90	90	90	139,98
Konz. Ag . . .	0,05-n.	0,5-n.	3-n.	0,05-n.	0,05-n.	0,5-n.	3-n.	0,05-n.	0,5-n.	3-n.
0,1-n. H ₂ C ₂ O ₄ cm ³	6,89	28,19	58,27	4,16	1,17	4,56	24,57	1,07	2,03	52,88
Ausbeute . . .	7%	27%	61,9%	5,2%	1,4%	5%	27%	1,1%	2,2%	37,7%

¹⁾ Wegen der nicht ganz regelmässigen Arbeit des Fluorapparates darf diese Kontrolle nie unterbleiben.

²⁾ Z. anorg. Ch. **158**, 36 (1926).

³⁾ Es wäre denkbar, dass die grössere Ausbeute der Mitwirkung von Di-nitrylperoxyd oder Salpeter-persäure zu verdanken ist, vgl. *Fr. Fichter* und *E. Brunner*, *Helv.* **12**, 305 (1929). Doch gelang es uns bis jetzt nicht, mit frisch aus Nitrit und Wasserstoffperoxyd dargestellter „Persalpetersäure“ aus Silbernitrat das Silber-peroxyd-nitrat zu fällen.

⁴⁾ Man kann wegen der Schwerlöslichkeit des Silbersulfats nur mit verdünnten Lösungen arbeiten.

Quantitative Analyse des aus Silbernitrat erhaltenen Silber-peroxyd-nitrats.

Um nun endlich die Zusammensetzung der mit Fluor erzeugten Niederschläge zu ermitteln, wurde das aus Silbernitrat erhaltene Präparat gewählt. Da nach unseren Erfahrungen die schwarzen Peroxydsalze leicht Sauerstoff verlieren, haben wir den Niederschlag überhaupt nicht getrocknet. Das Silber-peroxyd-nitrat wurde unmittelbar nach der Darstellung in einem Glasfiltertiegel abgesaugt und gründlich ausgewaschen, wobei am Anfang ein geringer Sauerstoffverlust zu beobachten ist. Dann wurde das feuchte Peroxyd-nitrat auf zwei Arten analysiert. Einerseits wurde es nach *Jirsa*¹⁾ durch Zugabe von konz. Kaliumjodidlösung (4 g KJ in 3 cm³ H₂O) gelöst, und nach dem Verdünnen und Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure jodometrisch der Peroxydsauerstoff titriert, während das ausgefallene Silberjodid den gesamten Silbergehalt ergab. Ein anderer Teil des feuchten Niederschlags wurde in der Wärme mit Schwefelsäure gelöst und nun zunächst das Nitrat-ion mit Nitron nach *M. Busch* gefällt; im Filtrat wurde wieder das gesamte Silber-ion als Silberchlorid bestimmt. So ergaben sich die Gewichtsbeziehungen zwischen Gesamtsilber und Peroxydsauerstoff, sowie die zwischen Gesamtsilber und Nitrat-ion, die mit den nach der Formel Ag₇O₁₁N berechneten verglichen wurden.

Tabelle 2.

	0,1-n.Na ₂ S ₂ O ₃ cm ³	Peroxyd- sauerstoff g	AgJ g	Ag g	Ag: Peroxyd- sauerstoff gef.	Ag: Peroxyd- sauerstoff ber. nach Ag ₇ O ₁₁ N
1.	49,58	0,03966	0,7885	0,3623	7 : 5,17	7 : 5
2.	35,99	0,02879	0,5545	0,2548	7 : 5,33	..
3.	34,74	0,02779	0,5200	0,2389	7 : 5,49	..
	Nitronnitrat g	NO ₃ ' g	AgCl g	Ag g	Ag: NO ₃ ' gef.	Ag: NO ₃ ' ber. nach Ag ₇ O ₁₁ N
4.	0,1540	0,02545	0,3850	0,2897	7 : 1,07	7 : 1
5.	0,0998	0,01649	0,2213	0,1666	7 : 1,21	..
6.	0,1492	0,02466	0,3436	0,2586	7 : 1,46	..

Diesen Analysen gemäss ist das Präparat genau gleich zusammengesetzt wie das durch elektrochemische Oxydation erhaltene, und es hat sich also auch in diesem Fall das Fluor als ein dem anodischen Sauerstoff durchaus vergleichbares leistungsfähiges Oxydationsmittel erwiesen.

Basel, Anstalt für Anorganische Chemie, Oktober 1929.

¹⁾ Z. anorg. Ch. **158**, 38 (1926). Man erhält wegen der Einwirkung von Luftsauerstoff auf die konzentrierte saure Kaliumjodidlösung leicht etwas zu hohe Werte.

Über die Kolbe'sche Synthese bei der Cyanessigsäure

von Fr. Fichter und Albert Schnider ¹⁾.

(24. XII. 29.)

Im Jahre 1871 veröffentlichte *G. E. Moore*²⁾ aus dem *Kolbe'schen* Laboratorium einen Bericht über die Elektrolyse der Cyanessigsäure, den er nur als vorläufige Mitteilung bezeichnete; eine weitere Veröffentlichung ist nicht erfolgt. Es gelang ihm, aus den Produkten der Elektrolyse von 200 g Cyanessigsäure (in Form ihres Natriumsalzes) Äthylen-dicyanid zu isolieren; er erwähnt ausserdem eine reichliche Gasentwicklung und die Bildung von Zersetzungsprodukten. Da Angaben über die (geringe) Ausbeute an Äthylen-dicyanid fehlen, so ging die Beobachtung *Moore's* als eine der *Kolbe'schen* Äthan-Synthese ähnlich glatt verlaufende Reaktion in die Literatur über³⁾. Wir haben schon so häufig Gelegenheit gehabt, uns vom allzugrossen Optimismus der älteren Forscher im Gebiet der organischen Elektrochemie zu überzeugen, dass uns eine Nachprüfung der Elektrolyse der Cyanessigsäure wünschenswert erschien.

Lösungen des Kaliumsalzes der Cyanessigsäure wurden zwischen Platinelektroden in einem durch strömendes Wasser gekühlten Gefäss elektrolysiert. Es erwies sich als vorteilhaft, dem Salz eine äquivalente Menge freier Cyanessigsäure zuzusetzen, denn neutrale Lösungen werden im Verlauf des Versuchs alkalisch und dann tritt Verseifung zu Malonat unter Freiwerden von Ammoniak ein. Dass auch in saurer Lösung eine weitgreifende Veränderung der Cyanessigsäure stattfindet, erkennt man an der sofort nach Stromschluss an der Anode auftretenden und sich mehr und mehr vertiefenden Braunfärbung, und am Geruch nach Blausäure und Formaldehyd.

Zur Gewinnung des Äthylen-dicyanids wurde die Lösung mit Kaliumhydroxyd alkalisch gemacht und mit Chloroform zehnmal gründlich ausgezogen. Nach dem Abdampfen des Chloroforms bleibt ein festwerdender bräunlicher Rückstand, der nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 54,5⁰ schmolz⁴⁾.

0,5 g davon (aus mehreren Elektrolysen gesammelt) wurden mit alkoholischer Kalilauge bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruchs auf dem Wasserbade verseift. Die entstandene Bernsteinsäure wurde der

¹⁾ Kurzer Auszug des I. Teils der Diss. *A. Schnider*, Basel 1930.

²⁾ *B.* 4, 519 (1871).

³⁾ Vgl. z. B. *A. Moser*, Die elektrolyt. Prozesse der org. Chemie, 1910, S. 31; *Beilstein*, Hdb., 4. Aufl., Bd. II, S. 584, 615

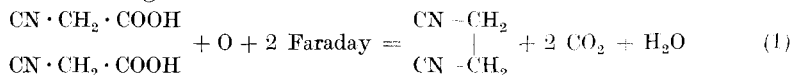
⁴⁾ *Beilstein*, 4. Aufl., Bd. II, S. 615; *Moore* hatte an seinem Präparat den Smp. 37,8⁰ beobachtet.

kräftig angesäuerten Lösung mit Äther entzogen und aus Wasser umkrystallisiert; Smp. 186°.

0,1839 g Subst. gaben 0,2737 g CO₂ und 0,0803 g H₂O

C₄H₆O₄ Ber. C 40,66 H 5,12%
Gef. „ 40,56 „ 4,88%

Wir konnten somit die Angaben *Moore's*, dass bei der Elektrolyse von cyanessigsäuren Salzen Äthylen-dicyanid entsteht, bestätigen. Doch ist es mit der Ausbeute schlecht bestellt, sie entspricht bei weitem nicht der Gleichung:

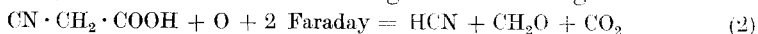


mit 40,0236 g C₄H₄N₂ für je 1 Faraday, wie folgende Tabelle I zeigt:

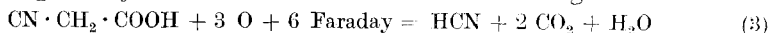
Tabelle I.

No.	Elektrolyt	Anod. Strom- dichte Amp./cm ²	Strommenge Amp.-Min.	C ₂ H ₄ (CN) ₂ g	Stromaus- beute %
1	5,05 g CN · CH ₂ · COOH 10 cm ³ H ₂ O neutr. mit 50-proz. KOH	0,125	95,6 (0,0593 Far.)	—	—
2	„	5,0	„	—	—
3	20,2 g CN · CH ₂ COOH 40 cm ³ H ₂ O neutr. mit 50-proz. KOH	0,125	382,4 (0,2376 Far.)	Spur	—
4	„	5,0	„	0,0208	0,22
5	5,05 g CN · CH ₂ · COOH 10 cm ³ H ₂ O, neutr. mit 50-proz. KOH, + 2,5 g CN · CH ₂ · COOH	0,125	95,6	0,0185	0,78
6	„	5,0	„	0,0321	1,35
7	20,2 CN · CH ₂ COOH 40 cm ³ H ₂ O, neutr. mit 50-proz. KOH, + 10 g CN · CH ₂ · COOH	0,125	382,4	0,0647	0,68
8	„	5,0	„	0,1228	1,29

Der Hauptanteil der Stromarbeit entfällt nicht auf die Synthese des Äthylen-dicyanids, sondern auf eine andere Reaktion mit der Cyanessigsäure, die im wesentlichen Kohlendioxyd, Blausäure und Formalddehyd liefert, und für die wir vorläufig die Gleichung



aufstellen. Dieser Gleichung würden folgende Ausbeuten je 1 Faraday entsprechen: 13,508 g HCN, 15,008 g CH₂O und 22 g CO₂. Bei einem richtigen oxydativen Abbau nach der Gleichung



würden sich die Ausbeuten vermindern auf 4,5027 g HCN und 14,666 g CO₂ für je 1 Faraday, während kein Formaldehyd mehr auftreten würde.

Um die Ausbeute an den genannten Stoffen zu bestimmen, wurde eine mit der äquivalenten Menge freier Säure versetzte Lösung des Kaliumsalzes der Cyanessigsäure in einem starkwandigen weiten Reagenzglas mit seitlichem Rohransatz zwischen Platinelektroden elektrolysiert. Die entweichenden Gase wurden, nach dem Trocknen in einem Calciumchloridrohr, durch zwei gewogene Kaliapparate mit konz. Silbernitratlösung¹⁾ und dann durch einen ebenfalls gewogenen Kaliapparat mit konz. Kaliumhydroxyd geleitet. Nach Durchsenden der gewünschten, durch ein Coulombmeter kontrollierten Strommenge wurde ein Luftstrom durch den Elektrolyten durchgesaugt und so die Reste der Gase in die Absorptionsapparate geführt, deren Gewichtszunahme dann festgestellt wurde. Mehr als die Hälfte der Blausäure blieb im Elektrolyten gelöst und wurde dort nach dem Verdünnen mit Wasser und Ansäuern mit verdünnter Salpetersäure als Silbercyanid gefällt.

Die Bestimmung des Formaldehyds erfolgte in besonderen Versuchen, indem der Elektrolyt nach Zusatz von 2-n. Schwefelsäure zur Hälfte abdestilliert wurde. Das in gekühlter Vorlage aufgefangene Destillat wurde mit Silbernitrat von Blausäure befreit, das überschüssige Silbernitrat mittels Kaliumchlorid herausgeschafft und nach dem Abfiltrieren der Silberniederschläge im Filtrat der Formaldehyd nach der *Romjin'schen* Methode jodometrisch bestimmt.

Die folgende Tabelle II gibt die Ausbeuten an Kohlendioxyd, Blausäure und Formaldehyd, die der Gleichung (2) nach im Molekularverhältnis 1 : 1 : 1 stehen sollten; in Wirklichkeit aber beträgt die Blausäureausbeute weniger als die Hälfte, sie entspricht eher der Gleichung (3). Die Formaldehydausbeute tritt noch mehr zurück, aber der Umstand, dass überhaupt Formaldehyd entsteht, beweist, dass zum mindesten teilweise die Reaktion nach Gleichung (2) verläuft. Berechnet man die Ausbeute an Kohlendioxyd auf 1 Faraday, so erreicht sie mit der Stromdichte 8 Amp./cm² fast genau den für Gleichung (2) berechneten Wert, was als der beste Beweis für die Gültigkeit jener Gleichung gelten darf.

Die Bildung des Äthylen-dicyanids lässt sich als *Kolbe'sche* Reaktion auffassen und auf die intermediäre Bildung des Peroxyds der Cyanessigsäure zurückführen. Dieses Peroxyd muss sicherlich äusserst unbeständig sein, da nach der Regel von *J. Böeseken* und *H. Gelissen*²⁾ Säuren, deren Anhydride leicht hydratisierbar sind, nur schwer Peroxyde geben. Dementsprechend ist die Ausbeute an Äthylen-dicyanid bei der Elektrolyse niedrig, und die Kohlendioxydentwicklung

¹⁾ Die Austrittsöffnungen für die Gase im Kaliapparat müssen mindestens 2,5 mm weit sein, weil sie sonst durch den Silbercyanidniederschlag verstopft werden.

²⁾ Proc. Acad. Sci. Amsterdam, **28**, 627 (1925).

geht bei den Versuchen 15 und 16 mit der höchsten Stromdichte nur ein wenig über das nach der Gleichung (2) berechnete Mass hinaus, während Gleichung (1) 44 g CO₂ für 1 Faraday verlangen würde.

Tabelle II.

Elektrolyt: 6,15 g CN · CH₂ · COOK + 4,25 CN · CH₂ · COOH in 20 cm³ H₂O
(2,5-n. an Salz und freier Säure)

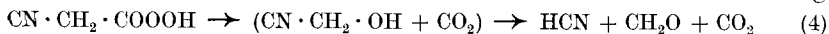
No.	Anod. stromdichte Amp./cm ²	Strommenge Amp.-Min.	CO ₂ g	CO ₂ pro Far.	HCN			Strommenge Amp.-Min.	Na ₂ S ₂ O ₃ 0,13-n. cm ³	CH ₂ O g	Verhältnis CO ₂ : HCN : CH ₂ O
					Elektrolyt g	Vorlage g	Total				
9	0,125	42,0	0,3391		0,0508	0,0276		14,01	1,40		
10	„	44,7	0,3490		0,0526	0,0310		22,33	2,10		
	Mittel	43,3	0,3440	12,78	0,0517	0,0293	0,0810	18,17	1,75	0,0034	1:0,38:0,035
11	0,5	113,9	1,2388		0,1255	0,0600		37,97	3,23		
12	„	66,3	0,7117		0,0746	0,0382		33,22	3,15		
	Mittel	90,1	0,9752	17,41	0,1001	0,0491	0,1492	35,6	3,19	0,0062	1:0,25:0,023
13	4,0	75,02	0,8330		0,0626	0,0390		25,01	1,70		
14	„	74,8	0,8211		0,0615	0,0392		24,94	1,74		
	Mittel	74,9	0,8270	17,77	0,0621	0,0391	0,1012	24,98	1,72	0,0033	1:0,20:0,018
15	8,0	59,9	0,8200		0,0413	0,0301		19,91	1,18		
16	„	119,4	1,6451		0,0804	0,0521		39,80	2,41		
	Mittel	89,6	1,2325	22,1	0,0608	0,0411	0,1019	29,85	1,79	0,0035	1:0,14:0,013

Es gelang uns immerhin, das Di-cyanacetyl-peroxyd durch Synthese darzustellen, indem wir das ebenfalls unbeständige Cyanacetylchlorid¹⁾ in ätherischer Lösung mit Bariumperoxyd-hydrat in Reaktion brachten. Man setzt dabei vorteilhaft Calciumchlorid zur Bindung des freiwerdenden Wassers zu. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung hinterbleibt ein Rückstand, der im günstigsten Fall 13% Peroxyd enthielt. Nach kurzer Zeit war aber jede Oxydationskraft verschwunden.

Die Cyanessig-persäure, die durch Wasser aus dem Di-cyanacetyl-peroxyd leicht entsteht, liess sich etwas glatter darstellen, durch Einwirkung von Cyanacetylchlorid auf reines Hydroperoxyd in ätherischer Lösung bei Zimmertemperatur; wir erhielten beispielsweise in einem Versuch aus 5 g Cyanacetylchlorid in 12,5 cm³ Äther mit 1,65 g 98-proz. Wasserstoffperoxyd 3,0051 g Produkt mit einem Gehalt von 35,57% CN · CH₂ · COOOH, was einer Ausbeute von 22% entspricht.

¹⁾ E. Mulder, Bl. [2] 29, 533 (1878); es polymerisiert sich rasch zu einem dunkelroten festen Stoff. Vgl. auch G. Schroeter, D. R. P. 453368 v. 15./11. 1924, Synthese von 5-Halogen-1,3-dioxy-pyridin-2-carbonsäurenitril durch Kondensation von Cyanacetylchlorid.

Diese Persäure zerfällt nun schon beim Erwärmen im Wasserbad, und in den entweichenden Gasen lassen sich qualitativ Kohlendioxyd, Blausäure und Formaldehyd nachweisen, entstanden nach der Gleichung



Es sind dies dieselben Produkte, wie sie bei der Elektrolyse erhalten wurden, so dass wir zum Schluss kommen, die Gleichung (4) müsse mit Gleichung (2) vereinigt werden, und die Elektrolyse der Cyanessigsäure verlaufe im wesentlichen nach der *Hofer-Moest'schen* Reaktion und liefere als Hauptprodukt Cyanessig-persäure, deren Zersetzung an der Anode zu Blausäure, Formaldehyd und Kohlendioxyd führe. Bei der Elektrolyse ist nur wenig Formaldehyd zu finden, weil er weiter oxydiert wird. Gesteigerte Stromdichte begünstigt wohl die *Kolbe'sche* bzw. *Hofer-Moest'sche* Reaktion, doch wird auch der Abbau gefördert, so dass in Tabelle II mit steigender Stromdichte Blausäure und Formaldehyd gegenüber dem Kohlendioxyd mehr und mehr zurücktreten.

Basel, Anstalt für Anorganische Chemie, Dezember 1929.

Bei der Redaktion eingelaufene Bücher:

(Die Redaktion verpflichtet sich nicht zur Besprechung der eingesandten Werke).

Livres reçus par la Rédaction:

(La rédaction ne s'engage pas à publier des analyses des ouvrages qui lui sont soumis).

La classification hélicoïdale des éléments chimiques, par *Charles Janet*. Beauvais, Imprimerie départementale de l'Oise, 1928.

Physikalisch-chemisches Praktikum, von *Dr. A. L. Bernoulli*, Professor an der Universität Basel, Verlag von *Ferdinand Enke*, Stuttgart 1930.

Errata.

Helv. **12**, 1168 (1929), *Mémoire S. et Th. Posternak*, ligne 3 d'en bas, et 1178, ligne 17 d'en bas, au lieu de „2,15 atomes“ lire „1,30 atomes“.

Helv. **12**, 1172 (1929), ligne 9 d'en bas, au lieu de „70,6 mgr.“ lire „7,06 mgr.“.

Helv. **12**, 1173 (1929), ligne 21 d'en haut, au lieu de „120“ lire „220“.

Helv. **12**, 1200 (1929), *Livres reçus par la Réd.*, ligne 11 d'en haut, au lieu de „1919“ lire „1929“.

Liste bibliographique
des travaux de chimie faits en Suisse
1929.

Juillet.

186. *Baur (Emil)*. Formeln für sensibilisierte Photolyse. Zürich. Physik.-chem. Lab. der Techn. Hochschule. — Helv. **12**, 793.
187. *Berthoud (A.)*. A propos de la photochimie des halogènes. Neuchâtel. — J. chim. phys. **26**, 333.
188. *Blom (A. V.)*. Über den Mechanismus der Faltenbildung beim Holzöl. Zürich. Techn. Hochschule, Materialprüfungsanstalt. — Chem. Umschau, **36**, 229.
189. *Bonifazi (G.)*. Nouvelle méthode de dosage des acides du vin. Lausanne. Lab. cantonal. — Mitt. **20**, 122.
190. *Briner (E.)* et *Wunenburger (R.)*. Recherches sur l'ozonation des hydrocarbures gazeux non saturés. Ozonation de l'acétylène. Genève. Lab. de ch. techn. et théor. de l'Univ. — Helv. **12**, 786.
191. *Chardonnens (Louis)*. Sur la nitration de la 4-méthyl-diphénylcétone et de la 2,4-diméthyl-diphénylcétone. Fribourg. Lab. de ch. II de l'Univ. — Helv. **12**, 649.
192. *Charlet (Marie)*. Der Gehalt des Blutes an Gallensäuren unter verschiedenen physiologischen Bedingungen. Bern. Physiol. Inst. der Univ. — Bioch. Z. **210**, 42.
193. *Cherbuliez (Emile)*. Note sur la destruction des matières organiques pour le dosage des constituants des cendres. Genève. Lab. de ch. org. de l'Univ. — Helv. **12**, 818.
194. *Duparc (L.)*, *Wenger (P.)* et *Cimerman (Ch.)*. Recherches sur l'azoturation du manganèse. Genève. Lab. de ch. anal. de l'Univ. — Helv. **12**, 806.
195. *Elser (E.)*. Die Grundlagen der chemischen Honigforschung. Liebefeld-Bern. Schweiz. milchwirtschaftl. Anstalt. — Landw. Jahrbuch der Schweiz, **43**, 413.
196. *Ferrero (P.)* et *Fehlmann (M.)*. Recherches sur l' α -chloronaphtalène. La chloruration du naphtalène en phase dissoute. Genève. Lab. de ch. techn. et théor. de l'Univ. — Helv. **12**, 583.
197. *Ferrero (P.)* et *Fehlmann (M.)*. Chlorierung von Naphtalin in Lösung. Genf. Lab. für techn. und theor. Ch. der Univ. — J. pr. **122**, 340.
198. *Fichter (Fr.)* und *Stein (Israel)*. Beitrag zur elektrochemischen Reduktion der Benzoesäure. Basel. Anstalt für anorgan. Ch. — Helv. **12**, 821.
199. *Pierz (Hans Eduard)*, *Schlittler (Emil)* und *Waldmann (Hans)*. Zur Kenntnis der o-Aminobenzolsulfosäure (Orthanilsäure). Zürich. Organ.-techn. Lab. der Techn. Hochschule. — Helv. **12**, 663.
200. *Gutzeit (Grégoire)*. Sur une méthode d'analyse qualitative rapide. De quelques réactions spécifiques et spéciales des cations et anions les plus usuels. Genève. Lab. de ch. anal. de l'Univ. — Helv. **12**, 713.
201. *Karrer (P.)*, *Helfenstein (A.)*, *Widmer (Rose)* und *Itallie (Th. B. van)*. Über Bixin. Zürich. Chem. Inst. der Univ. — Helv. **12**, 741.
202. *Karrer (P.)* und *Hofmann (A.)*. Über den enzymatischen Abbau von Chitin und Chitosan. Zürich. Chem. Inst. der Univ. — Helv. **12**, 616.
203. *Karrer (P.)*, *Salomon (H.)* und *Wehrli (H.)*. Über einen Carotinoidfarbstoff aus Mais: Zeaxanthin. Zürich. Chem. Inst. der Univ. — Helv. **12**, 790.
204. *Koetschet (J. et P.)*. Etude sur les sulfamides aromatiques. Lausanne. Ecole de chimie de l'Univ. — Helv. **12**, 669.

205. *Kuhn (H.)*. Recherches sur la formation des produits d'addition des phénols avec l'ammoniac. Thèse. Genève (Prof. Briner).
206. *Lapin (Heinrich)*. Über das Verhalten der p-cyansubstituierten aromatischen Säuren an der Anode und über das Wesen der Hofer-Moest'schen Reaktion. Diss. Basel (Prof. Fichter).
207. *Meier (Richard)*. Recherches sur l'ozonation des butylènes. Application à l'ozonation des gaz industriels. Thèse. Genève (Prof. Briner).
208. *Montmollin (M. de) et Martenet (M.)*. Synthèse de la hexahydro- β -collidine. Neuchâtel. Lab. de chimie de l'Univ. — Helv. **12**, 604.
209. *Montmollin (M. de) et Zolliker (E.)*. Préparation d'amines halogénées aliphatiques libres. Neuchâtel. Lab. de chimie de l'Univ. — Helv. **12**, 610.
210. *Pictet (Amé) et Vogel (Hans)*. Sur une nouvelle série de produits de dépolymérisation de l'amidon. Lab. de ch. org. de l'Univ. — Helv. **12**, 700.
211. *Rao (Mysore Guru Srinivasa), Srikantha (Collurayana) und Iyengar (Mysore Sessa)*. Kondensation von aromatischen Aldehyden mit Nitromethan. Zürich. Anal.-chem. Lab. der Techn. Hochschule. — Helv. **12**, 581.
212. *Reverdin (Frédéric)*. Rectification au sujet du mémoire: Sur la nitration des méthane- et éthanesulfonyl-p-phénétidines. Genève. — Helv. **12**, 786.
213. *Rupe (H.) und Pieper (Bernhard)*. Beiträge zur katalytischen Hydrierung der Cyanverbindungen. Die Reduktion des Phenyl-cyan-brenztraubensäure-esters, des Benzoyl-cyan-essigesters und des Benzyliden-cyan-essigesters. Basel. Anstalt für org. Ch. — Helv. **12**, 637.
214. *Schweizer (Ch.)*. Zum Nachweis von Roggenmehl in Weizenmehl. Bern. Lab. des Gesundheitsamtes. — Mitt. **20**, 119.
215. *Stettbacher (Alfred)*. Pentaerythrittetranitrat und sein Nitroglyceringemisch (Penthrinit) als Geschossfüllmittel. Schwamendingen bei Zürich. — Ch. Z. **53**, 533, 554.
216. *Vedova (Licinio M. dalla)*. Beitrag zur Kenntnis von acylierten Aminosäuren und deren Chloride. Diss. Univ. Zürich (Prof. Karrer).
217. *Waser (E.)*. Über den zulässigen Gehalt von Lebensmitteln an Arsen. Zürich. Kantonslab. — Mitt. **20**, 147.
218. *Weiss (Ernst)*. Über Reaktionen der Senföle. Diss. Univ. Zürich (Prof. Karrer).
219. *Yokoyama (Moriaki)*. Die elektrochemische Oxydation der 1,3-Xylol-4-sulfonsäure. Basel. Anstalt für anorg. Ch. — Helv. **12**, 756.

Août.

220. *Cimerman (Chevel)*. Recherches sur l'azoturation du manganèse. Thèse. Genève (Prof. Duparc).
221. *Emde (Hermann)*. Der Blutfarbstoff, seine Konstitution und die Frage seiner Biogenese. Basel. Pharmazeut. Anstalt der Univ. — Pharm. Acta Helv. **4**, 121.
222. *Gassmann (Alois)*. Über das Acetylencarbinol des Menthons und seine Umlagerung zu einem ungesättigten Aldehyd. Diss. Basel (Prof. Rupe).
223. *Hofmann (Albert)*. Über den enzymatischen Abbau des Chitins und Chitosans. Diss. Univ. Zürich (Prof. Karrer).
224. *Lassé (R.)*. Löslichkeitsbestimmung von Farbstoffen mittels der Analysenquarzlampe. Bürglen. — Melliands Textilber. **10**, 618.
225. *Loewy (A.) und Pincussen (L.)*. Über Veränderungen des Ionengehalts der Organe unter Bestrahlung und im Höhenklima. Davos. Schw. Inst. für Hochgebirgsphysiologie. — Bioch. Z. **212**, 22.
226. *Montsarrat-Thoms (Phyllis)*. Untersuchungen auf dem Gebiet der Blütenfarbstoffe. Diss. Univ. Zürich (Prof. Karrer).
227. *Oesterle (K. M.)*. Bildungsbedingungen und Eigenschaften dünnster elektrolytischer Nickelschichten. Bern. Anorg. Lab. der Univ. — Z. El. Ch. **35**, 505.

228. *Pictet (Amé) et Vogel (Hans)*. Sur quelques propriétés des anhydrides des sucres. Genève. Lab. de ch. org. de l'Univ. — R. **48**, 843.
229. *Pictet (Amé) et Vogel (Hans)*. Sur la nature des produits colorés résultant de l'action de l'iode sur l'amidon et ses dérivés. Genève. Lab. de ch. org. de l'Univ. — Anales de la Real Sociedad Espanola de Fisica y Quimica, **27**, 450.
230. *Pieper (Bernhard)*. Beiträge zur katalytischen Reduktion einiger Nitrile. Diss. Basel (Prof. Rupe).
231. *Pritzker (J.) und Jungkunz (Rob.)*. Über einen neuen automatischen Wasserbestimmungsapparat durch Destillation. Basel. — Ch. Z. **53**, 603.
232. *Reverdin (Frédéric)*. Sur quelques expériences relatives à un procédé de nitration des combinaisons aromatiques en solution alcoolique. Genève. Lab. de ch. org. de l'Univ. — R. **48**, 838.
233. *Rosenthaler (L.)*. Untersuchungen über Bestandteile von Abfühdrogen. Über Barbaloin. Bern. Pharmazeut. Inst. der Univ. — Pharm. Acta Helv. **4**, 128.
234. *Ruggli (Paul)*. Chemische und physikalisch-chemische Betrachtung der Färbeporgänge. Basel. Univ. — Melliands Textilber. 1929, No. 7.
235. *Werder (J.)*. Das Sorbitverfahren zum Nachweis von Obstwein in Wein. Bern. Lab. des Gesundheitsamtes. — Zeitschr. Unters. Lebensmittel, **58**, 123.
236. *Wohlens (Laure Elisabeth)*. Recherches sur le dosage de l'acide urique. Thèse. Genève (Prof. Duparc).

Septembre.

237. *Ariel (Samuel)*. Sur le dosage des produits d'hydrolyse des protides (acides α -aminés) sous forme d'éthers acétylés. Thèse. Genève (Prof. Cherbuliez).
238. *Beck (G.)*. Der energetische Aufbau der Moleküle. Zürich. Gerichtl.-med. Inst. der Univ. — Z. anorg. Ch. **182**, 332.
239. *Bretscher (Egon)*. Die Symmetrieverhältnisse der Moleküle in Hinsicht auf ihr elektrisches Moment, unter spezieller Berücksichtigung der Diphenylgruppe. — Helv. phys. Acta **2**, 257.
240. *Bunnag (Prachuap)*. Beiträge zur Kenntnis der Benzolo- β -Flavone. Diss. Bern (Prof. Tambor).
241. *Emde (Hermann)*. Alkaloide und Kohlensäureassimilation. Basel. — Naturwissenschaften **17**, 699.
242. *Emde (Hermann)*. Methylierung mit Formaldehyd. Basel. Univ. — Apotheker-Zeitung **44**, 1125.
243. *Euler (H. v.), Karrer (P.) und Rydbom (Margareta)*. Über die Beziehungen zwischen A-Vitaminen und Carotinoiden. Stockholm und Zürich. Chem. Institute der Universitäten. — B. **62**, 2445.
244. *Fichter (Fr.)*. Neue Versuche über die Elektrolyse von Salzen organischer Säuren. Z. El. Ch. **35**, 710.
245. *Fierz-David (H. E.)*. Die Struktur von Textilfasern, wie sie bei der Dunkelfeldbeleuchtung im Mikroskop gesehen wird. Zürich. — Naturwissenschaften **17**, 703.
246. *Gränacher (Charles)*. Die neueren Untersuchungen zur Konstitutionsaufklärung der Proteine. — in Abderhalden, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. 1, Tl. 11, S. 633.
247. *Gutzeit (Grégoire)*. Sur une méthode d'analyse qualitative rapide des cations et anions les plus usuels. Thèse. Genève (Prof. Duparc).
248. *Jungkunz (Rob.)*. Die Fettsäurebestimmung in Seifen. Basel. — Seifensieder-Zeitung **56**, 338.
249. *Karrer (P.)*. Über Carotinoidfarbstoffe. Zürich. — Z. angew. Ch. **42**, 918.
250. *Kuhn (W.)*. Physikalisch-chemische Übungen. Zürich und Leipzig.
251. *Kutter (Fritz)*. Das Braupech. Zürich. Lab. der Versuchstation schweiz. Brauereien. — Wochenschrift Brauerei **46**, 357, 372.

252. *Kutter (Fritz)*. Beeinflussung der Gärung durch Eisen. Zürich. Lab. der Versuchstation schweiz. Brauereien. — Zeitschr. ges. Brauwesen, **52**, 113.
253. *Mellet (R.) et Bischoff (M. A.)*. Application des rayons ultraviolets filtrés à l'analyse qualitative et au contrôle des produits pharmaceutiques et des médicaments. Lausanne. Lab. de ch. anal. et pharmaceut. de l'Univ. — Pharm. Acta Helv. **4**, 135.
254. *Möllering (Heinrich)*. Untersuchungen über Aminosäuren und Derivate. Diss. Univ. Zürich (Prof. Waser).
255. *Müller (Max)*. Untersuchungen in der Gruppe der β -Flavone. Diss. Bern (Prof. Tambor).
256. *Rosenthaler (L.)*. Über eine Reaktion des Barbaloins und der Aloe. Bern. Pharm. Inst. der Univ. — Pharm. Zentralhalle **70**, 573.
257. *Sonderegger (Guido)*. Das Suberin und seine Säuren. Diss. Bern (Prof. Zetzsche).
258. *Staudinger (H.), Signer (R.), Johner (H.), Lüthy (M.), Kern (W.), Russidis (D.) und Schweitzer (O.)*. Über die Konstitution der Polyoxymethylene. Zürich. Chem. Lab. der T. H. — A. **474**, 145.
259. *Susz (Bernard-Pierre)*. Recherches sur la production de l'ozone par l'éffluve électrique. Thèse. Genève (Prof. Briner).
260. *Waeber (Arvid)*. Beiträge zur Kenntnis der Benzolo- β -Flavone. Diss. Bern (Prof. Tambor).
261. *Wiegner (Georg) und Müller (K. W.)*. Beiträge zum Ionenumtausch besonders an Permutiten. Zürich. Agrik.-chem. Lab. der T. H. — Zeitschr. Pflanzenernährung, Abt. A. **14**, 321.
262. *Wieland (K.)*. Bandenspektren der Quecksilber-, Cadmium- und Zinkhalogenide. Basel. Physikal. Inst. der Univ. — Helv. phys. Acta **2**, 46.

Octobre.

263. *Bakke (A.) et Ashehong (V.)*. La vitamine C dans le lait concentré sucré. Vevey. Lab. de la Nestlé et Anglo-Swiss Cond. Milk Co. — Le Lait **9**, 749, 837.
264. *Bamberger (Eug.) und Elger (Franz)*. Zur Photochemie nitrierter Benzaldehyde. Zürich. Anal.-chem. Lab. des Polytechn. — A. **475**, 288.
265. *Berthoud (A.)*. Quelques propriétés physico-chimiques des acides éthane- et méthane-sulfoniques. Neuchâtel. Lab. de ch. physique de l'Univ. — Helv. **12**, 859.
266. *Berthoud (A.)*. Action photochimique d'une lumière complexe et d'une lumière intermittente. Neuchâtel. Lab. de ch. physique. — J. chim. phys. **26**, 435.
267. *Briner (E.) et Rivier (A.)*. Recherches sur l'action chimique des décharges électriques. Influence de la nature des électrodes sur la production d'azote dans l'arc électrique. Genève. Lab. de ch. techn. et théor. de l'Univ. — Helv. **12**, 881.
268. *Casparis (P.)*. Über Inhaltsbestandteile frischer Kolanüsse. Basel. Pharmazeut. Inst. der Univ. — Pharm. Acta Helv. **4**, 181.
269. *Casparis (P.) und Reber (K.)*. Über das Vorkommen von Colacatechin in Tormentillwurzel und Eichenrinde. Basel. Pharmazeut. Inst. der Univ. — Pharm. Acta Helv. **4**, 189.
270. *Cherbuliez (Emile)*. Note sur la chimiothérapie de la tuberculose. Montana-Ver-mala. — Helv. **12**, 920.
271. *Chuit (P.) et Hausser (J.)*. Réduction des éthers diméthyliques des acides polyméthylène-dicarboniques de 15 à 21 atomes de carbone par le sodium et l'alcool. Genève. Lab. de la maison M. Næf & Co. — Helv. **12**, 850.
272. *Fächter (Fr.) und Lapin (Heinrich)*. Über die Oxydation von Salzen einbasischer Fettsäuren mit Kaliumpercarbonat und Kaliumpersulfat. Basel. Anstalt für anorg. Ch. — Helv. **12**, 993.
273. *Gaudard (F.)*. Über den Kieselsäuregehalt einiger Arzneipflanzen. Bern. — Pharm. Acta Helv. **4**, 157.

274. *Gindraux (Louis)*. Zur Kenntnis der Nitro-chlor-toluole. Zürich. Organ.-techn. Lab. der T. H. — Prom.-Arbeit der T. H. und Helv. **12**, 921.
275. *Gutzeit (Grégoire)*. Sur une méthode d'analyse qualitative rapide. Méthode d'analyse rapide à la touche des cations et anions les plus usuels. Genève. Lab. de ch. anal. de l'Univ. — Helv. **12**, 829.
276. *Karrer (P.)* und *Götz (François v.)*. Über den enzymatischen Abbau von Chitin. Zürich. Chem. Inst. der Univ. — Helv. **12**, 986.
277. *Karrer (P.)*, *Lichtenstein (N.)* und *Helfenstein (A.)*. Neue Darstellung von Phloroglucinaldehyd-4-methyläther, sowie Darstellung seines Tetracetyl-glucosids. Zürich. Chem. Inst. der Univ. — Helv. **12**, 991.
278. *Karrer (P.)* und *Milki (Kozo)*. Der Zucker des α -Crocins. Zürich. Chem. Inst. der Univ. — Helv. **12**, 985.
279. *Karrer (P.)* und *Orsi Mangelli (P.)*. Über das Verhalten der sog. Lilienfeld-Seide gegen Cellulase. Zürich. Chem. Inst. der Univ. — Helv. **12**, 989.
280. *Kuhn (Richard)*. Über das Tetra-phenylen und die Beweglichkeit des Benzolrings. Zürich. Lab. für allg. und anal. Ch. der T. H. — A. **475**, 131.
281. *Kuhn (Richard)* und *Ehmann (Ludwig)*. Über konjugierte Doppelbindungen. Über das Bixin und seinen Abbau zum Bixan. Zürich. Lab. für allg. und anal. Ch. an der T. H. — Helv. **12**, 904.
282. *Kuhn (Richard)* und *Suginomé (Harusada)*. Über Tetramethyl-margarinsäure und Tetramethyl-stearinsäure. Zürich. Lab. für allg. und anal. Ch. an der T. H. — Helv. **12**, 915.
283. *Kuhn (Richard)* und *Winterstein (Alfred)*. Über konjugierte Doppelbindungen. Zur Kenntnis der Äthylengruppe als Chromophor. Zürich. Lab. für allg. und anal. Ch. an der T. H. — Helv. **12**, 899.
284. *Montmolin (M. de)* et *Ackermann (F.)*. Préparation d'amines aliphatiques secondaires mixtes dihalogénées. Neuchâtel. Lab. de ch. de l'Univ. — Helv. **12**, 873.
285. *Montmolin (M. de)* et *Matile (P.)*. Préparations d'amines aliphatiques secondaires mixtes dihalogénées. Neuchâtel. Lab. de ch. de l'Univ. — Helv. **12**, 870.
286. *Nægeli (C.)* und *Lendorff (P.)*. Ein modifizierter Curtius'scher Abbau. Der Abbau des Perhydro-norbixins. Zürich. Chem. Inst. der Univ. — Helv. **12**, 894.
287. *Pictet (Amé)* und *Vogel (Hans)*. Die Zuckeranhydride und ihre Verbindung zur Synthese von Disacchariden. Genf. — Fortschritte der Chemie, Physik und physikalischen Chemie **20**, Heft 4.
288. *Posternak (Swigel)* et *Posternak (Théodore)*. Sur la configuration de l'inosite inactive. Genève. — Bull. Soc. ch. biol. **11**, 937.
289. *Rivier (H.)* et *Farine (A.)*. Sur quelques dérivés du 4,4'-diamino-diphénylméthane. Neuchâtel. Lab. de ch. de l'Univ. — Helv. **12**, 865.
290. *Schweizer (Ch.)*. Über das Altern der Brotkrume. Bern. Gesundheitsamt. — Dtsch. Nahrungsmittel-Rundschau **1929**, 154.
291. *Somlo (F.)*. Über die elektrolytische Reduktion einiger aromatischer Carbonsäuren. Zürich. Physikal.-chem. Lab. der T. H. — Z. El. Ch. **35**, 769.
292. *Staudinger (H.)*, *Ashdown (A. A.)*, *Brunner (M.)*, *Bruson (H. A.)* und *Wehrli (S.)*. Über die Konstitution des Poly-indens. Zürich. Chem. Inst. der T. H. — Helv. **12**, 934.
293. *Staudinger (H.)* und *Brunner (M.)*. Über das Poly-anethol. Zürich. Chem. Inst. der T. H. — Helv. **12**, 972.
294. *Staudinger (H.)*, *Joher (H.)*, *Schiemann (G.)* und *Wiedersheim (V.)*. Über die Hydro-poly-indene. Zürich. Chem. Inst. der T. H. — Helv. **12**, 962.
295. *Wagner-Jauregg (Theodor)*. Zur Kenntnis der Razemisierung. Über Razemisierung halogensubstituierter Ester. Zürich. Lab. für allg. und anal. Ch. der T. H. — M. **53—54**, 791.

Die zwischenatomaren Bindungsfestigkeiten einiger isomerer Carbonsäuren und ihrer Ester

von Albert Wassermann.

(10. I. 30.)

Eine Untersuchung von *F. Ebel* und *E. Bretscher*¹⁾ hat es wahrscheinlich gemacht, dass mittlere und wirksame Bindungsfestigkeit zwischen zwei Atomen verschiedene Grössen sein können. Der Vorteil der zuerst von *K. Fajans*²⁾ berechneten mittleren Energiebeträge besteht darin, dass sie der Messung unmittelbar zugänglich sind. Dagegen können über die wirksamen Bindungsfestigkeiten in einer polyatomaren Molekel möglicherweise keine quantitativen Aussagen gemacht werden.

Es fragt sich nun, ob das Verhalten, auch komplizierter Molekeln, besser dargestellt wird durch in erster Näherung experimentell feststellbare Fundamentalgrössen (Verbrennungswärme), oder durch Extremzustände, über deren Richtung und Grösse man sich von Fall zu Fall zu orientieren hätte.

Wegen der wechselseitigen Beeinflussung von Atomen oder Atomgruppen, die nicht unmittelbar benachbart sind³⁾, ist auch die mittlere⁴⁾ („thermochemische“) Bindungsfestigkeit aus der Bildungswärme der gasförmigen Verbindung nur unter gewissen Annahmen zu berechnen. Obwohl nur kleine Unsicherheiten entstehen können, erscheint es trotzdem wichtig, Systeme zu betrachten, bei denen über die Fernwirkungen schätzungsweise eine Aussage möglich ist. Geometrisch isomere Verbindungen würden dieser Anforderung entsprechen.

In drei Mitteilungen⁵⁾ wurde versucht, die Verbrennungswärme der Fumar- und Maleinsäure, der Weinsäuren und der Ester dieser Verbindungen auf gasförmigen Zustand umzurechnen. (Bei den Äthylenoxyd-dicarbonensäuren wurde der relative Energieinhalt der Ionen in Lösung bestimmt.) Aus den Verbrennungswärmen der Gase kann die

¹⁾ „Die wirksame Bindungsfestigkeit in mehratomigen Molekeln“, *Helv.* **12**, 443 (1929).

²⁾ *B.* **53**, 643 (1920); weitere Literatur bei *Ebel* und *Bretscher*, loc. cit., S. 443, Fussnote 4.

³⁾ *K. Fajans*, *Z. physikal. Ch.* **99**, 395 (1922).

⁴⁾ Das ist also der, auf die betreffende Atombindung entfallende, Energiebetrag, wenn die Molekel vollständig in Atome aufgespalten wurde. Nach einem Vorschlag von *F. Ebel* und *E. Bretscher* wollen wir in demselben Sinne auch von der „thermochemischen“ Bindungsfestigkeit sprechen.

⁵⁾ *Z. physikal. Ch.*, im Druck.

mittlere Bindungsfestigkeit einer Atombindung in den isomeren Molekeln verglichen werden.

In dieser Notiz werden statische und dynamische Beobachtungen¹⁾ angeführt, um über die relativen wirksamen Bindungsfestigkeiten eine Aussage zu machen.

Dazu wollen wir, beispielsweise, bei Fumar- und Maleinsäure die Geschwindigkeit der Anlagerung von HX ($\text{X} = \text{H}, \text{O}, \text{OBr}$ usw.) an die Äthylen-Doppelbindung vergleichen. (Wirksame Bindungsfestigkeiten der Äthylenbindung.) Oder wir werden in *d*- und meso-Weinsäure-methylester die relativen Verseifungsgeschwindigkeiten betrachten. (Wirksame Bindungsfestigkeit der Methylgruppe am Carboxyl.)

Es wird vorteilhaft sein, die Molekel an verschiedenen Stellen und nach verschiedenen Methoden vergleichend zu untersuchen, um von den später zu besprechenden Unsicherheiten²⁾ möglichst unabhängig zu werden.

Wenn die HOBr-Anlagerung an Fumarsäure langsamer erfolgt als an Maleinsäure, braucht man noch nicht zu glauben, dass die geschwindigkeitsbestimmende Reaktion die Aufrichtung der Doppelbindung ist. Wenn sich aber Wasserstoff, die Elemente des Wasserstoffsperoxyds usw. ebenso wie HOBr verhalten, dann ist es am einfachsten anzunehmen, dass für die Kinetik der Reaktion wirklich die wirksame Bindungsfestigkeit der Äthylenbindung massgebend ist.

Vergleich der wirksamen Bindungsfestigkeiten.

1. Fumar- und Maleinsäure und ihre Ester.

a) Wirksame Bindungsfestigkeit des Protons. In sämtlichen untersuchten Lösungsmitteln entspricht der Maleinsäure in erster Stufe³⁾ ein grösserer Dissoziationsgrad als der Fumarsäure⁴⁾. Daraus folgt⁵⁾, wenn wir von Solvatationseffekten¹⁾ zunächst absehen, dass die Haftfestigkeit des Protons am Maleat geringer ist als am Fumarat. Um die relativen Bindungsfestigkeiten des neutralen H-Atoms (thermische Dissoziation) zu erhalten, müssten die Elektronenaffinitäten des Fumarat- und Maleations bekannt sein.

Nun sieht man aber, bei den Halogenwasserstoffen, dass der grösseren Ionisierungsenergie stets die grössere Dissoziationsenergie in neutrale Bestandteile entspricht⁶⁾.

¹⁾ Vergl. *F. Ebel* und *E. Bretscher*, „Die Grundlagen der Haftfestigkeitslehre“. *Helv.* **11**, 281 (1928).

²⁾ Vergl. S. 117ff.

³⁾ Wegen des elektrostatischen Einflusses der dissoziierten auf die dissoziierende Gruppe müssen wir uns hier auf einen Vergleich der ersten Dissoziations-Konstanten beschränken.

⁴⁾ Siehe z. B. *M. Mizutani*, *Z. physikal. Ch.* **118**, 318, 327 (1925).

⁵⁾ Vergl. *F. Ebel* und *E. Bretscher*, *Helv.* **11**, 281 (1928). *loc. cit.*

⁶⁾ Literaturangaben über die Ionisierungs- und Dissoziationswärmen der Halogenwasserstoffe und die Elektronenaffinitäten der Halogene findet man in den Tabellen von *Landolt-Börnstein*, V. Aufl., 1. Ergbd.

Da die Elektronenaffinität mit wachsendem Ionenradius abnimmt, werden bei den Dissoziationswärmern organischer Säuren Verschiedenheiten in den Elektronenaffinitäten jedenfalls weniger ausmachen als bei den Dissoziationswärmern der Halogenwasserstoffe. Dann ist es aber wahrscheinlich auch hier erlaubt, aus der Bindungsfestigkeit des Protons auf die Bindungsfestigkeit des neutralen H-Atoms zu schliessen¹⁾.

b) Wirksame Bindungsfestigkeit des Alkyls in den Estern der Fumar- und Maleinsäure. In saurer Lösung verestert sich die Maleinsäure in erster Stufe etwa dreimal rascher als die Fumarsäure²⁾. In alkalischer Lösung verseift sich der Maleinsäure-dimethylester langsamer als der Fumarester³⁾.

c) Wirksame Bindungsfestigkeit der Äthylenbindung.

α) Reaktionen an der Äthylenbindung. *J. H. van't Hoff* ⁴⁾, *L. Brunner* und *M. Krolikowski*⁵⁾, *E. Büilmann*⁶⁾ und *J. Reid* und *W. G. Reid*⁷⁾ haben die Kinetik der Anlagerung von HOBr an Fumar- und Maleinsäure untersucht. Übereinstimmend hat sich ergeben, dass die cis-Verbindung rascher addiert. *E. Hägglund* und *A. Ringbom*⁸⁾ und *J. M. van d. Zanden*⁹⁾ haben die Additions-geschwindigkeit von Bisulfit zur Sulfobernsteinsäure bestimmt, *S. Tanatar*¹⁰⁾ beobachtete die Oxydation zu den Weinsäuren und *C. Paal* und *H. Schiedewitz*¹¹⁾ die Reduktion zu Bernsteinsäure. Überall reagiert die Maleinsäure schneller.

β) Umlagerung der Säuren und Ester ineinander. Die im Licht erfolgende Umlagerung führt zu einem Gleichgewicht¹²⁾. *E. Warburg*¹³⁾ hat festgestellt, dass die Quantenausbeute der Umlagerung für Maleinsäure 0,1, für Fumarsäure 0,03 beträgt. Auch die von *J. Eggert*¹⁴⁾, *F. Wachholz*¹⁵⁾ und *R. Schmidt*¹⁶⁾ untersuchte Photoumwandlung der

¹⁾ Mit dieser Überlegung hängt vielleicht die bekannte Beziehung zwischen Verseifungsgeschwindigkeit und Dissoziations-Konstanten der Esterkomponenten zusammen. *A. Skrabal*, Z. El. Ch. **33**, 322 (1927), *G. Berger*, R. **43**, 163 (1924).

Wenn man annimmt, dass die Haftfestigkeit des Protons, die von der Molekel ausgehenden Nebenvalenzkräfte beeinflusst, so ergibt sich dadurch ein Verständnis der Regel von *F. Stohmann*. J. pr. [2] **40**, 357 (1887), **46**, 530 (1892); ferner z. B. *J. Coops* und *P. E. Verkade*, R. **44**, 1005 (1925); *G. Reyer*, Diss. Braunschweig 1923.

²⁾ *A. Kailan*, Z. physikal. Ch. **87**, 619 (1914).

³⁾ *A. Skrabal* und *E. Raith*, M. **42**, 245 (1921).

⁴⁾ Etudes de Dynamique chimique, 1884, S. 103.

⁵⁾ Anz. Akad. Wiss. Krakau, **1910** (A), S. 192.

⁶⁾ R. **36**, 313 (1914).

⁷⁾ Soc. **1928**, 745, 1487.

⁸⁾ Z. anorg. Ch. **150**, 231 (1925).

⁹⁾ R. **45**, 424 (1926).

¹⁰⁾ B. **13**, 1383 (1880); vgl. *E. Ott*, B. **61**, 2124 (1928), u. zwar 2125.

¹¹⁾ B. **60**, 1221 (1927).

¹²⁾ Vgl. *R. Störmer*, B. **42**, 637 (1911); ferner *A. Kailan*, Z. physikal. Ch. **87**, 333 (1914).

¹³⁾ Sitzungsber. preuss. Akad. Wiss. **1919**, S. 960.

¹⁴⁾ Z. El. Ch. **33**, 542 (1927).

¹⁵⁾ Z. El. Ch. **33**, 545 (1927); Z. physikal. Ch. **125**, 1 (1927), **135**, 147 (1928).

¹⁶⁾ Z. physikal. Ch. [B] **1**, 207 (1929); vergl. auch die Arbeiten von *M. Volmar*, z. B. C. r. **181**, 467 (1925).

Säuren und ihrer Ester (durch Brom sensibilisiert) lässt sich energetisch durch grössere Labilität der cis-Verbindung deuten. Dasselbe kann man annehmen, um die Isomerisierungen zu erklären, die beschrieben worden sind von *J. Pelouze*¹⁾, *R. Fittig*²⁾, *A. Kekulé* und *O. Strecker*³⁾, *R. Anschütz*⁴⁾, *S. Skraup*⁵⁾, *A. Michael*⁶⁾, *J. Schmidt*⁷⁾, *O. Loew* und *K. Aso*⁸⁾, *P. Pfeiffer*⁹⁾, *J. M. Weiss* und *C. R. Downs*¹⁰⁾, *K. Höjendahl*¹¹⁾, *G. Viseur*¹²⁾ und *P. N. S. Neogi* und *M. P. Chatterji*¹³⁾.

2. *d*- und meso-Weinsäure und ihre Ester.

a) Wirksame Bindungsfestigkeit des Protons¹⁴⁾. Die *d*-Weinsäure ist in erster und zweiter Stufe eine stärkere Säure als die meso-Verbindung¹⁵⁾. Bei Fumar- und Maleinsäure mussten wir uns bei dem Vergleich auf die ersten Dissoziations-Konstanten beschränken. Durch den verschiedenen Abstand der Ionenfronten wird der für uns uninteressante elektrostatische Effekt in der cis- und in der trans-Verbindung verschieden wirken. Wegen der freien Drehbarkeit der C-C-Bindung kann aber angenommen werden, dass die Carboxylgruppen in der *d*- und meso-Weinsäure denselben Abstand haben.

b) Wirksame Bindungsfestigkeit der CH₃-Gruppe in *d*- und meso-Weinsäure-dimethylester. Nach *A. Skrabal* und *L. Herrmann*¹⁶⁾ verseift sich der *d*-Weinsäure-dimethylester in erster und zweiter Stufe rascher als der meso-Ester.

c) Wirksame Bindungsfestigkeit der asymmetrischen Kohlenstoffatome. Die Razemisation der *d*-Säure verläuft, wie *C. Winther*¹⁷⁾ festgestellt hat, über die meso-Säure. Die Tatsache, dass unter ganz verschiedenen Bedingungen¹⁸⁾ bei der Razemisation neben Traubensäure, stets meso-Säure vorgefunden wurde, beweist qualitativ, dass die Umwandlungsgeschwindigkeit *d*-Säure → meso-Säure grösser als

1) A. **11**, 266 (1834).

2) A. **188**, 91 (1877).

3) A. **223**, 186 (1884).

4) A. **254**, 175 (1889); B. **12**, 2280 (1879).

5) M. **12**, 119 (1891).

6) J. pr. [2] **52**, 323 (1895).

7) B. **33**, 3241 (1900).

8) Bull. College Agric. Tokyo **7**, 1 (1906).

9) B. **47**, 1592 (1914).

10) Am. Soc. **44**, 1118 (1922).

11) J. phys. Chem. **28**, 758 (1924).

12) Bl. Soc. chim. Belg. **35**, 426 (1926).

13) J. Indian Chem. Soc. **5**, 279 (1928).

14) Vergl. dazu 1a).

15) *R. Kuhn* und *Th. Wagner-Jauregg*, B. **61**, 483 (1928).

16) M. **43**, 642 (1923), Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien **131**, IIb, 585 (1922).

17) Z. physikal. Ch. **56**, 486, 719 (1906).

18) Vergl. die ausführlichen Angaben in *Winther's Arbeit*, I. c.

meso-Säure \rightarrow d(+e)-Säure ist. Quantitativ wurde dies von *Wintther*¹⁾ bestätigt.

3. Cis- und trans-Äthylendioxyd-dicarbonensäure.

*G. Wode*²⁾ untersuchte die Geschwindigkeit der Hydrolyse der isomeren Säuren zu den Weinsäuren. Die Hydrolyse verläuft nach *Wode* über die Ionen und die cis-Verbindung reagiert rascher. (Wirksame Bindungsfestigkeit des Brückensauerstoffs.)

In jedem einzelnen der angeführten Beispiele wird sich eine Anzahl sekundärer Erscheinungen überlagern. Die beschriebenen Reaktionen verlaufen alle in Lösung³⁾ und der Reaktionsmechanismus könnte einen Vergleich der uns interessierenden wirksamen Bindungsfestigkeiten unmöglich machen.

Man kann in bekannter Weise die Geschwindigkeitskonstante⁴⁾ als Funktion von zwei Variablen darstellen⁵⁾:

$$K = \alpha e^{-\frac{\beta}{RT}}$$

Wir haben oben z. B. aus der verschiedenen Geschwindigkeit, mit der sich HOBr an die Doppelbindung der Fumar- oder Maleinsäure anlagert, auf die relative Reaktionsfähigkeit und daraus weiter nach *F. Ebel* und *E. Bretscher*⁶⁾ auf die relative Haftfestigkeit dieser Bindung geschlossen. Das wird aber nur dann berechtigt sein, wenn die Verschiedenheit von K_{cis} und K_{trans} nicht ausschliesslich durch eine verschiedene Grösse von α bedingt wird⁷⁾. *W. Hückel*⁸⁾ zeigte, dass α

¹⁾ l. c.

²⁾ Svensk. Kem. Tidskr. **40**, 221 (1928).

³⁾ Über den Einfluss des Lösungsmittels auf Geschwindigkeits- und Gleichgewichtskonstanten s. z. B. *J. H. van't Hoff*, Vorlesungen über theoret. und physik. Chemie **1**, 217 (1898); ferner *O. Dimroth* und Mitarbeiter, A. **377**, 127 (1910); A. **399**, 91 (1919); A. **438**, 58 (1924); *H. v. Halban*, Z. physikal. Ch. **67**, 129 (1909); *St. Goldschmidt*, A. **437**, 194 (1924); *N. Bjerrum* und *E. Larsson*, Z. physikal. Ch. **127**, 358 (1927), dort weitere Literatur.

⁴⁾ Literaturangaben der Arbeiten von *M. Trautz*, Über die Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit bei *K. F. Herzfeld*, Ann. Physik [4] **59**, 635 (1919). Vergl. auch *C. N. Hinshelwood*, Reaktionskinetik gasförmiger Systeme, Leipzig 1928, Fussnoten S. 41.

⁵⁾ Während in den grundlegenden Arbeiten von *R. Marcelin* die Bedeutung von α nicht näher diskutiert wurde (Integrationskonstante), hat vor allem *F. E. C. Scheffer* darauf hingewiesen, dass α (nach *Scheffer* ein Entropiefaktor) jeweils beachtet werden muss. Später hat z. B. *E. van Thiel*, Proc. Acad. Amsterdam **25**, 199 (1925), die Bedeutung von α für die Theorie der Katalyse dargelegt. Weitere Literatur z. B. bei *W. Hückel*, B. **61**, 1517 (1928); *W. Hückel* und *H. Havelkoss*, B. **62**, 2041 (1929). Über Dipol-Moment und Reaktionsgeschwindigkeit siehe *W. Hückel*, Leipziger Vorträge 1929, S. 83.

⁶⁾ loc. cit.

⁷⁾ Was hier für Geschwindigkeitskonstanten erwähnt wurde, gilt natürlich ebenso für Gleichgewichtskonstanten. ⁸⁾ loc. cit.

(nach *Hückel* Aktionskonstante) auch bei geometrisch isomeren Verbindungen verschieden sein kann, und das könnte bei allen oben besprochenen Reaktionen eine störende Rolle spielen. Demgegenüber zeigen aber die Rechnungen von *F. E. C. Scheffer* und *W. F. Brandsma*¹⁾ die untergeordnete Rolle von α bei der Einführung eines zweiten Substituenten in den Benzolkern, was die zahlreichen beobachteten Gesetzmässigkeiten bei der Benzolsubstitution verständlich macht²⁾. Auch die Übereinstimmung der Reihenfolge der nach verschiedenen Methoden erhaltenen Haftfestigkeitsreihen³⁾ führt zu dieser Auffassung.

Infolge der erwähnten Unsicherheiten ist es wahrscheinlich, dass das eine oder andere derjenigen Beispiele, in denen cis- und d-Verbindungen rascher reagieren oder einen stärkeren Dissoziationsgrad aufweisen, als trans- und meso-Körper, bei näherem Zusehen sich für uns als uninteressant herausstellen würde. Alle Beispiele zusammen lassen es trotzdem nicht zweifelhaft erscheinen, dass die wirksame Bindungsfestigkeit, wenn auch nur in einer einzigen Bindung, in cis- und trans- bzw. d- und meso-Verbindungen verschieden sein kann.

Vergleich mit der mittleren Bindungsfestigkeit.

Betrachten wir andererseits die auf gasförmigen Zustand umgerechneten Verbrennungswärmen der untersuchten Verbindungen. Für die Dimethylester der Fumar- und Maleinsäure und für die Weinsäuren und ihre Ester stimmen die Zahlen der einander entsprechenden Isomeren innerhalb der Versuchsfehler überein. Zwischen Fumar- und Maleinsäure und zwischen den isomeren Äthylenoxyd-dicarbonsäuren besteht jedenfalls nur eine sehr kleine Differenz, auf Grund aller Beobachtungen kann nur eine Verschiedenheit der Sublimationswärme mit Sicherheit angenommen werden.

Man könnte zunächst folgendes denken. Die mittlere (thermochemische) Bindungsfestigkeit zwischen benachbarten Atomen der cis- oder d-Verbindung ist kleiner als in den isomeren Körpern. Das gibt sich deswegen nicht in der Bildungswärme der gasförmigen Molekeln zu erkennen, weil eine Anziehung nicht benachbarter Atome oder Atomgruppen vorliegt, die in den cis- bzw. d-Verbindungen grösser ist. Nun zeigen aber vor allem die Arbeiten von *J. Böeseken*⁴⁾ und

¹⁾ R. **45**, 22 (1926).

²⁾ Vergl. z. B. *D. Vorländer*, B. **52**, 263 (1919).

³⁾ Siehe eine Zusammenstellung von *J. v. Braun* und *K. Moldaenke*, B. **56**, 2165 (1928); ferner *R. Kuhn* und *A. Wassermann*, Helv. **11**, 31 (1928).

⁴⁾ Wir zitieren hier: R. **40**, 553 (1921); Koninkl. Akad. van Wet. Amsterdam, **29**, 562 (1920); **30**, 216 (1921); ferner *J. Coops*, ibid. **29**, 368 (1920); *H. G. Derz*, R. **41**, 312 (1922); weitere Angaben, z. B. bei *P. H. Hermans*, Z. physikal. Ch. **113**, 337 (1924), Fussnote 3, S. 338. Siehe weiter, z. B. *K. Fajans*, Z. physikal. Ch. **99**, loc. cit., und zwar S. 402 und 406; ferner *R. Kuhn* und *P. Zumstein*, B. **59**, 479 (1926), und zwar 480; *R. Kuhn* und *A. Wassermann*, Helv. **11**, 50 (1928); *P. Debye*, „Polare Molekel“, 1929, S. 62.

seinen Mitarbeitern, dass es viel wahrscheinlicher ist, eine Abstossung zwischen gleichen ungeladenen Gruppen (COOH, OH, COO-Alkyl usw.) anzunehmen.

Es bleibt also vom Standpunkt der vorliegenden Arbeit nur übrig, sich die beiden folgenden Ansichten zurecht zu legen:

1. Bedeutende Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit, aus denen wir auf verschiedene wirksame Bindungsfestigkeit schliessen, entsprechen oft thermochemisch kaum messbaren Differenzen.

2. Im Sinne von *F. Ebel* und *E. Bretscher*¹⁾, *C. N. Hinshelwood*²⁾, *M. Polányi* und *E. Wigner*³⁾ findet ein Oszillieren der Energie in der Molekel statt. Die wirksame Bindungsfestigkeit zwischen zwei Atomen entspricht extremen Zuständen, über die die Verbrennungswärme keine Aussage machen kann.

Die wichtigen Ergebnisse, die die organische Chemie der thermochemischen Forschung verdankt, zeigen, dass in vielen Fällen die erste Annahme eine brauchbare Näherung darstellt. Es ist eine Aufgabe weiterer Untersuchungen zu beweisen, dass die zweite Annahme auch für die organische Chemie einen Fortschritt bedeutet⁴⁾.

Zusammenfassung.

Die mittleren zwischenatomaren Bindungsfestigkeiten (Verbrennungswärme der Gase) einiger isomerer Carbonsäuren und ihrer Ester stimmen nahe überein. Statische und kinetische Beobachtungen zeigen, dass die wirksamen Bindungsfestigkeiten trotzdem von einander abweichen. Es wird für die vorliegenden Verbindungen die Möglichkeit besprochen, die mittleren und die wirksamen Bindungsfestigkeiten der Atombindungen nicht mit einander zu identifizieren.

Herrn Prof. *R. Kuhn* danke ich für seine Hilfe und der *Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft* für gütige Überlassung eines Stipendiums. Herrn Privatdozent *Dr. F. Ebel* bin ich für seine Kritik zu bestem Dank verpflichtet.

Zürich, Labor. für allgem. u. analyt. Chemie der
Eidg. Techn. Hochschule.

¹⁾ l. c.

²⁾ Reaktionskinetik gasförmiger Systeme. Leipzig 1928.

³⁾ Z. physikal. Ch. **139**, 439 (1928).

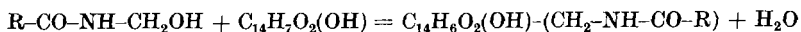
⁴⁾ Vergl. die energetischen Untersuchungen über Radikaldissoziation von *St. Goldschmidt* und *J. Bader*, A. **473**, 137 (1929), und *K. Ziegler* und *L. Ewald*, A. **473**, 163 (1929). *K. Ziegler* und *F. Ditzel* haben festgestellt, A. **473**, 194 (1929), dass sich Hexaphenyläthan volumchemisch normal verhält. Das deutet vielleicht darauf hin, dass es sich bei dieser Radikaldissoziation um eine wirksame Bindungsfestigkeit handelt. In diesem Zusammenhang wäre die Verbrennungswärme des Hexaphenyläthans von grossem Interesse. Versuche in dieser Richtung sollen in Angriff genommen werden.

Recherches sur les dérivés des aminométhyl-oxy-anthraquinones et des dioxy-dianthraquinonyl-éthylènes II ¹⁾

par Henri de Diesbach, Paul Gubser et Hans Lempen.

(11. I. 30.)

Dans une précédente publication²⁾, nous avons indiqué un mode de préparation des aminométhyl-oxy-anthraquinones consistant à condenser les oxy-anthraquinones avec les combinaisons „méthylol“ des amides d'acides suivant le schéma



Par saponification en solution alcaline et à l'abri de l'air de ces produits de condensation, on obtenait, suivant les cas, soit l'amine cherchée sous forme d'un composé d'addition avec un acide organique, soit un produit de condensation interne de ces amines, un dérivé de l'isopyrrol-anthrone (voir table I de I à II et de V à VI). Si, par contre, la saponification se faisait en présence d'air ou de produits oxydants (acide nitreux), il se formait par perte d'azote et soudure de deux molécules des dianthraquinonyl-éthylènes. (Table I de I à III.)³⁾

D'autre part les amines se condensaient à chaud facilement elles-mêmes par soudure de deux molécules, accompagnée d'autoréduction en dérivés de la dianthraquinonyl-éthylène-diamine. (Table I de VI à VII.)

Les dérivés éthyléniques avaient la propriété de se dissoudre en bleu dans les alcalis, couleur qui virait au brun par addition de quelques gouttes d'eau oxygénée, leur cuve d'hydrosulfite était verte. Il nous semblait que ces différents états ne pouvaient s'expliquer que par la formation de radicaux stables et nous avons, nous servant d'une représentation analogue à celle imaginée par *Scholl*, établi deux types différents

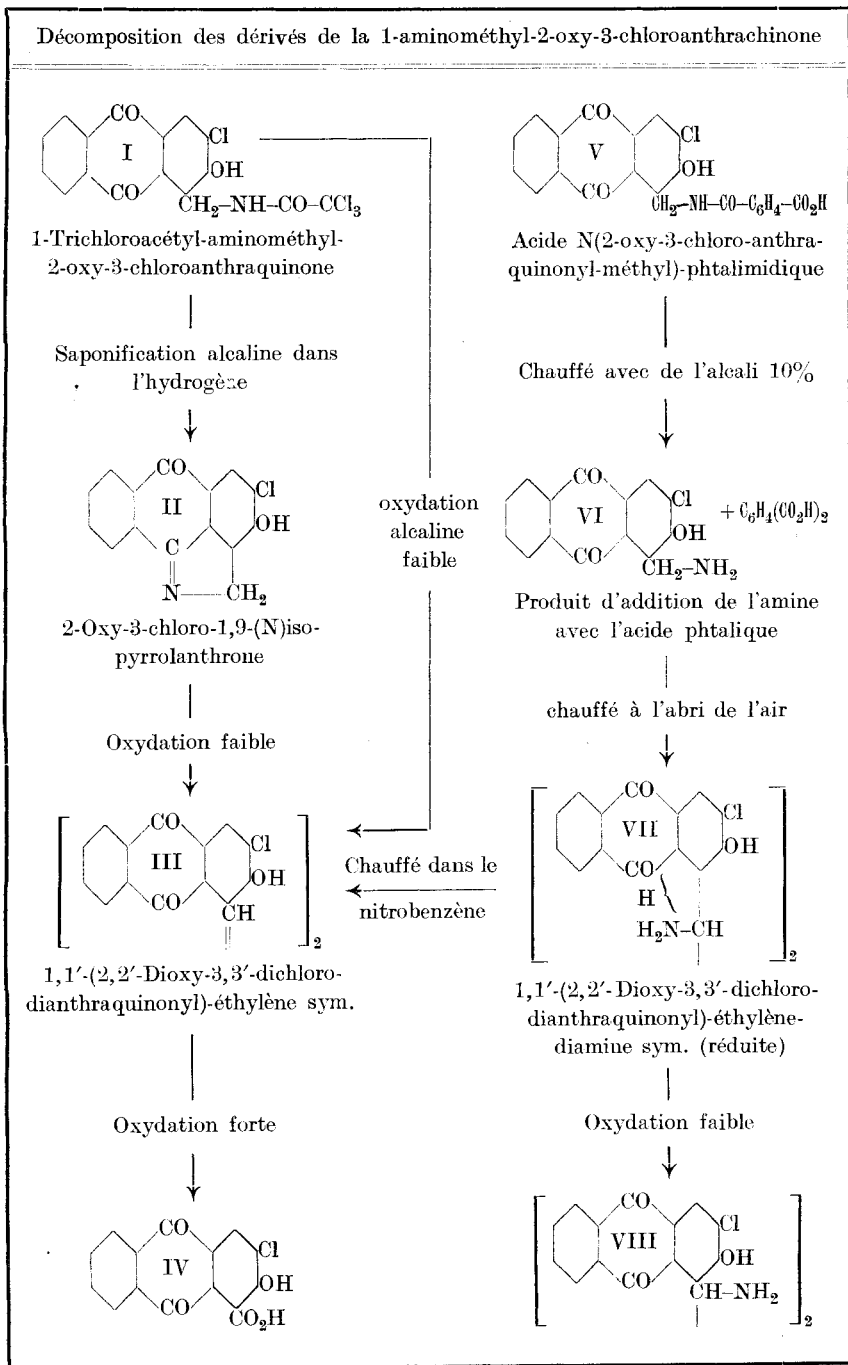


¹⁾ Il nous est un agréable devoir d'exprimer ici notre reconnaissance à la Direction de la *Société pour l'Industrie chimique* à Bâle, qui a bien voulu mettre à notre disposition de nombreux produits chimiques.

²⁾ Helv. II, 1098 (1928).

³⁾ Dans la table I le schéma est donné pour un dérivé chloré.

Table I.



Nous admettions: Type A + B, sel alcalin bleu, soluble en bleu dans l'acide sulfurique, type B + B, sel alcalin brun, soluble en bleu dans l'acide sulfurique, et type A + A, sel alcalin vert, soluble en vert dans l'acide sulfurique. Cette dernière modification peut être facilement obtenue en réduisant les autres produits par la phénylhydrazine à froid ou par la potasse alcoolique à chaud.

M. le professeur *Scholl* m'a aimablement fait remarquer qu'il avait depuis abandonné cette hypothèse pour adopter une nouvelle configuration faisant dériver les radicaux de l'antrahydroquinone et se basant sur la monovalence de l'oxygène.

Il a été amené par analogie avec les aryl-péri-pyrrolino-azylènes dont il a fait une étude approfondie¹⁾.



Il ne nous appartient pas de discuter ici de l'opportunité de l'emploi de l'une ou de l'autre formule. L'insolubilité presque complète de nos produits, dans les dissolvants organiques, la difficulté de les obtenir dans un état absolument pur, ne permettent pas l'emploi des méthodes physico-chimiques en usage pour déterminer la présence ou l'absence de radicaux. Si donc, dans la suite de ce travail, nous nous servons encore de notre ancien schéma, ce n'est pas que nous l'admettions comme prouvé, *mais uniquement pour indiquer la présence d'un radical*.

Il semble du reste, comme nous le montrerons dans la suite, s'établir un certain équilibre entre les deux modifications A et B, équilibre qui peut être influencé par différents agents extérieurs.

Nous avons, dans le travail qui suit, poursuivi deux buts:

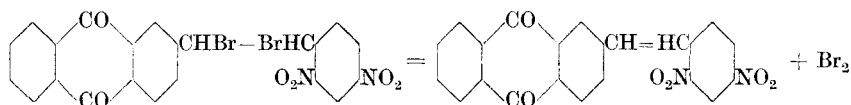
- 1^o Prouver que les colorants obtenus sont bien des dérivés du diantraquinone-éthylène, c'est-à-dire possédant une double liaison.
- 2^o Eclaircir la question des diantraquinonyl-éthylène-diamines dont la formule ne correspond que peu aux propriétés.

Action des halogènes sur la double liaison. Nous avons jusqu'ici fondé l'existence de celle-ci sur le pouvoir tinctoriel (type anthraflavone) et sur la facilité avec laquelle des oxydants faibles scindaient le produit en acide 2-oxy-antraquinone-1-carbonique.

Le chlore et le brome en solution aqueuse additionnent normalement 2 atomes à la double liaison; on obtient de la sorte des 1,1'-(2,2'-

¹⁾ Ann. acad. scient. Fennicae, série A, 29, No. 13 (1928). Cfr. aussi *Houben*, Das Anthracen und die Anthrachinone, p. 792.

dioxy-dianthraquinonyl)-dihalogénoéthanes. (Table II de I à II.) Ces produits se dissolvent dans l'alcali, non plus en bleu, mais en brun, ils n'ont donc plus de double liaison ni d'affinités de reste permettant la formation d'un radical; leur pouvoir tinctoriel est très faible, il est un peu plus prononcé pour le dérivé bromé, ceci provient du fait que l'atome de brome s'élimine assez facilement en solution alcaline et qu'ainsi la double liaison se reforme. Des cas de ce genre ne sont pas inconnus. Ainsi *Ruggli*¹⁾ a constaté que le dibromure du 1-(2-anthraquinonyl)-2-(2,4-dinitrophényl)-éthylène se transformait facilement par l'alcali dans le stilbène correspondant.



Ces dérivés halogénés résistent à un barbotage d'oxygène ou d'ozone en milieu alcalin et ne sont oxydés que pour autant que l'halogène a été enlevé par l'alcali (cas du brome).

En solution d'acide sulfurique concentré le chlore s'additionne aussi à la double liaison, mais il y a de plus substitution en position 3. (Table II de I à IV.)

Le même résultat peut être obtenu par chloruration dans le trichlorobenzène bouillant.

Le chlorure de sulfuryle agit sur une suspension du colorant dans le trichlorobenzène au bain-marie par addition et substitution (table II de I à IV), par contre, en solution de nitrobenzène il n'y a que substitution et la double liaison reste intacte. Il se forme du 1,1'-(2,2'-dioxo-3,3'-dichloro-dianthraquinonyl)-éthylène. (Table II de I à III.)

Cette constatation nous a amenés à préparer synthétiquement ce produit (table I) en partant de la 2-oxy-3-chloro-anthraquinone et à étudier l'action du chlore. Nous avons alors remarqué que la double liaison avait, par le fait de l'entrée du chlore en position 3, beaucoup perdu de sa réactivité; l'halogène ne s'additionne que très imparfaitement en solution aqueuse ou sulfurique, seul le chlorure de sulfuryle en solution de trichlorobenzène, mais non de nitrobenzène provoque une addition quantitative à la double liaison. (Table II de III à IV.) Cette difficulté ne doit pas pour cela faire rejeter l'hypothèse de la double liaison. Nous reviendrons encore sur l'influence des substituants en position 3.

Par la proximité des groupes carbonyles et la formation possible de radicaux, la double liaison n'agit pas toujours de façon normale. On le constate dans les deux cas suivants:

Action de l'acide nitrique sur la double liaison. Si l'on ajoute à froid à une solution de 1,1'-(2,2'-dioxo-dianthraquinonyl)-éthylène

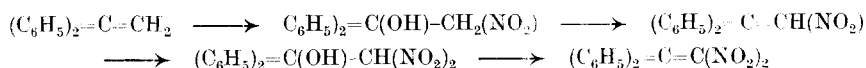
¹⁾ Helv. 10, 938 (1927).

dans l'acide sulfurique concentré du nitrate de potassium en excès, on obtient du 1,1'-(2,2'-dioxy-3,3'-dinitro-dianthraquinonyl)-dinitro-éthane sym. Nous renvoyons à la partie expérimentale pour la preuve de la constitution.

Normalement une double liaison additionne l'acide nitrique de façon suivante:

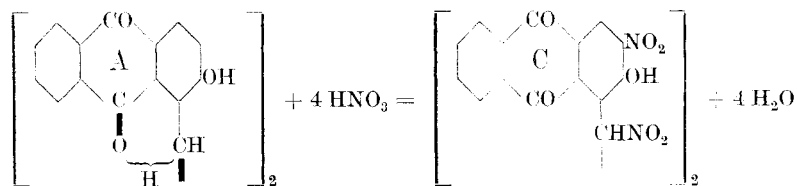


C'est la formation bien connue du nitrate de β -nitroéthyle¹⁾. Quelquefois, il peut y avoir après nitration, par élimination interne d'eau, reformation de la double liaison et seconde nitration possible. C'est le cas pour le α,α -diphényléthylène²⁾.



Nous ne croyons pas, dans la réaction qui nous occupe, pouvoir admettre une élimination d'eau. Par contre l'hypothèse des radicaux donne une bonne explication.

Les deux formes A et B se trouvent en équilibre, seule la forme du radical (A) serait susceptible de réagir avec l'acide nitrique de la façon suivante:



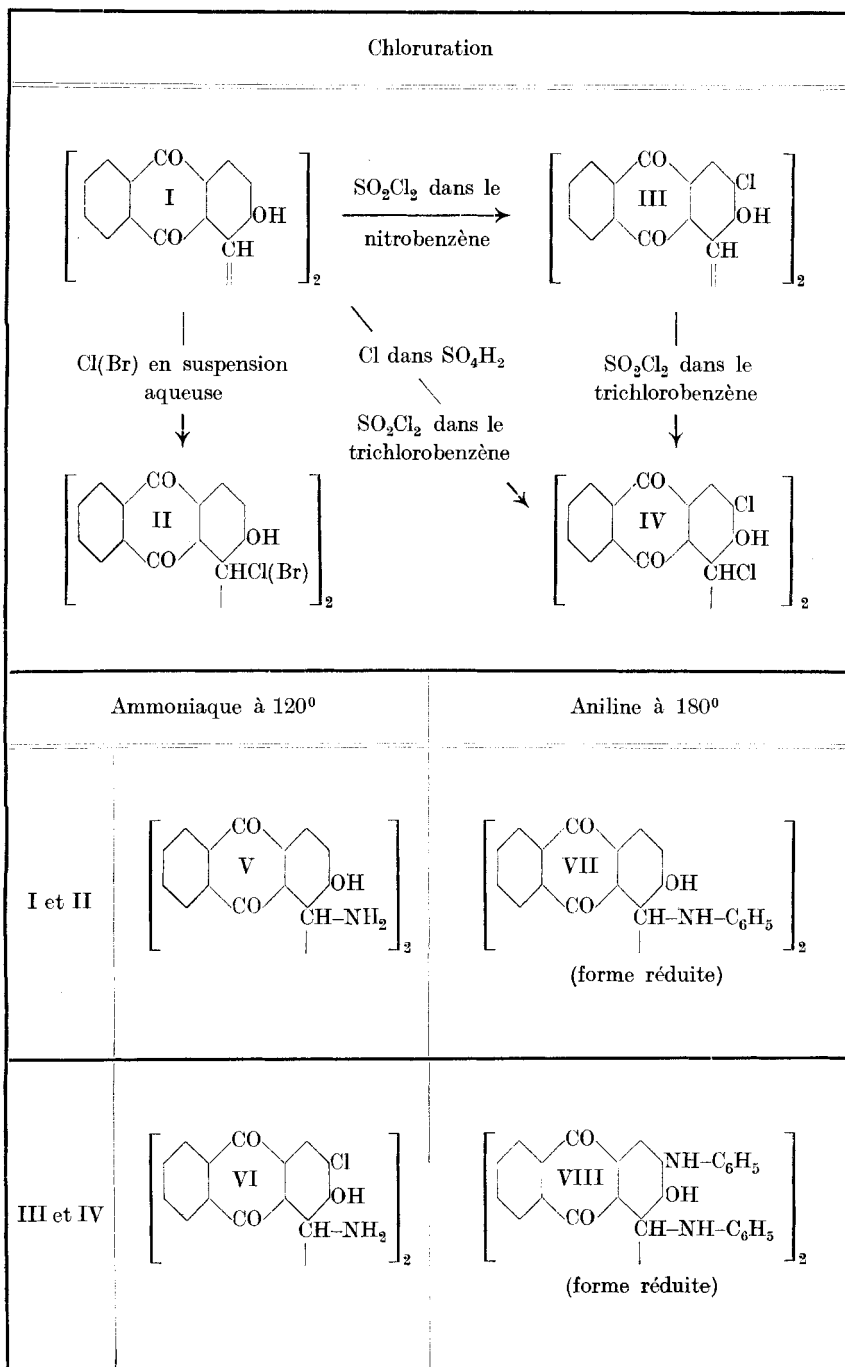
La forme normale B, par contre, est oxydée par l'acide nitrique. Le rendement qui ne dépasse jamais le 50% justifierait cette idée d'équilibre, sans pour autant en être une preuve certaine. Par contre, le fait suivant appuie l'hypothèse avancée. Nous avons vu plus haut que le 1,1'-(2,2'-dioxy-3,3'-dichloro-dianthraquinonyl)-éthylène ne montrait qu'à un degré très faible la propriété de former un radical stable, l'atome de chlore se trouvant en position para par rapport au groupe carbonyle peut l'influencer. Or, si l'on traite ce produit en solution sulfurique par du nitrate de potassium, on voit la liqueur bleue passer immédiatement au brun sale et on obtient comme produit unique un acide ?-nitro-2-oxy-3-chloroanthraquinone-1-carbonique; il y a eu par manque de radical, oxydation de la double liaison et nitration du noyau.

Ajoutons que les dérivés obtenus par addition de chlore à la double liaison (table II, formules II et IV) ne sont, comme il fallait s'y attendre, ni oxydés, ni nitrés dans la chaîne éthanique par l'acide nitrique en solution sulfurique. La solution reste bleue; c'est un moyen extrêmement

¹⁾ B. 53, 203 (1920).

²⁾ B. 54, 1857 (1921).

Table II.

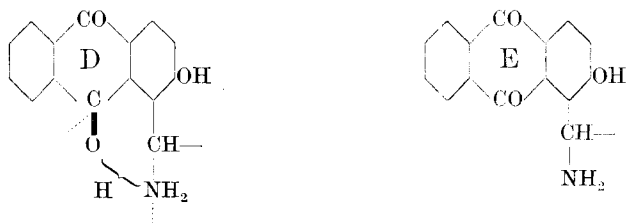


commode de constater rapidement si l'halogène se trouve dans le noyau ou dans la chaîne médiane.

Action de l'ammoniac et de l'aniline sur la double liaison. Une double liaison peut généralement additionner une molécule d'ammoniac ou d'aniline. Ici ce n'est pas le cas, il s'additionne deux molécules, et l'on obtient des dérivés de la 1,1'-(2,2'-dioxy-dianthraquinonyl)-éthylène-diamine. On obtient le même dérivé si l'on traite les dihalogénoéthanes (table II, formule II) par l'ammoniac ou l'aniline.

Une explication de cette anomalie ne peut être donnée de nouveau que par l'hypothèse des radicaux stables.

Rappelons que les 1,1'-(2,2'-dioxy-dianthraquinonyl)-éthylène-diamines peuvent exister sous deux formes, comme radical et comme produit normal. (Voir p. ex. table I, formules VII et VIII.) Elles doivent donc avoir des affinités de reste. Comme elles n'ont plus de double liaison, et ceci semble prouvé par le fait qu'elles se forment par l'action de l'ammoniac sur les dihalogénoéthanes correspondants, le véhicule des affinités de reste doit être le groupement aminogène et nous aurions de nouveau deux types que l'on peut représenter schématiquement de la façon suivante¹⁾.



le type D étant soluble en vert dans l'acide sulfurique concentré et en bleu dans les alcalis, le type E soluble en bleu dans l'acide sulfurique concentré et en brun dans les alcalis.

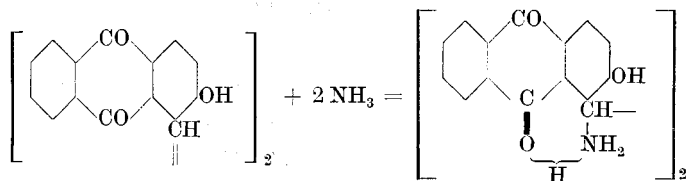
Disons-le d'emblée, le type D (radical) est beaucoup moins stable que le type E. L'équilibre entre les deux formes n'est pas si marqué que dans les dianthraquinonyl-éthylènes correspondants. Le radical passe sous l'action de l'air presque complètement dans l'autre forme. Cependant un certain équilibre subsiste: Ainsi un produit dominant toutes les propriétés du type E contient après quelques mois, par perte d'azote, d'assez fortes proportions de dérivé éthylénique; ceci ne peut s'expliquer que par la reformation du radical, car c'est sous cette forme qu'il y a élimination d'azote.

La propension à exister sous la forme du radical dépend aussi de la température et du milieu ambiant. A haute température, le radical se forme plus facilement, à des températures moyennes, la présence de bases comme l'ammoniac ou l'aniline retardent sa formation.

¹⁾ Nous faisons ici les mêmes réserves que pour les formules A et B.

Ceci posé, l'addition de l'ammoniac pourrait s'expliquer de la façon suivante:

Les molécules d'ammoniac (ou d'aniline) se souderaient de telle manière que leur hydrogène, attaquant le carbonyle, donnerait en premier lieu la forme du radical



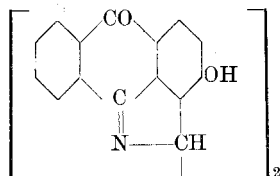
mais cette forme étant peu stable sous les conditions employées (au maximum 120°), elle se transforme dans le type E.

On peut suivre cette marche avec l'aniline. Si l'on chauffe au bain-marie, dans une suspension d'aniline, du 1,1'-(2,2'-dioxo-dianthraquinonyl)-éthylène et que l'on prenne un échantillon après quelques minutes, on voit que sa solution est bleue dans l'alcali et verte dans l'acide sulfurique. Après une demi-heure de chauffe le radical a disparu et les propriétés sont celles du type E.

A haute température, p. ex. si l'on exécute l'opération dans l'aniline bouillante, le radical reste stable.

Ajoutons que s'il y a des atomes de chlore en position 3, la propriété de former un radical, déjà plus faible pour les éthylènes-diamines que pour les dérivés éthyléniques correspondants, est encore sensiblement diminuée.

En résumé, l'action de l'ammoniac et de l'aniline sur les 1,1'-(2,2'-dioxo-dianthraquinonyl)-éthylènes a confirmé la formule établie pour les éthylène-diamines. Sans doute, les groupes aminogènes ne montrent pas les réactions usuelles, ils ne se benzoylent pas convenablement, l'acide nitreux est sans action sur eux, mais le voisinage du carbonyle peut les influencer. On pourrait aussi s'étonner que ces produits ne donnent pas immédiatement par déshydratation interne des dérivés d'un isopyrrol-anthrone du type



mais ceci n'est pas une condition *sine qua non*. En effet, nous avons, dans notre première publication¹⁾, décrit un dérivé de l'hystazarine où cette condensation n'avait pas lieu.

¹⁾ Helv. II, 1125 (1928).

Un dernier point reste encore à élucider, c'est l'influence des substituants en position 3 sur la formation des radicaux. Cette question est actuellement à l'étude.

Partie expérimentale.

A. Action des halogènes sur le 1,1'-(2,2'-dioxy-dianthraquinonyl)-éthylène sym.

1) 1,1'-(2,2'-Dioxy-dianthraquinonyl)-dibromo-éthane sym.

(Formule II, table II.)

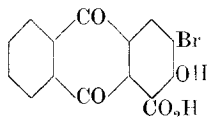
On pulvérise finement 1 gr. de 1,1'-(2,2'-dioxy-dianthraquinonyl)-éthylène¹⁾ (formule I, table II) sous une solution de carbonate de sodium, on neutralise par un peu d'acide chlorhydrique, on dilue avec 200—300 cm³ d'eau et on ajoute du brome jusqu'à ce qu'un peu de celui-ci reste insoluble au fond du vase. Après 24 heures de repos, on essore, on lave abondamment à l'eau, l'alcool et l'éther et l'on sèche le produit bromé. Le rendement est quantitatif. Le dérivé éthanique forme une poudre noire insoluble dans les dissolvants organiques, même le nitrobenzène. Il se dissout en bleu violacé dans l'acide sulfurique concentré et difficilement en brun dans les alcalis.

0,0924 gr. subst. ont donné 0,0564 gr. AgBr
 $C_{30}H_{16}O_6Br_2$ Calculé Br 25,39 Trouvé 25,97%.

Dans la cuve verte d'hydrosulfite, le coton est teint assez fortement comme par le produit non bromé; ce fait provient de ce que l'alcali enlève le brome et reforme la double liaison. En effet, un produit chauffé quelques heures avec de l'alcali bouillant à 10% donne les résultats d'analyse suivants

0,1950 gr. subst. ont donné 0,0758 gr. AgBr
 Trouvé 16,54, au lieu de 25,39%

Le brome qui est éliminé entre en partie dans le noyau en position 3. Si l'on cuit le dérivé bromé dans l'alcali en faisant passer un courant d'oxygène, il y a oxydation et en acidulant la solution rouge obtenue on obtient l'acide 3-bromo-2-oxy-anthraquinone-1-carbonique



que l'on cristallise dans l'alcool dilué.

0,2005 gr. subst. ont donné 0,1067 gr. AgBr
 $C_{15}H_7O_5Br$ Calculé Br 23,05 Trouvé 22,65%

L'acide fond à 248⁰ en donnant la 2-oxy-3-bromoanthraquinone²⁾. Ce résultat qui pourrait faire croire que le brome est entré de prime abord

¹⁾ Helv. **11**, 1117 (1928).

²⁾ D.R.P. 148 110; C. **1904**. I. 329.

dans le noyau n'en est pas une preuve, car on sait que le brome se déplace facilement dans les anthraquinones. De plus, l'échange du brome avec l'ammoniac (voir sous No. 13 a) indique le contraire. L'essai suivant est également concluant:

2) *1,1'-(2,2'-Dioxy-3,3'-dicarboxyl-dianthraquinonyl)-dibromo-éthane sym.*

Si l'on traite par le brome de la même manière qu'il a été indiqué précédemment le 1,1'-(2,2'-dioxy-3,3'-dicarboxyl-dianthraquinonyl)-éthylène¹⁾, on obtient le dérivé correspondant par addition de brome à la double liaison.

0,1220 gr. subst ont donné 0,00635 gr AgBr
 $C_{32}H_{16}O_{10}Br_2$ Calculé Br 22,2 Trouvé 22,04%

Ce produit donne par oxydation dans l'alcali au moyen d'oxygène l'acide 2-oxyanthraquinone-1,3-dicarbonique²⁾ libre de brome, puisque celui-ci n'a pu entrer dans la position 3 occupée par les groupements carboxyliques.

3) *1,1'-(2,2'-Dioxy-dianthraquinonyl)-dichloro-éthane sym.*

(Formule II, table II.)

Si l'on fait passer pendant 10 heures un courant de chlore dans une suspension fine de 1 gr. de 1,1'-(2,2'-dioxy-dianthraquinonyl)-éthylène, dans 100 cm³ d'eau, il y a addition quantitative de chlore. Le nouveau produit a des propriétés analogues à celles du dérivé bromé, mais il est beaucoup moins sensible à l'action de l'alcali.

0,1252 gr. subst. ont donné 0,0654 gr. AgCl
 $C_{30}H_{14}O_6Cl_2$ Calculé Cl 13,12 Trouvé 12,92%

4) *1,1'-(2,2'-Dioxy-3,3'-dichloro-dianthraquinonyl)dichloro-éthane sym.*

(Formule IV, table II.)

a) On dissout à froid 2 gr. de 1,1'-(2,2'-dioxy-dianthraquinonyl)-éthylène dans 50 cm³ d'acide sulfurique concentré et l'on fait passer pendant 10 heures un courant de chlore sec. La solution bleue passe au bleu-violacé. On coule dans l'eau, filtre, lave et on cuit le produit avec une solution de carbonate de sodium. Une très petite partie du précipité se dissout avec une coloration brune. La partie insoluble dans le carbonate est le produit cherché. On le lave à l'eau, l'alcool et l'éther.

Le dérivé tétrachloré se dissout dans l'acide sulfurique concentré en bleu violacé, en brun dans les alcalis caustiques lorsqu'il est en suspension très fine. Sa cuve d'hydrosulfite est verte; il a un pouvoir tinctoriel très faible (brun-gris). Il est insoluble dans les dissolvants organiques. Le nitrobenzène bouillant se colore en bleu sans qu'il y ait solution appréciable. Il résiste à l'action de l'oxygène et de l'ozone en présence d'alcali

¹⁾ Helv. II, 1124 (1928).

²⁾ ibid.

bouillant, le mélange sulfo-nitrique ne provoque également pas d'oxydation.

0,1316 gr. subst. ont donné 0,1226 gr. AgCl
 $C_{30}H_{14}O_6Cl_4$ Calculé Cl 23,52 Trouvé 23,05%

La partie soluble dans le carbonate de sodium est également un dérivé tétrachloré, un isomère dont la constitution n'a pu être établie par manque de substance.

0,1035 gr. subst. ont donné 0,0994 gr. AgCl
 $C_{30}H_{14}O_6Cl_4$ Calculé Cl 23,52 Trouvé 23,76%

b) Si l'on fait passer un courant de chlore dans une suspension de 1,1'-(2,2'-dioxy-dianthraquinonyl)-éthylène dans le trichlorobenzène à 130—140°, on obtient le dérivé tétrachloré insoluble dans le carbonate de sodium.

5) *Chlorurations par le chlorure de sulfuryle.*

a) On suspend 2 gr. de 1,1'-(2,2'-dioxy-dianthraquinonyl)-éthylène dans 100 cm³ de trichlorobenzène, on ajoute 30 gr. de chlorure de sulfuryle et on chauffe au bain-marie pendant 10 heures. On essore après refroidissement et on lave à l'alcool et l'éther. On obtient quantitativement le dérivé tétrachloré (formule IV, table II). Il n'y a pas de produit soluble dans le carbonate de sodium.

0,3116 gr. subst. ont donné 0,2899 gr. AgCl
 $C_{30}H_{14}O_6Cl_4$ Calculé Cl 23,52 Trouvé 23,02%

b) Si l'on remplace, dans l'opération précédente, le trichlorobenzène par du nitrobenzène, on obtient un dérivé dichloré.

0,3102 gr. subst. ont donné 0,1599 gr. AgCl
 $C_{30}H_{14}O_6Cl_2$ Calculé Cl 13,12 Trouvé 12,75%

Le produit n'est pas identique avec le dérivé dichloro-éthanique décrit sous No. 3, comme ses réactions le faisaient supposer; il semblait que la chloruration avait eu lieu en position 3. Une comparaison avec un produit préparé synthétiquement a justifié cette manière de voir (No. 8).

6) *1-Trichloroacétyl-aminométhyl-2-oxy-3-chloroanthraquinone.*

(Formule I, table I.)

On dissout 5 gr. de 2-oxy-3-chloroanthraquinone¹⁾ dans 200 cm³ d'acide sulfurique concentré, on ajoute en agitant 4 gr. de méthylol-trichloroacétamide²⁾, on agite pendant 2 jours et on coule dans l'eau glacée. Le précipité est essoré, lavé, séché et cristallisé dans l'acide acétique glacial.

¹⁾ On prépare la 2-oxy-3-chloroanthraquinone soit d'après le D.R.P. 148110, soit plus simplement de la façon suivante: On dissout l'acide m-amino-p-chloro-benzoyl-benzoïque dans du sulfate de nitrosyle, chauffe quelques minutes à 200° et coule dans l'eau glacée, lorsque le dégagement d'azote a cessé.

²⁾ A. 343, 305 (1905).

Le produit obtenu forme des aiguilles jaune brunâtre fondant à 246°. Il est peu soluble dans l'alcool, mieux dans le benzène, et soluble dans l'acide acétique glacial. L'acide sulfurique concentré le dissout en jaune, les alcalis caustiques en rouge.

0,2464 gr. subst. ont donné 0,3282 gr. AgCl
 $C_{17}H_8O_4N Cl_4$ Calculé Cl 32,87 Trouvé 32,95%

7) *2-Oxy-3-chloro-1,9(N)-isopyrrol-anthrone.*

(Formule II, table I.)

On chauffe 5 gr. du produit précédent dans 400 cm³ de soude caustique à 10% pendant quelques heures dans une atmosphère d'hydrogène. On acidule, on filtre, on lave à l'eau, l'alcool et l'éther et l'on sèche dans un dessiccateur.

Le 2-oxy-3-chloro-1,9-(N)-isopyrrol-anthrone forme une poudre noire qui se dissout dans l'acide sulfurique concentré et les alcalis avec une couleur rouge. Il se décompose assez facilement, cependant il est plus stable que le dérivé non chloré¹⁾, l'atome de chlore jouant ici de nouveau le rôle de stabilisateur. On peut p. ex. le cristalliser dans le nitrobenzène sans trop grande décomposition.

0,1204 gr. subst. ont donné 6,3 cm³ N₂ (11°, 704 mm.)
 $C_{15}H_8O_2NCl$ Calculé N 5,50 Trouvé 5,82%

8) *1,1'-(2,2'-Dioxy-3,3'-dichloro-dianthraquinonyl)-éthylène sym.*

(Formule III, table I.)

On chauffe 2 gr. de 1-trichloroacétyl-aminométhyl-2-oxy-3-chloro-anthraquinone (n° 6) dans 100 cm³ de soude caustique à 10% jusqu'à ce que la solution rouge devienne violette et on acidule immédiatement avec de l'acide acétique en excès. Il se forme un précipité brun, on ajoute alors un peu de nitrite de sodium et on chauffe jusqu'à disparition des vapeurs rousses. On filtre, on lave abondamment le précipité qui est devenu noir, avec de l'eau chaude, de l'alcool et de l'acide acétique et on le sèche.

Au lieu de nitrite en solution acide on peut aussi employer, comme oxydant, un barbotage d'oxygène dans la solution alcaline bouillante.

Le 1,1'-(2,2'-dioxy-3,3'-dichloro-dianthraquinonyl)-éthylène sym. forme une poudre noire pratiquement insoluble dans les dissolvants organiques. Il n'est pas fondu à 360°, ceci est du reste le cas pour tous les dérivés qui nous occupent. Il se dissout en bleu violacé dans l'acide sulfurique concentré et très difficilement, en brun, dans les alcalis. Sa cuve d'hydrosulfite est verte. La potasse alcoolique ne le dissout pas en vert. En somme, le produit a peu de propension à exister sous la forme du radical. Ce défaut se montre également à la teinture. Tandis que le dérivé non chloré teint fortement le coton en bleu (radical), couleur

¹⁾ Helv. II, 1115 (1928).

qui passe ensuite au brun, le produit qui nous occupe donne des teintes plus faibles, et, presque sans passer par la teinte bleue, donne un brun-grisâtre. Nous avons fait la même constatation lorsque la position 3 était occupée non pas par un atome de chlore mais par un groupement méthyle. Sous l'action de l'oxygène en solution alcaline bouillante le produit donne un acide chloro-oxy-carbonique fondant à 242° avec élimination de gaz carbonique et formation de la 2-oxy-3-chloro-anthraquinone. L'acide nitrique en solution sulfurique provoque immédiatement une oxydation, il se forme un acide ?-nitro-2-oxy-3-chloroanthraquinone-1-carbonique, qui après cristallisation dans l'alcool dilué fond à 124°.

0,0816 gr. subst. ont donné 0,0336 gr. AgCl
 $C_{15}H_6O_7NCl$ Calculé Cl 10,23 Trouvé 10,19%

9) *Essais de chloruration du 1,1'-(2,2'-dioxy-dianthraquinonyl)-éthylène sym.*

Si l'on traite ce produit par le chlore en solution aqueuse ou sulfurique, comme il a été indiqué sous n° 3 et n° 4 a, on constate d'après les résultats d'analyse qu'il n'y a qu'une addition de chlore correspondant à environ un tiers de celle que l'on devrait attendre.

Si on le traite par le chlorure de sulfuryle en solution nitrobenzénique d'après n° 5 b, il n'y a aucune addition de chlore, mais si l'on opère dans le trichlorobenzène d'après n° 5 a, il y a addition quantitative de 2 atomes de chlore, les propriétés du dérivé obtenu correspondent à celles du produit décrit sous n° 4 et 5 a.

0,1382 gr. subst. ont donné 0,1020 gr. AgCl
 $C_{30}H_{14}O_8Cl_4$ Calculé Cl 23,52 Trouvé 23,88%

B. Action de l'ammoniac ou de l'aniline sur le 1,1'-(2,2'-dioxy-dianthraquinonyl)-éthylène sym.

10) *1,1'-(2,2'-Dioxy-dianthraquinonyl)-éthylène-diamine sym.*

(Formule V, table II.)

On recouvre 2 gr. de 1,1'-(2,2'-dioxy-dianthraquinonyl)-éthylène avec un mélange de 15 cm³ d'alcool et 15 cm³ d'ammoniac conc. Le liquide se colore en brun. On chauffe en tube scellé pendant 10 heures à 120°. On essore le produit, on le lave à l'eau, à l'alcool et à l'éther et on le sèche.

On peut aussi effectuer la réaction par barbotage de gaz ammoniac dans une suspension alcoolique du produit originel, mais ce mode est moins à recommander.

Les propriétés du produit obtenu correspondent parfaitement à celles que nous avons données dans notre première publication¹⁾ et que nous avons rappelées dans l'introduction. Ici le dérivé se trouve sous la forme normale (formule V, table II) et non sous la forme du radical. Cette

¹⁾ Helv. II, 1120 (1928).

forme peut être obtenue par l'action de la phénylhydrazine à froid sur le produit de réaction.

11) *1,1'-(2,2'-Dioxy-3,3'-dichloro-dianthraquinonyl)-éthylène-diamine sym.*

(Formule VI, table II.)

Si l'on opère dans les mêmes conditions sur le 1,1'-(2,2'-dioxy-3,3'-dichloro-dianthraquinonyl)-éthylène (n° 8), on obtient le dérivé chloré en position 3. Il se dissout en bleu-violacé dans l'acide sulfurique concentré, et faiblement en brun dans les alcalis. Il est beaucoup moins stable sous la forme du radical que l'on peut obtenir en réduisant sa solution sulfurique par la poudre de cuivre. Sous cette forme il donne par cuisson avec le nitrobenzène, par perte d'azote, le dérivé éthylénique correspondant (n° 8). Insoluble dans les dissolvants organiques, le produit a été analysé à l'état brut.

0,1290 gr. subst. ont donné	0,3950 gr. CO ₂ et	0,0306 gr. H ₂ O
0,0974 gr. subst. ont donné	4,8 cm ³ N ₂	(17°, 704 mm.)
0,1444 gr. subst. ont donné	0,0711 gr. AgCl	
C ₃₀ H ₁₈ O ₆ N ₂ Cl ₂	Calculé C 62,82	H 3,14 N 4,89 Cl 12,41%
	Trouvé ,, 62,28	,, 3,42 ,, 5,37 ,, 12,50%

12) *Deuxième méthode de préparation du dérivé précédent.*

On peut se servir aussi du chemin indiqué par le schéma de la Table I, formules V à VIII.

On dissout 5 gr. de 2-oxy-3-chloroanthraquinone dans 150 gr. d'acide sulfurique concentré et on ajoute en refroidissant 4 gr. de méthylol-phtalimide¹⁾. Après 2 jours on coule dans l'eau glacée, on essore et on lave abondamment. Le produit séché est extrait au *Soxhlet* par du benzène. Le produit resté insoluble forme l'acide N-(2-oxy-3-chloro-anthraquinonyl-méthyl)-phtalimidique (formule V, table I) que l'on cristallise dans l'acide acétique glacial. Il forme des cristaux jaune verdâtre peu solubles dans l'alcool et le benzène et fondant à 222°.

0,1122 gr. subst. ont donné	0,2594 gr. CO ₂ et	0,0368 gr. H ₂ O
0,1597 gr. subst. ont donné	0,0539 gr. AgCl	
C ₂₃ H ₁₁ O ₆ NCl	Calculé C 63,44	H 3,21 Cl 8,16%
	Trouvé ,, 63,07	,, 3,67 ,, 8,35%

Si l'on chauffe la solution rouge de cet acide dans de la soude caustique à 10% on voit vers 100° un changement de couleur dû à une saponification. Lorsqu'on acidule, on obtient une masse jaune verdâtre qui doit être le produit d'addition de l'amine cherchée avec l'acide phtalique (formule VI, table I). Il ne nous a pas été possible de purifier suffisamment ce produit, ses sels alcalins étant trop solubles. Aussi nous sommes-nous contentés de recouvrir cette pâte fortement essorée avec de l'acide acétique glacial et de chauffer en tube scellé à 170°.

¹⁾ *Sachs, B. 31, 1225, 3230 (1898).*

On essore le produit obtenu, on lave abondamment à l'acide acétique, à l'alcool et à l'éther.

On obtient de cette façon la 1,1'-(2,2'-dioxy-3,3'-dichloro-dianthraquinonyl)-éthylène-diamine sous forme de son radical (formule VII, table I) c'est-à-dire se dissolvant en vert dans l'acide sulfurique, mais au bout de peu de temps et même pendant l'essorage, s'il est un peu lent, il y a oxydation dans la forme normale soluble en bleu violet dans l'acide sulfurique. (Formule VIII, table I.)

0,1094 gr. subst. ont donné 4,6 cm³ N₂ (20°, 699 mm.)

C₃₀H₁₈O₆N₂Cl₂ Calculé N 4,89 Trouvé 4,50%

13) *Action de l'ammoniac sur les dérivés dihalogéno-éthaniques.*

a) Si l'on traite de 1,1'-(2,2'-dioxy-dianthraquinonyl)-dibromo-éthane (n° 1) par l'ammoniac, comme il a été indiqué sous le n° 10, on obtient quantitativement le dérivé éthylène-diaminique (n° 10).

0,0986 gr. subst. ont donné 4,8 cm³ N₂ (10°, 706 mm.)

C₃₀H₂₀O₆N₂ Calculé N 5,55 Trouvé 5,47%

b) Si l'on se sert de 1,1'-(2,2'-dioxy-3,3'-dichloro-dianthraquinonyl)-dichloro-éthanés de différentes provenances (formule IV, table II), les atomes de chlore de la chaîne médiane sont remplacés par des groupes aminogènes. Une réaction secondaire se produit en ceci qu'une partie du chlore du noyau est également remplacée par des groupements aminogènes. Ceci ne signifie pas que les atomes de chlore ne se trouvent pas en position 3, car cet échange partiel se produit aussi avec des dérivés préparés par l'action du chlorure de sulfuryle en solution trichlorobenzénique sur le dérivé dichloré préparé synthétiquement (n° 8). Les groupes aminogènes entrés dans le noyau sont éliminables par le sulfate de nitrosyle. Nous nous contentons ici de donner un seul exemple des nombreux essais de ce genre qui ont été effectués.

Un dérivé tétrachloré donne, chauffé avec de l'ammoniaque aqueux-alcoolique à 120°, un mélange donnant les résultats d'analyse suivants

0,1116 gr. subst. ont donné 9 cm³ N₂ (22°, 708 mm.)

0,1238 gr. subst. ont donné 0,0332 gr. AgCl

Trouvé N 8,69 Cl 6,63%

Ce qui indique que la moitié environ du chlore qui se trouve dans le noyau a été remplacé par le groupe NH₂.

On dissout ce produit dans l'acide sulfurique concentré, on ajoute un excès de sulfate de nitrosyle, on ajoute de l'eau à cette solution, de façon à ce que la température atteigne 100°, puis on dilue et on filtre.

0,1352 gr. subst. ont donné 5,6 cm³ N₂ (15°, 702 mm.)

Trouvé N 4,53%

L'azote resté est celui qui est lié à la chaîne éthanique. Le chiffre trouvé est un peu trop faible (calculé 5,3%), mais des essais comparatifs ont montré que dans les conditions violentes de l'expérience il peut y avoir une perte légère d'azote également dans les dérivés éthylène-diaminiques.

1,1'-(2,2'-Dioxy-dianthraquinonyl)-diphényl-éthylène-diamine sym.

(Formule VII, table II.)

On chauffe 2 gr. de 1,1'-(2,2'-dioxy-dianthraquinonyl)-éthylène dans 30 cm³ d'aniline à l'ébullition pendant quelques heures. On filtre à chaud et on lave le résidu avec de l'éther. On cuit ensuite ce résidu avec de l'acide chlorhydrique dilué, on filtre et on lave à l'eau, à l'alcool et l'éther.

Le produit obtenu se dissout encore en vert dans l'acide sulfurique concentré. Après quelques jours il est soluble en bleu, c'est-à-dire la forme du radical qui existait précédemment a disparu. Insoluble dans tous les dissolvants organiques, le produit colore faiblement en brun les solutions des alcalis caustiques. Sa cuve d'hydrosulfite est verte et passe par barbotage d'air au bleu (forme du radical), puis au brun (forme normale).

0,2099 gr. subst. ont donné 0,5411 gr. CO₂ et 0,0710 gr. H₂O

0,1790 gr. subst. ont donné 7,8 cm³ N₂ (16°, 708 mm.)

C ₄₂ H ₂₈ O ₆ N ₂	Calculé C 76,83	H 4,24	N 4,26%
	Trouvé „ 76,82	„ 3,76	„ 4,37%

15) *1,1'-(2,2'-Dioxy-3,3'-diphényl-diamino)-dianthraquinonyl-diphényl-éthylène-diamine sym.*

(Formule VIII, table II.)

Si l'on effectue la réaction précédente avec le dérivé dichloré (n° 8), il y a addition d'aniline à la double liaison et remplacement des atomes de chlore par des restes d'aniline.

Le nouveau produit a des réactions analogues à celles du dérivé précédent (n° 14).

0,1142 gr. subst. ont donné 7,4 cm³ N₂ (20°, 704 mm.)

C ₅₄ H ₃₆ O ₆ N ₄	Calculé N 6,69	Trouvé 6,99%
---	----------------	--------------

On obtient le même produit si on se sert d'un dérivé tétrachloré. (Formule IV, table II.) Tous les atomes de chlore sont échangés quantitativement.

C. Action de l'acide nitrique sur la double liaison.

16) *1,1'(2,2'-Dioxy-3,3'-dinitro-dianthraquinonyl)-dinitro-éthane sym.*

(Formule C, page 125.)

On dissout 2 gr. de 1,1'-(2,2'-dioxy-dianthraquinonyl)-éthylène dans 200 cm³ d'acide sulfurique concentré. On ajoute peu à peu en refroidissant 2 gr. de nitrate de potassium sec. Après deux jours de repos, on coule dans l'eau glacée, on filtre, on lave à l'eau, à l'alcool et à l'éther et on sèche. Le produit forme une poudre noire, insoluble dans la plupart des dissolvants organiques. Cependant on peut le cristalliser dans le nitrobenzène (1 gr. par litre). Il se dissout non seulement dans les alcalis caustiques avec une couleur brune, mais aussi dans le carbonate

de sodium. Sa cuve d'hydrosulfite est verte. Il se dissout en bleu foncé dans l'acide sulfurique concentré.

0,0532 gr. subst. ont donné 4,3 cm³ N₂ (15°, 712 mm.)

C₃₀H₁₄O₁₄N₄ Calculé N 8,56 Trouvé 8,81%

Le rendement en dérivé tétranitré est d'environ 50%.

Si l'on effectue la nitration avec un fort excès de nitrate de potassium et à une température de 60—70°, on obtient, avec un rendement de 25%, un dérivé hexanitré.

0,1050 gr. subst. ont donné 11,1 cm³ N₂ (12°, 708 mm.)

C₃₀H₁₂O₁₈N₆ Calculé N 11,30 Trouvé 11,81%

Une grande partie du produit a été oxydée et l'oxydation peut quelquefois être totale. La solution ne garde alors pas sa couleur bleue, mais devient brune. L'acide que l'on obtient dans les deux cas peut être cristallisé dans l'alcool dilué et fond à 223°; c'est un acide dinitro-2-oxy-anthraquinone-1-carbonique. Nous n'avons pu déterminer la position des deux groupes nitrés.

0,1572 gr. subst. ont donné 11,9 cm³ N₂ (21°, 710 mm.)

C₁₅H₆O₉N₂ Calculé N 7,82 Trouvé 8,21%

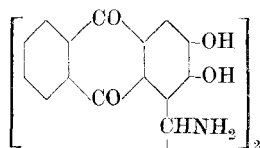
Ce fait semble indiquer que deux groupes NO₂ du dérivé hexanitré et par analogie deux groupes du dérivé tétranitré se trouvent dans la chaîne médiane. Cette supposition est rendue plausible par l'oxydation du dérivé tétranitré effectuée de la façon suivante: On chauffe une suspension alcaline de ce dérivé à l'ébullition dans un courant d'oxygène. Il y a une oxydation très lente, et après quelques heures, la solution qui était brune devient rougeâtre. On essore après refroidissement. La partie insoluble est le sel de sodium du produit originel et contient encore 4 groupes nitrés. Dans la partie soluble on obtient en acidulant un acide assez soluble dans l'eau et que l'on peut cristalliser dans l'alcool dilué. Il fond à 220° et semble être un acide 3-nitro-2-oxy-anthraquinone-1-carbonique.

0,0862 gr. subst. ont donné 3,6 cm³ N₂ (24°, 716 mm)

C₁₅H₇O₇N Calculé N 4,47 Trouvé 4,52%

La position des deux groupes nitrés dans la chaîne médiane semble prouvée par la réduction du dérivé tétranitré:

17) 1,1'-(2,2',3,3'-Tétraoxy-dianthraquinonyl)-éthylène-diamine sym.



On ajoute à une solution faiblement alcaline très étendue du dérivé tétranitré dix fois son poids de sulfure de sodium cristallisé et on chauffe lentement à 70°. La solution brune devient bleue et le produit de

réduction est à l'état de fine suspension comme sel d'alcali. On ajoute du sel de cuisine, on fait bouillir et on laisse reposer plusieurs jours. Après décantation on lave à l'eau salée pour enlever le sulfure de sodium en excès, on cuit le sel avec de l'acide chlorhydrique dilué, on filtre, on lave le précipité avec le l'eau, de l'alcool, du sulfure de carbone et de l'éther et on sèche.

Le produit obtenu est le 1,1'-(2,2,3,3'-tétraoxy-dianthraquinonyl)-éthylène-diamine sym. dans la forme du radical. Il se dissout en vert foncé dans l'acide sulfurique concentré, en bleu dans les alcalis. Si on le chauffe dans le nitrobenzène, celui-ci se colore d'abord en vert, mais la couleur devient rouge et dans la solution filtrée cristallise un produit libre d'azote. Toutes ces propriétés sont bien celles d'un dérivé éthylène-diaminique. Après quelque temps le produit se transforme en la forme normale soluble en bleu dans l'acide sulfurique et en brun dans les alcalis.

0,1083 gr. subst. ont donné 5,8 cm³ N₂ (22°, 715 mm.)

C₃₀H₂₀O₈N₂ Calculé N 5,22 Trouvé 5,83%

Dans l'opération précédente les deux groupes nitrés des noyaux ont été éliminés et remplacés par des groupes hydroxyles. Nous croyons pouvoir admettre que ces groupes nitrés se trouvaient en position 3. Nous nous fondons sur la facilité avec laquelle l'alizarine se nitre dans les mêmes conditions en position 3. La β -nitro-alizarine ainsi obtenue échange son groupe nitré contre un groupe hydroxylique lorsqu'on veut la réduire¹⁾. Naturellement ces analogies ne constituent pas une preuve certaine. Le fait suivant semble cependant confirmer notre hypothèse. Si l'on fait passer pendant plusieurs heures un courant de chlore dans une suspension du dérivé tétranitré dans le trichlorobenzène à haute température, le produit reste inchangé et ne contient pas trace d'halogène. Or, on sait la facilité avec laquelle les groupes nitrogènes en position 1 ou 4 s'échangent contre le chlore dans ces conditions²⁾. Ce résultat négatif confirme notre supposition de la position 3 pour les groupes nitrés du noyau.

Laboratoire de Chimie II de l'Université de Fribourg (Suisse).

¹⁾ D. R. P. 119 755 Frdl. 6, 333.

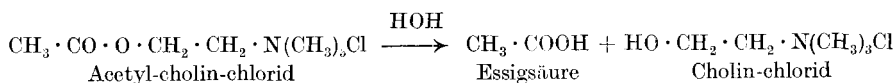
²⁾ Voir p. ex. D. R. P. 252 578 (1911) Frdl. 11, 545.

Über die Hydrolyse von Acetyl-cholin-chloridlösungen

von E. Hofmann.

(25. I. 30.)

Das Acetyl-cholin, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3\text{OH}$, unterliegt als Essigsäure-ester des basischen Alkohols Cholin $\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{OH}$ leicht einer hydrolytischen Spaltung, welche bei Verwendung eines Neutralsalzes, z. B. des Chlorids, gemäss folgender Gleichung vorläuft:



Da dieser Vorgang, der das pharmakologisch sehr aktive Acetyl-cholin-chlorid in das etwa 1000 mal weniger wirksame Cholin-chlorid verwandelt, das pharmakologische und physiologisch-chemische Verhalten dieser Substanz nicht unwesentlich beeinflusst, erschien es nicht überflüssig, durch systematische Versuche den Verlauf der hydrolytischen Spaltung genauer kennen zu lernen und die Bedingungen ausfindig zu machen, welche diese Zersetzung hintanzuhalten vermögen.

Es galt dabei vor allem, die Abhängigkeit des Spaltungsvorganges von der Reaktion der Lösung, d. h. von der Wasserstoffionenkonzentration festzustellen. Zur Ermittlung des Hydrolysegrades konnte sowohl die biologische Methode dienen, welche an einem empfindlichen biologischen Testobjekt — überlebendes Froschherz (*Hunt*¹⁾; *Fühner*²⁾), überlebender Darm (*Guggenheim* und *Löffler*³⁾) — die Konzentration des unzersetzt vorhandenen Acetyl-cholins ermittelt oder aber eine Titrationsmethode, die sich auf die oben angeführte Zersetzungsgleichung gründet. Letzteres Verfahren erwies sich sowohl genauer als bequemer und wurde daher für alle unsere Versuche angewendet. Der biologische Versuch diente nur gelegentlich zur Kontrolle.

Methode: Bei der titrimetrischen Analyse der untersuchten Lösung wurde die durch Hydrolyse abgespaltene Essigsäure durch Titration mit 0,1-n. Natronlauge gegen Phenolphthalein bei Zimmertemperatur ermittelt. Da das Acetyl-cholin-chlorid bei vollständiger Hydrolyse 33,06% Essigsäure abspaltet, bedeutet die Menge der verbrauchten 0,1-n. Natronlauge ein unmittelbares Mass für den Zersetzungsgrad.

Versetzt man die Acetyl-cholin-chloridlösung mit überschüssigem Alkali, so wird nicht bloss die freie Essigsäure neutralisiert, sondern auch das unveränderte Acetyl-cholin-chlorid in Cholin-chlorid und Essigsäure gespalten. Praktisch verfährt man folgendermassen:

¹⁾ J. Pharmacol. **7**, 301 (1915).

²⁾ Bioch. Z. **77**, 408 (1916).

³⁾ Bioch. Z. **72**, 303 (1915).

Man pipettiert so viel der zu untersuchenden Lösung ab, dass die Menge an Acetylcholin-chlorid ca. 0,2 g beträgt.

Die freie Essigsäure wird bis zum Farbumschlag mit 0,1-n. Natronlauge gegen Phenolphthalein titriert. Nach Feststellung des Verbrauches an Natronlauge gibt man einen bestimmten Überschuss zu (ca. das Doppelte der theoretischen Menge oder 20 cm³ pro 0,2 g Acetylcholin-chlorid).

Hierauf lässt man 20 Minuten in der Kälte stehen und titriert die überschüssige Natronlauge mit 0,1-n. HCl zurück.

Ist a die Anzahl cm³ 0,1-n. NaOH, die zur Neutralisierung der freien Essigsäure verbraucht wurde, b die Anzahl cm³ 0,1-n. HCl, die zur Rücktitration der überschüssigen Natronlauge erforderlich war und c die gesamte zugesetzte Menge 0,1-n. NaOH, so errechnet sich der Hydrolysegrad aus der Formel:

$$\frac{a \cdot 100}{c - b} = x \%$$

Aus dem Werte $c - b$ (Gesamtestigsäure) lässt sich auch der Gehalt an ursprünglich vorhandenem Acetylcholin-chlorid berechnen. Der Analysenfehler in diesen Bestimmungen beträgt 0,5–1%.

Mit Hilfe dieses Verfahrens wurde nun zunächst das Verhalten einer 5-proz. wässrigen Lösung von Acetylcholin-chlorid bei 20° und bei 100° näher studiert. Zur Verwendung gelangte reines Acetylcholin-chlorid „Roche“, das in frisch bereiteter wässriger Lösung ein p_H von 5,8 besass. Der Verlauf der hydrolytischen Spaltung wurde nicht bloss mit der titrimetrischen Analyse, sondern auch durch Feststellung der Wasserstoffionenkonzentration verfolgt, welche sich bei fortschreitender Spaltung natürlich gegen die saure Seite hin verschob. Zur Erzielung möglichst genauer Resultate erfolgte das Erhitzen der wässrigen Lösung im Trockenschrank in Violax-Ampullen. Vor der Analyse wurden die Ampullen in einem Jenaer-Kölbchen zertrümmert, mit Wasser verdünnt und die wässrige Lösung in der oben angegebenen Weise titriert.

Die Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration erfolgte in der unverdünnten Lösung unter Verwendung von Methylrot und Bromphenolblau als Indikator und durch Vergleich mit der Clark'schen Farbenskala. Über das Ergebnis orientieren umstehende Tabellen.

Aus den Tabellen geht hervor, dass die hydrolytische Spaltung einer neutralen Acetylcholin-chloridlösung bei 20° ziemlich rasch einsetzt, sich aber bald verlangsamt. Wenn die Reaktion unter dem Einfluss des gespaltenen Acetylcholin-chlorids schwach sauer wird, so schreitet die Spaltung nur noch langsam vorwärts. Sie beträgt nach 90 Tagen nur 1,7% des gelösten Acetylcholin-chlorids.

Bei 100° zeigt die Spaltung ein viel grösseres Ausmass, verläuft aber prinzipiell in gleicher Weise, indem sie sich mit zunehmender Acidität der Lösung verlangsamt. Ein Minimum der Hydrolysegeschwindigkeit ergibt sich zwischen p_H 3,9–4. Bei weiter absinkendem p_H nimmt die Spaltungsgeschwindigkeit wieder zu.

Hydrolytische Spaltung von Acetyl-cholin-chlorid.

Spaltung in wässriger Lösung bei					
20°			100°		
Beobachtet nach	p _H	Verseiftes Acetyl-cholin-chlorid	Beobachtet nach	p _H	Verseiftes Acetyl-cholin-chlorid
16 Stunden .	5,6	—	(Versuchsbeginn)	6,0	
			5 Minuten .	5,9	
24 „ .	5,5	—	15 „ .	5,5	
			20 „ .	5,4	
2 Tagen . .	5,4	—	30 „ .	5,1	0,4%
			1 Std. 30 Min.	5,0	
3 „ . .	5,1	0,4%	1 „ 45 „	4,8	1,5%
			2 „ .	4,6	1,6%
4 „ . .	5,0	—	2 „ 30 „	4,2	
			3 „ 30 „	4,0	2,0%
10 „ . .	4,8	1,5%	5 „ 30 „	3,9	3,7%
			7 „ 30 „	3,7	5,9%
30 „ . .	4,6	1,6%	9 „ . . .	3,6	8,9%
			10 „ . . .	3,5	
90 „ . .	4,4	1,7%	16 „ . . .	3,3	20,7%
			20 „ . . .	3,2	29,3%

Zu einem ähnlichen Stabilitäts-Optimum führte die Untersuchung mit Acetyl-cholin-chloridlösungen, welche durch Zusatz von gewissen Mengen Natriumacetat-Essigsäure (hergestellt durch Mischen von 5-proz. Essigsäure und 5-proz. Natriumacetat) auf eine bestimmte Wasserstoffionenkonzentration gebracht wurden. Zu diesem Zwecke wurden jeweils 10 cm³ einer 2,8-proz. Acetyl-cholin-chloridlösung mit 5 cm³ der auf die gewünschte Wasserstoffionenkonzentration eingestellten Puffermischung versetzt, 12 Stunden auf dem Wasserbad unter Rückflusskühler erhitzt und titriert, nachdem vorher die Acidität des Puffers durch Titration mit 0,1-n. NaOH ermittelt wurde. Der Spaltungsverlauf ergibt sich aus nachfolgender Tabelle:

p _H	5,0	4,5	4,0	3,9	3,8	3,7	3,6
Verseifungsgrad	45%	20%	8,1%	3,8%	4,2%	8,2%	9,7%

Während also bei p_H=5,0 45% des Acetyl-cholin-chlorids verseift waren, betrug die Spaltung bei p_H=3,9 nur noch 3,8%. um dann ziemlich rasch wieder anzusteigen. Bei diesen Versuchen zeigte sich, dass die Spaltung nicht allein von der Wasserstoffionenkonzentration abhängig ist, sondern auch bedeutend rascher verläuft, wenn diese Wasserstoffionenkonzentration durch einen grösseren Zusatz von Puffergemisch herbeigeführt wird. Diese Tatsache erklärt sich offenbar durch den katalytischen Einfluss des zugesetzten Salzes. Auch Zugabe von

Kochsalz beschleunigt die Spaltungsgeschwindigkeit merklich. Auf eine Salzwirkung ist auch der Umstand zurückzuführen, dass konzentrierte Acetyl-cholin-chloridlösungen beim Erhitzen in wässriger Lösung einen viel rascheren Zerfall erleiden als verdünnte. So sind z. B. nach 20-stündigem Erhitzen einer ungepufferten 10-proz. Acetyl-cholin-chloridlösung auf 100° 73,4% des gelösten Salzes hydrolysiert, während eine 2-proz. Lösung unter den gleichen Bedingungen nur eine Hydrolyse von 22,4% aufweist. Optimal auf $p_{\text{H}}=3,9$ gepufferte Acetyl-cholin-chloridlösungen zeigen unter den gleichen Bedingungen eine geringere Spaltung, jedoch tritt hier der Einfluss der Konzentration des Acetyl-cholin-chlorids in gleicher Weise zu Tage

Die hydrolytische Spaltung von Acetyl-cholin-chloridlösungen kann auch durch Zusatz von Nichtelektrolyten, wie Antipyrin und Acetamid, erheblich zurückgedrängt, jedoch nicht vollständig aufgehoben werden. Bei längerem Erhitzen auf 100° tritt stets eine partielle Hydrolyse ein. Glukosehaltige Lösungen werden gleich rasch gespalten wie rein wässrige

Zum Schluss seien noch Versuche angeführt, welche die Haltbarkeit der von *F. Hoffmann-La Roche & Co., A. G.*, hergestellten 5-proz. stabilisierten Acetyl-cholin-chloridlösung beweisen. Die auf $p_{\text{H}}=3,9$ gepufferten Lösungen zeigten selbst nach der Sterilisation bei 95° keine merkliche Abschwächung der biologischen Aktivität. Mit der empfindlichen titrimetrischen Methode liess sich feststellen, dass der Gehalt an ungespaltenem Acetyl-cholin-chlorid von anfangs 5% höchstens auf 4,85% zurückgegangen ist. Die geringe Abschwächung kommt natürlich praktisch nicht in Betracht. Auch bei sechsmonatigem Aufbewahren der sterilisierten Lösung war die Hydrolyse nicht merklich fortgeschritten. Mittels der biologischen Methode liess sich immer noch keine Spaltung feststellen, während sich titrimetrisch ein Gehalt von 4,75% an unverändertem Acetyl-cholin-chlorid ergab.

Aus diesen Feststellungen darf geschlossen werden, dass die 5-proz. stabilisierten Acetyl-cholin-chloridlösungen eine für biologische und therapeutische Versuche genügende Haltbarkeit aufweisen.

Die Feststellung, dass sich eine wässrige Acetyl-cholin-chloridlösung durch Pufferung auf $p_{\text{H}}=3,9$ stabilisieren lässt, dürfte voraussichtlich auch den Nachweis von Acetyl-cholin in Organen und Gewebsflüssigkeiten erleichtern, was mit Hinblick auf die spezifischen pharmakologischen Eigenschaften der Verbindung, ihr Vorkommen in der Pferdemiilz (*Dudley*¹⁾; *Dale* und *Dudley*²⁾) und die möglichen Beziehungen zum Vagusstoff (*O. Loewi*³⁾; *Loewi* und *Navratil*⁴⁾) von gewisser Bedeutung erscheint.

Analytisch-chemisches Laboratorium der
Firma *F. Hoffmann-La Roche & Co., A. G.*, Basel.

¹⁾ Biochem. J. **23**, 1064 (1929).

³⁾ Naturwissenschaften **14**, 994 (1926).

²⁾ J. Physiol. **68**, 97 (1929).

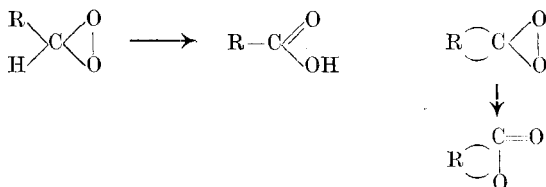
⁴⁾ Klin. Wochenschrift **1926**, 894.

Über die Oxydation von Cyclo-polymethylen-ketonen mit Wasserstoffperoxyd und Ozon

von M. Stoll und W. Scherrer.

(30. I. 30.)

In einer früheren Arbeit¹⁾ zeigte der eine von uns in Gemeinschaft mit *L. Ruzicka*, dass alle Cyclo-polymethylen-ketone (Cyclanone) mit *Caro'scher Säure* in die entsprechenden Lactone übergeführt werden können. Auch die Bildung der polymeren Peroxyde konnte nachgewiesen werden. Dagegen wurden die von *Baeyer* und *Villiger*²⁾ angenommenen Mono-peroxyde, aus welchen sich also die Lactone durch einfache Umlagerung direkt bilden sollten, auch nicht in Spuren wahrgenommen, obschon die hochgliedrigen Cyclanon-peroxyde ziemlich beständig und daher fassbar sein dürften. Trotz diesem Fehlen des primären Zwischenproduktes schien uns die Auffassung *Baeyer's* sehr plausibel, besonders nachdem es *R. Koetschau*³⁾ gelungen war zu zeigen, dass sich die gesättigten, aliphatischen Aldehyd-peroxyde spontan in die isomeren Säuren umlagern.



Um diese Verhältnisse etwas besser kennen zu lernen, versuchten wir die direkte Darstellung der Cyclanon-peroxyde mit Wasserstoffperoxyd oder Ozon, in der Absicht, die erhaltenen Peroxyde auf ihre Umlagerungsfähigkeit zu prüfen.

Lässt man verdünntes oder konzentriertes Wasserstoffperoxyd auf Cyclohexanon einwirken, so bildet sich zunächst eine Additionsverbindung, das Di-cyclohexanon-peroxydhydrat (I), analog dem von *Nef*⁴⁾ dargestellten Di-benzaldehyd-hyperoxydhydrat.

Der Körper krystallisiert in schönen Nadeln, welche bei 59—60° schmelzen. Da er schwer vom Krystallwasser zu befreien ist (Wärme und Vakuum zersetzen ihn), so variiert auch sein Schmelzpunkt ein wenig, je nach dem Wassergehalt der Krystalle. In Benzollösung erhitzt, zersetzt sich der Körper wieder in Cyclohexanon und Wasserstoffperoxyd. Mit überschüssiger wässriger oder alkoholischer Kali-

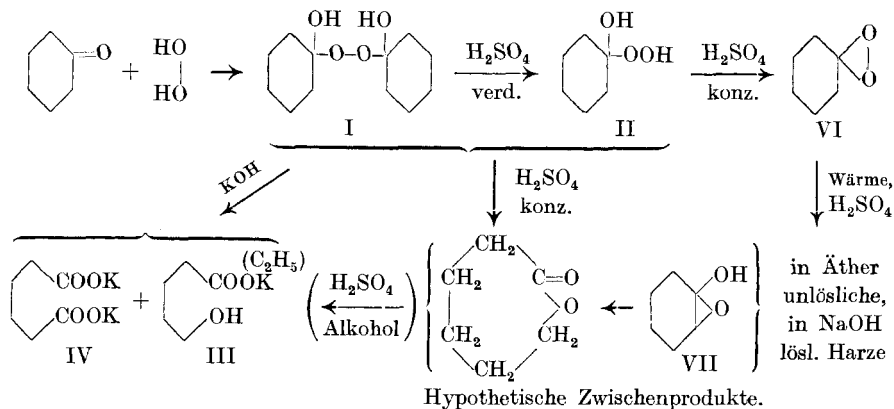
¹⁾ Helv. 11, 1159 (1928).

²⁾ B. 32, 3625 (1899); 33, 862 (1900).

³⁾ A. 374, 321, (1910).

⁴⁾ A. 298, 284 (1897).

lauge wird er sehr rasch verseift zu einem Mol Keton und ca. einem Mol des Zwischenproduktes II, welches seinerseits sofort weiter zum Salz der Oxysäure III umgelagert wird. Nur ein kleiner Teil des Peroxydsauerstoffs entweicht gasförmig oder wird zur Weiteroxydation



der Oxysäure III verbraucht. Wird jedoch nur mit der theoretisch notwendigen Menge Alkali verseift, so wird viel mehr Keton regeneriert und die gebildete Oxysäure wird stark oxydiert, so dass das Endprodukt aus einem Gemisch von Adipinsäure IV und Oxysäure III besteht.

Durch verdünnte Säuren wird die Anlagerung von Wasserstoffperoxyd an Cyclohexanon in der Weise beeinflusst, dass sich ein Mol Wasserstoffperoxyd an die Ketogruppe anlagert. Das so gebildete Zwischenprodukt stellt keine einheitliche Verbindung dar¹⁾. Es ist in Äther leicht löslich. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels hinterbleibt es als zähflüssiges Öl, das nur sehr langsam zu einer unscharf schmelzenden Masse erstarrt. Versucht man es aus Äther oder Petroläther zu krystallisieren, so erhält man ein Gemisch von Krystallen und einer wachsartigen Masse, deren Analyse auf ein Gemisch von Körper I und II deutet. Versucht man das Öl im Vakuum zu destillieren, so explodiert es bei seinem Siedepunkt mit grosser Heftigkeit. Mit überschüssigem Alkali lässt es sich leicht verseifen und liefert die gleichen Reaktionsprodukte wie das Di-cyclohexanon-peroxydhydrat (dem höheren Sauerstoffgehalt entsprechend aber mehr saure Produkte).

Behandelt man dieses Additionsprodukt in Äther- oder Petrolätherlösung bei 5° mit 90-proz. Schwefelsäure, so bemerkt man nur eine sehr geringe Reaktion. Nach der Aufarbeitung des Reaktionsproduktes findet man ein Pulver, welches in Petroläther etwas schwerer

¹⁾ Je nach der Einwirkungszeit enthält das Gemisch mehr oder weniger vom Körper I. Das Steigen des Schmelzpunktes lässt auch eine Bildung des Peroxydes VI vermuten.

löslich ist als der übrige ziemlich leichtflüssige Teil. Dieses Pulver stellt das gesuchte Cyclohexanon-peroxyd VI dar. Aus Petroläther krystallisiert es in grossen derben Krystallen, welche bei 131—133° schmelzen. Seine Umlagerung erreichten wir durch kurzes Erwärmen im Vakuum. Die spontan verlaufende Reaktion liefert aber nur ein in Äther unlösliches, zähes Öl, welches sich in kalter Lauge spielend löste. Es konnte dies also kein Lacton sein. Auch mit 80-proz. Schwefelsäure erhält man dasselbe Umlagerungsprodukt¹⁾. Dementsprechend kann auch das fertiggebildete Cyclohexanon-peroxyd nicht als Zwischenprodukt für die Lactonbildung in Frage kommen.

Nun kann man sich aber ausser der Wasserabspaltung, welche vom Cyclohexanon-peroxydhydrat II zum Peroxyd VI führt, auch noch eine solche denken, welche unter Abspaltung eines α -Wasserstoffatoms zu einem α -Oxydo-cyclohexenol (VII) führt. Letzteres enthält dann schon die Sauerstoffbrücke des Lactons und seine Umlagerung in letzteres könnte auf eine Wasserstoffatomverschiebung zurückgeführt werden, analog der Umlagerung einer Enol- in ihre Ketoform.

Dann müsste sich aber in dem Reaktionsgemisch ausser dem Peroxyd VI auch noch das entsprechende Lacton nachweisen lassen. Nach *Baeyer*²⁾ lassen sich die Lactone mit alkoholischer Schwefelsäure in die entsprechenden Oxy Säure-ester überführen, was wir beim Lacton der Pentadecanol-1-säure-15 bestätigen konnten. Behandelt man daher das obige Reaktionsgemisch mit alkoholischer Schwefelsäure, so sollte sich neben den alkalilöslichen Produkten (aus dem Peroxyd) der Hexanol-1-säure-6-ester nachweisen lassen, was uns auch einwandfrei gelungen ist.

Bei den höheren Cyclanonen gelingt die Anlagerung von Wasserstoffperoxyd nur sehr viel schwieriger.

Immerhin kann man auch hier die gleiche Reaktionsweise wie beim Cyclohexanon feststellen. Besonders stark ist hier die katalytische Wirkung der Schwefelsäure. Während zum Beispiel das Exalton von 90-proz. Wasserstoffperoxyd nur spurenweise angegriffen wird, so tritt bei Zusatz von konz. Schwefelsäure eine ganz kräftige Einwirkung auf. Oft geht die Reaktion sogar schon weit über das Stadium des Peroxydhydrats hinaus und es bilden sich dimeres Peroxyd, Oxy Säuren, bezw. ihre Oxydationsprodukte, die Dicarbonsäuren und wahrscheinlich auch Lacton, da durch Behandlung der neutralen Teile mit alkoholischer Schwefelsäure ein Gemisch von Pentadecanol-15-säure-1-ester und wenig Pentadecan-disäure-ester gebildet wurde.

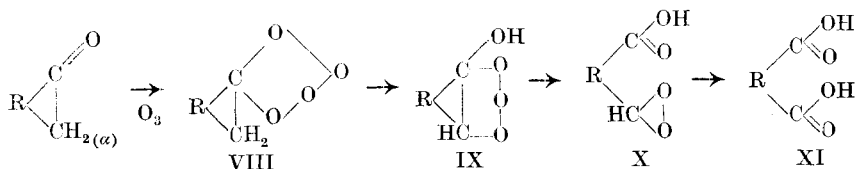
Das Exalton-peroxydhydrat gewinnt man in Form eines weissen Klumpens, der sich im kalten Äther sehr leicht löst. Nach dem Trocknen und Verjagen des Lösungsmittels bildet es eine käsige Masse,

¹⁾ Vergleiche auch *A. v. Baeyer*, *B.* **33**, 863 (1900), welcher das Methylhexanon-peroxyd darstellte, ohne jedoch daraus das Lacton gewinnen zu können.

²⁾ *Vergl. Baeyer*, *l. c.*

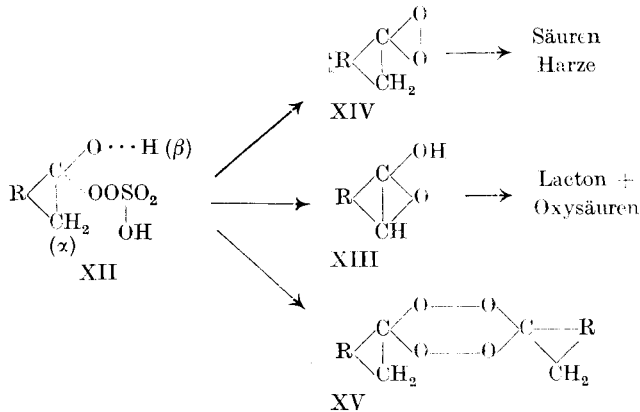
die zuerst bei 96—118° schmilzt und sich bei 125° zersetzt. Nach zwei Tagen sinkt der Schmelzpunkt auf 65—75° und der Zersetzungspunkt auf 115°. Der Körper scheint also nicht einheitlich zu sein. Auch die Analyse zeigt etwas zu wenig Sauerstoff an, wahrscheinlich infolge der Anwesenheit von unverändertem Exalton. Immerhin zeigt der hohe Sauerstoffgehalt des Körpers und sein hoher Schmelzpunkt, dass es sich weder um Exalton, noch um Lacton, noch um Peroxyd handeln kann. Da der Körper neutral ist, so muss man also auch hier annehmen, dass es sich um ein Anlagerungsprodukt handelt, analog wie beim Cyclohexanon. Mit überschüssiger Kalilauge lässt er sich in Exalton und Pentadecanol-1-säure-15 verseifen. Daraus geht hervor, dass also auch beim Cyclopentadecanon unter dem Einfluss der Schwefelsäure das Wasserstoffperoxyd zuerst an die Ketogruppe angelagert wird. Durch weitere energische Einwirkung der konz. Säure entstehen dann unter Wasserabspaltung die verschiedenen Zwischen- und Endprodukte.

Die von *Koetschau* bei den aliphatischen Aldehyd-peroxyden festgestellte Umlagerung haben wir also bei den Cyclanon-peroxyden nicht beobachten können. Da wir jedoch für die Darstellung der letzteren nicht die gleiche Methode benutzt haben, so kann die Verschiedenheit in der Umlagerung sehr wohl durch eine Isomerie der Peroxyde verursacht sein. Um uns darüber Klarheit zu verschaffen, versuchten wir mit Hilfe des Ozons Cyclanon-peroxyde darzustellen. Dabei zeigte sich die überraschende Tatsache, dass sich die cyclischen Ketone nicht wie die aliphatischen Aldehyde mit Ozon zu Peroxyden oxydieren lassen, sondern direkt zu den betreffenden Dicarbonsäuren abgebaut werden. Die Oxydation geht zwar langsam vor sich, jedoch fast ganz ohne Zwischenprodukte, so dass man also aus den Cyclanonon die entsprechenden Dicarbonsäuren fast ganz rein und in einer sehr guten Ausbeute gewinnen kann. Die Abwesenheit von Neben- oder Zwischenprodukten deutete von vornherein darauf hin, dass die Reaktion nicht stufenweise erfolgt, sondern dass sich die Ozonmolekel als Ganzes an die Ketone anlagert. Ob sich nun die Ozonmolekel direkt an die Ketongruppe anlagert und dann eine Umlagerung in die isomere Form IX erleidet oder ob sie sich an die Doppelbindung der Enolform anlagert, immer bleibt die Tatsache bestehen, dass das α -Wasserstoffatom durch den Peroxydsauerstoff sehr mobil wird und zur Enolisierung neigt. Für den Übergang des Enol-ozonids in die Dicarbonsäure XI kommt höchstwahrscheinlich das Säurealdehyd-peroxyd X in Betracht.



Dass es sich bei der Oxydation wirklich um eine Anlagerung handelt, geht auch daraus hervor, dass es gelingt, unter gewissen Bedingungen einen Neutralkörper zu isolieren, welcher schon die ganze Ozonmolekel enthält, und welcher beim Erhitzen im Vakuum unter Aufschäumen zerfällt. Es handelt sich also hier um eines der beiden primären Anlagerungsprodukte IX oder X.

Auf Grund der Erfahrungen bei der Anlagerung von Wasserstoffperoxyd oder Ozon an Cyclanon kann man sich nun auch ein Bild von der Wirkungsweise der *Caro*'schen Säure auf obige Körper machen. Da die *Caro*'sche Säure ein Monosubstitutionsprodukt des Wasserstoffperoxyds ist, so wird sie sich analog dem letzteren an die Ketogruppe anlagern unter Bildung des hypothetischen Cyclanonmonopersulfat-hydrats XII. Da sich die dehydratisierende Schwefelsäuremolekel in nächster Nähe der aktivierten Wasserstoffatome α und β befindet, so wird die Wasserabspaltung augenblicklich vor sich gehen.



Je nachdem nun das α - oder β -Wasserstoffatom zur Wasserabspaltung herangezogen wird, entsteht das Oxy-oxyd XIII (ein kurzlebiges Zwischenprodukt) oder das Peroxyd XIV. Tritt die Wasserabspaltung mit β -Wasserstoffatomen zwischen zwei Molekeln gegenseitig ein, so entsteht das dimere Peroxyd XV. Das Oxy-oxyd XIII wird durch die Schwefelsäure oder auch von selbst zum Lacton isomerisiert, teilweise auch verseift, während das Peroxyd XIV zur Hauptsache harzartige Produkte und Säuren liefert, welche noch nicht identifiziert wurden.

Experimenteller Teil.

Di-cyclohexanon-peroxydhydrat (I).

5 g reines Cyclohexanon wurden in 5 g reinem 30-proz. Wasserstoffperoxyd unter geringer Selbsterwärmung gelöst. Nach einer halben Stunde wurde mit Wasser verdünnt. Dabei fiel ein zähes Öl zu Boden. Bald darauf fängt der ganze Kolbeninhalt an zu krystallisieren. Aus

dem Wasser krystallisieren feine Nadeln. Sie wurden abfiltriert und im Vakuumexsikkator über Calciumchlorid getrocknet. Sie schmolzen bei 62—63° und machten aus Kaliumjodidlösung Jod frei.

0,1106 g Subst. gaben	0,2432 g CO ₂ und	0,0986 g H ₂ O
0,1128 g Subst. gaben	0,2476 g CO ₂ und	0,0992 g H ₂ O
(C ₆ H ₁₀ O) ₂ · (H ₂ O) ₂ + ½ H ₂ O (I)	Ber. C 60,2	H 9,6%
	Gef. „ 59,98; 59,88	„ 9,99; 9,84%

Das Krystallwasser vollständig zu entfernen ist uns nicht gelungen, Versucht man, den Körper im Vakuum auf 50° Badtemperatur zu erhitzen, so zersetzt er sich. Das abdestillierte Wasserstoffperoxyd und das Cyclohexanon vereinigen sich im Abzugsrohr zu feinen, langen Krystallen, welche aber unscharf und höher schmelzen (61—72°).

Das oben mit Wasser ausgefällte Öl lässt sich in Äther lösen. Durch vorsichtiges Absaugen erhält man wieder Krystalle, welche bei 62—63° schmelzen. Trocknet man die ätherische Lösung vor dem Absaugen mit wasserfreiem Natriumsulfat, so hinterbleibt ein zähes Öl, welches nur sehr langsam zu einer zähen Masse erstarrt. Ihr Schmelzpunkt liegt unscharf bei 51—65°. Doch handelt es sich auch hier wieder um das gleiche Anlagerungsprodukt.

0,1013 g Subst. gaben	0,2210 g CO ₂ und	0,0872 g H ₂ O
(I)	Ber. C 60,2	H 9,6%
	Gef. „ 59,51	„ 9,63%

Zur Bestimmung der Verseifungszahl wurde eine Probe vom Smp. 62—63° mit 0,5-n. alkoholischer Kalilauge während 10 Stunden am Rückfluss gekocht. Man konnte zu Beginn der Verseifung wenig Gasentwicklung bemerken.

0,1570 g Subst. verbrauchten 5,1 cm³ 0,1-n. KOH. V.-Z. = 182
 Nach der Gleichung (C₁₂H₂₂O₄)½H₂O + KOH = C₆H₁₁O₃K + C₆H₁₀O + 1½H₂O
 berechnet sich die Verseifungszahl zu 234.

Zersetzung: 3,2 g der trockenen, fein krystallisierten Krystalle wurden mit 20 cm³ absolutem Benzol bei gewöhnlichem Druck destilliert. Das Benzol ging trübe über und in der Vorlage sammelte sich eine schwere, wässrige Flüssigkeit. Sie wurde abgetrennt, angesäuert und mit Permanganat versetzt. Die 0,25 g Substanz verbrauchten ca. 100 cm³ 0,1-n. Permanganatlösung. Die Flüssigkeit bestand daher aus ca. 70-proz. Wasserstoffperoxyd. Im Kolben blieben 2,4 g zurück; diese Substanz bestand zur Hauptsache aus Keton und aus wenig Oxydationsprodukten. (Sie reagierte mit Kaliumjodid.)

0,1538 g Subst. gaben	0,3972 g CO ₂ und	0,1360 g H ₂ O
C ₆ H ₁₀ O	Ber. C 73,5	H 10,2%
	Gef. „ 70,4	„ 9,9%

Cyclohexanon-peroxyd (II).

4 g Cyclohexanon wurden in 5 g 55-proz. Wasserstoffperoxyd gelöst und auf 35° erwärmt. Nach 10 Minuten wurde mit 1 cm³ 10-proz. Salzsäure gefällt. Das ausgeschiedene Öl wurde in Äther aufgenommen,

mit Soda und Wasser gewaschen, über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum bei 20 mm abgesogen. Es hinterblieb ein sehr zähes Öl, welches aus Kaliumjodid Jod in Freiheit setzt. Es ist ziemlich löslich in Wasser, sehr leicht löslich in Äther, sogar in Petroläther.

0,1957 g Subst. gaben 0,3932 g CO₂ und 0,1597 g H₂O
 C₆H₁₂O₃ (II) Ber. C 54,5 H 9,1%
 Gef. „ 54,79 „ 9,13%

Ein zweiter Versuch mit 10 g Cyclohexanon, 7 g 55-proz. Wasserstoffperoxyd und 20 cm³ 10-proz. Salzsäure wurde bei 50° im Vakuum vom Äther befreit. Das entstandene Öl (11 g) erstarrte über Nacht zu einem Kuchen, welcher bei 65—70° schmolz. Die Analyse zeigte, dass das Additionsprodukt schon $\frac{1}{5}$ seines Wasserstoffperoxydgehaltes verloren hatte.

0,1128 g Subst. gaben 0,2371 g CO₂ und 0,0924 g H₂O
 C₆H₁₂O₃ + $\frac{1}{4}$ C₆H₁₀O Ber. C 57,5 H 9,3%
 Gef. „ 57,33 „ 9,17%

Verseifungszahl: 0,7653 g Subst. vom Smp. 65—70° verbrauchten 6,44 cm³ 0,5-n. KOH (wässrige). V.-Z. = 235,6. Nach obiger Formel berechnet sich die V.-Z. zu 358. Auch hier bemerkt man zu Beginn Sauerstoffentwicklung.

Zersetzung: Versucht man, den Körper im Vakuum zu destillieren, so bemerkt man bei 50° unter 22 mm Druck eine leichte Gasentwicklung. Bei 70° geht ein schwach gelbgefärbtes Öl über, das in der Vorlage mit dem abdestillierten Wasserstoffperoxyd wieder teilweise reagiert. Im Kolben nimmt die Zersetzung immer rascher zu und endet schliesslich in einer äusserst heftigen Explosion, welche sogar Ölbad und Stativ zertrümmert. Auf dem Nickelspatel erhitzt, verpufft das Öl, ohne zu explodieren. Auch gegen Schlag ist es unempfindlich.

Identifizierung der Verseifungsprodukte.

8 g Cyclohexanon-peroxydhydrat wurden mit der berechneten Menge (= 40 cm³) normaler Natronlauge während zwei Tagen auf dem Wasserbad verseift. Die nicht verbrauchte Lauge wurde mit Salpetersäure abgestumpft. Das Unverseifbare wurde mit Petroläther extrahiert. Es bestand aus 6,5 g Cyclohexanon, welches durch sein Semicarbazon charakterisiert wurde.

Das Natriumsalz der verseiften Säuren wurde mit Silbernitrat ins Silbersalz verwandelt (2 g).

12,736 mg Substanz enthalten 6,63 mg Silber = 52% Ag.

Mit Methyljodid wurde das Silbersalz in den Methylester verwandelt (1 g). Dieser sott unter 12 mm Druck bei 100—110°.

0,1360 g Subst. gaben 0,2826 g CO₂ und 0,1094 g H₂O
 5,82 mg Subst. gaben 12,54 mg AgJ (nach Zeisel)
 C₇H₁₄O₃ (III) Ber. C 57,5 H 9,6 CH₃O 21,2%
 C₈H₁₄O₄ (IV) Ber. „ 55,1 „ 8,0 „ 35,7%
 50% IV + 50% III Ber. „ 56,3 „ 8,8 „ 28,45%
 Gef. „ 56,66 „ 9,00 „ 28,4%

Silbersalz des Säuregemisches: Ber. Ag 53,9%, Gef. Ag 52,1%.

Cyclohexanon-monoperoxyd (VI).

7 g Cyclohexanon-peroxydhydrat wurden während 12 Stunden in 50 cm³ Äther mit 10 cm³ 90-proz. Schwefelsäure unter Kühlung gerührt. Dann wurde die Säure abgetrennt und die ätherische Lösung mit Wasser gut gewaschen. Nach dem Absaugen des Äthers hinterbleibt ein Öl, welches aus Kaliumjodid stark Jod ausscheidet und, auf dem Nickelspatel erwärmt, verpufft. Nimmt man das Öl mit leichtem Petroläther auf, so bleibt ca. 1 g ungelöstes Pulver zurück, welches abfiltriert wurde. Es schmolz bei 111—117°, und reagierte stark mit Kaliumjodid. Auf dem Nickelspatel erwärmt, verpufft es heftig. Im Exsikkator bräunt es sich stark. Wir strichen es daher auf ein glattes Filtrierpapier und liessen es an der Luft trocknen. Es schmolz hierauf bei 125—128°.

0,1302 g Subst. gaben 0,3024 g CO₂ und 0,1050 g H₂O
 C₆H₁₀O₂ (VI) Ber. C 63,2 H 8,8%
 Gef. „ 63,36 „ 9,03%

Wie wir später fanden, lässt sich der Körper aus Petroläther in sehr schönen, derben Säulen krystallisieren. Sein Schmelzpunkt liegt dann bei 131—133°.

Umlagerung: 0,5 g der obigen Substanz wurden im Vakuum langsam auf 80° erwärmt. Bei dieser Temperatur fing sie an, sich etwas braun zu färben und wurde deshalb aus dem Vakuum herausgenommen. Da trat plötzlich eine geringe Erwärmung ein; die Substanz wurde tief braun und zähflüssig. Wir versuchten, den neuen Körper in Äther zu lösen, doch gelang uns dies auch nicht in Spuren. Dagegen löste er sich spielend in 10-proz. kalter Natronlauge.

Mit 80-proz. Schwefelsäure gelangte man zum gleichen Resultat, nur ging die Umlagerung viel stürmischer vor sich.

Veresterung der aus dem Cyclohexanon-peroxydhydrat mit Schwefelsäure erhaltenen Reaktionsprodukte.

Die bei der Isolierung des Cyclohexanon-peroxyds abgefallenen, ätherischen Mutterlauge wurden vom Äther befreit und mit einem Gemisch von 50 g Schwefelsäure und 50 cm³ Alkohol versetzt und auf dem Wasserbad langsam erwärmt. Das Produkt wurde nach einiger Zeit plötzlich tiefbraun und schien sich etwas zu zersetzen. Nun wurde mit Wasser verdünnt und sehr oft ausgeäthert und die ätherische Lösung mit Carbonat gewaschen. Es konnten jedoch nur sehr wenig neutrale Anteile gewonnen werden. Sie wurden unter 12 mm Druck destilliert: 60—110°, 0,5 g; 110—120°, 0,6 g; 0,5 g Rückstand.

Die zweite Fraktion zeigte folgende Analysenresultate:

0,1109 g Subst. gaben 0,2510 g CO₂ und 0,0986 g H₂O
 4,748 mg Subst. gaben 6,60 mg AgJ (nach Zeisel)
 0,589 mg Subst. gaben 1,370 cm³ CH₄ (0°, 760 mm) (Zerewitinoff)
 C₈H₁₆O₃ Ber. C 60,0 H 10,0 C₂H₅O 28,13 OH 10,6%
 Gef. „ 61,75 „ 9,95 „ 26,67 „ 12,2%

Es wiesen diese Resultate unzweifelhaft auf einen Oxyester hin, welcher mit etwas Cyclohexanon verunreinigt war.

Exalton und Wasserstoffperoxyd.

Zu 10 cm³ Wasserstoffperoxyd (100 Vol.-proz.) gibt man unter Rühren langsam 1 g Exalton; es tritt keine Reaktion ein. Dann wird langsam erhitzt; bei 38° verflüssigen sich die Krystalle zu einem Öl. Man turbinirt noch 2½ Stunden bei 40°, bis das Öl beim Abkühlen zu einem Klumpen erstarrt. Nun verdünnt man mit Wasser und nimmt in Äther auf, in welchem die Reaktionsprodukte alle leicht löslich sind. Durch Behandeln mit Carbonat wird wie gewohnt in sauer und neutral getrennt. Es bilden sich nur Spuren eines sauren Produktes, das stark nach Fettsäuren riecht. Der neutrale Teil (1 g) bildet eine weisse, krystalline Masse, die stark nach Exalton riecht und einen Schmelzpunkt von 50—55° zeigt.

0,1046 g Subst. gaben 0,3046 g CO₂ und 0,1178 g H₂O

C ₁₅ H ₂₈ O	Ber. C 80,4	H 12,5%
	Gef. „ 79,4	„ 12,6%

0,7398 g Subst. verbrauchten 1,4 cm³ 0,1-n. KOH

Verseifungszahl: 10,6 mg KOH pro 1 g Subst.

Exalton, Wasserstoffperoxyd und Schwefelsäure.

10 cm³ Wasserstoffperoxyd (55 Vol.-proz.) werden unter Rühren und Kühlen mit 1 g Exalton versetzt. Als nach 18-stündigem Turbinieren noch keine Reaktion eingetreten war, wurde vorsichtig mit 2 cm³ konz. Schwefelsäure versetzt und langsam bis 50° erhitzt. Es tritt Sinterung ein und wieder bildet sich ein zäher Klumpen, der sich durch starkes Rühren und Erwärmen bis 65° nicht zerstören lässt. Nun wird mit Wasser verdünnt, mit Äther aufgenommen und mit Carbonat in sauer und neutral getrennt. Der saure Anteil, der ca. 10 mg beträgt, ist eine wachsigte Masse, die teilweise krystallisiert. Der neutrale Teil von 1 g bildet weisse Krystalle. Smp. 96—118°.

0,1046 g Subst. gaben 0,2760 g CO₂ und 0,1074 g H₂O

C ₁₅ H ₂₈ O	Ber. C 80,4	H 12,5%
C ₁₅ H ₂₈ O ₂	Ber. „ 75,0	„ 11,7%
C ₁₅ H ₃₀ O ₃ (II)	Ber. „ 69,8	„ 11,6%
	Gef. „ 71,9	„ 11,5%

Es liegt scheinbar ein Gemisch von Keton und Anlagerungsprodukt vor, daher wird die Verseifungszahl bestimmt.

0,2056 g Subst. verbrauchten 2,45 cm³ 0,1-n. KOH

Verseifungszahl: 66,8 mg KOH für 1 g Subst.

Für Formel II Ber. 217 mg KOH für 1 g Subst.

Der Inhalt des Verseifungskolbens wird wieder in sauer und neutral getrennt; wir erhielten so ca. 20 mg Säure, die aus Benzol umkrystallisiert einen Schmelzpunkt von 64—68° hat. Mischprobe mit Oxy-

säure C_{15} : (Smp. 81—82°) $\frac{1}{3}$ Subst. + $\frac{2}{3}$ Säure: Smp. 78—82°; $\frac{2}{3}$ Subst. + $\frac{1}{3}$ Säure: Smp. 70—78°.

Der neutrale Teil, 0,15 g, besteht aus Exalton; Smp. 56—64°.

Exalton, Wasserstoffperoxyd und viel Schwefelsäure.

Zu 40 cm³ Wasserstoffperoxyd (55 Vol.-proz.) gibt man unter Kühlen und Rühren 5 g Exalton. Da keine Reaktion eintritt, wird vorsichtig mit 20 cm³ Schwefelsäure versetzt. Nach 3 Stunden wird Eis zugegeben und die Reaktionsprodukte in Äther aufgenommen, dabei sind 0,65 g eines weissen, krystallisierten Produktes nicht löslich; Smp. 146—153°. Es ist also Peroxyd. Dann wird in sauer und neutral getrennt. Der saure Anteil, der 1,2 g beträgt, wird durch Lösen in Lauge und Ausfällen mit Säure, sowie durch Umkrystallisieren aus Benzol gereinigt. Smp. 100—106°, Mischprobe mit Tridecan-1,13-dicarbonensäure (108—111°): 107—110°.

Der neutrale Teil, der 3,5 g beträgt und halbfest ist, lässt sich durch Destillieren im Vakuum nicht trennen. Wir erhitzen ihn daher mit 20 cm³ absolutem Alkohol, wobei 0,9 g eines weissen, krystallisierten Produktes ungelöst blieben; Smp. 150—158°. Die ganze Menge wurde mit Zink und Essigsäure reduziert, wobei alles wieder in Exalton¹⁾ verwandelt wurde.

Die alkoholische Lösung wurde mit 3 cm³ Schwefelsäure versetzt und 24 Stunden unter Rückfluss gekocht. Dann wurde wie üblich aufgearbeitet. Wir erhielten 0,4 g saures, halbfestes Produkt und 2,45 g Neutralkörper. Dieser wurde im Hochvakuum destilliert. Wir erhielten drei Fraktionen: Sdp._{0,3 mm} 117—140°, 0,65 g; 140—180°, 1,2 g; 180—290°, 0,25 g. Die zwei ersten Fraktionen lieferten mit alkoholischer Semicarbazid-acetatlösung zwei Semicarbazone, und zwar 0,5 g vom Smp. 176—181° (Exalton-semicarbazon) und 0,4 g vom Smp. 40—60°.

Die ketonfreien Rückstände betragen 0,2, 0,7 und 0,25 g, die vereinigt und im Hochvakuum destilliert werden. Wir erhielten drei Fraktionen: Sdp._{0,3 mm} 160—170°, 0,65 g; Sdp._{0,4 mm} 160—175° und Sdp._{0,4 mm} 175—230°, 0,1 g; alle drei Fraktionen sind flüssig.

Die Hauptfraktion, Sdp._{0,4 mm} 160—170°, wurde analysiert:

0,1368 g Subst.	gaben 0,3562 g CO ₂		und 0,1410 g H ₂ O
11,282 mg Subst.	gaben 12,7 mg AgJ		
5,530 mg Subst.	gaben 5,99 mg AgJ		
($\frac{2}{3}$) C ₁₇ H ₃₄ O ₃	Ber. C 71,3	H 11,9	OC ₂ H ₅ 15,7%
($\frac{1}{3}$) C ₁₉ H ₃₆ O ₄	Ber. „ 69,5	„ 11,0	„ 27,4%
	Gef. „ 71,0	„ 11,5	„ 20,5; 20,8%

Exaltolid, Veresterung.

1,6 g Exaltolid, 9,2 cm³ absoluter Alkohol und 1,4 cm³ Schwefelsäure werden 24 Stunden unter Rückfluss gekocht und die Reaktions-

¹⁾ Ruzicka und Stoll, Helv. 11, 1168 (1928).

produkte wie üblich aufgearbeitet. Wir erhielten dabei 0,2 g saure und 1,3 g neutrale Produkte. Letztere werden im Hochvakuum fraktioniert: Sdp. $0,2$ mm, 122 — 155° , 0,3 g; Sdp. $0,12$ mm, 151 — 155° , 0,55 g. Letztere Fraktion zeigte folgende Analysenwerte:

4,517 mg Subst. gaben	11,80 mg CO ₂	und	4,810 mg H ₂ O
3,63 mg Subst. gaben	3,00 mg AgJ		
OH(CH ₂) ₁₄ · COO · C ₂ H ₅	Ber. C 71,3	H 11,9	OC ₂ H ₅ 15,7%
	Gef. „ 71,25	„ 11,9	„ 15,9%

Ozonisation von Cyclohexanon in Tetrachlorkohlenstoff.

10 g Cyclohexanon wurden in 100 cm³ Tetrachlorkohlenstoff gelöst und bei gewöhnlicher Temperatur während 15 Stunden mit Ozon behandelt. Während dieser Zeit fiel ein weisses Pulver aus. Das Lösungsmittel wurde auf dem Wasserbad abdestilliert und der Rückstand mit Petroläther digeriert. 3 g weisses Pulver blieben darin ungelöst. Es schmolz roh bei 125 — 133° und nach einmaliger Krystallisation aus Benzol bei 145 — 147° und gab mit Adipinsäure gemischt keine Depression.

Das im Petroläther gelöste Produkt destillierte vollständig bei 152° und bestand aus unverändertem Cyclohexanon.

Ozonisation von Exalton.

10 g reines Exalton wurden in 70 cm³ Tetrachlorkohlenstoff während 34 Stunden mit einem schwachen Ozonstrom behandelt. Das Reaktionsprodukt wurde durch Absaugen vom Lösungsmittel befreit und mit leichtem Petroläther digeriert. Nachdem vom Ungelösten abfiltriert worden war, wurde der Petroläther verjagt und als Rückstand blieb unverändertes Exalton. Der in Petroläther unlösliche Teil betrug 3 g und schmolz eben auf dem heissen Wasserbad. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Benzol schmolz das Produkt bei 102 — 104° und gab bei der Mischprobe mit der Tridecan-1,13-dicarbonsäure keine Depression.

0,1043 g Subst. gaben	0,2504 g CO ₂	und	0,0974 g H ₂ O
C ₁₅ H ₂₈ O ₄ (XI)	Ber. C 66,2	H 10,3%	
	Gef. „ 65,48	„ 10,45%	

5 g Exalton wurden in der 10-fachen Menge absoluten Eisessigs während 72 Stunden ozonisiert. Das ausgeschiedene Pulver wurde abfiltriert und erwies sich nach Schmelzpunkt und Mischprobe als identisch mit der Tridecan-1,13-dicarbonsäure (1 g).

Der Eisessig wurde ohne jede Erwärmung mit Wasser verdünnt und oft mit Petroläther ausgezogen. Ein Teil des Reaktionsproduktes löste sich jedoch nicht darin und musste deshalb mit Schwefeläther gelöst werden. Beide Lösungen wurden mit Carbonat in saure und neutrale Bestandteile getrennt.

Der in Petroläther lösliche Teil bestand nur aus neutralen Anteilen, welche mit alkoholischer Semicarbazid-acetatlösung quantitativ das bei 185° schmelzende Exalton-semicarbazon lieferten (2 g).

Die in Äther gelösten Teile lieferten 0,5 g eines tiefschmelzenden, neutralen Anteils und 2 g saure Produkte. Versucht man die neutralen Teile zu destillieren, so schäumen sie unter Zersetzung stark auf. Wir analysierten daher das unreine Produkt.

0,0840 g Subst. gaben 0,2004 g CO₂ und 0,0756 g H₂O

$C_{15}H_{28}O_4$	Ber. C 66,2	H 10,3%
(Formel VIII od. IX)	Gef. „ 65,04	„ 10,07%

Die sauren Teile wurden mehrmals aus Benzol umkrystallisiert und schmolzen schliesslich bei 85—87°.

0,1220 g Subst. gaben 0,2762 g CO₂ und 0,1112 g H₂O

$C_{15}H_{30}O_5$	Ber. C 62,13	H 10,3%
	Gef. „ 61,73	„ 10,20%

Es scheint hier eine Persäure vorzuliegen. Jedoch machte sie aus Kaliumjodid kein Jod frei. Die Titration würde bei Annahme obiger Formel 6,12 cm³ 0,1-n. Kalilauge für 0,0888 g Substanz verlangen. Verbraucht wurden 6,3 cm³ 0,1-n. Kalilauge unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator.

Laboratorium der Firma M. Naef & Cie., S. A., Genf.

Oligodynamie von Metallsalzlösungen

von S. Hoes.

(I. H. 30.)

Aus dem Nachlass des Botanikers *C. v. Naegeli* ist im Jahre 1893 von *S. Schwenderer*¹⁾ eine Arbeit „über die oligodynamischen Erscheinungen in lebenden Zellen“ in den Denkschriften der schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft veröffentlicht worden, in der folgende überraschende Erscheinung zum ersten Male mitgeteilt wurde: Während bei stärkerer Konzentration eines Silber- oder Kupfersalzes „sich der ganze Inhalt der Spirogyrazelle mit dem Plasmaschlauch von der Membran zurückzieht, die Bänder, ohne ihre gegenseitige Anordnung zu verlassen, Farbe und Gestalt ändern, die Zellflüssigkeit sich kernig trübt, die Zelle ihren Turgor verliert“, ändert sich die Spirogyrazelle in relativ verdünnten Lösungen in ganz anderer Art: „die Chlorophyllbänder lösen sich vom Plasmaschlauch, der vorerst noch genau in seiner ursprünglichen, wandständigen Lage bleibt, verkürzen und ballen sich zusammen, wobei die Zelle ihren Turgor noch behält.“

¹⁾ Denkschr. Schweiz. Naturforsch. Ges. **33**, 1 (1893).

Naegeli bezeichnete die Veränderung an den Zellen bei stärkerer Konzentration als Erscheinungen des „gewöhnlichen Absterbens“, auch als chemische oder chemisch-giftige Wirkung im Gegensatz zu denen des „ungewöhnlichen Absterbens“ bei relativ verdünnten Lösungen, zur „oligodynamischen Wirkung“.

Auch durch Hineinlegen gediegener Metalle z. B. Kupfer, Silber, Quecksilber u. a. in Wasser nahm dasselbe oligodynamische Eigenschaften an, d. h. die Wirkung war genau die gleiche wie die einer sehr stark verdünnten Salzlösung der entsprechenden Metalle. So konnte *Naegeli* durch Hineinlegen von Kupfermünzen das Wasser „aktivieren“ und durch Eindampfen grosser Mengen aktivierten Wassers an der blauen Färbung feststellen, dass die Lösung Kupfer enthalte, und weiterhin beobachtete er, dass jedes Wasser, das Kupfer selbst in geringen Spuren enthält, oligodynamisch wirkt. Beim Zusammenbringen mit einem schon oligodynamisch gemachten Wasser, oder wenn man ein Silberblech in ein Glas voll Wasser so hineinlegt, dass es mit der Glaswand nicht in Berührung kommt, kann die Wandung des Glases, sogar nach mehrmaligem Ausspülen, ein frisch in dasselbe Glas eingefülltes Wasser oligodynamisch machen; dagegen kann durch Waschen und Nachspülen mit starken Säuren die Nachwirkung der Glaswand zum Verschwinden gebracht werden. Diese Tatsachen waren für die Erklärung der Oligodynamie von grosser Bedeutung.

Hierüber standen sich zwei Ansichten gegenüber: die einen sahen in der Aktivierung des Wassers durch Metalle einen rein chemischen Vorgang, genau wie bei der Einwirkung eines für eine bestimmte Zelle giftigen Metallsalzes, resp. Metallions. Die anderen vertraten den Standpunkt, dass die oligodynamischen Veränderungen von der Wirkung einer uns noch unbekanntem Kraft herrühre. Die zweite Ansicht, die in *P. Sazl*¹⁾ einen Hauptvertreter fand, muss wohl jetzt zugunsten der ersteren aufgegeben werden. Die Beweise, die er zur Stärkung seiner Theorie anführte, konnten durch *Egg* und *Jung*²⁾ und *Freundlich* und *Söllner*³⁾ durch quantitative wie qualitative Bestimmungen des Silbers in aktivierten Wässern definitiv widerlegt werden.

Die Vorgänge bei der Aufnahme des oxydierten Kupfers, resp. Kupfersalzes in Hefe oder Pflanzenzellen fasst *Spiro*⁴⁾ als Adsorption auf, wobei die Adsorption nur das vorbereitende Element für die weitere chemische Wirkung darstellt. Die Adsorption ist die erste Phase des Prozesses, die chemische Einwirkung die zweite. „Durch Oberflächenwirkung wird die Aufnahme des Stoffes erzielt und so durch Adsorption die chemische Reaktion vermittelt und begünstigt.“ Dieser Auffassung

¹⁾ Wiener Klin. Wochenschr. 1917, 714, 1919, 975.

²⁾ Mikrochemie, Sonderband Pregl-Festschrift, 46 (1929).

³⁾ Bioch. Z. 203, 3 (1928).

⁴⁾ Bioch. Z. 74, 265 (1916).

schliessen sich auch *R. Doerr*¹⁾, *Pfeiffer*²⁾, *Luger*³⁾, *Süpfle*⁴⁾, *Wernicke*⁵⁾ u. a. an. „Die verschiedenen morphologischen Bilder, die die chemisch giftige Menge einerseits und die oligodynamische Menge andererseits bieten, beruhen auf einer verschiedenen Affinität sowohl physikalischer (Adsorption) als auch chemischer Natur für Kupfer in qualitativer und quantitativer Weise, je nachdem ob wir wenig oder viel vom Kupfer anwenden.“ Was vom Kupfer gilt, trifft mehr oder weniger auch bei den anderen Metallen zu.

Doerr hat gezeigt, dass Wasser, welches längere Zeit mit Silber in Kontakt war, alle Eigenschaften eines Desinfektionsmittels annahm und Lösungen von gleichem Silbergehalt gleichgesetzt werden konnte; das Wasser liess sich verdünnen und durch teilweises Abdestillieren konzentrieren.

Betreffs der Frage, inwieweit kolloidales Silber dem ionalen Silber in seiner Wirkung gleichkommt, haben *Egg* und *Jung* nachgewiesen, dass kolloidales Silber bedeutend weniger wirksam ist, d. h. eine kolloidale Lösung bedarf eines viel grösseren Silbergehalts, um den gleichen bakteriziden Effekt zu erzielen wie ionales Silber.

Das Überraschende am Befunde *Naegeli*'s war, dass die minimalen Spuren von Metallen und die unerklärlichen „Nachwirkungen“ der Glasgefässe eine so imposante und andersartige Veränderung an den Spirogyrazellen hervorzurufen imstande sind, als die Lösungen von stärkerer Metallsalzkonzentration. Diese kleinen in Lösung befindlichen Metallmengen waren allerdings durch den Mangel an geeigneten Bestimmungsmethoden nur schwer nachzuweisen. Hier ist durch die Mikromethoden ein wesentlicher Fortschritt erzielt worden, und sie sind zur Lösung der Frage der Oligodynamie gleichzeitig und unabhängig voneinander angewandt worden von *Freundlich* und *Söllner* einerseits und von *C. Egg* und *A. Jung* andererseits.

Freundlich und *Söllner* haben mit dem mikrodokimastischen Verfahren von *Haber* und seinen Mitarbeitern an Hand von vielen Versuchen und Analysen folgendes quantitativ bestimmt:

1. Die Auflösung von metallischem Silber in Wasser;
2. Aufnahme des Silbers durch Algen aus silberhaltigem Wasser;
- 3 Aufnahme von Silber durch Algen in Schalen, die mit silberhaltigem Wasser vorbehandelt waren;
4. Verschwinden von Silber aus der Lösung bei Eindampfen in Glasgefässen;
5. das Fehlen des von den Algen aufgenommenen Silbers in der Versuchslösung.

Sie finden eine starke oligodynamische Erkrankung der Spirogyrazellen noch bei einem Gehalt von 13 γ im Liter, was ich in meinen Versuchen mit der Alge bestätigen konnte (s. u.).

¹⁾ Bioch. Z. **106**, 110 (1920); **107**, 207 (1920); **113**, 58 (1921); **131**, 357 (1923).

²⁾ Wiener klin. Wochenschr. **1917**, 1921.

³⁾ Wiener klin. Wochenschr. **1920**, 833.

⁴⁾ Münch. med. Wochenschr. **1920**, 1166.

⁵⁾ Ber. ges. Physiol. **20**, 508 (1923).

Aus den Versuchen, die gleichzeitig *Egg* und *Jung*¹⁾ unter verschiedenen Kombinationen mit ionalem und kolloidalem Silber und Kupfer angestellt hatten, lassen sich folgende Tatsachen entnehmen: ein Silbergehalt, der höher war als 40 γ im Liter, konnte in 24 Stunden eine Aufschwemmung von 100 000—500 000 Keimen der verwendeten Colibakterien im cm^3 sterilisieren; die Sterilisation machte sich bis zu 25 γ im Liter geltend. Unterhalb 25 γ war eine Hemmung bis zu 1 γ im Liter und darunter bemerkbar. Für Kupfer sind die gefundenen Zahlen bedeutend höher: 600 γ im Liter ist die geringste Kupfermenge, die noch Sterilisation in 24 Stunden hervorzubringen vermag; die Wirkung trat nicht so konstant und sicher ein wie beim Silber.

*W. Ludwig*²⁾ arbeitet mit *Paramecium aurelia* und findet unterhalb 10^{-8} g/cm^3 , d. i. 10^{-5} g im Liter, das wäre ungefähr 10 γ im Liter Silbernitrat, keine Wirkung, in höheren Konzentrationen Abtötung der Paramecien. In sehr hypotonischen Lösungen kann Silbernitrat noch bei 10^{-9} g im cm^3 tödend wirken. Er sieht jedoch die Wirkung in hypotonischen Lösungen als durch osmotische Vorgänge bedingt an: durch Aufnahme von Wasser wird das Platzen der Pellicula bewerkstelligt und hiermit das Abtöten der Paramecien bedingt.

*Leitner*³⁾ verwendet zur Bestimmung der Silber-Ionenkonzentration die *Nernst'sche* Silberkette und untersucht mit dieser Methode, ob gleiche Silberionenkonzentrationen immer die gleiche bakterizide Wirkung ausüben, gleichgültig ob sie in Form von Salzen oder in Form der vom Silbermetall in Lösung gehenden Teilchen wirken. Er verwendet für seine Versuche Silberchlorid, Silbernitrat und durch Silbermetall aktiviertes Wasser, als Vergleichsobjekt das Bakterium coli.

Er findet, dass Silberchlorid bei einem Gehalt von $2,75 \times 10^{-8}$ g-Atom/L, Silbernitrat bei $2,5 \times 10^{-8}$ g-Atom/L, und Silber-Metall mit 3×10^{-8} die gleiche bakterizide Wirkung haben und folgert, dass die oligodynamische Wirkung der Metalle die gleiche sei, wie die der Metallsalze, und dass die Stärke der Wirkung ausschliesslich von der Konzentration der Metallionen in der Lösung abhängt.

Einen zweiten Beweis für die Gleichheit der Wirkung von Metallen und Metallsalzen bringt er damit, dass Metallsalze und Metalle durch die gleichen Stoffe gehemmt werden. Die Salzwirkung in Anwesenheit des oligodynamisch wirksamen Metalls besteht in der Einwirkung auf die Löslichkeit des Metalls. Die oligodynamische Wirkung ist von der Zahl der dissoziierten Schwermetallionen abhängig.

Er weist weiter darauf hin, dass dieselben Gesetzmässigkeiten, die den Elektrolyteneinfluss auf aktiviertes Wasser charakterisieren, auch für die oligodynamische Wirkung bestimmter Metallsalze gelten.

¹⁾ Schweiz. med. Wochenschr. 59, 84 (1929).

²⁾ Zeitschr. vergleich. Physiol. 6, 623—687 (1927).

³⁾ Klin. Wochenschr. 1929, II.

Das Maximum der Hemmung der oligodynamischen Wirkung liegt bei mittleren Salzkonzentrationen, während höhere und niedrige Salzkonzentrationen die oligodynamische Wirkung in gleicher Weise beeinflussen. Bei ganz geringen Mengen von Metallionen kann ein Wachstumsreiz zustande kommen.

Vergleicht man die Grössenordnung der oligodynamisch wirksamen Silbermengen mit derjenigen biologisch aktiver Substanzen, so sieht man, dass die Menge des Silbers, die bei der oligodynamischen Wirkung in Betracht kommt, als gross anzusehen ist, wenn man die Kleinheit der Versuchsobjekte in Erwägung zieht. Ferner hat durch die Kenntnis verschiedener anderer Beispiele, in welchem ein Stoff in schwächerer Konzentration ganz anders wirkt als in stärkerer, und deren Deutung keine physikalisch-chemische Schwierigkeit bereitet, die oligodynamische Wirkung ihre Rätselhaftigkeit verloren (s. *Spiro*¹⁾).

Als Konsequenz aus diesen Versuchen ergibt sich nunmehr die Möglichkeit, sich in einfacher Weise über die oligodynamische Wirkung auch der anderen Metalle zu unterrichten und sie nach dieser Richtung mit Silber und Kupfer zu vergleichen, was ja auch eine gewisse praktische Bedeutung haben kann, seitdem mit dem „Katadyn-Krause“ die desinfizierende Wirkung des Silbers einer allgemeinen Anwendung zugeführt wird.

Diese Frage hat auch schon *G. Tammann* mit *W. Rienäcker*²⁾ zu lösen gesucht. Er bestimmte die oligodynamische Wirkung einiger Metalle auf Bakterien, indem er die Wachstumshemmung feststellte, welche von Metallstücken in einem mit Bakterien geimpften Nährboden ausgingen. Sie ist daran zu erkennen, dass um die Metallstücke herum Höfe entstehen, in denen entweder keine oder nur wenige Bakterien auskeimen. Der Giftwirkung nach lassen sich die Metalle in drei Gruppen einteilen:

1. stark giftig wirken Quecksilber, Kupfer, Kobalt, Nickel und Antimon;
2. von niederer Giftwirkung sind Zink, Cadmium; gering ist die Giftwirkung von Silber;
3. zu den nicht oder ganz schwach wirkenden Metallen gehören Aluminium, Chrom, Mangan, Eisen, Wismut, Gold und Platin.

Die Versuche erscheinen für eine quantitative Auswertung nicht eindeutig genug, da es sich offenbar um einen sehr komplexen Vorgang handelt.

Die Versuche, die man sonst in der Literatur über die Wirkung der Metalle ausser Silber, Kupfer und Quecksilber findet, beziehen sich meistens nur darauf, ob die Metalle überhaupt eine Wirkung, sei es eine Abtötung oder Hemmung des Wachstums zeigen, ohne dass genauere Quantitäten der wirkenden Metalle und Metallsalze angegeben werden.

Man kann statt von den durch Berührung mit Metall hergestellten Lösungen, wie das *Egg* und *Jung* durch quantitativen Vergleich gezeigt

¹⁾ Verh. Ges. dtsh. Naturf. u. Ärzte, Leipzig 1922, 272.

²⁾ Z. anorg. Ch. 169, 288 (1928).

haben, auch von den Metallsalzlösungen ausgehen, da wir ja in beiden Fällen das gleiche wirksame Agens, nämlich das Metallion haben.

Es erschien uns daher von Wert, eine grössere Anzahl von Metallen quantitativ auf ihre desinfizierende Wirksamkeit zu untersuchen, da nur solche Versuche es erlauben, die Wirksamkeit der einzelnen Metalle miteinander zu vergleichen. Zum Zwecke des Vergleichs mit Kupfer und Silber habe ich unter den von *Egg* und *Jung* angegebenen Bedingungen gearbeitet. Es wurden die gleichen Stämme und Kulturen der Coli-Bakterien, die gleiche Anzahl der Keime im cm^3 der Versuchslösung, das gleiche glasdestillierte Wasser dazu verwendet und das gleiche Vorgehen beim Reinigen der Glaswaren eingehalten. Nur durch peinlich genaues Einhalten stets derselben Versuchsbedingung ist ein Vergleich möglich, da, wie die Angaben der Literatur zeigen, sonst ganz voneinander abweichende Resultate erzielt werden.

Die Versuchslösungen (je 200 cm^3) wurden mit Coli-Aufschwemmung beimpft, die von ein- (bis drei-)tägigen Agarkulturen von 2 Stämmen hergestellt waren. Auf 10 cm^3 der Aufschwemmung ist je eine Öse des Bacterium Coli zugegeben worden, und von dieser Aufschwemmung je 1 cm^3 zu 100 cm^3 der Versuchslösung. Zur Feststellung der in 1 cm^3 der Versuchslösung vorhandenen Coli-Keime wurden von den Kontrollen sofort nach der Beimpfung $0,5 \text{ cm}^3$ für eine Agar-Zählplatte entnommen, welche nach 72-stündigem Stehen im Brutschrank bei 37° ausgezählt wurde. Im cm^3 befanden sich im Durchschnitt 150000 bis 200000 Keime; die Zahl schwankt je nach dem Alter der angelegten Kulturen. Für unsere Zwecke benutzten wir 4 Verdünnungen unserer Metallsalzlösungen, eine 0,1-m., 0,01-m., 0,001-m. und 0,0001-m. Lösung. Die Metallsalze, die kaum oder schwer löslich waren, wurden geschüttelt und blieben 24 Stunden in Wasser stehen, so dass die überstehende Flüssigkeit gesättigt war, dann wurden sie abfiltriert und das Filtrat als 100-proz. Ausgangslösung verwendet. Von ihr wurden vier verschiedene Konzentrationen für die Versuche bereitet: 100-, 10-, 1- und 0,1-proz. Lösungen. Die Stehkolben, in denen sich die Versuchslösungen befanden, waren, bevor sie benutzt wurden, ungefähr 24 Stunden mit konzentrierter Salpetersäure gefüllt gewesen, um die von der Glaswand aufgenommenen Metalle wieder zu entfernen, und wurden dann ausgespült. Die Proben sind nach 6, 24 und 48 Stunden entnommen, und zwar derart, dass für die Agarplatten 1 cm^3 der Versuchslösung und zur Anreicherung mit 1 cm^3 *Eijkmann'scher* Nährflüssigkeit 20 cm^3 der Versuchslösung gemischt wurden. Die Entnahmen wurden dann bei 37° im Brutschrank gehalten und öfters beobachtet, die endgültige Ablesung wurde erst nach 120-stündiger Bebrütung notiert. Waren die Platten bis dahin steril und die *Eijkmann'sche* Anreicherung klar geblieben, so wurden sie als dauernd steril angesehen bzw. durch Kontrolle festgestellt, dass ein Auskeimen nicht mehr erfolgte. Für die Versuche ist nur glasdestilliertes Wasser, das stets frisch hergestellt

war, benutzt worden. Eine Verunreinigung mit anderen Keimen wurde durch sorgfältiges, steriles Arbeiten stets vermieden.

In den Tabellen sind die Durchschnittsresultate einer grösseren Reihe von Versuchen zusammengefasst. Nur die Resultate grösserer Reihen wurden, falls übereinstimmend, als richtig angesehen.

Tabelle 1

Lösung		Zahl der Keime pro cm ³	Metall-gehalt pro L.	6 h		24 h		48 h	
				P	E	P	E	P	E
CoCl ₂	0,1-m.	Bact. Coli 100000	5,897 g	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖
	„ 0,01-m.		589,7 mg	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖
	„ 0,001-m.		58,97 mg	++++	W	++++	W	++	⊖
	„ 0,0001-m.		5,897 mg	++++	W	++++	gW	++	⊖
CoSO ₄	0,1-m.	Bact. Coli 100000	5,897 g	⊖	⊖	⊖	W	⊖	⊖
	„ 0,01-m.		589,7 mg	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖
	„ 0,001-m.		58,97 mg	++++	W	++	⊖	⊖	⊖
	„ 0,0001-m.		5,897 mg	++++	W	++++	W	++	⊖
Co(NO ₃) ₂	0,1-m.	Bact. Coli 100000	5,897 g	⊖	⊖	⊖(+)	⊖	⊖	⊖
	„ 0,01-m.		589,7 mg	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖
	„ 0,001-m.		58,97 mg	++++	W	++	⊖	⊖	⊖
	„ 0,0001-m.		5,897 mg	++++	W	++++	—	++	⊖
Kontrolle 1	Bact. Coli		++++	W	++++	W	++++	W	
Kontrolle 2	100000		++++	W	++++	W	++++	W	

+ = starke Hemmung
 ++ = Hemmung
 +++ = geringe Hemmung
 ++++ = keine sichtbare Wirkung
 ⊖ = steril
 P = Agarplatten
 W = Wachstum
 gW = geringes Wachstum
 E = *Eijkmann'sche* Nährflüssigkeit.

Hier sind die Versuche dreier Kobaltsalze: Kobaltchlorid, Kobaltsulfat und Kobaltnitrat zusammengefasst. Es geht aus ihnen deutlich hervor, dass mit der Zunahme der Verdünnung dieser Salze die bakterizide Wirkung abnimmt, dagegen mit der Zunahme der einwirkenden Zeit, die Sterilisation zunimmt. In der *Eijkmann'schen* Anreicherung scheint das Wachstum eher gehemmt zu sein. Nach 48 Stunden ist bei der Verdünnung von 0,001-n. beim Kobaltsulfat und Kobaltnitrat Sterilität vorhanden. Die bakterizide Wirkung des Kobaltchlorids ist um ein Geringes schwächer als die des Kobaltnitrats und Kobaltsulfats. Eine deutliche Wirkung der Anionen macht sich aber nicht bemerkbar.

In Tabelle 2 ist die Wirkung des Mangansulfats und Manganchlorids wiedergegeben. Das Mangansulfat zeigt selbst bei der stärksten Konzentration mit 5,497 g im Liter keine feststellbare Wirkung. Das Wachstum der Coli-Bakterien in den Versuchslösungen war gleich stark

Tabelle 2

Lösung	Zahl der Keime pro cm ³	Metallgehalt pro L.	6 h		24 h		48 h	
			P	E	P	E	P	E
MnSO ₄ 0,1-m.		5,497 g	+++(+)	W	++++	W	++++	W
.. 0,01-m.	Bact. Coli	549,7 mg	++++	W	++++	W	++++	W
.. 0,001-m.	200000	54,97 mg	++++	W	++++	W	++++	W
.. 0,0001-m.		5,497 mg	++++	W	++++	W	++++	W
MnCl ₂ 0,1-m.		5,497 g	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖
.. 0,01-m.	Bact. Coli	549,7 mg	+	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖
.. 0,001-m.	150000	54,97 mg	++++	W	++++	W	++++	W
.. 0,0001-m.		5,497 mg	++++	W	++++	W	++++	W
Kontrolle 1	Bact. Coli 200000		++++	W	++++	W	++++	W
Kontrolle 2	Bact. Coli 150000		++++	W	++++	W	++++	W

wie in den Kontrollen. Manganchlorid zeigt dagegen eine sterilisierende Wirkung in den Konzentrationen von 0,1-m. und 0,01-m. mit einem Gehalt von 549,7 mg im Liter. Der Einfluss der einwirkenden Zeit macht sich bei den beiden Mangansalzen nicht bemerkbar.

Tabelle 3

Lösung	Zahl der Keime pro cm ³	Metallgehalt pro L.	6 h		24 h		48 h	
			P	E	P	E	P	E
KCr(SO ₄) ₂ 0,1-m.		5,2 g	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖
.. 0,01-m.	Bact. Coli	520 mg	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖
.. 0,001-m.	150000	52 mg	++(+)	⊖	++	⊖	++	⊖
.. 0,0001-m.		5,2 mg	++	W	+(-)	W	⊖	W
NiSO ₄ 0,1-m.		5,868 g	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖
.. 0,01-m.	Bact. Coli	586,8 mg	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖
.. 0,001-m.	200000	58,68 mg	+++	W	+++	⊖	+++	⊖
.. 0,0001-m.		5,868 mg	++++	W	++++	W	++++	⊖
FeCl ₃ 0,1-m.		5,584 g	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖
.. 0,01-m.	Bact. Coli	558,4 mg	⊖	⊖	⊖	?	⊖	?
.. 0,001-m.	200000	55,84 mg	++	⊖?	+++	⊖	+	⊖
.. 0,0001-m.		5,584 mg	+++	W	++++	W	++(+)	W
Kontrolle 1	Bact. Coli 150000		++++	W	++++	W	++++	W
Kontrolle 2	Bact. Coli 200000		++++	W	++++	W	++++	W

Nickelsulfat, Chromalaun und Eisen(III)chlorid wirkten ungefähr gleich bakterizid auf Coli-Bakterien. Bei 0,1-m. und 0,01-m. ist bei allen drei Salzen Sterilität vorhanden. In der nächstfolgenden Konzentration ist beim Chromalaun und Eisen(III)chlorid mit der Zunahme der einwirkenden Zeit eine Zunahme der Sterilität vorhanden. Am schwächsten von diesen Salzen scheint das Nickelsulfat zu wirken.

Tabelle 4

Lösung	Zahl der Keime pro cm ³	Metallgehalt pro L.	6 h		24 h		48 h	
			P	E	P	E	P	E
ZnSO ₄ 0,1-m.	Bact. Coli 200000	6,537 g	⊖	gW	⊖	⊖	⊖	⊖
„ 0,01-m.		653,7 mg	⊖	gW	⊖	⊖	⊖	⊖
„ 0,001-m.		65,37 mg	++++	W	++++	W	+++	⊖
„ 0,0001-m.		6,537 mg	++++	W	++++	W	+++	W
Al ₂ (SO ₄) ₃ 0,1-m.	Bact. Coli 150000	5,42 g	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖
„ 0,01-m.		542 mg	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖
„ 0,001-m.		54,2 mg	+++	⊖	++++	⊖?	+++	⊖
„ 0,0001-m.		5,42 mg	++	W	++++	⊖?	⊖	W
Kontrolle 1	Bact. Coli 200000		++++	W	++++	W	++++	W
Kontrolle 2	Bact. Coli 150000		++++	W	++++	W	++++	W

Wie aus Tabelle 4 folgt, ist die Wirkung des Aluminiumsulfats etwas stärker als die des Zinksulfats. Bei letzterem ist nach 6-stündiger Einwirkung in der *Eijkmann*'schen Anreicherung noch geringes Wachstum vorhanden. Sonst stimmt diese Tabelle zum grössten Teil mit der vorhergehenden überein.

Die Tabelle 5 gibt die Wirkungen des Zinn(II)chlorids, Kaliumantimonyltartrats, Bleinitrats und Wismutnitrats wieder. Die Resultate des Zinn(II)chlorids und Wismutnitrats in der *Eijkmann*'schen Anreicherung sind mit Vorsicht zu bewerten, da sie mit dieser eine Fällung gezeigt haben, so dass es auch möglich ist, dass die Coli-Keime mitausgefällt worden sind; war jedoch die überstehende Flüssigkeit klar, so ist die Lösung als steril notiert worden, die Bezeichnung aber eingeklammert.

Da die Wismutsalze sehr schwer in Lösung gehen, so ist das relativ leicht löslichste, das Wismutnitrat, für unsere Zwecke gewählt worden, das bei Zusatz von Mannit sich komplex vollkommen auflöst.

Tabelle 5

Lösung		Zahl der Keime pro cm ³	Metallgehalt pro L.	6 h		24 h		48 h	
				P	E	P	E	P	E
SnCl ₂	100%	Bact. Coli 150000		⊖	(⊖)*	⊖	(⊖)*	⊖	?
	10%			+	(⊖)*	⊖	(⊖)*	⊖	(⊖)*
	1%			+++	(⊖)*	+++	(⊖)*	++(+)	(⊖)*
	0,1%			++++	W	++++	W	++(+)	gW
Brechweinstein [C ₄ H ₄ O ₆ K(SbO)] ₂ H ₂ O		Bact. Coli 150000	24,04 g	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖
0,1-m.	2404 mg			⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖
0,01-m.	240,4 mg			+++	W	+	W	+	⊖
0,001-m.	24,04 mg			++++	W	+	W	+	W
Pb(NO ₃) ₂		Bact. Coli 150000	20,72 g	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖
0,1-m.	2072 mg			+++	⊖	+	⊖	+	⊖
0,01-m.	207,2 mg			+++	⊖	++(+)	⊖	+	⊖
0,001-m.	20,72 mg			+++	W	++(+)	⊖	++	⊖
Bi(NO ₃) ₃		Bact. Coli 200000	20,9 g	⊖	(⊖)*	⊖	(⊖)*	⊖	(⊖)*
0,1-m.	2090 mg			⊖	(⊖)*	⊖	(⊖)*	⊖	(⊖)*
0,01-m.	209,0 mg			+(+)	(⊖)*	⊖	(⊖)*	⊖	(⊖)*
0,001-m.	20,9 mg			++++	(⊖)*	++	(⊖)*	+	(⊖)*
Kontrolle 1	Bact. Coli 150000			++++	W	++++	W	++++	W
Kontrolle 2	Bact. Coli 200000			++++	W	++++	W	++++	W

* = ausgefällt.

Zinn(II)chlorid zeigt wie die meisten vorherigen Metallsalze nur in den stärksten Konzentrationen eine bakterizide Wirkung. Kaliumantimonyltartrat zeigt ebenfalls in der Konzentration von 0,1-m. und 0,01-m. Sterilisation, bei weiterer Verdünnung mit zunehmend einwirkender Zeit noch eine starke Hemmung des Coli-Wachstums. Bleinitrat gleicht der Wirkung des Kaliumantimonyltartrats, doch ist die Hemmung erst nach 24 Stunden bis zur 0,0001-m. Konzentration vorhanden. Wismutnitrat ist das am stärksten bakterizid wirkende Salz, auch wenn man die fraglichen Resultate der Anreicherung ausser Acht lässt. Doch ist wegen des Zusatzes von Mannit zur Auflösung des Wismutnitrats nicht ein vergleichbares Urteil über die Stärke der Wirkung des Wismutnitrats aus der Tabelle zu fällen, da das Wismutnitrat sich als Komplexsalz in der Lösung befindet und dadurch die eigentliche Wirkung des Wismutnitrats nicht in Erscheinung treten konnte.

Tabelle 6

Lösung		Zahl der Keime pro cm ³	Metallgehalt pro L.	6 h		24 h		48 h	
				P	E	P	E	P	E
KAsO ₂	0,05-m.	Bact. Coli 150000	3,75 g	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖
	„ 0,01-m.		375 mg	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖
	„ 0,001-m.		37,5 mg	(+)	W	(+)	W	⊖	W
	„ 0,0001-m.		3,75 mg	++	W	(+)	W	++	W
CdSO ₄	0,1-m.	Bact. Coli 150000	11,24 g	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖
	„ 0,01-m.		1124 mg	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖
	„ 0,001-m.		112,4 mg	⊖	W	+++	gW	++	⊖
	„ 0,0001-m.		11,24 mg	+++	W	++++	gW	+++	W
SrCl ₂	0,1-m.	Bact. Coli 150000	8,763 g	++++	W	++++	W	++++	W
	„ 0,01-m.		876,3 mg	++++	W	++++	W	++++	W
	„ 0,001-m.		87,63 mg	++++	W	++++	W	++++	W
	„ 0,0001-m.		8,763 mg	++++	W	++++	W	++++	W
Kontrolle 1	Bact. Coli		++++	W	++++	W	++++	W	
Kontrolle 2	150000		++++	W	++++	W	++++	W	

Tabelle 6 stellt die bakteriziden Wirkungen des Strontiumchlorids, Cadmiumsulfats und Kaliumarsenits dar. Kaliumarsenit und Cadmiumsulfat sterilisieren bei der Konzentration von 0,1-m. und 0,01-m., und beim ersteren ist in den nächstfolgenden Verdünnungen bis zur Konzentration von 0,0001-m. eine starke Hemmung des Bakterienwachstums festzustellen, bei Cadmiumsulfat nur bei 0,001-m. eine geringe Hemmung. Strontiumchlorid zeigt keinen merklichen Einfluss auf das Bakterienwachstum, ähnlich wie Mangansulfat.

Zum Schluss der Versuche mit den Coli-Bakterien seien noch einige Tabellen von *Egg* und *Jung* für die bakterizide Wirksamkeit des Kupfers und Silbers wiedergegeben, die von ihnen im Januar 1929 vor der Basler chemischen Gesellschaft vorgeführt wurden.

Vergleicht man nun die bakteriziden Eigenschaften der von mir untersuchten Metalle mit denjenigen des Silbers und Kupfers, so sieht man deutlich, dass keines dieser Metalle resp. Metallsalze auch nur annähernd dieselbe desinfizierende Wirkung hervorzubringen vermag; somit nimmt in dieser Beziehung das Kupfer und namentlich das Silber eine besondere Stellung in der Reihe der Metalle ein. Der Grund dafür dürfte in der grösseren Giftigkeit dieser Metallionen für bestimmte lebenswichtige Zellbestandteile der niederen Lebewesen zu suchen sein, wofür auch die in dem nächsten Abschnitt mitgeteilte Untersuchung an Spirogyren mit ihrer oligodynamischen Veränderung spricht. Hier könnte man vielleicht die Substanz, an die diese Metalle gebunden werden, eher ausfindig machen, da die Spirogyren doch bedeutend grösser sind als die Bakterien, und uns den Vorgang mikroskopisch zu beobachten gestatten.

Tabelle 7

Zahl der Keime in cm³ 100000 bis 500000.

Silber γ/L	Ausgangsmaterial			Wirkung nach Stunden		
				6	24	48
950	AgNO ₃	AgCN	Ag	S	S	S
700	AgNO ₃	AgCN	Ag	S	S	S
250	AgNO ₃	AgCN	Ag	S	S	S
100	AgNO ₃	AgCN	Ag	S	S	S
90	AgNO ₃		Ag	SH	S	S
78			Ag	SH	S	S
62		AgCN		SH	S	S
60	AgNO ₃		Ag	S	S	S
55		AgCN		SH	S	S
45		AgCN	Ag	SH	S	S
38			Ag	H—SH	SH—S	S
30	AgNO ₃	AgCN	Ag	H—SH	SH—S	SH—S
25	AgNO ₃	AgCN	Ag	H—SH	SH—S	SH—S
22	AgNO ₃	AgCN	Ag	O—H	H—SH	H—SH
19	AgNO ₃	AgCN	Ag	H	H—SH	H—SH
15	AgNO ₃	AgCN	Ag	H	H—SH	H—SH
10	AgNO ₃		Ag	O—H	O—H	H—SH
6	AgNO ₃	AgCN	Ag	O—H	O—H	H—SH
3		AgCN	Ag	O—H	O—H	O—SH
1			Ag	O—H	O—H	O—H

Tabelle 8

Zahl der Keime in cm³ 100000—500000.

Cu γ/L	Ausgangsmaterial		Wirkung nach Stunden		
			6	24	48
5500	Cu	CuSO ₄	SH	SH—S	S
3600	Cu	CuSO ₄	H—S	SH	SH—S
2500	Cu	CuSO ₄	SH—S	SH—S	
1800	Cu	CuSO ₄	H	SH—S	SH—S
1250	Cu	CuSO ₄	SH	S	S
900	Cu		H	SH	S
660	Cu	CuSO ₄	H—SH	SH—S	
450	Cu		H	SH	SH
330	Cu	CuSO ₄	O—H	H	
250	Cu		H	H	
125	Cu	CuSO ₄	O—H	H	
80		CuSO ₄	O	O	

C. Egg und A. Jung, „Mikrochemischer Beitrag zur Bakterizidie von Silber und Kupfer“, Mikrochemie 1929.

Im folgenden Abschnitt sind die Resultate über die Wirkungsweise und Stärke der schon im vorigen Kapitel untersuchten Metallsalze auf mehrbändige Algen, Spirogyren zusammengefasst. Diese Alge ist seit *Naegeli* schon von vielen Autoren als Vergleichsobjekt zu derartigen Versuchen gewählt worden, weil sie mit einer ganz bestimmten morphologischen Veränderung auf verschiedene Konzentrationen einer Metallsalzlösung reagieren kann, falls das gewählte Metall für die Spirogyra überhaupt eine schädigende Wirkung besitzt. Diese Veränderungen lassen sich mit Zuhilfenahme des Mikroskops konstatieren, was bei den Bakterien, falls sie durch die gleiche Konzentration noch geschädigt werden, nicht feststellbar ist. Ja noch mehr, man kann den Vorgang dieser Veränderung mit Hilfe des Mikroskops verfolgen, indem man zu den auf einem Objektträger befindlichen Spirogyren die auf ihre Wirkung zu untersuchende Lösung hinzutut und sieht, wie die Alge sich nach Einwirken dieser Lösung verändert. Man kann auch auf diese Weise ziemlich genau die Zeit, welche für das Zustandekommen einer Veränderung nötig ist, messen.

Die Veränderungen, die sich an den Spirogyren abspielen, lassen sich in drei Gruppen einteilen:

1. Die Veränderung, die wir als chemisch-giftige bezeichnen. Hierunter versteht man folgenden Zustand der Alge: die Zelle hat ihre Lebensfunktion eingestellt, wobei die einzelnen Bestandteile dieser Zelle in ihrer ursprünglichen Lage wie fixiert bleiben. Blicke eine solche chemisch-giftig geschädigte Zelle noch länger in der Lösung, so würden sich noch andere Veränderungen einstellen, die aber nicht sicher nur auf die Wirkung des Metallsalzes zurückzuführen sind, sondern vielleicht auch auf interkurrierende osmotische Vorgänge;

2. die oligodynamische Veränderung, bei welcher im Gegensatz zu der chemisch-giftigen Schädigung eine morphologische Umgruppierung in der Struktur auffällt. Die grünen Chlorophyllbänder, von ihrem Aufhängeapparat gelöst, ballen sich zusammen und kommen auf die eine Seite der Zelle zu liegen. Der Plasmaschlauch bleibt länger als bei der chemisch-giftigen Einwirkung dicht an der Zellmembran liegen. Hieran schliessen ebenfalls osmotische Vorgänge an;

3. die osmotische Veränderung, die uns aber weniger als die beiden erstgenannten interessiert.

Betrachtet man nun die Wirkung einer Lösung, die eine oligodynamische Schädigung der Alge hervorzurufen vermag, unter dem Mikroskop, so gewinnt man den Eindruck, dass das Verbleiben der Chlorophyllbänder an ihrer normalen Lage für die Zelle von lebenswichtiger Bedeutung ist, da sie sofort nach Zusammenballen dieser Bänder, ohne selbst sichtbare Veränderung zu zeigen, ihre Lebensfunktion aufgibt. Das Zusammenballen dieser Bänder beruht aber höchstwahrscheinlich auf einer Veränderung der Struktur der Aufhängefäden der grünen Chlorophyllbänder, welche dann nicht mehr imstande sind, ihre physiologischen Funktionen, nämlich das Festhalten der Chlorophyllbänder in ihrer normalen Lage, auszuüben. Die Fäden sind es, die eine grosse Affinität zu den in Lösung befindlichen Metallionen, hauptsächlich den Silber-, Quecksilber- und Kupferionen

besitzen. Da die Fäden sehr zarte, mit dem Mikroskop kaum sichtbare Gebilde sind, so dürfte uns die Erscheinung, dass noch eine Lösung mit 10γ Silber im Liter eine oligodynamische Veränderung hervorzurufen vermag, nicht in Staunen setzen, obgleich die Spirogyrazellen im Vergleich zu den kleinen Bakterien als grosse Versuchsobjekte bezeichnet werden können. Eine Konzentration, die noch fähig ist, eine Coli-Bouillonkultur zu sterilisieren, ist auch in stande, Spirogyren oligodynamisch zu verändern. Eine Blutung im Atemzentrum kann so geringfügig sein, dass es dem suchenden Auge bei der Sektion nicht auffallen kann, dagegen fällt das Sistieren der Atmung sofort ins Auge. Bei den Bakterien wird das Einwirken einer relativ geringen Menge Silber-, Kupfer- oder Quecksilberlösung auf einem ähnlichen Vorgang wie die oligodynamischen Veränderungen bei den Spirogyren, nämlich auf einer Bindung dieser oder auch anderer Metallionen an ein lebenswichtiges Organ beruhen, wodurch die Bakterienzelle lebensuntüchtig wird.

Bei unseren Versuchen mit der Spirogyra sind wir durch die Misserfolge bei den ersten Versuchen genötigt gewesen, vor dem eigentlichen Versuch einen Vorversuch anzustellen, der darin bestand, die für die Versuche benutzten ca. 150 cm^3 fassenden Bechergläser auf ihre chemisch-giftige oder oligodynamische Wirkung zu untersuchen. Nach Reinigung mit konzentrierter Salpetersäure und nach Waschen der Bechergläser mit glasdestilliertem Wasser wurden die Gläser auf ihre Reinheit durch Auffüllen mit glasdestilliertem Wasser und Hineintun von Spirogyrafäden kontrolliert. Blieben die Spirogyrazellen im Laufe von einer halben Stunde Einwirkungsdauer unverändert, so wurden die Gläser als brauchbar angesehen; falls aber nur geringe Veränderungen an einzelnen Zellen festzustellen waren, wurden die betreffenden Gläser als unbrauchbar betrachtet und nochmals einer Reinigungsprozedur unterworfen.

Bei den eigentlichen Versuchen sind wir folgendermassen vorgegangen: es wurden Verdünnungsreihen mit einem bestimmten Faktor, z. B. $\frac{1}{10}$ hergestellt. Die Spirogyren wurden aus dem Weiher des Basler botanischen Gartens geholt. Sie waren mehrbändig und während der Zeit der Versuche ziemlich gleichmässig. Die Algen wurden mit Hilfe eines Glashakens aus der Krystallisierschale in die Versuchsgläser gebracht. Für jede Reihe waren zwei Kontrollgläser nur mit glasdestilliertem Wasser und Spirogyren vorhanden. Nach 10—30 Minuten, 3 Stunden und 24 Stunden wurden aus den Gläsern, ebenfalls mit Glashaken, Proben entnommen und mit Hilfe des Mikroskops auf ihre Veränderung beobachtet. Zeigten die Algen keine Veränderung, so wurde angenommen, dass das entsprechende Metall im Laufe der Einwirkungszeit keine Giftigkeit für die Spirogyren besitzt. Nach mehr als 24 Stunden zeigten die aus der Lösung herausgenommenen Algen immer Veränderungen, die aber nicht auf die Wirkung des Metalls

zurückzuführen waren, sondern als Folge der osmotischen Wirkung der Lösung, sei es nun im Sinne einer hypo- oder hypertonen Lösung. Um nun die Garantie der Richtigkeit der Resultate einer Versuchsreihe zu haben, durfte man sich nicht nur mit den Resultaten einer Versuchsreihe zufrieden geben, sondern musste den gleichen Versuch mehrmals, mindestens aber zweimal, wiederholen. Bei einem Metall wie Silber, das in einer Konzentration von 1 γ im Liter noch eine Veränderung hervorzurufen vermag, ist es leicht möglich, noch begünstigt durch das Aufnehmen und Abgeben des Glases, falsche Resultate zu erhalten. Bei den stark wirkenden Metallen, d. h. bei den Metallen, die in relativ geringen Konzentrationen noch oligodynamische Schädigungen der Spirogyrazelle zeigten, mussten die Versuchsreihen bis zu acht-, ja sogar zehnmal wiederholt werden, um die Gewissheit zu haben, jeden einschlichen Fehler auch wirklich eliminiert zu haben.

Tabelle 9

Substanz	CoCl ₂			MnCl ₂			KCr(SO ₄) ₂			NiSO ₄			FeCl ₃		
	10-30 ^o	3h	24h	10-30 ^o	3h	24h	10-30 ^o	3h	24h	10-30 ^o	3h	24h	10-30 ^o	3h	24h
0,1-m.	⊖	⊖	⊖	○	⊖	⊖	○	⊖	⊖	○	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖
0,01-m.	○	○	⊖	○	○	○	○	⊖	++	○	○	⊖	○	⊖	⊖
0,001-m.	○	○	⊖	○	○	○	○	+	++	○	○	⊖	○	○	++
0,0001-m.	○	○	○	○	○	○	○	○	+(+)	○	○	⊖	○	○	○
0,00001-m.	○	○	○	○	○	○	○	○	++	○	○	○	○	○	○
0,000001-m.	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
0,0000001-m.	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

○ = ohne Wirkung
 ⊖ = chemisch-giftige Wirkung
 ++ = oligodynamische Veränderung

+ = teilweise oligod. Veränderung
 (+) = eine ganz geringe Zahl oligodyn. veränderter Zellen

Tabelle 10

Substanz	ZnSO ₄			CdCl ₂			SrCl ₂			SnCl ₂			Al ₂ (SO ₄) ₃		
	10-30 ^o	3h	24h	10-30 ^o	3h	24h	10-30 ^o	3h	24h	10-30 ^o	3h	24h	10-30 ^o	3h	24h
0,1-m.	○	⊖	⊖	○	○	⊖	○	○	(⊖)	⊖	⊖	⊖	○	○	○
0,01-m.	○	⊖	⊖	○	○	⊖	○	○	○	⊖	⊖	⊖	○	○	○
0,001-m.	○	⊖	⊖	○	○	⊖	○	○	○	⊖	⊖	⊖	○	○	(+)
0,0001-m.	○	○	⊖	○	○	○	○	○	○	⊖(+)	⊖+	++	○	○	○
0,00001-m.	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
0,000001-m.	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
0,0000001-m.	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

Tabelle 11

Substanz	Pb(NO ₃) ₂			KAsO ₂			[C ₄ H ₄ O ₆ K(SbO)] ₂ H ₂ O		
	10-30°	3h	24h	10-30°	3h	24h	10-30°	3h	24h
0,1-m.	○	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖
0,01-m.	○	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖
0,001-m.	○	○	⊖+	○	○	⊖	○	○	○
0,0001-m.	○	○	⊖+	○	○	○	○	○	○
0,00001-m.	○	○	+(+)	○	○	○	○	○	○
0,000001-m.	○	○	○	○	○	○	○	○	○
0,0000001-m.	○	○	○	○	○	○	○	○	○

Tabelle 12

Substanz	AgNO ₃			HgCl ₂			CuSO ₄		
	10-30°	3h	24h	10-30°	3h	24h	10-30°	3h	24h
0,1-m.	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖
0,01-m.	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖
0,001-m.	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖
0,0001-m.	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	+(+)	+(+)	++
0,00001-m.	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	++	++	++
0,000001-m.	⊖(+)	⊖(+)	⊖(+)	⊖	++	++	+	+(+)	+(+)
0,0000001-m.	++	++	++	○	(+)	(+)	○	○	○
0,00000001-m.	○(+)	○(+)	○(+)	○	○	○	○	○	○
0,000000001-m.	○	○	○	○	○	○	○	○	○

Wie aus Tabelle 9, 10 und 11 ersichtlich ist, kommt nicht einem jeden dieser Metallsalze die Fähigkeit zu, die Spirogyren oligodynamisch zu schädigen, oder vielleicht nur in einem solchen Konzentrationsbereich, dass er durch unsere Versuchsanordnung nicht erfasst wurde, dagegen scheint ein jedes Metallion bei genügender Einwirkungsdauer die Algen chemisch-giftig schädigen zu können.

Chromalaun und Bleinitrat, d. h. das Chrom- und das Bleiion können, in relativ geringer Konzentration, allerdings bei der Einwirkungsdauer von 24 Stunden, die Zellen oligodynamisch schädigen. Die oligodynamische Veränderung in der Chromalaunlösung beginnt schon bei 0,01-m., steigt aber hinunter bis 0,00001-m., d. h. mit 520 γ im Liter. Die Wirkungsbreite dieses Metalls ist beträchtlich. Bleinitrat schädigt noch mit 2072 γ im Liter die Zellen oligodynamisch. Vergleicht man damit die Wirkungen dieser Metallsalze auf das Bakterium coli, so scheinen die Spirogyren manchen Metallionen gegenüber empfindlicher zu sein. Jedenfalls gegenüber Chromalaun ist der Unterschied auffallend.

Tabelle 12c enthält die Versuche mit Kupfersulfat. Kupfer galt als eines der stärksten oligodynamisch und auch bakterizid wirkenden Metalle. Wie schon *Egg* und *Jung* nachgewiesen haben, bleibt die Wirkung des Kupfers hinter derjenigen des Silbers zurück, z. B. ist das Gelingen einer Sterilisation mit 600 γ im Liter nicht immer möglich: die Wirkung des Kupfers scheint von noch unbekanntem Faktoren abhängig zu sein. Auch in meinen Versuchen, beim Vergleich der Tabelle 12a und b, der Silber- und Quecksilberversuche, ist ersichtlich, dass das Kupfer von diesen drei Metallen am wenigsten oligodynamisch die Spirogyren zu schädigen vermag. 63 γ Kupfer im Liter ruft noch Veränderungen hervor, die nächstfolgende Verdünnung lässt an den Spirogyren keine Veränderung erkennen. Doch gehört das Kupfer unzweifelhaft zu den stärker wirkenden Metallen. Die Konzentrationszone des Kupfers, in welcher die oligodynamische Veränderung an den Spirogyrenzellen auftritt, erstreckt sich von 63 γ bis 6357 γ im Liter. Betrachten wir nochmals die von *Egg* und *Jung* gefundenen Zahlen für die bakterizide Wirkung des Kupfers auf die Coli-Bakterien, so fällt auf, dass die Grenzkonzentration für das Bakterium Coli ungefähr die gleiche ist wie für die Spirogyra-Alge. Nur ist bei dieser eine morphologische Veränderung wahrnehmbar, und das ermöglicht die verschiedene Wirkung eines Metalles in einer stärkeren und schwächeren Konzentration zu erfassen, je nachdem eine chemisch-giftige oder oligodynamische Veränderung an den Zellen festzustellen ist.

Die Wirkung des Quecksilbers hat insofern einen eigenartigen Charakter, als es für die oligodynamische Veränderung eine gewisse Zeit braucht, bis die Quecksilberionen von der Zelle aufgenommen, d. h. gebunden werden. Die chemisch-giftige Veränderung dagegen war schon bei der ersten Entnahme nach 30 Minuten vorhanden, wenn die Zahl der Quecksilber-Ionen genügend gross war. Die Breite der oligodynamischen Veränderungen ist viel geringer als die des Kupfers, sie erstreckt sich von ca. 20 γ bis 200 γ im Liter. Ist die Quecksilbermenge im Liter Wasser höher, so stellt sich nicht eine oligodynamische Veränderung, sondern eine chemisch-giftige Veränderung ein. Die Wirkungsstärke reicht bald an die des Silbers heran, doch sind wegen der längeren Einwirkungsdauer die relativ kleinen Quecksilbermengen als um einen Grad weniger giftig für die Spirogyrazelle anzusehen. Da ich Versuche mit Quecksilber und Bakterien nicht angestellt habe, so ziehe ich die Angaben der Sublimatwirkung auf Bakterien von *Poullsson*¹⁾ heran: Das Wachstum der meisten Mikroorganismen wird von Sublimat in Lösung von 1 : 30 000—25 000 gehemmt, während sie erst von Lösungen von 1 : 2000 oder 1 : 1000 definitiv getötet werden. „Zu den Mikroorganismen, die am leichtesten der Wirkung unterliegen, gehört der Cholera-Bazillus, dessen Wachstum in Lösungen von 1 : 1 Million deutlich eingeschränkt wird und aufhört, wenn die Konzentration

¹⁾ Lehrbuch der Pharmakologie.

1 : 300000 erreicht.“ Wenn auch diese von *Poullsson* angeführten Ergebnisse nicht mit Hilfe der gleichen Versuchsanordnung erhalten worden sind, so ersieht man doch deutlich die schwächere Wirksamkeit des Quecksilberions gegenüber Bakterien als gegenüber Spirogyren.

Von allen bisher untersuchten Metallsalzen scheint das Silber am giftigsten auf die niederen Lebewesen zu wirken, sowohl gegen Bakterien als auch gegen die Spirogyren. Auch ist die Gleichmässigkeit, mit welcher das Silber auf das *Bacterium Coli* und auf die Spirogyren wirkt, auffallend; hier wie dort ist es die gleiche Grenz-Konzentration, bei welcher die Wirkung des Silbers aufhört. Die Resultate mit dem Silber, die *Egg* und *Jung* bei ihren Versuchen mit *Bacterium Coli* und *Freundlich* und *Söllner* mit Spirogyren erhalten haben, stimmen, wie schon erwähnt, weitgehend mit meinen Resultaten überein. *Egg* und *Jung* fanden, dass 1 γ Silber im Liter das Wachstum der *Coli*-Bakterien noch hemmen kann; *Freundlich* und *Söllner* finden bei 13 γ Silber und 33 γ Silber im Liter noch oligodynamische Schädigung der Spirogyrazellen, und ein Vergleich mit meinen Tabellen zeigt die auffallende Übereinstimmung dieser Ergebnisse: bei 10 γ Silber im Liter ist die Wirkung des Silbers am stärksten, d. h. bei dieser Konzentration sind bis auf 100% der Spirogyren oligodynamisch geschädigt. Andererseits ist eine stärkere Silberionenkonzentration giftiger, indem sie nicht oligodynamisch, sondern chemisch-giftig wirkt. Übersteigt die Zahl des im Liter vorhandenen Silbers 10 γ , so ist die Wirkung dieser Lösung eine gemischte: man findet oligodynamisch und chemisch-giftig geschädigte Spirogyrazellen, wobei mit der Zunahme des Silbers auch eine Zunahme der chemisch-giftig geschädigten Zellen stattfindet, um bei der Konzentration von mehr als 100 γ im Liter einer ausschliesslich chemisch-giftigen Wirkung Platz zu machen. Ist die Konzentration einer Lösung geringer als 10 γ im Liter, so nimmt die Zahl der oligodynamisch geschädigten Zellen ab und bei weniger als 1 γ Silber im Liter hört jede sichtbare Schädigung durch das Silber auf; die Spirogyren bleiben unverändert.

Die Wiederkehr dieser Resultate — ich habe an einer grossen Zahl von Versuchen immer die gleichen Ergebnisse erhalten — lässt die Möglichkeit zu, in einer Silberlösung von unbekanntem Gehalt an Silberionen den Gehalt mit Hilfe eines solchen Versuches festzustellen. Es ist keine exakt quantitative Methode, jedoch für eine schnelle Orientierung über den Gehalt einer Lösung an Silberionen eine praktisch schnell ausführbare Methode. Man kann mit genügender Übung und gleichmässigem Material so feststellen — nur approximativ — ob eine Silberlösung weniger oder mehr als 100 γ Silber im Liter enthält, oder mehr oder weniger als 1 γ Silber im Liter (da die Wirkung eine ionale ist, so bezieht sich diese Feststellung nur auf diejenige Silbermenge, die in Form von Ionen in der Lösung vorhanden ist). Bei genauerem Zusehen konnte man noch mehr feststellen, und zwar ob eine Lösung

mehr oder weniger als 10 γ Silber im Liter enthält. Werden die Spirogyrenzellen durch eine Silberlösung mit einer unbekanntem Silberionenkonzentration sowohl chemisch-giftig als auch oligodynamisch geschädigt, so muss die Lösung weniger als 100 γ und mehr als 10 γ im Liter enthalten, da bei einer Konzentration von mehr als 10 γ im Liter zugleich oligodynamisch- und chemisch-giftig geschädigte Zellen auftreten; auch weniger als 100 γ muss diese Lösung enthalten, da bei einem Gehalt von mehr als 100 γ Silber nur chemisch vergiftete Spirogyrazellen vorhanden sein müssten.

Werden die Spirogyren durch eine andere Silberlösung in der Weise verändert, dass ungeschädigte und zugleich wenige oligodynamisch veränderte Zellen vorhanden sind, so ist in der Lösung ein Silberionengehalt zwischen 1 γ und 10 γ Silber im Liter enthalten; bei weniger als 1 γ Silber müssten überhaupt keine geschädigten Zellen vorhanden sein; bei 10 γ müssten ca. 100% der Spirogyren oligodynamisch verändert sein. Auf diese Art lässt sich der Silberionengehalt einer unbekanntem Lösung bei einer vorher geeichten Spirogyrenart ungefähr abschätzen. Um diese Methode zur Feststellung des Silbergehalts zu benutzen, muss man natürlich dieselben Bedingungen einhalten, die ich bei der Untersuchung des Silbers auf seine oligodynamische Wirkung angewandt habe. Ein beliebiges Gefäß wird mit konzentrierter Salpetersäure eine Zeitlang stehen gelassen, dann mit glasedilliertem Wasser gut gespült und durch einen Vorversuch auf seine Reinheit untersucht. Darauf wird der eigentliche Versuch angeschlossen. Man kann hier eine jede beliebige Menge einer Silberlösung untersuchen. Auf Verunreinigungen muss besonders geachtet werden, da dadurch die Resultate beeinflusst werden können. Als ganz besonders nützlich könnte sich diese ungefähre Methode als Vorversuch einer exakten und komplizierten Silbernachweismethode erweisen. Das Resultat kann, da das Silber nach 30 Minuten seine volle Wirksamkeit entfaltet hat, nach dieser Zeit schon erhalten werden.

Ich gebe im folgenden eine kleine Tabelle über Versuche, die ich in dieser Art gemacht habe an Lösungen mit einem mir unbekanntem Gehalt an Silber, die Frl. Dr. Egg vorher mit ihrer quantitativen Bestimmungsmethode kontrolliert hatte.

Versuch Nr.	Silbergehalt pro Liter vorhanden	Silbergehalt pro Liter gefunden
1	53 mg	mehr als 100 γ
2	107 mg	„ „ 100 γ
3	100 γ	„ „ 100 γ
4	50 γ	weniger „ 100 γ
5	200 γ	mehr „ 100 γ
6	1000 γ	„ „ 100 γ
7	10 γ	ca. 10 γ
8	5 γ	mehr als 10 γ

Zusammenfassung.

1. Da durch neuere Versuche nachgewiesen ist, dass die oligodynamische Wirkung im Sinne *Naegeli's* eine Ionenwirkung ist, kann ein Vergleich der einzelnen Metalle in der Art durchgeführt werden, dass ihre Salze zur Anwendung kommen.

2. Es wurden daher folgende Metallsalzlösungen auf ihre bakterizide Wirkung untersucht: Kobaltnitrat, Kobaltsulfat, Mangansulfat, Manganchlorid, Chromalaun, Nickelsulfat, Eisen(III)chlorid, Zinksulfat, Aluminiumsulfat, Kaliumarsenit, Cadmiumsulfat, Zinn(II)chlorid, Strontiumchlorid, Kaliumantimonyltartrat, Bleinitrat, Wismutnitrat. Sie erwiesen sich zum Teil unwirksam gegen das *Bacterium Coli*, zum Teil nur in relativ starken Konzentrationen keimtötend, während Kupfer- resp. Silbersalze bereits bei einem Gehalt von 63 resp. 1 γ im Liter eine Wirkung erkennen lassen.

3. Eine Silbernitratlösung mit noch 1 γ Silber im Liter, eine Kupfersulfatlösung mit noch 63 γ Kupfer im Liter und eine Quecksilberchloridlösung mit noch 20 γ Quecksilber im Liter erwiesen sich als fähig, die *Spirogyren* oligodynamisch zu verändern, d. h. Schrumpfung der Chlorophyllbänder ohne Plasmolyse zu bewirken. Die anderen auf ihre oligodynamische Wirkung untersuchten Metallsalzlösungen: Kobaltchlorid, Manganchlorid, Chromalaun, Nickelsulfat, Eisen(III)chlorid, Zinksulfat, Aluminiumsulfat, Cadmiumchlorid, Strontiumchlorid, Zinn(II)chlorid, Bleinitrat, Kaliumarsenit und Kaliumantimonyltartrat waren entweder überhaupt nicht oder nur bei relativ starker Konzentration imstande, die Algen oligodynamisch zu schädigen.

4. Die Wirkung der Silberionenkonzentration auf die *Spirogyren* ist so charakteristisch, dass man durch einen oligodynamischen Versuch den Silberionengehalt einer Lösung innerhalb der Grenzen 1 γ und 100 γ Silber im Liter erkennen kann.

Herrn Dr. *Jung*, der mich bei der Ausführung der Versuche mit seiner reichen Erfahrung stets aufs freundlichste unterstützt hat, sei auch an dieser Stelle mein herzlichster Dank ausgesprochen.

Basel, Physiologisch-chemische Anstalt der Universität.

A propos de la synthèse du saccharose

par Amé Pictet.

(4. II. 30.)

Constatant que la synthèse du saccharose, qui a fait de ma part l'objet de plusieurs publications¹⁾, n'a pas pu être répétée jusqu'à présent dans divers laboratoires, je tiens à dire ici que j'ai repris l'étude de ce difficile problème, afin de découvrir si possible les raisons des insuccès en question. J'espère être bientôt en mesure de donner à ce sujet quelques précisions qui pourront être utiles.

Genève, le 4 février 1930.

Recherches dans la série du méthyle-1-naphtalène I

par Robert-E. Steiger.

(11. II. 30.)

En 1922 nous entreprîmes de sulfoner le méthyle-1-naphtalène pour préparer le premier terme d'une série d'intermédiaires nécessaires à la réalisation des synthèses de dérivés monosubstitués en 5 et en 8 et particulièrement de celles des diméthyle-naphtalènes 1,5 et 1,8.

Fittig et *Remsen*²⁾ avaient déjà tenté la sulfonation; en opérant à froid, ils avaient obtenu un sel de baryum amorphe d'un acide sulfonique. *Wendt*³⁾ qui étudia la sulfonation de plus près, parvint à isoler deux acides sulfoniques. Mais il lui fut impossible de préparer des sulfochlorures ou des naphtols cristallisés. Enfin dans un brevet⁴⁾, il est question de la sulfonation d'un méthyle-naphtalène brut (mélange?).

Il y a longtemps déjà, *Schulze*⁵⁾, *Scherler*⁶⁾ avaient essayé de nitrer l'hydrocarbure, mais ils ne furent guère plus heureux que *Wendt* dans leurs efforts de préparer des produits cristallisés et il appartient à *Lesser*⁷⁾ de publier en 1914 l'important mémoire où furent décrits les premiers dérivés nettement caractérisés et de constitution bien établie. *Lesser*

1) *Helv.* **11**, 436 (1928); *C. r.* **186**, 724 (1928); *B.* **62**, 1418 (1929).

2) *R. Fittig et J. Remsen*, *A.* **155**, 115 (1870).

3) *G. Wendt*, *J. pr.* [2], **46**, 322 (1892).

4) *Badische Anilin- und Sodafabrik*, Brevet suisse 87 895 (Cl. 40) du 21. VI. 1917.

5) *K. E. Schulze*, *B.* **17**, 845 (1884).

6) *O. Scherler*, *B.* **24**, 3932 (1891).

7) *R. Lesser*, *A.* **402**, 1 (1914).

reprit l'étude de la nitration en milieu acétique du méthyle-1-naphtalène¹⁾, déjà abordée par *Scherler*, et du mélange obtenu, il parvint à isoler le dérivé nitré 4.

En 1922, *Mayer* et *Sieglitz*²⁾ établirent que la bromuration de l'hydrocarbure, faite à température ordinaire et dans l'obscurité, fournit 55% de méthyle-1-bromo-4-naphtalène et environ 20 % d'isomères monobromés.

Partant du méthyle-1-naphtalène de même provenance que celui de *Lesser*, il ne nous fut pas difficile, grâce aux points de repères existants, d'établir que la sulfonation — qui se fait aisément en milieu de tétrachlorure de carbone avec l'acide chlorosulfonique — conduit principalement à l'acide sulfonique-4 et de préparer ensuite plusieurs intermédiaires dérivés de ce corps³⁾. Par une coïncidence, un travail dans le même domaine⁴⁾, dont les auteurs sont *Elbs* et *Christ*, parut à la même date. *Elbs* et *Christ*⁵⁾ y décrivent la sulfonation au moyen d'acide concentré et leurs conclusions sont identiques aux nôtres.

La publication dans un périodique des résultats de 1922—23, et de ceux acquis depuis, s'est trouvée retardée jusqu'à ce jour par des circonstances diverses. Entre temps, *Veselý*, *Štursa*, *Olejníček* et *Rein*⁶⁾ ont fait paraître une étude intitulée «Sur les dérivés mononitro et monamino du 1-méthyle-naphtalène»; ceci nous a libéré du souci de la préparation d'une série d'intermédiaires et nous a amené à modifier notre plan de travail. D'autre part, le comportement photochimique des composés nitrés préparés, appartenant à deux séries péri distinctes et qui se sont révélés être très sensibles à l'action de la lumière solaire, a retenu toute notre attention. Nous pensons reprendre l'étude de ces intéressants phénomènes afin d'en rechercher le mécanisme.

PARTIE GÉNÉRALE.

La sulfonation du méthyle-1-naphtalène fut effectuée à 0°, en milieu de tétrachlorure de carbone, au moyen d'acide chlorosulfonique. Le produit principal de la réaction est l'acide sulfonique-4. Accessoirement, il se forme une certaine quantité de bis-[méthyle-1-naphtyle-(4)]-sulfone (V) et un autre acide sulfonique isomère du précédent. Le

¹⁾ Alors mis en vente à l'état de pureté poussée par la *Gesellschaft für Teerverwertung* m. b. H. à Duisburg-Meiderich (Allemagne).

²⁾ *F. Mayer* et *A. Sieglitz*, B. **55**, 1835, 1839 (1922).

³⁾ *R.-E. Steiger*: De quelques nouveaux dérivés du méthyle-1-naphtalène. Thèse. Genève 1923.

⁴⁾ Résultats premiers (voyez titre) d'une étude systématique des dérivés du méthyle-1-naphtalène que projetait *M. Elbs* et que l'envoi d'un exemplaire de notre travail est venu interrompre selon toute apparence, ce que nous regrettons pour *M. Elbs*.

⁵⁾ *K. Elbs* et *Br. Christ*, J. pr. [2], **106**, 17, 19, 20 (1923).

⁶⁾ *V. Veselý*, *F. Štursa*, *H. Olejníček* et *E. Rein*, Collection trav. chim. de Tchecoslovaquie, **1**, 493 (1929).

filtrat aqueux du sulfone, neutralisé à la potasse, fournit du méthyle-1-naphtalène-sulfonate de potassium brut, duquel il est facile de retirer le sel pur de l'acide 4 (I). Le sulfochlorure II et la sulfamide III qui en dérivent fondent respectivement à 80,8—81,0° (corr.) et 177° (corr.). *Elbs* et *Christ* indiquent 81° et 174° (n. corr.). Le sel de l'acide isomère ne fut pas isolé, mais nous croyons en avoir préparé des dérivés.

Du produit d'une fusion alcaline, opérée non sur du sel pur, mais à dessein sur du méthyle-1-naphtalène-sulfonate de potassium brut, il fut possible d'isoler une faible quantité d'un diméthyle-dinaphtol $C_{22}H_{18}O_2$, formé probablement par oxydation du naphtol simple¹⁾ dérivé de l'acide sulfonique isomère de l'acide 4 et présent dans la matière originelle. Le produit principal de la fusion alcaline est le méthyle-1-naphtol-4 (IV), corps déjà connu (*Lesser*). Le dinaphtol fond vers 220° (corr.) et son dérivé diacétylé à 236,5—237° (corr.) Sa constitution est inconnue; toutefois, il est certain que ce corps n'est pas un dérivé du méthyle-2-naphtalène (cet hydrocarbure se rencontre en effet dans le méthyle-1-naphtalène du commerce) ou du moins pas le bis-[méthyle-2-oxy-1-naphtyle-4] obtenu par *Lesser*²⁾

La nitration du méthyle-1-naphtalène-sulfochlorure-4 (II), effectuée entre —5° et 0°, avec de l'acide nitrique de densité 1,475, conduit à un mélange de deux dérivés mononitrés. L'entrée du groupe nitro dans la molécule du sulfochlorure a lieu en positions 5 et 8. Le dérivé nitré en 5 (VI), qui fond à 162,5° (corr.) en se décomposant, est peu soluble dans le benzène et l'acétone froids, alors que son isomère 8 (XI), qui fond à 115,5° (corr.), y est au contraire très soluble³⁾. La séparation du premier corps se fait facilement; celle du second avec quelque difficulté et perte considérable; cela est dû en partie à la présence, semble-t-il, dans le mélange d'un troisième isomère nitré. Les résidus des eaux-mères de cristallisation successives de XI furent traités à l'aniline chaude en solution de toluène. Il fut possible d'isoler de la seconde de ces fractions une sulfanilide nettement différente⁴⁾ des sulfanilides XIII et XIV (?) obtenues à partir des sulfochlorures nitrés purs.

Le sulfochlorure nitré fondant à 162,5° fournit par saponification le nitro-sulfonate de sodium VII lequel par réduction fournit le sel VIII

¹⁾ Voir le cas du méthyle-2-naphtol-1: *Lesser*, loc. cit., p. 7, 42 et 45.

²⁾ Nos remerciements vont au Dr. *Lesser* qui a bien voulu nous envoyer, pour l'examen comparatif, un échantillon de ce dinaphtol décrit dans A. **402**, 45 (1914).

³⁾ Il y a lieu de remarquer que la nitration du naphtalène-sulfochlorure-1 fournit un mélange d'isomères nitrés qui contiennent tous le groupe nitro en positions α du noyau. Le nitro-8-naphtalène-sulfochlorure-1 fond à 161° en se décomposant, le nitro-5-naphtalène-sulfochlorure-1 fond à 113°. L'analogie est frappante.

⁴⁾ Son origine est incertaine. Pour lever les doutes il conviendrait à l'avenir de n'opérer la nitration que sur du sulfochlorure rigoureusement pur. Cette anilide est parfaitement stable à la lumière solaire. Elle est moins soluble que l'anilide XIII dans l'alcool chaud, elle est soluble dans l'alcali dilué et fond nettement vers 204° (corr.).

de l'acide amino-sulfonique X. Le diazoïque de ce corps aminé est instable, il se transforme avec perte spontanée d'azote en sultone IX. La constitution VI, assignée au dérivé nitré originel, se trouve démontrée de ce fait et encore confirmée par ce qui suit. Le «bleu de naphthiam» est un colorant dont la formation est rendue possible par une condensation s'opérant entre substituants azoté et soufré disposés dans la molécule en voisinage péri. *Reissert*¹⁾ a décrit sa formation facile à partir d'un produit de réduction du nitro-8-naphtalène-sulfochlorure-1. Or le sulfochlorure nitré ci-dessus donne, d'une façon toute analogue, un colorant du même type.

Enfin, dans le sulfochlorure nitré isomère XI, fondant à 115,5⁰, le groupe nitro occupe la position péri par rapport au groupe méthyle. Ceci découle²⁾ des considérations exposées ailleurs³⁾ comme aussi du comportement photochimique de ce corps qui fut retrouvé tout aussi prononcé chez ses dérivés immédiats, la sulfamide diéthylée XII et la sulfanilide XIII. Tous ces composés sont en effet très sensibles à l'action de la lumière solaire et de jour, ils donnent naissance à des produits rouge-orange. La réaction, qui est l'objet d'une étude, paraît se faire en deux phases. Il y a intérêt à la suivre sur la sulfamide diéthylée XII, plutôt que sur la sulfanilide XIII, car cette dernière contient un hydrogène gênant par sa nature acide.

Les observations ci-dessus sont à notre connaissance les premières de leur genre. *Sachs* et *Hilbert*⁴⁾ ont énoncé la règle suivante: Tous les composés organiques qui contiennent un groupe nitro en position ortho par rapport à un groupe —CH< sont sensibles à la lumière. Il serait prématuré de vouloir formuler une seconde règle toute analogue pour les composés péri du même type, avant d'avoir apporté la preuve rigoureuse de la participation certaine (selon un mode ou un autre) du groupe méthyle dans une réaction ou phase première. En effet, certaines réactions secondaires ou mieux subséquentes sont possibles⁵⁾. Le problème est loin d'être aussi simple que dans la série ortho. Il importe de bien distinguer.

Une observation inattendue fut faite lorsque pour le contrôle des réactions ci-dessus le sulfochlorure VI et la sulfanilide XIV (?), solides, furent exposés à la lumière solaire. La sulfanilide se transforme alors

¹⁾ *A. Reissert*, B. **55**, 858 (1922).

²⁾ *V. Veselý* et *collaborateurs*, loc. cit., viennent de confirmer la justesse de cette supposition.

³⁾ Il y a lieu de remarquer que la nitration du naphtalène-sulfochlorure-1 fournit un mélange d'isomères nitrés qui contiennent tous le groupe nitro en positions α du noyau. Le nitro-8-naphtalène-sulfochlorure-1 fond à 161⁰ en se décomposant, le nitro-5-naphtalène-sulfochlorure-1 fond à 113⁰. L'analogie est frappante.

⁴⁾ *F. Sachs* et *S. Hilpert*, B. **37**, 3426 (1904).

⁵⁾ Il sera intéressant de voir comment se comportera le dérivé 8 du sultone X dans lequel la position para par rapport au groupe nitro est très avantageusement bloquée. Ceci à titre indicatif.

en un corps d'un beau vert, nitroso peut-être et cyclique. Cette réaction ne se produit pas avec le sulfochlorure. Pareille observation se retrouvera probablement avec le dérivé analogue du naphthalène, car à première vue le groupe méthyle ne paraît être pour rien dans cette réaction. En vue d'en établir le mécanisme nous nous proposons l'examen comparatif des sulfamides N-mono-, N-di-alcoylées et arylées de l'acide nitro-8-naphtalène-sulfonique-1, qui sont toutes facilement accessibles. Nous désirons nous réserver cette étude qui s'annonce intéressante.

Nous tenons à remercier vivement ici M. le professeur *E. Briner*, pour l'excellent accueil qu'il nous a fait dans son laboratoire et pour les encouragements qu'il nous a prodigués.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Sulfonation du méthyle-1-naphtalène¹⁾.

Faire couler goutte à goutte, dans l'espace de 2 à 3 heures, 116,5 gr. (1 mol-gr.) d'acide chloro-sulfonique dans un mélange de 142 gr. (1 mol-gr.) de méthyle-1-naphtalène et de 300 gr. de tétrachlorure de carbone, maintenu à 0°. Une forte agitation est nécessaire, sans quoi, surtout vers la fin de l'opération, l'agitateur est vite bloqué. Ajouter 1 kg. de glace pilée au produit de la réaction et après avoir bien dissocié tous les grumeaux laisser reposer. Il se forme deux couches; entre celles-ci nage un sulfone. La solution inférieure de tétrachlorure est fortement colorée en rouge. Siphonner la plus grande partie de la couche aqueuse, achever de la séparer du sulfone par filtration, après avoir enlevé la solution de tétrachlorure dans un entonnoir à séparation. Porter le volume des solutions aqueuses à deux litres environ, neutraliser à chaud avec du carbonate de potassium, puis entraîner les impuretés huileuses à la vapeur d'eau. D'autres impuretés, solides, précipitent au sein du liquide. Filtrer à chaud, concentrer la liqueur et laisser cristalliser. Essorer cette première fraction de sulfonate, la laver et la sécher à 100°. Les eaux-mères donnent par concentration deux nouvelles fractions. Le rendement total en sulfonate brut (mélange) est de 190 gr. (73% de la théorie).

Méthyle-1-naphtalène-sulfonate de potassium-4 (I).

De la solution aqueuse concentrée et chaude de sulfonate brut, décolorée au noir et filtrée, se déposent par refroidissement des paillettes de sel solubles dans environ 18 à 19 parties d'eau à 17° et qui, séchées à l'air, ne contiennent pas d'eau de cristallisation.

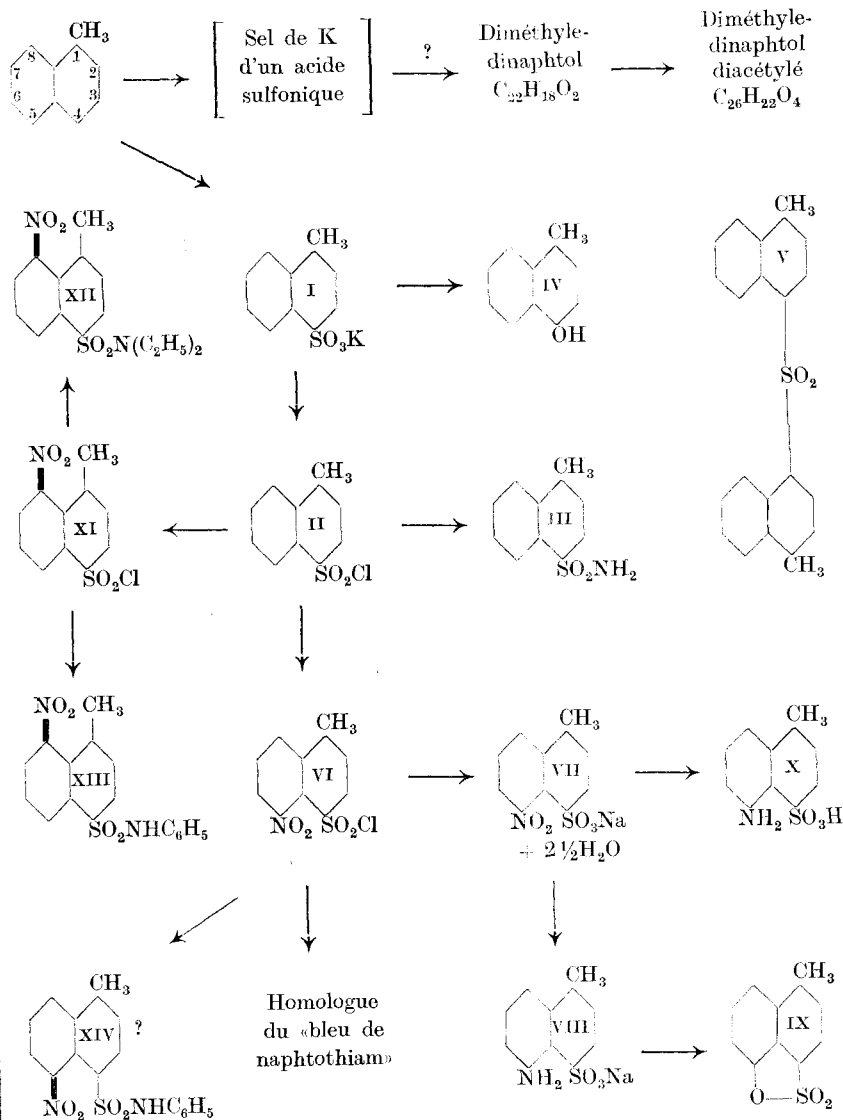
0,7660 gr. de sel séché à 110° ont donné 0,2574 gr. de K₂SO₄

C₁₁H₉O₃SK (260,24) Calculé K 15,02%

Trouvé „ 15,08%

¹⁾ *R.-E. Steiger*: De quelques nouveaux dérivés du méthyle-1-naphtalène. Thèse. Genève 1923.

Schéma des transformations opérées et formules des principaux composés préparés.



Les composés XI, XII, XIII et XIV ? (groupés dans la première colonne) sont très sensibles à l'action de la lumière solaire.

Bis-[méthyle-1-naphtyle-(4)]-sulfone (V).

Le produit brut (voyez sulfonation) fut lavé à l'eau, séché, puis recristallisé trois fois dans environ 40 fois son poids de benzène bouillant. Le sulfone pur fond entre 255—256° (corr.). Il est pratiquement insoluble dans l'éther.

20,940 mgr. subst. ont donné 58,085 mgr. CO ₂ et 10,810 mgr. H ₂ O			
20,465 mgr. subst. ont donné 57,100 mgr. CO ₂ et 10,590 mgr. H ₂ O			
22,460 mgr. subst. ont donné 15,020 mgr. BaSO ₄ (Carius)			
C ₂₂ H ₁₈ O ₂ S (346,21)	Calculé C 76,25	H 5,24	S 9,26%
	Trouvé „ 75,66; 76,12	„ 5,78; 5,79	„ 9,18%

Méthyle-1-naphtalène-sulfochlorure-4 (II).

Recristalliser du sulfonate de potassium brut dans 5 parties d'eau bouillante. Mélanger 33 gr. de sel (bien essoré, lavé et séché à 150°) à 65 gr. de pentachlorure de phosphore et chauffer pendant deux heures et demie à 100°. Verser la masse encore chaude dans un mortier contenant de la glace pilée. Broyer le sulfochlorure dès qu'il se sépare à l'état solide, et laisser reposer le tout pendant une nuit. Filtrer, laver à grande eau et sécher dans un dessiccateur sur de l'acide sulfurique et de la chaux. Rendement: 30 gr. Le sulfochlorure obtenu après trois cristallisations consécutives dans l'éther (noir) fond à 80,2—80,7° (corr.). Le produit pur d'une nouvelle opération du même genre fond nettement entre 80,8—81,0° (corr.). *Elbs* et *Christ* indiquent 81°. Il se dissout dans environ deux fois son poids d'éther bouillant.

0,2004 gr. subst. ont donné 0,1194 gr. AgCl (Carius)	
0,2010 gr. subst. ont donné 0,1199 gr. AgCl (Carius)	
C ₁₁ H ₉ O ₂ S Cl (240,60)	Calculé Cl 14,74%
	Trouvé „ 14,74; 14,76%

Méthyle-1-naphtalène-sulfamide-4 (III).

On chauffe 12 gr. de sulfochlorure brut avec 40 cm³ d'ammoniaque de densité 0,960. On obtient une masse blanche très pâteuse, on dilue après quelques minutes, chasse l'excès d'ammoniac et filtre, puis on cristallise plusieurs fois dans l'alcool absolu. Aiguilles fondant à 177° (corr.). *Elbs* et *Christ* indiquent 174° (n. corr.).

0,1882 gr. subst. ont donné 10,8 cm ³ N ₂ (20°, 726 mm., potasse à 33%)	
C ₁₁ H ₁₁ O ₂ NS (221,17)	Calculé N 6,33%
	Trouvé „ 6,29%

Fusion alcaline du méthyle-1-naphtalène-sulfonate de potassium brut.

On chauffe à 220° dans un creuset de nickel 100 gr. de potasse caustique et 20 cm³ d'eau. On commence à ajouter par petites portions 40 gr. de sulfonate brut pulvérisé. On élève progressivement la température et l'on remue sans arrêt. A 250° il ne reste plus de sel à introduire; la masse est pâteuse. On atteint finalement 265°; bientôt le naphtolate, qui forme une masse brune, se sépare de la potasse fluide.

On maintient la température constante pendant quelques minutes pour la laisser tomber ensuite jusqu'à 250°, où l'on marque un nouvel et court arrêt. Le produit de fusion est coulé sur une plaque de tôle, on le dissout dans l'eau chaude. On laisse refroidir la solution rendue légèrement acide à l'aide d'acide sulfurique et l'on extrait à l'éther. On sèche la solution éthérée du naphtol brut sur du sulfate de sodium; on ajoute en même temps du noir. On filtre après 24 heures, chasse l'éther et opère la purification du résidu.

Séparation des constituants du naphtol brut¹⁾.

On le fait bouillir à reflux avec 1200 cm³ d'éther de pétrole de densité 0,650—0,670. Après un chauffage prolongé on décante la solution chaude d'un résidu noir visqueux et on la traite au noir. La liqueur filtrée laisse déposer 15,9 gr. de méthyle-1-naphtol-4 brut (A) et donne par concentration 6,8 gr. (B) du même produit. Par une nouvelle concentration de la solution mère, il se dépose un mélange de cristaux de naphtol, de petits grains de dinaphtol et une huile rouge-brun. En réchauffant le tout, on ne parvient plus à remettre les grains en solution. On les filtre, les lave avec un peu d'éther de pétrole chaud. On peut faire exactement la même chose après une troisième concentration. On obtient ainsi 0,18 gr. de dinaphtol en grains. Lorsqu'après plusieurs concentrations de la solution-mère, la partie huileuse du dépôt se formant par refroidissement n'est plus soluble dans la liqueur surnageante réchauffée, on décante cette dernière qui donne encore 3,3 gr. d'un mélange solide (C).

Traitement des fractions A et B. On les recristallise ensemble dans l'éther de pétrole en présence de noir. On obtient 13,86 gr. de méthyle-1-naphtol-4. Aussitôt la filtration achevée, des cristaux de dinaphtol apparaissent dans le liquide. On les filtre après avoir laissé reposer une nuit (poids 0,04 gr.). Par concentration, suivie d'un refroidissement lent, il se dépose encore 3,46 gr. de naphtol. On décante rapidement la solution-mère, qui aussitôt après abandonne 0,05 gr. de dinaphtol que l'on filtre. Les cristaux de naphtol restés dans le ballon, sont lavés avec le filtrat obtenu, on les débarrasse ainsi sans pertes d'un peu de dinaphtol auquel ils étaient mélangés. Les cristaux de ce dernier sont légers et se mettent facilement en suspension lorsqu'on agite le contenu de la fiole conique, les cristaux de naphtol plus lourds restent au fond. On décante de façon à entraîner les parties légères. On les recueille sur filtre. En répétant cette opération on complète la séparation.

Traitement de la fraction C. On la recristallise dans l'éther de pétrole en présence de noir. Par le refroidissement lent, des aiguilles se déposent d'abord, puis des gros cristaux de naphtol. On effectue la séparation comme précédemment, en utilisant la différence de densités des cristaux des deux corps. Retiré 1,67 gr. de méthyle-1-naphtol-4 et 0,106 de dinaphtol.

Méthyle-1-naphtol-4 (IV).

On réunit les différentes fractions purifiées de ce corps (voyez séparation), on les recristallise dans l'éther de pétrole en présence de noir et on obtient de gros cristaux (auxquels sont mélangées de fines aiguilles de dinaphtol qu'on sépare comme auparavant; on obtient ainsi 0,16 gr. de dinaphtol incolore).

On purifie le naphtol en le recristallisant dans l'éther de pétrole, puis dans le benzène; il fond alors à 83—85° (corr.). *Lesser*¹⁾ indique un point de fusion de 84—85°.

¹⁾ Les quantités indiquées plus loin doivent être rapportées à 80 gr. de sulfonate car, pour effectuer cette séparation, les produits de deux fusions furent réunis.

0,1203 gr. subst. ²⁾	ont donné 0,3684 gr. CO ₂ et 0,0690 gr. H ₂ O
0,1416 gr. subst.	ont donné 0,4331 gr. CO ₂ et 0,0792 gr. H ₂ O
0,1522 gr. subst.	ont donné 0,4652 gr. CO ₂ et 0,0873 gr. H ₂ O
C ₁₁ H ₁₀ O (158,08)	Calculé C 83,50 H 6,38%
	Trouvé „ 83,54; 83,44; 83,39 „ 6,42; 6,26; 6,42%

Dérivé benzoylé. — Préparation d'après Lesser¹⁾. La solution étherée concentrée laisse déposer les cristaux que l'on achève de purifier par cristallisation double dans l'éther de pétrole. Petits prismes fondant nettement entre 80,6—81,0° (corr.). Lesser indique comme point de fusion 81—82°.

0,1509 gr. subst.	ont donné 0,4558 gr. CO ₂ et 0,0723 gr. H ₂ O
C ₁₈ H ₁₄ O ₂ (262,11)	Calculé C 82,41 H 5,38%
	Trouvé „ 82,40 „ 5,36%

Diméthyle-dinaphtol (C₂₂H₁₈O₂).

L'échantillon de 0,16 gr., incolore (voyez méthyle-1-naphtol-4), fut digéré à chaud dans une petite quantité d'éther de pétrole. Les cristaux, restés insolubles, furent filtrés, lavés à l'éther de pétrole, puis séchés à 110°.

4,668 mgr. subst.	ont donné 14,32 mgr. CO ₂ et 2,57 mgr. H ₂ O ³⁾
4,40 mgr. subst.	ont donné 13,50 mgr. CO ₂ et 2,40 mgr. H ₂ O
3,724 mgr. subst.	ont donné 11,42 mgr. CO ₂ , 2,03 mgr. H ₂ O et 0,005 mgr. cendres
C ₂₂ H ₁₈ O ₂ (314,14)	Calculé C 84,04 H 5,77%
	Trouvé „ 83,66; 83,66; 83,77 „ 6,16; 6,10; 6,11%
4,68 mgr. subst., 33,81 mgr. de camphre ⁴⁾ ,	abaissement du p. de f. 18°
p. de f. du camphre: 174°;	abaissement moléculaire: 38°
C ₂₂ H ₁₈ O ₂	Calculé poids mol. 314,14
	Trouvé „ „ 292 ³⁾

Le dinaphtol forme des amas de fines aiguilles soyeuses qui sont facilement solubles à chaud dans le benzène, l'alcool et l'éther. Il fond vers 220°, en donnant un liquide rouge-brun, le produit noircit en surface⁵⁾. Le ferri-cyanure, ajouté goutte à goutte à une solution alcaline de dinaphtol, y détermine la formation d'un précipité violet.

Dérivé diacétylé du diméthyle-dinaphtol (C₂₅H₂₂O₄).

Les différentes fractions de dinaphtol (voyez séparation) furent réunies et recristallisées dans beaucoup d'éther de pétrole (solubilité très faible). Le dinaphtol obtenu, rosé, fut mélangé à son poids d'acétate de potassium fondu et à dix fois son poids d'anhydride acétique et le tout

¹⁾ R. Lesser, loc. cit.

²⁾ Substance mélangée à du chromate de plomb et à de l'oxyde de cuivre.

³⁾ M. le Dr. H. Lieb, de l'Institut de Graz, a très aimablement voulu se charger de l'exécution de ces déterminations micro-chimiques. Nous lui exprimons ici nos meilleurs remerciements.

⁴⁾ Voir K. Rast, B. 55, 1051 (1922).

⁵⁾ Cette altération empêche la détermination exacte du point de fusion. Il y a avantage à tasser fortement la substance dans le tube capillaire (de diamètre intérieur environ 1,5 mm.) et à n'introduire ce tube qu'après avoir porté le bain à 200°.

chauffé à l'ébullition pendant 2 heures et demie. De l'eau fut ajoutée pour décomposer l'excès d'anhydride. Le dérivé acétylé précipité fut recristallisé dans l'acétate d'éthyle en présence de noir. Il forme de petits prismes incolores qui fondent à 236,5—237° (corr.).

4,168 mgr. subst. ont donné 11,93 mgr. CO ₂ et 2,26 mgr. H ₂ O		
4,166 mgr. subst. ont donné 11,93 mgr. CO ₂ et 2,20 mgr. H ₂ O		
C ₂₆ H ₂₂ O ₄ (398,18)	Calculé C 78,36	H 5,57%
	Trouvé „ 78,09; 78,12	„ 6,07; 5,91%

Nitration du méthyle-1-naphtalène-sulfochlorure-4 et séparation des isomères nitrés¹⁾.

Ajouter par petites portions, dans l'espace d'une heure, 241 gr. (1 mol-gr.) de sulfochlorure²⁾ à 724 gr. d'acide nitrique de densité 1,475, maintenu pendant toute la durée de la nitration à une température comprise entre —5° et 0°. Agiter encore pendant 2 heures et demie, puis couler la masse dans un mélange de glace et d'eau et laisser reposer une nuit. Laver à l'eau par décantation d'abord, puis par aspiration sur filtre, ensuite triturer le mélange avec de l'éther, le filtrer et le laver avec davantage d'éther. Répéter ces opérations avec de l'alcool à la place d'éther. Achever de laver à l'éther. Poids du mélange sec: 214 gr. (rendement: 75%).

Dissoudre ce mélange dans du benzène bouillant, saturer la solution qui par refroidissement dépose 106 gr. de sulfochlorure nitré en 5. Filtrer, laver au benzène, concentrer les eaux-mères qui abandonnent encore 4 gr. du même produit. Total: 110 gr. de nitré en 5. Puis procéder à des concentrations successives très poussées pour séparer le sulfochlorure nitré en 8 qui est très soluble dans les eaux-mères. Total: 67 gr. d'un mélange où prédomine cet isomère. Faire toutes ces opérations à la lumière artificielle, car le *sulfochlorure nitré en 8* s'altère rapidement à la lumière du jour.

Méthyle-1-nitro-5-naphtalène-sulfochlorure-4 (VI).

Mode de purification adopté: Recristalliser le produit brut (voyez séparation) dans 15 fois son poids de benzène. Ajouter du noir. Filtrer rapidement à une température voisine de celle d'ébullition du mélange et laver les cristaux déposés au benzène froid d'abord, à l'éther anhydre ensuite. Rendement: 90%. Répéter la même opération sur ce produit déjà passablement pur. Rendement: à nouveau 90%. Finalement, recristalliser ce produit déjà très pur dans 11,5 fois son poids d'acétone. Même détails qu'auparavant. Rendement: 75%.

Le nitro-sulfochlorure pur forme des prismes presque incolores qui fondent à 162,5° (corr.)³⁾ en se décomposant (carbonisation, forma-

¹⁾ R.-E. Steiger: De quelques nouveaux dérivés du méthyle-1-naphtalène. Thèse. Genève 1923.

²⁾ 471 gr. de sulfochlorure brut, préparé à partir de méthyle-1-naphtalène-sulfonate de potassium brut, furent cristallisés dans l'éther bouillant et ont donné 348 gr. d'un produit cristallin de pureté incertaine (voir note 4), page 175).

³⁾ Le bain sulfurique déjà très chaud au moment de l'introduction du tube fut ensuite porté lentement et maintenu à cette température.

tion de gaz). Il est soluble dans environ 150 parties en poids de benzène et 43 parties d'acétone à température ordinaire. Il se dissout dans environ 15 fois son poids de benzène et 11,5 son poids d'acétone, à la température d'ébullition respective du mélange. Il est peu soluble dans l'éther.

0,1235 gr. subst. ont donné 5,3 cm³ N₂ (15°, 755 mm., potasse à 33%)

0,2002 gr. subst. ont donné 0,0985 gr. AgCl (Carius)

C₁₁H₈O₄NSCl (285,60) Calculé N 4,90 Cl 12,42%

Trouvé „ 4,99 „ 12,18%

Dérivé typique: Colorant de la classe du «bleu de naphthiam»¹⁾:

Acide méthyle-1-nitro-5-naphtalène-sulfonique-4. — Dissoudre 12 gr. de sulfite de sodium cristallisé dans 50 cm³ d'eau, ajouter 11,4 de nitrosulfochlorure mélangé à 7,2 gr. de bicarbonate de sodium, et chauffer le tout à 40° pendant une heure et à 50° jusqu'à dissolution complète du sulfochlorure. Filtrer et lorsque la solution est froide ajouter beaucoup d'acide chlorhydrique concentré et laver le produit avec ce réactif. Rendement: 9 gr.

Acide méthyle-1-amino-5-naphtalène-sulfonique-4. — Réduire l'acide nitro-sulfonique ci-dessus au moyen d'hydrate ferreux.

Homologue du «bleu de naphthiam». — Chauffer l'acide amino-sulfonique ci-dessus avec de l'acide chlorhydrique dilué.

Méthyle-1-nitro-8-naphtalène-sulfochlorure-4 (XI).

Mode de purification adopté: 64 gr. de mélange (voyez séparation), 37 gr. d'acétone pure et du noir. Filtrer à chaud (aspiration). Cristallisation. Puis 24 heures dans glacière. Laver d'abord à l'acétone glacée, puis à fond à l'éther anhydre: 35,8 gr. Puis 35,8 gr., 32 gr. d'acétone et du noir, etc.: 17,5 gr. Puis 17,5 et 15 gr. d'acétone (minimum de solubilité atteint). Filtrer à chaud d'un léger trouble, etc.: 9,2 gr. de produit parfaitement pur. Faire toutes ces opérations à la lumière artificielle.

Le nitro-sulfochlorure pur fond très nettement à 115,5° (corr.), sans aucun suintement préalable. Il est peu soluble dans l'éther et l'alcool froids ou dans l'éther de pétrole, mais très soluble à chaud dans les autres dissolvants couramment utilisés. Il se dissout dans environ 0,9 fois son poids d'acétone, à la température d'ébullition du mélange. Ce corps est très sensible à l'action de la lumière solaire et même à celle du jour, il se transforme rapidement en un produit rouge-orange.

0,2039 gr. subst. ont donné 8,65 cm³ N₂ (17°, 769 mm., potasse à 33%)

0,2010 gr. subst. ont donné 8,40 cm³ N₂ (13°, 765 mm., potasse à 33%)

0,1986 gr. subst. ont donné 0,0966 gr. AgCl (Carius)

C₁₁H₈O₄NSCl (285,60) Calculé N 4,90 Cl 12,42%

Trouvé „ 4,98; 4,97 „ 12,03%

Dérivé caractéristique:

Méthyle-1-nitro-8-naphtalène-sulfamide diéthylée-4 (XII). — Ajouter une solution froide de 6,2 gr. de diéthyle-amine (excès; 6 mol) dans 10 gr. de toluène, à une solution chaude de 3 gr. de nitro-sulfochlorure pur (de p. de f. 115,5°) dans 10 gr. de toluène. Il y a échauffement prononcé. Réchauffer après le refroidissement, puis évaporer sous pression réduite, réévaporer après avoir ajouté 20 cm³ d'eau et triturer l'huile avec 20 cm³ d'acide chlorhydrique 0,5-n. Broyer la masse solide dans un mortier et la laver à fond à l'eau puis rapidement avec un peu d'éther anhydre: 2,4 gr. Dissoudre dans

¹⁾ Pour tout détail de technique voir A. Reissert, loc. cit.

11 gr. d'alcool à 95%, ajouter du noir, filtrer à chaud. Cristallisation immédiate. Glacer. Laver les cristaux à l'alcool et à l'éther glacé: 1,8 gr. Recristallisation dans 8 gr. d'alcool, etc.: 1,1 gr. Faire toutes ces opérations à la lumière artificielle. Ce dérivé fond à 130—131° (corr.). Il se dissout dans environ 4,5 son poids d'alcool à 95%, à la température d'ébullition du mélange. Il est insoluble dans l'alcali. Il est très *sensible à l'action de la lumière solaire* et même à celle du jour, il se transforme rapidement en un produit *rouge-orange*.

Méthyle-1-nitro-5-naphtalène-sulfanilide-4 ? (XIV?)

Ajouter 1,45 gr. (0,005 mol) de nitro-sulfochlorure pur (de p. de f. 162,5°) à 10 gr. d'aniline chaude. La dissolution est immédiate, il y a échauffement marqué. Ajouter après le refroidissement 30 cm³ d'acide chlorhydrique 5,0-n. (excès: 10 cm³). Filtrer tout de suite le produit précipité, le laver à grande eau, puis à l'alcool absolu et à l'éther anhydre. Cristaux jaune-rosé: 1,66 gr. (théorie: 1,71 gr.). Les dissoudre dans 115 gr. d'acétone bouillante, ajouter un peu de noir, filtrer à chaud. Laisser cristalliser, glacer ensuite, laver les cristaux à l'acétone et à l'alcool. Sécher: 1,0 gr. Ce corps forme des prismes qui fondent vers 257,5° (corr.)¹⁾ en s'altérant (noircissement du liquide). Il est pratiquement insoluble dans l'eau, mais soluble, en jaune, dans l'alcali dilué. Il est très peu soluble dans l'éther et dans l'alcool, à froid aussi bien qu'à chaud; très peu soluble dans le toluène à froid et modérément à chaud. Il est soluble dans environ 70 fois son poids d'acétone bouillante. Ce corps se transforme à la *lumière solaire en un produit d'un beau vert*.

5,475 mgr. subst. ont donné 12,040 mgr. CO₂ et 2,075 mgr. H₂O

C ₁₇ H ₁₄ O ₄ N ₂ S (342,2)	Calculé C 59,61	H 4,12%
Trouvé „ 59,97	„ 4,24%	

Méthyle-1-nitro-8-naphtalène-sulfanilide-4 (XIII).

Ajouter une solution froide de 4 gr. d'aniline dans 10 gr. de toluène à une solution bouillante de 4 gr. de nitro-sulfochlorure pur (de p. de f. 115,5°) dans 10 gr. de toluène. Puis porter à l'ébullition. Ensuite évaporer à sec sous pression réduite, réévaporer deux fois avec 20 cm³ d'eau. Ajouter 50 cm³ d'acide chlorhydrique 0,5-n. Triturer la masse dans un mortier, laver à fond à l'eau. La cristallisation du produit brut humide dans l'alcool dilué n'est pas à conseiller, l'anilide tend à se séparer sous forme d'huile. Obtenu toutefois 4 gr. Mieux vaut cristalliser de suite dans l'alcool à 95%. 4 gr., 10 gr. d'alcool et du

¹⁾ Donc à une température fort élevée, ce qui est assez surprenant. Selon *H. Erdmann et C. Süvern, A. 275, 244 (1893)*, la nitro-8-naphtalène-sulfanilide-1 fond déjà à 173°. Or les points de fusion de plusieurs dérivés méthylés sont à quelques degrés près les mêmes que ceux des composés analogues dérivés du naphtalène (voir notes 3 page 175, et 2 page 186). Nous reviendrons sur ce point qui est à éclaircir. Il est à noter que le sel d'aniline de l'acide méthyle-1-nitro-5-naphtalène-sulfonique-4 (préparé à partir de sel de sodium et de chlorhydrate d'aniline et purifié par cristallisation dans l'alcool absolu) se décompose à 240—242° (corr.), une altération se produisant déjà à une limite plus basse qui varie suivant le mode de chauffage (234°, par ex.). En outre ce sel d'aniline se transforme à la lumière solaire en un produit violet foncé.

noir. Filtrer à chaud (aspiration). Glacer. Laver les cristaux à l'alcool glacé et les sécher dans un dessiccateur: 3 gr. Puis 3 gr., 7 gr. d'alcool et du noir, etc.: 2,3 gr. Et ainsi de suite. La perte à chaque cristallisation est de 25%, ce qui rend la purification de petites quantités malaisée. Il importe de partir d'un nitro-sulfochlorure très pur, fraîchement cristallisé. Faire toutes ces opérations à la lumière artificielle.

Cette sulfanilide fond entre 131—132° (corr.). Elle est soluble dans l'alcali dilué. Elle se dissout dans 2 à 3 fois son poids d'alcool à 95% à la température d'ébullition du mélange. Ce corps est très sensible à l'action de la lumière solaire et même à celle du jour, il se transforme rapidement en un produit rouge-orange.

4,730 mgr. subst. ont donné 10,405 mgr. CO₂ et 1,805 mgr. H₂O
 $C_{17}H_{14}O_4N_2S$ (342,2) Calculé C 59,61 H 4,12%
 Trouvé „ 59,99 „ 4,27%

Méthyle-1-nitro-5-naphtalène-sulfonate de sodium-4 (VII).

Bouillir pendant une heure une suspension de 28,5 gr. de méthyle-1-nitro-5-naphtalène-sulfochlorure-4 finement pulvérisé, dans 500 cm³ de soude caustique 1,0-n. (agitation, bain d'huile à environ 125°). Filtrer et laisser cristalliser. La solution donne 26,5 gr. de sel de sodium hydraté. Environ 5 gr. peuvent encore être retirés de l'eau-mère: neutraliser l'excès d'alcali (0,3 mol), ajouter du noir et concentrer fortement. Pour l'analyse recristalliser le nitro-sulfonate dans un peu d'eau en présence de noir. Les paillettes obtenues sont facilement solubles dans l'eau; elles contiennent 2 molécules et demie d'eau de cristallisation.

0,3498 gr. subst. séchée à l'air ont donné 0,0466 gr. H₂O (180—2°, 13 mm., P₂O₅),
 et 0,0720 gr. Na₂SO₄

$C_{11}H_8O_5NSNa + 2\frac{1}{2} H_2O$ (334,18) Calculé H₂O 13,48 Na 6,88%
 Trouvé „ 13,32 „ 6,67%

Acide méthyle-1-amino-5-naphtalène-sulfonique-4¹ (X).

Introduire²⁾ dans un récipient émaillé muni d'un agitateur à hélice 20 gr. de poudre de fer, 500 cm³ d'eau et 0,5 cm³ d'acide acétique glacial, puis lorsque ce mélange est en ébullition depuis quelques minutes, y faire tomber les premières gouttes d'une solution de nitro-sulfonate de sodium (16,3 gr. de sel hydraté dans 1 litre d'eau rendue légèrement acide au Congo au moyen d'acide sulfurique). L'introduction du dérivé nitré est terminée au bout d'une heure. Veiller à ce que le liquide soit en constante ébullition et que l'agitation soit énergique. Chauffer encore un quart d'heure, ajouter 1 gr. de carbonate de sodium anhydre et la quantité d'eau nécessaire pour porter le

¹⁾ R.E. Steiner: De quelques nouveaux dérivés du méthyle-1-naphtalène. Thèse. Genève 1923.

²⁾ Technique décrite dans H. E. Fierz. Opérations fondamentales de la chimie des colorants. Traduction française. Paris et Neuchâtel. 1921.

volume du mélange à 1 litre. Filtrer à chaud, laver l'oxyde de fer à l'eau bouillante. Lorsque la solution filtrée est encore tiède, avant le commencement de la cristallisation du sel de sodium, mettre en liberté l'acide amino-sulfonique à l'aide d'acide chlorhydrique. Filtrer le précipité accumulé après une nuit de repos, le laver à l'eau et le sécher à l'air. Rendement: 12 gr. de produit humide (eau de cristallisation?). Purifier l'acide en le reprécipitant de sa solution de sel de sodium. Sécher les cristaux à 130—135° jusqu'à poids constant, résultat atteint au bout de 12 heures.

0,1563 gr. subst. anhydre ont donné 7,95 cm³ N₂ (15°, 760 mm., potasse à 33%)

0,1696 gr. subst. anhydre ont donné 0,1701 gr. BaSO₄ (Carius)

C ₁₁ H ₁₁ O ₃ NS (237,17)	Calculé N 5,91	S 13,52%
	Trouvé „ 5,95	„ 13,78%

Méthyle-1-amino-5-naphtalène-sulfonate de sodium-4 (VIII).

Dissoudre l'acide brut dans de l'eau bouillante contenant la quantité calculée de carbonate de sodium. Soumettre la solution concentrée, filtrée, à une cristallisation troublée. Petits cristaux incolores.

0,1991 gr. subst. séchée à l'air ont donné 0,0002 gr. H₂O (190-200°, 11 mm., P₂O₅), et 0,0525 gr. Na₂SO₄.

0,1990 gr. subst. séchée à l'air ont donné 0,0001 gr. H₂O (190-200°, 11 mm., P₂O₅), et 0,0524 gr. Na₂SO₄.

C ₁₁ H ₁₀ O ₃ NSNa	(259,16)	Calculé Na 8,87%
C ₁₁ H ₁₀ O ₃ NSNa + ½ H ₂ O	(268,17)	„ „ 8,58%
		Trouvé „ 8,55; 8,53%

Anhydride de l'acide méthyle-1-oxo-5-naphtalène-sulfonique-4 (IX).

Dans 100 cm³ d'acide chlorhydrique de densité 1,065 (refroidi extérieurement à la glace et agité énergiquement) faire couler en mince filet 500 cm³ d'une solution saturée à froid de méthyle-1-amino-5-naphtalène-sulfonate de sodium-4¹⁾. Ajouter en même temps une solution à peu près normale de nitrite de façon à avoir au papier iodo-amidonné une réaction constamment positive, qui à la fin de la diazotation devra être forte et persistante. La solution après 2 jours de repos est portée à l'ébullition. Recueillir le sultone formé, le sécher à 100° et le purifier par cristallisation dans le benzène en présence de noir. Aiguilles incolores qui suintent et fondent à 161—161,5° (corr.)²⁾.

0,2019 gr. subst. ont donné 0,2174 gr. BaSO₄ (Carius).

C ₁₁ H ₈ O ₃ S (220,13)	Calculé S 14,57%
	Trouvé „ 14,79%

Genève, Laboratoire de Chimie technique et
théorique de l'Université.

¹⁾ Il serait préférable de partir du sel de potassium, plus soluble, selon toute probabilité, que le sel de sodium. La diazotation (comme peut-être aussi l'opération précédente de réduction) pourrait donc se faire, à rendement égal, dans un volume d'eau bien moindre.

²⁾ Jusqu'à avis contraire. Purification limitée à une seule cristallisation par suite du manque de substance. Le sultone du naphtalène fond à 154°.

Sur le dosage du cuivre dans des matières organiques

par E. Cherbuliez et S. Ansbacher.

(17. II. 30.)

Ces dernières années, des travaux toujours plus nombreux ont été consacrés à l'étude du rôle du cuivre dans le monde organisé, mettant ainsi en évidence l'importance de cet élément au point de vue biologique.

La première contribution qu'on demandera à la chimie dans cet ordre de recherches, c'est l'établissement d'un procédé de dosage du cuivre. Ce procédé doit être très sensible, puisqu'il s'agira souvent de rechercher des quantités très faibles de cet élément; il doit d'autre part être d'une exécution relativement aisée tout en n'exigeant qu'un appareillage très simple, ceci afin d'être accessible à n'importe quel laboratoire.

Le procédé dont on va lire la description nous semble satisfaire à ces deux conditions.

Le principe de notre méthode est le suivant: La matière organique soumise à l'examen est détruite, le cuivre est précipité sous forme de sulfure de la solution sulfurique des constituants minéraux, le cuivre des sulfures redissous dans de l'acide nitrique est dosé volumétriquement par titrage avec de l'acide nitroso-chromotrope, selon des données générales dues à C. Brenner¹). Cet auteur a constaté que les sels de cuivre(II), en solution ammoniacale, forment avec certains dérivés aromatiques o-nitroso-hydroxylés des laques de coloration très intense, différente de celle du dérivé organique. L'acide 1,8-dioxy-2-nitroso-3,6-naphtaline-disulfonique en particulier, obtenu par l'action de l'acide nitreux sur l'acide dioxynaphtaline-disulfonique appelé acide chromotrope, forme en solution ammoniacale avec le cuivre une combinaison d'un violet intense, résultant de l'union d'un ion cuivre(II) avec deux molécules de sel nitroso-chromotrope. Dès qu'un excès de colorant nitrosé, de couleur brun-jaune en solution ammoniacale, est présent, la coloration violette vire au brun: ce virage sert d'indicateur et permet de faire un titrage de quantités d'ion cuivre allant jusqu'à 50 γ avec une précision de l'ordre de $\frac{1}{2} \gamma$ ($1 \gamma = 1$ millionième de gr.). Il va de soi qu'une précision pareille ne peut être obtenue qu'avec certaines précautions; voilà pourquoi nous donnerons une description détaillée des opérations.

Comme Brenner l'avait déjà constaté, l'eau distillée des laboratoires, obtenue dans des appareils en cuivre, contient des quantités

¹) Helv. 3, 90 (1920).

appréciables de cuivre (de l'ordre de quelques γ dans 10 cm^3). Pour toutes les opérations, il faut employer de l'eau du robinet (beaucoup plus pure en ce qui concerne le cuivre que l'eau distillée) distillée dans un appareil en verre. De même, la pureté des réactifs doit être vérifiée par des essais à blanc; le cas échéant, les acides (acides sulfurique, nitrique, perchlorique) doivent être purifiés par distillations.

a) *Préparation de la solution d'acide nitroso-chromotrope.*

La solution du sel de sodium de l'acide nitroso-chromotrope, désignée dans la suite par «solution nitrosée», a été préparée essentiellement selon les indications citées de *Brenner*. 0,37 gr. (= 0,001 mol. gr.) du sel sodique commercial de l'acide chromotrope (fourni par *Kahlbaum*) sont dissous dans peu d'eau par addition d'environ 1 cm^3 de carbonate de sodium 2-n.; à cette solution on ajoute 0,5 à 0,6 cm^3 de nitrite de sodium 2-n., puis de l'acide acétique dilué en excès. La solution passe peu à peu au jaune-brun. Après 24 h. de repos, on filtre, on alcalinise légèrement avec de la soude, porte à 100 cm^3 (= 0,01-n.), prélève 34 cm^3 de cette solution qu'on dilue à 1 l. avec de l'eau et environ 50 cm^3 d'alcool. L'addition d'alcool a l'avantage de fournir une solution qui reste limpide pendant plusieurs mois. Les solutions du sel nitrosé ne contenant pas d'alcool se troublent à la longue. 1 cm^3 de cette solution alcoolique correspond à environ $0,34 \times \frac{32}{1000} = 0,01 \text{ mgr.} = 10 \gamma$ de cuivre.

Pour la détermination exacte du titre de la solution obtenue, on prépare une solution de sulfate de cuivre renfermant environ 50γ de cuivre par cm^3 (0,1964 gr. $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ au litre). 1 cm^3 de cette solution est introduit dans une éprouvette et additionné de 3 gouttes d'ammoniaque concentrée. (Un plus grand excès d'ammoniaque, ainsi que la présence de quantités appréciables de sels ammoniacaux rendent le titrage absolument illusoire). A cette solution, on ajoute la solution nitrosée par petites portions en agitant; vers la fin, l'addition se fera par gouttes, et finalement par fractions de goutte. Au début, on observe une coloration violette rappelant le permanganate très dilué; lorsque le titrage est achevé, la coloration passe au brun. Pour pouvoir apprécier le point de virage avec un maximum de netteté, il convient de comparer la nuance de la liqueur qu'on titre à deux échantillons analogues, l'un additionné de solution nitrosée en quantité légèrement trop faible pour le virage, l'autre renfermant un léger excès de cette solution. Nous insistons sur la nécessité de faire ce titrage avec un très bon éclairage par la lumière naturelle, et d'exercer l'œil de l'observateur à noter le changement de nuance particulier, du violet au brun. Dans ces conditions, on obtient facilement des résultats très concordants. Dans le cas envisagé, environ 5 cm^3 de la solution nitrosée correspondent à 1 cm^3 de la solution de cuivre. Pour un observateur

quelque peu exercé, les écarts des lectures individuelles ne dépassent pas $0,05 \text{ cm}^3$, c'est-à-dire 1%. La moyenne de plusieurs déterminations fournira le titre de la solution nitrosée.

b) *Préparation de la solution de cuivre à titrer.*

Destruction de la matière organique. Nous procédons par oxydation à l'acide sulfurique-perchlorique, en présence d'acide nitrique, dans un ballon *Kjeldahl*, selon les indications publiées par l'un de nous dans ce périodique¹⁾. On obtient ainsi une liqueur sulfurique, dont le volume ne dépasse pas 20 cm^3 et qui contient en solution la totalité du cuivre, à côté des autres métaux qui peuvent se trouver dans la substance à examiner.

Précipitation de sulfure de cuivre. La liqueur sulfurique est diluée avec de l'eau, de manière que la concentration en acide sulfurique soit comprise entre 15% et 5% en volume. La solution, portée à l'ébullition, est traitée par de l'hydrogène sulfuré gazeux jusqu'à refroidissement complet. Après un repos de quelques heures, on filtre dans un creuset en porcelaine à fond poreux. Ce repos a pour but d'obtenir la formation d'un précipité de soufre (par oxydation de l'hydrogène sulfuré dissous); ce soufre entraîne quantitativement le sulfure de cuivre qui, au début de la précipitation, surtout lorsque sa quantité est très faible, peut rester en solution colloïdale²⁾. Le précipité est lavé, comme d'habitude, avec de l'eau sulfhydrique légèrement acidulée par de l'acide acétique.

Dissolution du sulfure de cuivre. Dès que le lavage est terminé, le sulfure est redissous encore humide. A cette fin, on place le creuset dans un triangle en verre reposant sur un cristalliseur, le tout placé sur un bain-marie. Par addition de quelques gouttes d'acide nitrique concentré, le sulfure de cuivre est instantanément dissous. La solution passe à travers le fond poreux du creuset et tombe directement dans le cristalliseur dans lequel elle est évaporée. Par additions successives de petites quantités d'eau, on fait passer quantitativement le cuivre comme nitrate et sulfate (par oxydation du soufre) dans le cristalliseur. L'évaporation complète au bain-marie est indispensable; elle a pour but d'éliminer l'excès d'acide nitrique, de manière à éviter la formation de sels ammoniacaux, nuisibles pour le titrage, lors de l'addition d'ammoniaque.

Titrage du cuivre. Le résidu dans le cristalliseur est repris avec de l'eau et porté à un volume connu. Par un premier titrage approximatif dans une fraction aliquote de cette solution, on détermine l'ordre de grandeur de la quantité de cuivre présente; on prélève ensuite une prise ne dépassant pas 10 cm^3 et ne contenant pas plus de 50 γ de

¹⁾ E. Cherbuliez, *Helv.* **12**, 818 (1929).

²⁾ Voir p. ex. R. Schönheimer et F. Oshima, *Z. physiol. Ch.* **180**, 249 (1929).

cuivre pour le titrage définitif, que l'on exécute absolument comme le titrage pour la vérification de la solution nitrosée.

Lorsqu'on a l'occasion de faire plusieurs déterminations, on constate que la coloration du précipité obtenu par l'hydrogène sulfuré permet d'apprécier l'ordre de grandeur de la quantité de cuivre présente, de sorte qu'on arrive à choisir sans difficulté une dilution convenable lors de la préparation de la solution finale pour le titrage.

c) Données numériques et discussion des résultats.

Pour donner une idée des limites de précision de cette détermination du cuivre, citons les chiffres suivantes :

Titrage de solutions de cuivre. Solution-type de sulfate de cuivre : environ 2,5 gr. de sulfate de cuivre cristallisé sont dissous dans 250 cm³ d'eau (25 cm³ de cette solution ont donné par électrolyse 0,0614 gr. Cu). 10 cm³ de cette solution sont portés à 500 cm³. Cette solution-type renferme par conséquent 49,1 γ Cu/cm³.

1 cm³ de solution-type = 49,1 γ Cu correspond en moyenne à 5,40 cm³ de solution nitrosée : titre de la solution nitrosée : $\frac{49,1}{5,40} = 9,09 \gamma$ Cu/cm³.

Titrage de solutions de cuivre, préparées par une tierce personne en diluant à 5 cm³ des quantités variables de solution-type, titrées dans un ordre arbitraire :

Solution-type cm ³	Cu calculé γ	Sol. nitrosée cm ³	Cu trouvé γ	Ecart	
				absolu (γ)	relatif (%)
0,25	12,3	1,32	12,0	- 0,3	- 2,3
0,30	14,7	1,58	14,4	- 0,3	- 2,1
0,50	24,6	2,70	24,5	- 0,1	- 0,4
0,65	31,9	3,50	31,8	- 0,1	- 0,3
1,05	51,6	5,68	51,6	0,0	0,0
1,35	66,3	7,32	66,5	+ 0,2	+ 0,3
1,65	81,0	8,94	81,3	+ 0,3	+ 0,4

Ces chiffres montrent que, sans rechercher les conditions de concentration optima, on peut titrer des quantités de cuivre inférieures à 50 γ avec une précision absolue d'au moins $\frac{1}{2} \gamma$.

Application du procédé de dosage complet à des solutions de cuivre. Il fallait naturellement vérifier jusqu'à quel point on retrouvait, après digestion avec l'acide sulfurique-perchlorique, précipitation par l'hydrogène sulfuré, etc., des quantités connues de cuivre mises en œuvre. Les expériences suivantes répondent à ce but :

- I) Essai à blanc avec 100 cm³ d'eau (distillée dans un appareil en verre), + 20 cm³ d'acide sulfurique, + 10 cm³ d'acide perchlorique, et + 3 cm³ d'acide nitrique: résultat 0 cm³ de solution nitrosée.
- II) Essais avec des quantités variables de solution-type, additionnées de quantités variables d'acide sulfurique et d'eau, précipitées par l'hydrogène sulfuré, etc:

Sol.-type cm ³	H ₂ SO ₄ cm ³	Volume total cm ³ pour la pré- cipitation	CuS dis- sous ds. cm ³ H ₂ O	Prélevé pour ti- trage cm ³	γ Cu calculé	Sol. nitrosée ¹⁾ cm ³	γ Cu trouvé	Ecart γ Cu
10,0	15	150	100	1	49,1	5,45	49,5	+0,4
1,0	25	250	100	10	49,1	5,43	49,4	+0,3
0,25	5	100	5	5	12,3	1,32	12,0	-0,3
0,25	15	100	5	5	12,3	1,30	11,8	-0,5
0,02 ²⁾	5	100	0,2 ³⁾	0,2	1,0	0,067 ⁴⁾	0,6	-0,4

Les résultats montrent que les opérations de précipitation et de redissolution sont quantitatives, dans la limite de précision du titrage, limite de l'ordre de $\frac{1}{2}\gamma$. On remarquera en particulier que la précipitation de 12,3 γ (0,25 cm³ de la solution-type) est encore quantitative, dans ces limites, même en présence de 15% en volume d'acide sulfurique.

Influence de sels d'autres métaux. Un dernier point essentiel à examiner est l'influence éventuelle des éléments qui, en solution acide, sont précipités comme sulfures avec le cuivre et dont les sulfures sont également solubilisés par l'acide nitrique concentré. (Le moins soluble de ces sulfures, le sulfure de mercure, est très légèrement attaqué déjà par l'acide nitrique (d = 1,2) de sorte qu'il faut compter avec la possibilité de la présence de petites quantités d'ion mercurique dans la solution finale). Les plus importants de ces éléments par leur fréquence dans la croûte terrestre sont: Ag, Hg, Pb, Bi, Cd, As, Sb, Sn.

Nous avons vérifié tout d'abord si des quantités de sels solubles correspondant à 50 et à 500 γ d'élément modifiaient, en présence d'ammoniaque, la coloration de la solution nitrosée; ensuite nous avons fait un titrage de 1 cm³ de la solution-type (= 49,1 γ Cu) en présence, soit de 50 γ, soit de 500 γ d'élément. Dans le tableau suivant, nous avons consigné les résultats de ces essais, en nous limitant toute fois à l'énumération des cas où il y a un effet (Hg, Pb, Cd, Sn); la présence de sels solubles de Ag, As, Sb, Bi n'a produit aucun effet.

¹⁾ Titre de la solution nitrosée: 9,09 γ Cu/cm³.

²⁾ 5 cm³ de la solution-type portés à 250 cm³; prélevé 1 cm³ de cette solution diluée.

³⁾ Concentration à très petit volume dans une petite éprouvette.

⁴⁾ Microburette.

Combinaison utilisée	γ Elément	Vol. tot. cm ³	γ Cu	cm ³ sol. nitrosée 1 cm ³ = 10,6 γ Cu	γ Cu trouvé	Ecart %
Hg(NO ₃) ₂	50	5	—	0,0	—	—
	500	5	—	0,0	—	—
	500	0,2	—	0,22	—	—
	50	5	49,1	4,82	51,2	+ 4,3
	500	5	49,1	5,16	54,8	+ 11,6
Pb(NO ₃) ₂	50	5	—	0,0	—	—
	500	5	—	0,0	—	—
	500	0,2	—	0,18	—	—
	50	5	49,1	4,77	50,6	+ 3,0
	500	5	49,1	5,08	53,9	+ 9,8
Cd(NO ₃) ₂ · 4 H ₂ O	50	5	—	0,0	—	—
	500	5	—	0,0	—	—
	500	0,2	—	0,0	—	—
	50	5	49,1	4,63	49,1	0,0
	500	5	49,1	4,93	52,3	+ 6,5
SnCl ₄ · 3 H ₂ O	50	5	—	0,0	—	—
	500	5	—	0,0	—	—
	500	0,2	—	0,0	—	—
	50	5	49,1	4,60	48,8	- 0,6
	500	5	49,1	4,52	48,0	- 2,2

Les sels de mercure, de plomb, de cadmium et d'étain ont une influence certaine, mais très faible lorsque, dans la solution à titrer, ces métaux accompagnent le cuivre en quantité égale; ce n'est que lorsque ces métaux s'y trouvent en concentration décuple de celle du cuivre qu'ils faussent le titrage, surtout le mercure et le plomb (écart de + 10%), moins le cadmium (écarts de + 6,5%), très peu l'étain (- 2,2%).

Mais il faut se rappeler que ces métaux ne se trouveront dans la solution à titrer que pour autant que leurs sulfures auront été dissous par l'acide nitrique. Or, à froid, cet acide, même concentré, n'attaque que difficilement le sulfure de mercure. La dissolution du sulfure de cuivre est si rapide que la quantité de mercure qui passe en solution est faible. En ce qui concerne le plomb, grâce à l'insolubilité de son sulfate qui se forme par l'action de l'acide nitrique sur le sulfure, la quantité de ce métal dans la solution finale est nécessairement très faible; on peut donc prévoir que le titrage du cuivre ne sera pas influencé par la présence éventuelle de mercure

ou de plomb — les deux métaux qui paraissaient les plus gênants — dans les sulfures précipités.

Les chiffres suivants confirment ces prévisions, en montrant en même temps que la dissolution du sulfure de cuivre, même en présence d'un grand excès de sulfure de mercure et de plomb, est quantitative.

1 cm³ de la solution-type de cuivre (= 49,1 γ Cu) est additionné de 500 γ de mercure ou de plomb sous forme des nitrates, dilué à 125 cm³ en présence de 20 cm³ d'acide sulfurique concentré et précipité par l'hydrogène sulfuré. Les sulfures filtrés et lavés sont repris à l'acide nitrique concentré, comme d'habitude. Le fond du creuset renfermant le sulfure de mercure reste noirâtre. Le titrage donne les résultats suivants:

γ Cu introduit	En présence de 500 γ Hg			En présence de 500 γ Pb		
	trouvé γ Cu	écart		trouvé γ Cu	écart	
		absolu	relatif		absolu	relatif
49,1	50,4	+ 1,3 γ	+ 2,6%	49,8	+ 0,7 γ	+ 1,4%

La méthode de dosage étant destinée avant tout à l'étude du comportement de certaines combinaisons du cuivre dans l'organisme animal, nous avons cherché à nous rendre compte des quantités de ces métaux qu'on pouvait craindre de rencontrer chez l'animal.

Dans des cas d'intoxications mercurielle grave, aiguë ou chronique, on a rencontré chez l'homme les teneurs suivantes en mercure, en γ /gr.:

Auteur consulté	<i>Kunkel</i> ¹⁾	<i>Barthe</i> ²⁾
foie	7—20	1—80
rate	9—32	1—2
reins	17—100	2—158

Nous pouvons admettre que, dans l'organisme normal, on aura des chiffres se rapprochant de la limite inférieure des données citées.

Pour la teneur en plomb chez l'homme, soit à l'état normal, soit dans le saturnisme, nous avons trouvé les indications suivantes³⁾, en γ /gr.:

	Normal	Intoxication suraiguë	Saturnisme
foie	5—5,5	10,2	18—90
rate	3		2—80
reins	2,3	300,4	6—35

¹⁾ *Kunkel*. Toxikologie (1901), p. 46.

²⁾ *Barthe*, Toxicologie chimique (1918), p. 237.

³⁾ *Barthe*, Toxicologie chimique (1918) pp. 206, 212.

Nous n'avons pas su trouver des indications sur la teneur des organes en étain et en cadmium, mais elle doit être très faible.

Opposons à ces chiffres les teneurs en cuivre en γ /gr. que nous avons constatées chez l'homme et le cobaye¹⁾ et qui sont comprises entre les limites suivantes:

Homme		Cobaye				
foie	rate	foie	rate	reins	cœur	poumons
6—200	7—20	16—50	2—60	2—7	5—8	3—6

Nous constatons alors que les conditions dans lesquelles se fait le titrage du cuivre dans les organes ne sont pas plus défavorables, dans les cas extrêmes, que les conditions les moins favorables, réalisées avec un bon résultat dans les analyses de contrôle.

Le procédé indiqué est donc tout-à-fait satisfaisant pour des recherches biologiques même dans des cas d'hydrargyrisme ou de saturnisme aigus.

Laboratoire de Chimie organique de l'Université,
Genève.

Über die Entstehung von 2,4-Dinitro-1-naphtol bei der Nitrierung von Naphtalin mit und ohne Quecksilber

von W. Enz und F. Pfister.

(18. II. 30.)

Die üblichen Darstellungsmethoden für α -Nitronaphtalin nehmen bei der Reinigung dieses Körpers nur Rücksicht auf Naphtalin und Dinitronaphtalin, welches bei der Nitrierung des Naphtalins in kleiner Menge entstehen kann. Wir haben gefunden, dass käufliches α -Nitronaphtalin „rein“ und selbst hergestelltes und nach den üblichen Methoden gereinigtes seine gelbe Farbe z. Teil einem Nitronaphtol, dem 2,4-Dinitro-1-naphtol, verdankt. Reinigt man ausser durch Umkrystallisieren aus Alkohol auch noch durch Ausziehen des geschmolzenen α -Nitronaphtalins mit Soda, so wird (bei gleicher Krystallgrösse) ein merklich heller gelbes Nitronaphtalin erhalten.

Auf 1 kg rohes Nitronaphtalin entstehen ca. 5,7 g rohes Nitronaphtol. Die Reinigung dieses Nitronaphtols gelang durch wiederholtes fraktioniertes Fällen der sodaalkalischen Lösung und mehrmaliges Umkrystal-

¹⁾ Arch. Gen. [5] 11, suppl. 144 (1929).

lisieren aus Alkohol. Beim fraktionierten Fällen wurde gewöhnlich in der Hitze mit Salzsäure bis zur deutlichen Trübung angesäuert, wodurch zunächst verunreinigtes Nitronaphtol entfernt wird. Viel rascher gelangten wir später durch Destillation des rohen Nitronaphtols mit überhitztem Wasserdampf zum Ziel. Dabei trat allerdings oft spontane Zersetzung ein. Das reine Nitronaphtol erwies sich als 2,4-Dinitro-1-naphtol. Es schmilzt bei 137,5° (korr.) und die Mischprobe mit 2,4-Dinitro-1-naphtol (auf die übliche Weise aus α -Naphtol über die 2,4-Disulfosäure hergestellt) vom Smp. 137,5° (korr.) ergab 137,4° (korr.). Farbe und Krystallgestalt der Natrium- und Silbersalze bestätigten die Identität. Die Angabe im *Beilstein*, dass dieser Körper mit Wasserdampf nicht flüchtig sei, ist wenigstens für überhitzten Wasserdampf unrichtig.

Bei einem der Versuche gelang es, ausser 2,4-Dinitro-1-naphtol eine sehr kleine Menge eines bei 162°—163° schmelzenden Nitronaphtols zu isolieren. Aus reinem, über Natrium abdestilliertem Naphtalin erhielten wir ein unreineres, rohes Nitronaphtol.

Trotz der geringen Menge von ca. 0,5% Rohnitronaphtol, mit der das rohe Nitronaphtalin verunreinigt ist, enthält dieses auch nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol noch Nitronaphtol, was schon an seiner gegenüber dem reinen α -Nitronaphtalin deutlich gelblichen Farbe und auch an einer kleinen Schmelzpunktsdepression von ca. 0,5° erkannt wird. Das auf verschiedene Arten (Umkrystallisieren aus Anilin, Ausziehen mit Soda, Destillation mit Wasserdampf) vom Nitronaphtol befreite reine α -Nitronaphtalin schmolz übereinstimmend bei 56,5° (korr.) (*Beilstein*: 58,5°; 61°).

Die Entstehung von 2,4-Dinitro-1-naphtol konnten wir auch noch bei der Nitrierung von reinem Nitronaphtalin zu Dinitronaphtalin nachweisen.

Wir haben sodann noch versucht, die Ausbeute an *Martius*-Gelb bei der Nitrierung des Naphtalins zu erhöhen. Es liegt nahe, sich dabei des Quecksilbers als Katalysator zu bedienen, schon allein aus Analogie zur Darstellung von Pikrinsäure aus Benzol und Salpetersäure bei Gegenwart von Quecksilber. Nach einer Arbeit von *J. B. Menke*¹⁾ beschleunigt Quecksilber die Oxydation von Benzol (Nitrophenol) und in umfassenderer Weise äussert sich *Mc Kie*²⁾ über den Einfluss von Quecksilbersalzen auf die Nitrierung aromatischer Systeme. Er erwähnt, dass Quecksilbersalze dabei als positive Katalysatoren wirken, und über ihren Einfluss auf die Oxydation schreibt er: „Provided that the temperature be carefully controlled, direct oxidation of the aromatic compound is in every case very slight, and little more than occurs in the absence of mercury“. Beim Naphtalin bezeichnet er die Oxydation

¹⁾ R. **47**, 668—72 (1928).

²⁾ J. Soc. chem. Ind. **46**, T. 261—262 (1927).

(mit und ohne Quecksilber) als vernachlässigbar und über die Produkte der Oxydation macht er keine Angaben.

In mehreren Versuchen nitrierten wir jeweilen 100 g Naphtalin mit 500 g Salpetersäure bei Gegenwart von Quecksilber und variierten dabei das spezifische Gewicht der Salpetersäure, die Quecksilbermenge und die Anfangstemperatur. Während der Reaktion überliessen wir das System der Selbsterwärmung. Das Ausziehen des Nitronaphtols geschah jeweilen mit 500 cm³ Wasser und 3 g Soda, was erschöpfend ist. Bei den üblichen Bedingungen: Salpetersäure spez. Gew. 1,33; Anfangstemp. = Zimmertemp., ergaben

1 g Quecksilber	0,84 g Rohnitronaphtol
5 g „	1,12 g ..
10 g „	1,70 g ..
kein „	0,57 g ..

Neben einer ausserordentlich starken Beschleunigung der Nitrierung findet durch den katalytischen Einfluss des Quecksilbers also auch vermehrte Oxydation statt. Zudem ist das gebildete Rohnitronaphtol reiner als bei Abwesenheit von Quecksilber. Erhöhte Anfangstemperatur (z. B. 50°) steigert die Ausbeute nur wenig; konzentriertere Salpetersäure (spez. Gew. 1,40) wirkt verharzend und mit verdünnter Salpetersäure (spez. Gew. 1,20) beginnt die Reaktion erst nach Erwärmen und ergibt dann etwa gleiche Ausbeute wie mit Salpetersäure vom spez. Gew. 1,33. Aus dem Rohnitronaphtol konnte *Martius*-Gelb, und nur dieses isoliert werden.

Zusammenfassung: Bei der Nitrierung von Naphtalin nach der üblichen Vorschrift entsteht eine kleine Menge 2,4-Dinitro-1-naphtol, das, sofern nicht mit Soda ausgezogen wird, dem α -Nitronaphtalin zum Teil beigemischt bleibt und dessen gelbe Farbe merklich vertieft. Die Anwesenheit von Quecksilber während der Nitrierung steigert die Ausbeute an diesem Nitronaphtol.

St. Gallen, Laboratorium der Kantonsschule.

Über die Oxydation von n-Hexan. II.
Der Reaktionsverlauf bei Gegenwart von Oxydationsverhinderern.
von **Max Brunner.**
(18. II. 30.)

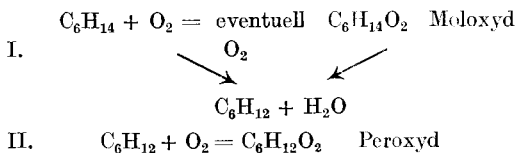
In einer früheren Mitteilung¹⁾ wurde gezeigt, in welcher Weise die langsame Oxydation von gasförmigem n-Hexan (die sogenannte langsame Verbrennung) bei konstantem Volumen und konstanter Temperatur vor sich geht. Durch Abschrecken der Reaktionsprodukte in verschiedenen Stadien der Reaktion und nachfolgende quantitative Bestimmung gelang es, in den Mechanismus der Reaktion einen tieferen Einblick zu erhalten, als dies durch blosse Verfolgung des Druckverlaufs möglich ist. Der letztere erwies sich als von derart komplexer Natur, dass seine Berücksichtigung allein zu falschen Vorstellungen führen kann. Dies muss um so mehr betont werden, als heute immer noch von zahlreichen Autoren aus dem Druckverlauf bei Oxydationen die weitgehendsten Schlüsse auf den Mechanismus der Reaktion gezogen werden.

Aus den vom Verfasser erhaltenen Kurven, die über die Bildung der Reaktionsprodukte während des Verlaufes der langsamen Verbrennung orientieren, geht hervor, dass unter den experimentell verfolgbaren Teilreaktionen der Bildung von Wasser grösste Bedeutung zukommt. Man kann sich vorstellen, dass der Sauerstoff vor allem zuerst die reaktionsfähigsten Wasserstoff-Atome des Kohlenwasserstoffs wegoxydiert. Ob dieser Primärreaktion eine Bildung unstabiler Anlagerungsprodukte (Moloxylde) von Kohlenwasserstoff- mit Sauerstoffmolekeln vorausgeht, liess sich experimentell bis jetzt noch nicht mit Sicherheit feststellen. Immerhin mag beachtet werden, dass die Unmöglichkeit eines experimentellen Nachweises noch keineswegs die Nichtexistenz solcher labiler Produkte, die nur kurze Lebensdauer besitzen, beweist. Ferner steht nicht fest, ob bei erhöhten Temperaturen der Grad der Absättigung der die Kohlenwasserstoffmolekel aufbauenden Atome derselbe ist wie bei Zimmertemperatur, wo eine direkte Sauerstoffanlagerung wohl weniger in Frage kommt.

Die Wegoxydation von Wasserstoffatomen durch Sauerstoff kann zur Bildung organischer Radikale führen; ob sich diese Radikale darauf in ungesättigte Verbindungen umwandeln, welche leicht weiter oxydiert werden oder ob die Radikale selbst zur Peroxydbildung befähigt sind, hängt von den diesbezüglichen Reaktionsgeschwindigkeiten ab. In

¹⁾ Helv. II, 881 (1928).

jedem Falle können wir als wichtige zweite Phase der langsamen Verbrennung die Bildung organischer Peroxyde annehmen, erfolge sie nun durch Anlagerung von O_2 -Molekeln an die durch Wasserstoffverlust entstandenen ungesättigten Verbindungen oder an die Radikale.



Berl und seine Mitarbeiter¹⁾ vertreten die Anschauung, dass als erste Phase der langsamen Verbrennung eine Dissoziation des Kohlenwasserstoffs in ein Radikal und Wasserstoffatome stattfände, z. B.:



Da die entstehenden H-Atome infolge der Anwesenheit eines Wasserstoffakzeptors (O_2) dauernd wegoxidiert werden, wird die Gleichgewichtslage zugunsten der rechten Seite der Gleichung verschoben werden²⁾. Die Radikale anderseits bilden mit O_2 instabile Peroxyde.

Das Auftreten von solchen Radikalen bei der langsamen Verbrennung ist noch keineswegs erwiesen. Die Tatsache, dass bei den hohen Temperaturen der *Bunsen*-Flamme organische Radikale auftreten, beweist noch nichts für die Verhältnisse bei der langsamen Verbrennung, die schon bei derart tiefen Temperaturen vor sich gehen kann, bei denen eine Dissoziation des Kohlenwasserstoffs von selbst wohl kaum auftritt. So wird, wie Versuche des Verfassers zeigten, Hexan schon bei 140° langsam oxidiert (in Glasgefäßen ohne Katalysatoren).

Die durch Sauerstoffanlagerung entstandenen organischen Peroxyde können sich — als dritte Phase der langsamen Verbrennung — in mannigfaltigen Reaktionen in Aldehyde (die über Peroxyde weiter in Säuren oxidiert werden), Säuren, Kohlenoxyde, Wasser usw. zersetzen. Der direkte Nachweis von solchen Peroxyden bei der Oxydation von Paraffinkohlenwasserstoffen scheint noch nicht gelungen zu sein; man hat sich stets auf die Bestimmung des „aktiven Sauerstoffs“ beschränkt, der indes als Hydroperoxyd-Sauerstoff anzusehen ist, weil schon ganz zu Beginn der Oxydation Wasser gebildet wird, das die erst nachträglich gebildeten organischen Peroxyde sofort nach ihrem Entstehen unter Hydroperoxyd-Bildung verseift³⁾. Ein grosser Teil der Peroxyde kann natürlich schon vor der Verseifung in die oben genannten stabilen Zersetzungsprodukte zerfallen.

¹⁾ Z. physikal. Ch. [A] **139**, 453 (1928); **145**, 161 (1929).

²⁾ Ähnliche Vorstellungen wurden schon von Meyer und Hofmann entwickelt (M. **39**, 107 (1918)).

³⁾ Vgl. Brunner l. c.

Interessant ist die Verfolgung des bestimmbaren Gehaltes an „aktivem“ Sauerstoff während der Reaktion: Er steigt zu einem wohldefinierten Maximum an und beginnt auf den Wert 0 herabzufallen, sobald der zur Oxydation verfügbare freie Sauerstoff verschwunden ist.

Die Zunahme der anderen Reaktionsprodukte wie Säuren, Kohlenmonoxyd und -dioxid während der Reaktion geht unter den gewählten Bedingungen ganz regelmässig und stetig vor sich, ein Zeichen, dass die Peroxyde, aus denen diese Produkte entstanden, sich regelmässig zersetzen. Würden die organischen Peroxyde sich zu einer bestimmten Konzentration anreichern und hernach nach einer mehr oder weniger langen Induktionsperiode turbulent zerfallen (*Berl* l. c.), so müsste eine plötzliche Zunahme der Peroxyd-Zersetzungsprodukte (Säuren, CO, CO₂ usw.) konstatiert werden können, was nicht der Fall war.

Der Mechanismus der langsamen Verbrennung wird wesentlich kompliziert durch das Auftreten von Reaktions-Ketten. Die Evidenz für eine solche Annahme war gegeben, als man feststellte, dass Vergrößerung der innern Oberfläche des Reaktionsgefässes — bei im übrigen identischen Versuchsbedingungen — Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeiten hervorruft. Damit stellt sich die langsame Verbrennung ihrem Wesen nach — wenigstens in ihren ersten Reaktionsstadien — in die Reihe einer Anzahl anderer Oxydationsreaktionen wie z. B. der Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff, der Oxydation von Phosphor- und Schwefeldampf, von organischen Aldehyden usw., die ebenfalls diese Erscheinungen zeigen. In Analogie zu den Erfahrungen, die bei der neuerdings von *Bäckström*¹⁾ untersuchten Oxydation von Natriumsulfit durch Luft-Sauerstoff gemacht wurden, können wir auch bei der langsamen Verbrennung von Kohlenwasserstoffen annehmen, dass Glaswände weniger eine Verringerung der pro Zeiteinheit sich bildenden Reaktionsketten als vielmehr durch Desaktivierung wichtiger Kettenglieder eine Verkürzung der schon im Verlauf befindlichen hervorrufen. Über die Natur der aktiven Reaktionszentren, die als Herde für die Reaktionsketten wirken, ist man noch verschiedener Ansicht. Indessen konnten *Bonhoeffer* und *Haber*²⁾ zeigen, dass wenigstens bei den relativ hohen Temperaturen brennender Gase Hydroxyl-Radikale und Wasserstoff-Atome die wichtigsten Glieder der Reaktionskette darstellen, wodurch die schon längst bekannte Erscheinung, dass Verbrennungen nur bei Anwesenheit von Wasserspuren vor sich gehen, auf anschauliche Weise gedeutet werden konnte. Ob sich diese Anschauungen auch auf die bei viel tieferen Temperaturen sich abwickelnde langsame Verbrennung anwenden lassen, müssen weitere Untersuchungen zeigen.

Es war nun von Interesse, zu untersuchen, wie die langsame Verbrennung bei Gegenwart von Oxydations-Verhinderern oder Ver-

¹⁾ Faraday, **24**, 601 (1928).

²⁾ Z. physikal. Ch. **137**, 263 (1928).

zögerern (Inhibitoren, Anti-oxygene) verläuft, und bei welcher der verschiedenen Teilreaktionen der Inhibitor hauptsächlich angreift. Die vorliegende Arbeit befasst sich mit dieser Frage.

Die antikatalytischen Erscheinungen bei Oxydationen mit Sauerstoff erfreuten sich schon von jeher von seiten der Forscher grösster Beachtung. Es würde zu weit führen, an dieser Stelle die recht ansehnliche Zahl von Theorien aufzuführen, die erklären sollen, warum gewisse Stoffe selbst in analytisch kaum mehr nachweisbaren Konzentrationen die Fähigkeit haben, die Reaktionsgeschwindigkeiten von Oxydationen ausserordentlich herabzusetzen. Einen starken Impuls zu erneuten Untersuchungen gaben die Klopferscheinungen bei Benzinmotoren; man erkannte bald, dass der Lösung des Problems, der Verhinderung des „Klopfens“, grosse wirtschaftliche Bedeutung zukommt¹⁾. Da Untersuchungen mit Stoffen, die das Klopfen verhindern sollen („Klopffeiende“) komplizierte Umgestaltungen am Verbrennungsmotor bedingen, hat man danach getrachtet, mit einfacheren Versuchsanordnungen diesen Problemen beizukommen. Es zeigte sich nun, dass die „Klopffeiende“ sich meist auch bei der langsamen Verbrennung, schon bei Temperaturen wesentlich unter der Selbstentzündungstemperatur des Brennstoff-Luftgemisches, als Reaktionsverzögerer erweisen und es bestand die Aussicht, durch eingehendes Studium der Verhältnisse bei der langsamen Verbrennung wichtige Rückschlüsse auch auf den schnell verlaufenden und deshalb nur schwierig untersuchbaren Explosionsvorgang im Verbrennungsmotor zu ziehen, wobei man natürlich die den Explosionen eigenen Faktoren noch speziell zu berücksichtigen hat.

Der Einfluss geringer Mengen von Inhibitoren wie Blei-tetraäthyl, Amine, Schwefelverbindungen usw. auf den Gang der langsamen Verbrennung gibt sich kund in einer starken Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeiten; die Ausbeute an Reaktionsprodukten (H_2O , Peroxyde, Aldehyde, Säuren, CO , CO_2 usw.) wird je nach der Inhibitormenge mehr oder weniger stark vermindert. Andererseits wird die Selbstentzündungs-Temperatur des Kohlenwasserstoffs stark erhöht.

Zur Erklärung dieser antikatalytischen Erscheinungen wurde angenommen, dass die Inhibitoren befähigt seien, die Energie der aktiven Kettenglieder, die für den weitem Verlauf der Reaktionskette nötig sind, irgendwie aufzunehmen, sie zu deaktivieren, wodurch die Ketten in ihrer Länge stark verkürzt würden. Schon feinverteilte Metalle allein, wie sie etwa durch Zersetzung organischer Metallverbindungen erhalten werden, können nun die Reaktionsgeschwindigkeiten stark vermindern und die Frage erhob sich, in welcher Weise die Deaktivierung der wichtigen Kettenglieder vor sich gehe. Aus der Tatsache, dass alle Inhibitoren nur beschränkte Zeit wirksam sind und schliesslich selbst chemische Umwandlungen erleiden, schloss man, dass eine bloss mechanische

¹⁾ Vgl. Combustion Symposion, J. Ind. Eng. Chem. **20**, 998 (1928).

Wirkung, etwa die Abgabe von Energie durch nichtelastisches Aufprallen auf Inhibitor-Molekeln kaum in Frage kommen kann, besonders da verschiedene Metalle im allgemeinen recht verschiedene Wirksamkeit zeigen. So neigt man heute eher wieder zu einer chemischen Auffassung der Desaktivierung, ähnlich wie sie schon von *Moureu*¹⁾ auf Grund seiner ausgedehnten experimentellen Versuche gefordert wurde.

So nimmt *Egerton*²⁾ an, dass nur Stoffe, die auf eine niedrigere Oxydationsstufe reduziert werden können, reaktionsverzögernd wirken. *Mardles*³⁾ andererseits vertritt die Auffassung, dass Inhibitoren die primären organischen Peroxyde bei ihrem Entstehen sofort unwirksam machen, wobei erstere selbst oxydiert würden. *Berl* und Mitarbeiter (l. c.) stellen sich vor, dass der Inhibitor mit den durch Dissoziation des Kohlenwasserstoffs entstandenen organischen Radikalen labile Komplexe bilde, wodurch eine Peroxydbildung (aus Radikal + O₂) und damit auch der weitere Verlauf der Reaktion gestört werde, oder es würden die Peroxyde durch den Inhibitor reduziert. Nach dieser Auffassung entfaltet der Inhibitor erst bei den sekundären Reaktionen der langsamen Verbrennung seine Wirksamkeit, d. h. bei den Reaktionen, die nach der Dissoziation des Kohlenwasserstoffs in Radikale und Wasserstoffatome eintreten; die Bildung von Wasser durch Oxydation der Wasserstoffatome sollte hingegen trotz Anwesenheit des Inhibitors ungestört erfolgen. Dies steht mit den experimentellen Befunden im Widerspruch, nach denen auch die Wasserbildung, die nur zum Teil sekundär auftritt (Zersetzung und Reaktion von Peroxyden), bei Gegenwart von Inhibitoren in gleicher Masse verringert wird wie Bildung der übrigen Reaktionsprodukte, d. h. der reaktionshemmende Einfluss erstreckt sich bis auf die Primärreaktion (Wasserbildung), was für einen Mechanismus dieselbe auch habe. Für die Richtigkeit dieser Auffassung sprechen die weiter unten erhaltenen Resultate, ebenso auch die neueren Untersuchungen von *Lewis*⁴⁾.

Die Versuche, über die im folgenden berichtet wird, wurden im wesentlichen nach der schon in der früheren Mitteilung beschriebenen Anordnung durchgeführt (Erhitzen eines 42-proz. n.-Hexan-Sauerstoffgemisches mit oder ohne Inhibitor im Ölthermostaten; Abschrecken des Reaktionsgemisches nach Ablauf einer bestimmten Zeit und Analyse der Reaktionsprodukte).

Bei den Versuchen zur Verfolgung des Druckverlaufes bestand die Gefahr, dass Reaktionsprodukte aus dem Reaktionsgefäß in die kühlere seitliche Kapillare, die mit einem Quecksilber-Niveaugefäß in Ver-

1) Zusammenfassender Bericht im Rapport du Conseil de Chimie Solvay 1925.

2) Réunion Internationale de Chimie physique, 1928, 489.

3) Réunion Internationale de Chimie physique, 1928, 503.

4) Soc. 1930, 58.

bindung war, destillieren und sich so der weiteren Reaktion entzögen¹⁾. Dieser Übelstand liess sich zwar durch gelegentliches Anwärmen der Kapillare nahezu vollständig vermeiden, um aber ganz einwandfrei zu arbeiten, wurde die in Fig. 1 dargestellte Versuchsanordnung getroffen, bei der Temperaturdifferenzen im Reaktionsgemisch nicht auftreten können.

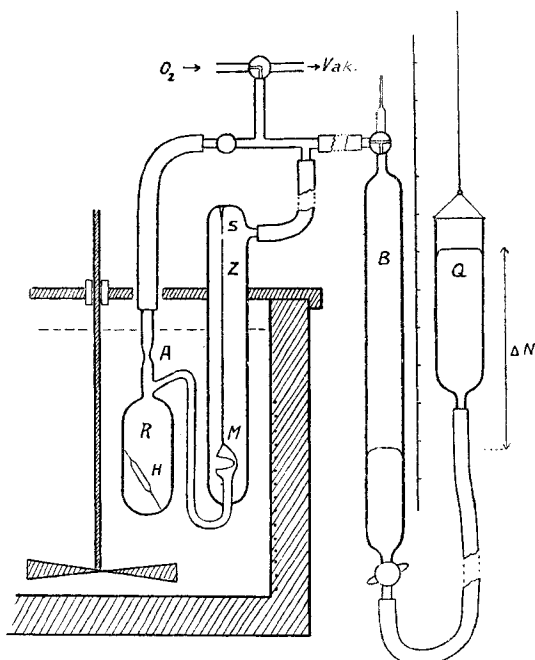


Fig. 1.

Das Reaktionsgefäss *R* aus Jenaer Glas ist mit einem Glasmanometer *M* (*Bourdon*-type), das als Nullinstrument funktioniert, in Verbindung. Der das Manometer umgebende Mantel ist mit einer Gasbürette *B* mit Quecksilber-Gefäss *Q* verbunden. Ändert sich der Druck im Reaktionsgefäss, so verschiebt sich der Zeiger *Z* des Manometers bezüglich seiner Gegenspitze *S*; durch entsprechendes Heben oder Senken von *Q* wird dafür gesorgt, dass in *R* und *B* gleiche Drücke herrschen und die Spitze des Manometers stets die Null-Lage, die durch *S* bestimmt ist, einnimmt. Der in *R* herrschende Druck ist durch die Niveaudifferenz ΔN gegeben. Das Manometer, dessen Zeiger durch ein Fernrohr mit Fadenkreuz beobachtet wird, reagiert schon auf Druckunterschiede von weniger als 0,5 mm Hg.

¹⁾ *Layng* und *Youker*, *J. Ind. Eng. Chem.* **20**, 1048 (1928), sehen darin eine Ursache für fehlerhafte Resultate und schlagen eine andere Versuchsanordnung vor, die indessen den Nachteil hat, dass die Oxydation bei Anwesenheit von Quecksilberdampf von erheblichem Druck ausgeführt werden muss.

Zur Ausführung einer Messung wird ein Röhrchen, enthaltend 0,100 g n.-Hexan, in *R* eingeführt, *R*, *G* und *B* gleichzeitig evakuiert, hernach gleichzeitig mit reinem Sauerstoff gefüllt (gewöhnlich 500 mm Hg), bei *A* abgeschmolzen, durch Schütteln das Hexanröhrchen *H* zertrümmert und das Ganze im Ölthermostaten angeheizt. Der in *R* ansteigende Druck wird durch Heben von *Q* kompensiert. Der einzige Nachteil dieser Apparatur besteht in ihrer schwierigen Reinigung und dem Umstand, dass schon bei Druckunterschieden von über 200 mm Hg das empfindliche Manometer platzt. Es zeigte sich jedoch, dass die Druck-Zeitkurven, wie sie mit dieser neuen Anordnung erhalten wurden (vgl. Kurve *b* in Fig. 2) denselben Verlauf hatten wie die früher erhaltenen (Kurve *a*). Der geringe Druckunterschied rührt von den etwas verschiedenen Volumina der Reaktionsgefäße her. Die besondere Form der Kurven ist also nicht durch mangelhafte Versuchsanordnung vortäuscht.

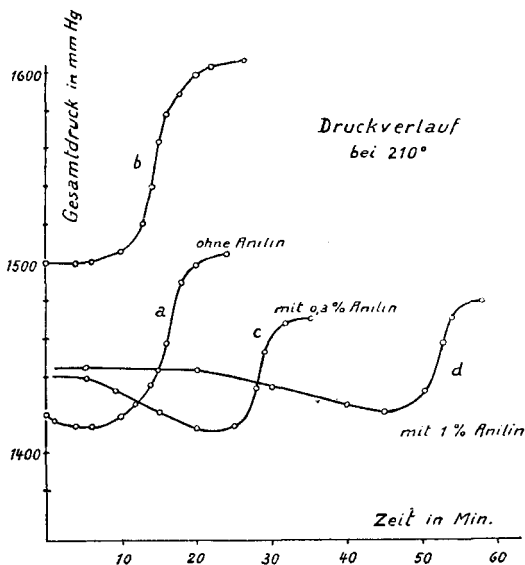


Fig. 2.

Zu den Versuchen mit Inhibitoren wurde eine 0,3-proz. und eine 1-proz. (Gew.) Anilin-Hexan-Lösung hergestellt und in Proben à 0,100 g in kleine Röhrchen eingeschmolzen.

Der Druckverlauf bei Anwesenheit von 0,3 und 1 Proz. Anilin geht aus den Kurven *c* und *d* in Fig. 2 hervor; der charakteristische Druckanstieg tritt je nach der Anilin-Konzentration erst viel später ein und ist geringer als bei Abwesenheit des Inhibitors.

Wie schon in der früheren Mitteilung gezeigt wurde, sind solche Druckkurven sehr vorsichtig zu interpretieren; sie können einen falschen Reaktionsverlauf vortäuschen. So täuschen Kurven *a* und *b* z. B. kurze

Induktionsperioden vor, die in Wirklichkeit nicht existieren und es musste untersucht werden, ob ähnliche Verhältnisse auch bei *c* und *d* vorliegen.

Dazu wurden die das Reaktionsgemisch enthaltenden zugeschmolzenen Kolben, deren Einrichtung zur Druckmessung nun weggelassen werden konnte, in den Ölthermostaten (Temp. 200 resp. 210°, Schwankungen + 0,3°) getaucht (Zeit 0). Die Temperatur des Öls sank dabei um 1°, erreichte aber nach zwei Minuten wieder die gewünschte Höhe. Nach Ablauf einer bestimmten Zeit wurden die Kolben herausgenommen, in kaltem Wasser abgeschreckt und der Inhalt sofort analysiert. Da im Kolben stets Unterdruck herrschte, liessen sich die Lösungen zu den Bestimmungen leicht hineinsaugen. Bestimmt wurden: „aktiver“ Sauerstoff¹⁾, Säuren¹⁾ und Anilingehalt.

Zur Bestimmung der geringen Anilinnengen (von 0,3 mg abwärts) eignete sich die empfindliche Farbreaktion mit verdünnter Natriumhypochlorit-Lösung. Dazu wurden 10 cm³ 1-proz. NaOCl-Lösung in das Reaktionsgefäss eingesogen, geschüttelt und die violett-blaue Färbung sofort im *Leitz*'schen Kolorimeter mit einer haltbaren Standard-Farbblösung (hergestellt durch passende Mischung von Anthrachinonviolett und Methylenblau) verglichen. Probeversuche zeigten, dass die Farbreaktion auch bei Anwesenheit von Oxydationsprodukten des Hexans gelingt. Die Genauigkeit der Bestimmungen betrug der schwachen Trübung der Lösungen wegen nur etwa 10—15 Proz.

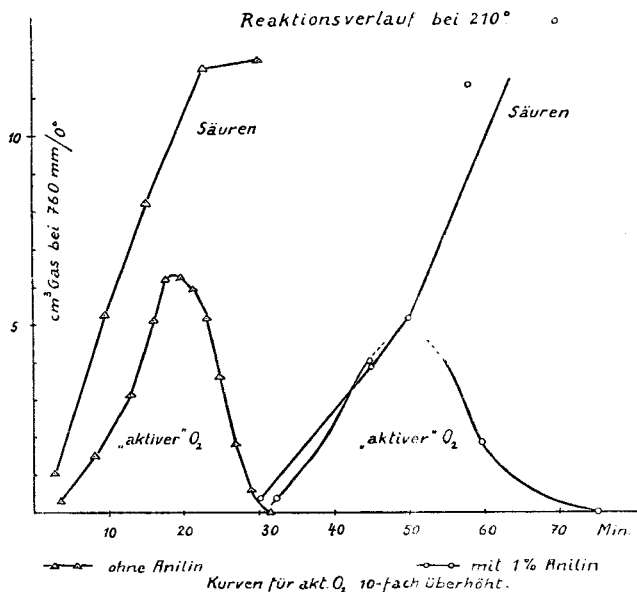


Fig. 3.

¹⁾ Vgl. Helv. II, 881 (1928).

Aus den Versuchsdaten, die in Fig. 3 graphisch aufgezeichnet sind, geht hervor, dass mit Anilin unter den gewählten Versuchsbedingungen Induktionsperioden von etwa 30 Minuten auftreten, während denen ein chemischer Umsatz nicht nachzuweisen ist. Nach Ablauf einer bestimmten Zeitspanne (sie ist um so länger, je grösser die Inhibitor-Konzentration und je tiefer die Temperatur) tritt die Hauptreaktion ein, die dann Reaktionsgeschwindigkeiten aufweist, die nicht viel geringer sind als diejenigen, wie sie ohne Inhibitor auftreten.

Die Dauer der Induktionsperiode ist auch bei saubersten Versuchsbedingungen nur schlecht reproduzierbar. Es kann vorkommen, dass die Hauptreaktion scheinbar ohne Grund 5—10 Minuten später einsetzt, als in Fig. 3 angegeben, unter entsprechender zeitlicher Verschiebung des Maximums des „aktiven“ Sauerstoffs und der andern Reaktionsprodukte.

Es war ferner von Interesse zu wissen, ob auch die Wasserbildung während der Induktionsperiode verhindert wird. Würde Wasser gebildet, so müsste der Druck des Reaktionsgemisches, wenn es nach etwa 20-minütigem Erhitzen abgeschreckt wird, infolge Sauerstoffverbrauchs wesentlich gesunken sein. Entsprechende Versuche, bei denen die Drucke vor und nach dem Erhitzen bei -10° bestimmt wurden, zeigten, dass dies nicht der Fall ist; der Inhibitor hemmt demnach schon die Primärreaktion der langsamen Verbrennung, die Wegoxydation von Wasserstoffatomen.

Es ist nicht leicht, sich vorzustellen, was während der scheinbar reaktionslosen Zeit der Induktionsperiode geschieht. Nach *Bäckström* kann man annehmen, dass die Reaktionsketten durch Desaktivierung wichtiger Kettenglieder so kurz werden, dass Reaktionsprodukte mit den angewandten Bestimmungsmethoden nicht nachgewiesen werden können. Andererseits muss auch die Zahl der in der Zeiteinheit sich bildenden Ketten eine sehr geringe sein.

In diesem Zusammenhang war es noch wünschenswert, festzustellen, wie sich die Konzentration des Inhibitors Anilin gegen Ende der Induktionsperiode verändert. Ein allmählicher Abfall in der Konzentration hätte darauf hingedeutet, dass das Anilin zuerst selbst oxydiert werden muss, damit die Hauptoxydation einsetzen kann. Die Versuche, die bei 200° mit 0,3 Proz. Anilin (auf das angewandte Hexan berechnet) durchgeführt wurden, zeigen, dass der Inhibitor erst gegen Ende der Induktionsperiode, wo auch die Hauptoxydation einsetzt (charakterisiert durch den „aktiven“ Sauerstoff) nachweislich oxydiert wird (vgl. Fig. 4). Leider ist es aus diesen Versuchen nicht möglich, mit Bestimmtheit zu sagen, ob die Oxydation des Anilins nur eine Begleiterscheinung der einsetzenden Oxydation des Hexans ist (ähnlich, wie Benzol bei der Autoxydation des Benzaldehyds¹⁾) und der langsamen

¹⁾ *Brunner*, Helv. **10**, 707 (1927).

Verbrennung des Schwefelkohlenstoffs¹⁾ zu Phenol oxydiert wird) oder ob sie in ursächlichem Zusammenhang mit der Verhinderung steht, etwa in dem Sinne, dass Anilin wichtige sauerstoffhaltige Glieder der Reaktionsketten reduziert, wobei das Anilin selbst oxydiert würde. Die interessanten Untersuchungen von *Bäckström* über die Oxydation von Natriumsulfit, die einen klaren Zusammenhang zwischen Inhibitormenge und Grad der Verkürzung der Reaktionsketten ergaben, ferner die von *Bigelow*²⁾ festgestellten Zusammenhänge zwischen Autoxydierbarkeit und antioxygener Wirkung der Inhibitoren deuten eher darauf hin, dass die Oxydierbarkeit des Inhibitors tatsächlich die Ursache für die Reaktionshemmung bildet, wenigstens bei diesen in homogener Phase verlaufenden Oxydationsprozessen.

Schon früher wurde auf die engen Zusammenhänge zwischen langsamer Verbrennung und Autoxydation aufmerksam gemacht³⁾. So treten z. B. auch bei der Autoxydation des Benzaldehyds bei Gegenwart von Inhibitoren wie Jod, Anilin, Diphenylamin usw. Induktionsperioden auf und in ähnlicher Weise wie bei der Oxydation des Hexans konnte gezeigt werden⁴⁾, dass der Inhibitor gegen Ende der Induktionsperiode noch nahezu unverändert vorliegt, dass er aber mit einsetzender Hauptreaktion fast plötzlich durch Oxydation unwirksam gemacht wird.

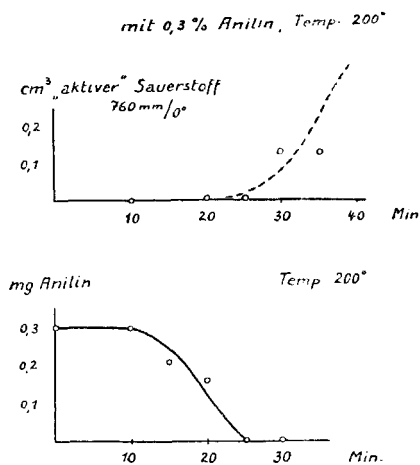


Fig. 4.

Zusammenfassung.

Es wurde der Mechanismus der langsamen Verbrennung des Hexans und der Reaktionsverzögerung durch Inhibitoren diskutiert.

¹⁾ *Mardles*, *Faraday* **24**, 581 (1928).

²⁾ *Z. physikal. Ch.* **26**, 493 (1898).

³⁾ Vgl. *Egerton*, *Nature* **121**, 10 (1928), *Brunner und Rideal*, *Soc.* **1928**, 1162.

⁴⁾ *Brunner*, *Helv.* **10**, 707 (1927).

Die langsame Oxydation eines 42-proz. Hexan-Sauerstoffgemisches mit 0,3 und 1 Proz. Anilinzusatz wurde bei 200 und 210°, bei konstantem Volumen und Druck untersucht. An Hand von Analysen der Reaktionsprodukte in den verschiedenen Phasen der Reaktion wurde gefunden, dass Induktionsperioden auftreten, während denen eine Reaktion nicht festgestellt werden kann. Nach Ablauf der Induktionsperiode tritt die eigentliche Hauptreaktion ein, die zur Bildung von Wasser, Peroxyden, Aldehyden, Säuren, Kohlen-monoxyd und -dioxyd führt.

Die quantitative Verfolgung des Gehaltes an Inhibitor (Anilin) ergab, dass der Inhibitor erst gegen Ende der Induktionsperiode nachweislich oxydiert wird, zur Zeit, zu der auch die Hauptoxydation einsetzt. Die Reaktionshemmung durch Anilin erstreckt sich schon auf die primären Phasen (Wasserbildung) der langsamen Verbrennung.

Zürich, Physikal.-chem. Laboratorium der
Eidgen. Techn. Hochschule.

Zur Konfiguration der Polymethylen-dicarbonensäuren IV¹⁾.

Ringspannung und Dissoziationskonstanten der trans-Polymethylen-dicarbonensäuren

von Albert Wassermann.

(22. I. 30.)

1. Obwohl die „thermochemische“ Bindungsfestigkeit²⁾ und das chemische Verhalten einfacher Ringsysteme mit der *Baeyer*'schen Spannungstheorie in Einklang stehen³⁾, ist die Frage doch von einem gewissen Interesse, ob die mittlere Festigkeit einer Atombindung allgemein ein Mass der Ringspannung darstellt⁴⁾

Auf Anregung meines Lehrers Herrn Prof. *R. Kuhn* habe ich in dieser Notiz versucht, nach einer unabhängigen Methode die Grösse der Ringspannung zu definieren.

¹⁾ III. *R. Kuhn* und *A. Wassermann*, *Helv.* **11**, 600 (1928).

²⁾ Nach *F. Ebel* und *E. Bretscher*, *Helv.* **12**, 443 (1929), verstehen wir unter „thermochemischer“ oder „mittlerer“ Bindungsfestigkeit einer Atombindung denjenigen Energiebetrag, der zur Zerlegung einer Bindung benötigt wird, wenn gleichzeitig die Molekel vollständig in Atome aufgespalten wird. Im Gegensatz dazu steht die „wirksame“ Bindungsfestigkeit, über die aus Verbrennungsversuchen möglicherweise keine Aussage gemacht werden kann.

³⁾ Vergl. *W. Hückel*, *B.* **53**, 1277 (1920). Weitere Literaturangaben siehe z. B. in der Proefschrift von *H. Hartman*, Delft (1925), S. 117 ff.

⁴⁾ Vor allem in Anbetracht der Unstimmigkeiten der Spannungstheorie bei den von *W. Hückel* untersuchten Cis- und Trans-Formen mehrkerniger Ringsysteme. Vergl. z. B. *W. Hückel*, Fortschritte der Chemie, Physik und phys. Chemie **19**, Heft 4, S. 49 ff. (1928).

2. Durch *N. Bjerrum's*¹⁾ bekannte Arbeit über den Unterschied der ersten und zweiten Dissoziationskonstanten zweibasischer Carbonsäuren²⁾ wissen wir, dass folgende Beziehung besteht:

$$(1) \quad + \log K_1 - \log K_2 - 0,60 = n$$

n ist, für ein gegebenes Lösungsmittel, in Einheiten von $\log K$ umgekehrt proportional dem Abstand r der Ionenfronten.

Nach (1) wird jedoch die Wechselwirkung zweier ionisierender Gruppen nur in erster Näherung ausgedrückt, denn wie *N. Bjerrum* dargelegt hat und später *L. Ebert*³⁾ näher diskutierte, ist vor allem eine Polarisation der die ionisierenden Gruppen verbindenden Atome zu berücksichtigen, so dass (1) übergeht in

$$(2) \quad + \log K_1 - \log K_2 - 0,60 = n + x$$

Die Vermutung liegt nun nahe, dass die Grösse x , ausser von der Länge der Atomkette (*Ebert*) auch vom Zustand der die Kohlenstoffatome verknüpfenden Bindung abhängig ist und demnach beim Vergleich geeigneter Verbindungen das von uns gesuchte relative Mass der Ringspannung darstellt.

3. Wenn die Entfernung der beiden Carboxylgruppen (r) in den trans-1,2-Dicarbonsäuren des Cyclopentans, Cyclobutans, Cyclopropans und in der Fumarsäure übereinstimmt, so ergibt sich nach (2) die Möglichkeit, die Grösse x in den angeführten Säuren zu vergleichen.

Tabelle 1.

Vergleich der Polarisierbarkeit (x) der Ringkohlenstoffatome cyclischer trans-1,2-Dicarbonsäuren.

	2-Ring	3-Ring	4-Ring	5-Ring
	Fumarsäure	trans-Cyclopropan-1,2-dicarbonsäure	trans-Cyclobutan-1,2-dicarbonsäure	trans-Cyclopentan-1,2-dicarbonsäure
$n + x$ (Wasser)	0,68 ⁴⁾	0,88	1,22 ⁶⁾	1,42
$n + x$ (50-proz. Methylalkohol)	0,93 ⁵⁾	1,04	1,42 ⁷⁾	1,91

¹⁾ Z. physikal. Ch. **106**, 220 (1923).

²⁾ Analoge Überlegungen für Diamine wurden angestellt von *R. Kuhn* und *F. Zumbstein*, B. **59**, 489 (1926), *R. Kuhn* und *A. Wassermann*, Helv. **11**, 79 (1928).

³⁾ B. **58**, 175 (1925); vergl. auch *R. Kuhn* und *A. Wassermann*, Helv. **11**, 1 (1928) und zwar S. 12.

⁴⁾ K_1 nach *G. F. White* und *H. C. Jones*, Am. **44**, 159 (1910); K_2 nach *M. Mizutami*, Z. physikal. Ch. **118**, 327 (1925).

⁵⁾ K_1 und K_2 wurden interpoliert aus Messungen von *M. Mizutami*, l. c.

⁶⁾ *R. Kuhn* und *A. Wassermann*, Helv. **11**, 600 (1928).

⁷⁾ K_2 neu berechnet nach Messungen von *R. Kuhn* und *A. Wassermann* l. c.

In Tabelle 1 wurden aus den Messungen der ersten und zweiten Dissoziationskonstanten in Wasser und 50-proz. Methylalkohol die Werte für $n + x$ zusammengestellt.

Da r bzw. n bei den untersuchten Säuren als konstant angenommen wurde, folgt aus den Zahlen der Tabelle, dass in beiden Lösungsmitteln x vom 2-Ring zum 5-Ring zunimmt.

4. Nach *L. Ebert*¹⁾ kann man die x -Werte nach (2) erhalten, durch eine Bestimmung von K_1 und K_2 in zwei verschiedenen Lösungsmitteln, deren Dielektrizitätskonstanten bekannt sind. Es wäre aber denkbar²⁾, dass es nicht statthaft ist, mit der makroskopischen Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels zu rechnen. Insbesondere könnte sich in einer wässrig-alkoholischen Lösung in der Nähe eines organischen Ions der Alkohol anreichern³⁾, so dass hier die experimentell bestimmte Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittelgemisches zu gross wäre.

Ferner könnte es möglich sein, dass die Bildung messbarer Mengen undissoziierter Alkalisalze⁴⁾ im alkoholischen Medium eine grössere Rolle spielt als in Wasser, so dass auch aus diesem Grund die Vergleichbarkeit der in Tabelle 1 nebeneinanderstehenden Zahlen vielleicht besser ist als die der untereinanderstehenden Zahlen⁵⁾.

Deshalb haben wir uns im folgenden mit einem Vergleich der $x + n$ -Werte für je ein bestimmtes Lösungsmittel begnügt und haben davon abgesehen, n nach *L. Ebert* zu eliminieren.

5. Die physikalische Bedeutung der in Tabelle 1 verzeichneten Zahlen ergibt sich durch einen direkten Vergleich der Zahlenwerte der Dissoziationskonstanten, wobei wir daran denken, dass die „allgemeine Polarität“ (general polarity) der undissoziierten Carboxylgruppe⁶⁾ und des Carboxylat-ions⁷⁾ eine Verstärkung der Ionisierungstendenz bewirken wird.

In Figur 1 wurde auf die Abszisse die Grösse von $-\log K_1$ und $-\log K_2$ aufgetragen und auf die Ordinate die pseudohomologe Reihe der trans-1,2-Dicarbonsäuren.

¹⁾ l. c.

²⁾ S. z. B. *N. Bjerrum*, *Faraday* **23**, 445 (1927).

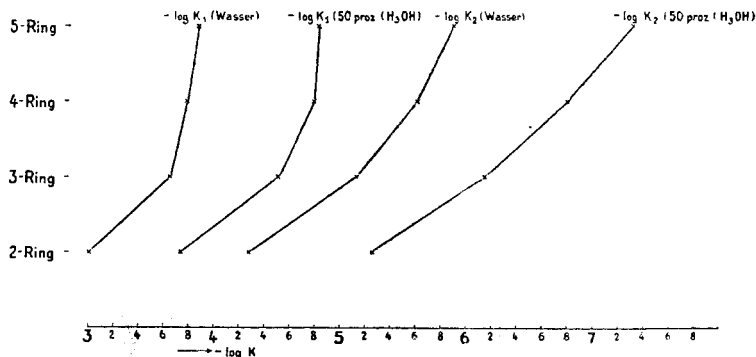
³⁾ Über die Verteilungskoeffizienten organischer Anionen zwischen Wasser und Alkohol vergl. *N. Bjerrum* und *E. Larsson*, *Z. physikal. Ch.* **127**, 358 (1927).

⁴⁾ Vergl. *W. Nernst*, *Z. physikal. Ch.* **135**, 237 (1928); *S. M. Naudé*, *ibidem* S. 209; *K. Fajans*, *H. Kohner* und *W. Geffken*, *Z. El. Ch.* **34**, 1 (1928).

⁵⁾ Wenn man auch den modellmässig starren Ringsystemen eine kleine Beweglichkeit zusprechen will (vergl. *R. Kuhn*, *A.* **475**, 131 (1929)) müsste man weiter mit der Möglichkeit rechnen, dass der Abstand der Carboxylgruppen abhängig ist vom Lösungsmittel.

⁶⁾ *R. Kuhn* und *A. Wassermann*, *Helv.* **11**, 1 (1928).

⁷⁾ *A. Wassermann*, *Diss. München* (1927).



Figur 1.

Erste und zweite Dissoziationskonstanten der trans-1,2-Dicarbonsäuren (2-Ring bis 5-Ring) in Wasser¹⁾ und 50-proz. Methylalkohol.

Sowohl die ersten als auch die zweiten Dissoziationskonstanten wachsen in beiden Medien vom 5-Ring zum 2-Ring.

Zunehmende Ringspannung (numerisch kleinere Zahlen in Tabelle 1) geht also Hand in Hand mit einer Verminderung der Isolationswirkung der Kohlenstoffatome gegenüber der azidifizierenden Wirkung eines Substituenten²⁾. Das erhaltene Resultat kann auch so formuliert werden: Vergrößerung der Ringspannung bewirkt eine Erhöhung der Polarisierbarkeit der den Ring bildenden Kohlenstoffatome.

Auch die von *I. Vogel*³⁾ gemessenen ersten Dissoziationskonstanten cyclischer 1,1'-Dicarbonsäuren bestätigen unsere Ansicht.

6. Aus früher ausgeführten Messungen⁴⁾ ergibt sich für die trans-Cyclohexan-1,2-dicarbonsäure in Wasser $x + n = 1,15$ und in 50-proz. Methylalkohol⁵⁾ $x + n = 1,20$. Da der 6-Ring spannungsfrei ist, sollte man zunächst erwarten, dass $x + n(5\text{-Ring}) \leq x + n(6\text{-Ring})$. Wegen des räumlichen Baues der Hexahydro-phthalsäuren muss man jedoch

¹⁾ Über die K_1 -Werte in Wasser lagen bereits Messungen vor, *W. A. Bone* und *C. H. G. Sprankling*, Soc. **83**, 1373 (1903) und *J. Walker* (zitiert nach *W. H. Perkin jun.*), Soc. **65**, 577 (1894). Über die Dissoziationskonstanten der Fumarsäure siehe auch die Tabellen von *Landolt-Börnstein*. Die Übereinstimmung unserer Zahlen mit denen von *J. Walker* ist sehr schlecht.

²⁾ Es ist zu erwarten, dass die hier festgestellten Eigenschaften verschieden gespannter Ringe sich auch bei Dipolmessungen und bei optischen Untersuchungen zu erkennen geben werden. (*Kerr-Effekt*, bzw. Depolarisation des gestreuten Lichtes). Vergl. *K. L. Wolf*, Leipziger Vorträge (1929) S. 124. *K. L. Wolf*, *G. Briegleb* und *H. A. Stuart*, Z. physikal. Ch. [B] **6**, 168 (1930). Einen Zusammenhang der Dipolmomente mit Dissoziationskonstanten versuchte *W. A. Waters* herzustellen, Phil. Mag. [7] **8**, 436 (1929). Vergl. auch *H. Sack*, Ergeb. der exakten Naturw. VIII, 355 (1929).

³⁾ Soc. **1929**, 1487.

⁴⁾ *R. Kuhn* und *A. Wassermann*, Helv. **11**, 50 (1928).

⁵⁾ K_2 -Wert neu berechnet vergl. S. 215.

annehmen, dass r (6-Ring) $>$ r (5-Ring), so dass die angeführten Werte von $x + n$ für den 6-Ring nicht mit den Zahlen der Tabelle 1 verglichen werden können, da n (6-Ring) $<$ n (5-Ring).

Die angenommene Konfiguration für die trans-Hexahydro-phthalsäure¹⁾ (keine meso-Transstellung) wird durch diese Überlegung aufs neue bestätigt.

7. Die folgende Tabelle 2 enthält die Dissoziationskonstanten und die $n + x$ -Werte der trans-1,3-Dicarbonsäuren des Cyclobutans und Cyclopentans²⁾.

Tabelle 2.

Dissoziationskonstanten der trans-Cyclobutan-1,3-dicarbonsäure und der trans-Cyclopentan-1,3-dicarbonsäure.

	$-\log K_1$	$-\log K_2$	$n + x$	
5-Ring	4,40 ³⁾	5,45	0,45	Wasser
4-Ring	3,81	5,28	0,87	
5-Ring	5,22	6,67	0,85	50-proz. Methyl- alkohol
4-Ring	4,80	6,58	1,18	

Auch hier darf man nicht erwarten, aus dem Quotienten der Dissoziationskonstanten die relative Grösse von x für 4- und 5-Ring herleiten zu können, denn infolge des verschiedenen Abstandes der ionisierenden Gruppen in der Cyclopentan- und Cyclobutan-1,3-dicarbonsäure werden die n -Werte verschieden sein. (Grösserer n -Wert des Cyclobutan-Derivates.)

Es hat jedoch den Anschein, dass auch die x -Werte für 4- und 5-Ring messbar verschieden sind, und zwar gibt sich dies in den Dissoziationskonstanten selbst zu erkennen. Wie bei den 1,2-Säuren ist in beiden Medien sowohl in erster als auch in zweiter Stufe das Cyclobutan-Derivat stärker ionisiert als die Cyclopentan-dicarbonsäure.

Dieser Befund deutet darauf hin, dass allgemein in substituierten Glutarsäuren eine messbare Wirkung durch die Atomkette vorliegt und dass aus Bestimmungen der ersten und zweiten Dissoziations-

¹⁾ R. Kuhn und A. Wassermann, *Helv.* **11**, 50 (1928).

²⁾ Wegen des räumlichen Baues der Cyclohexanderivate haben wir auch hier die Dissoziationskonstanten der Hexahydro-isophthalsäuren nicht aufgenommen.

³⁾ Die erste Dissoziationskonstante in Wasser wurde von K. T. Pospischill und J. Wislicenus bestimmt, *B.* **31**, 1950 (1898). Die Übereinstimmung mit unserer Zahl ist befriedigend.

konstanten nicht ohne weiteres der Abstand ionisierender Gruppen in diesen Verbindungen berechnet werden darf¹⁾.

8. In Tabelle 3 vergleichen wir die Dissoziationskonstanten der trans-Äthylenoxyd-dicarbonsäure mit der trans-Cyclopropan-1,2-dicarbonsäure.

Tabelle 3.

Dissoziationskonstanten der trans-Äthylenoxyd-dicarbonsäure und der trans-Cyclopropan-1,2-dicarbonsäure.

	$-\log K_1$	$-\log K_2$	$n + x$	
Äthylenoxyd- dicarbonsäure . .	1,93 ²⁾	3,25 ²⁾	0,72	Wasser
	2,91	4,37	0,86	50-proz. Methylalkohol
Cyclopropan- dicarbonsäure . .	3,65	5,13	0,88	Wasser
	4,51	6,15	1,04	50-proz. Methylalkohol

Es ist ersichtlich, dass die Wirkung der undissoziierten und der dissoziierten Carboxylgruppe durch den Sauerstoffring beträchtlich grösser ist als durch den Kohlenstoffring des Cyclopropan. Die $n + x$ -Werte sind im ersten Falle kleiner und die Dissoziationskonstanten grösser. Die festgestellte stärkere Ringspannung der Äthylenoxyd-dicarbonsäure im Vergleich zum Cyclopropan-Derivat wird durch das chemische Verhalten³⁾ bestätigt (Hydrolyse, Anlagerung von Halogenwasserstoff). Ausserdem könnte die starke Polarisierbarkeit des Sauerstoffatoms⁴⁾ eine Rolle spielen.

Es wird von Interesse sein, Beispiele vom hier entwickelten Gesichtspunkt zu untersuchen, in denen der relative Energieinhalt von Ring-Systemen mit der *Baeyer*'schen Spannungstheorie nicht übereinstimmt.

¹⁾ Vergl. *I. Gane* und *Ch. K. Ingold*, *Soc.* **1929**, 1091. Noch wesentlich stärker wird die Kettenwirkung bei substituierten Malonsäuren ins Gewicht fallen. *R. Gane* und *Ch. K. Ingold*, *Soc.* **1928**, 1594; **1929**, 1691. Vergl. auch *I. Vogel*, *Soc.* **1929**, 1480. Dass verschiedene Alkyle (Methyl, Äthyl, Propyl usw.) die Polarisationswirkung gleichmässig beeinflussen ist nicht erstaunlich, wenn man z. B. an die elektrischen Momente der von *K. L. Wolf* untersuchten Ketone denkt, *Z. physikal. Ch.* [B] **2**, 39 (1929). Vergl. weiter *P. Debye* „Polare Molekeln“, Leipzig (1929) S. 58 ff.

²⁾ Diese Zahlen verdanke ich einer freundlichen Mitteilung von Herrn Dr. *Th. Wagner-Jauregg*. Vergl. die Tabelle 21 auf S. 221, und 22 auf S. 222. K_1 siehe auch *L. Wade*, *Svensk. Kem. Tidsk.* **40**, 221 (1928).

³⁾ *E. Buchner*, *A.* **289**, 212 (1895); *A. Kötz*, *J. pr.*[2] **75**, 433 (1907); *R. Kuhn* und *F. Ebel*, *B.* **58**, 919 (1925), *R. Kuhn* und *Th. Wagner-Jauregg*, *B.* **61**, 522 (1928).

⁴⁾ *W. Heisenberg*, *Z. Physik* **26**, 196 (1924); *F. Hund*, *Z. Physik* **31**, 81 (1925), **32**, 1 (1925); *Leipziger Vorträge* (1929) S. 78, *P. Debye*, *Polare Molekeln*, Leipzig (1929), z. B. S. 80.

Versuchsteil.

Darstellung der Präparate.

Die trans-Cyclopentan-1,2-dicarbonssäure wurde nach der von *W. H. Perkin jun.*¹⁾ gegebenen Vorschrift erhalten. Den erforderlichen Pentan-tetracarbonssäure-äthylester erhielten wir aus 96 g Trimethylenbromid, 22 g Natrium und 150 g Malonester in 300 cm³ abs. Alkohol. Nach drei fraktionierten Destillationen isolierten wir 24 g vom Siedepunkt 185—190° (1 mm).

Die nach *Perkin* daraus erhaltene trans-Dicarbonssäure (5 g) wurde viermal aus Wasser unter gelegentlichem Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Smp.²⁾ 162°.

3,892 mg Subst. gaben 7,59 mg CO₂ und 2,21 mg H₂O

C₇H₁₀O₄ Ber. C 53,13 H 6,37%

Gef.³⁾ „ 53,19 „ 6,35%

Die trans-Cyclopentan-1,3-dicarbonssäure hat Herr *E. Frisch* aus der reinen cis-Säure⁴⁾ nach *K. T. Pospischill* und *J. Wislicenus*⁵⁾ dargestellt. Nach wiederholter Umkrystallisation aus Tetrachlorkohlensstoff und Äther-Petroläther schmilzt die trans-Säure konstant bei 88,5°.

Trans-Cyclobutan-1,3-dicarbonssäure wurde erhalten nach *W. Markownikoff* und *A. Krestownikoff*⁶⁾. Die Ester der Cyclobutan-1,3-dicarbonssäuren wurden durch 12-stündiges Kochen mit starker Salzsäure verseift und die trans-Säure viermal aus konz. Salzsäure unter Zusatz von Tierkohle krystallisiert. Ausbeute 1 g aus 90 g Chlorpropionsäureester. Konstanter Smp. 170°.

3,723 mg Subst. gaben 6,84 mg CO₂ und 1,92 mg H₂O

C₆H₈O₄ Ber. C 50,00 H 5,60%

Gef. „ 50,12 „ 5,78%

Trans-Cyclopropan-1,2-dicarbonssäure stellten wir aus Glutarsäure dar, nach *W. H. Perkin jun.* und *G. Tattersall*⁷⁾. Reinigung durch viermalige fraktionierte Krystallisation aus Äther-Petroläther. Ausbeute: 1 g aus 10 g Glutarsäure.

4,122 mg Subst. gaben 7,00 mg CO₂ und 1,75 mg H₂O.

C₅H₆O₄ Ber. C 46,12 H 4,65%

Gef. „ 46,31 „ 4,75%

¹⁾ Soc. **65**, 572 (1894); **51**, 224 (1887); B. **18**, 3246 (1885).

²⁾ Alle Schmelzpunkte dieser und der folgenden Arbeit wurden bestimmt nach *E. Berl* und *A. Kullmann*, B. **60**, 811 (1927) mit abgekürzten Normalthermometern.

³⁾ Sämtliche Analysen dieser und der folgenden Arbeit hat Herr Dr. *M. Furter* ausgeführt, dem ich für seine Hilfe bestens danke.

⁴⁾ Vgl. die folgende Arbeit S. 228.

⁵⁾ B. **31**, 1950 (1898), und zwar S. 1954.

⁶⁾ A. **208**, 333 (1881); vgl. auch *E. Haworth* und *W. H. Perkin jun.*, Soc. **73**, 330 (1898). Der verwendete α -Chlorpropionsäure-äthylester siedete bei 53° (23 mm) und 42° (11 mm).

⁷⁾ Soc. **87**, 361 (1905), vgl. auch *Ch. K. Ingold*, Soc. **119**, 305 (1921), und zwar 319.

Trans-Äthylenoxyd-dicarbonsäure wurde mir von Herrn Prof. R. Kuhn freundlichst zur Verfügung gestellt. Schmelzpunkt und Äquivalentgewicht bestätigten die Reinheit des Präparates, das vor der Messung im Soxhlet-Apparat aus absolutem Äther nach R. Kuhn und F. Ebel¹⁾ umkrystallisiert wurde.

Die Messungen.

Wie in früher ausgeführten Untersuchungen²⁾ wurden auch hier die ersten und zweiten Dissoziationskonstanten durch elektrometrische Messungen ermittelt. Wieder wurde, wenn nichts anderes angegeben, auf einen KCl-Gehalt von 0,121 Mol/Liter reduziert. Sämtliche Messungen wurden mit Chinhydron-Elektroden gegen eine gesättigte KCl-Kalomel-Elektrode ausgeführt.

Die Aktivitäts-Koeffizienten wurden nach der Formel von P. Debye und E. Hückel berechnet. f_i , der Aktivitätskoeffizient eines Elektrolyten, der Ionen verschiedener Art 1, 2...i von der Wertigkeit $z_1 \dots z_i$ bildet, ist für mittlere Konzentrationen bekanntlich gegeben durch³⁾

$$-\log f_i = \frac{z_i^2 h \sqrt{\mu}}{1 + a g 10^8 \sqrt{\mu}}$$

μ ist die Ionenstärke im Sinne von G. N. Lewis, a ist ein Volumparameter, der sich nach Debye und Hückel auf alle anwesenden Ionen bezieht und der durchwegs 5×10^{-8} cm gesetzt wurde.

$$g = \sqrt{\frac{8 \pi \epsilon^2 N}{1000 D k T}}$$

(ϵ = elektrisches Elementarquantum, N = Loschmidt'sche Zahl, D = Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels⁴⁾, k = Boltzmann'sche Konstante und T = absolute Temperatur) und

$$h = \frac{\epsilon^2 g}{2 \cdot 303 \cdot 2 D k T}$$

In den zitierten früheren Arbeiten²⁾ wurde für die Aktivitätskoeffizienten eine Näherungsformel von N. Bjerrum verwendet. Die Aktivitätskoeffizienten ein- und zweiwertiger Ionen in Wasser und einwertiger Ionen in 50-proz. Methylalkohol stimmen für das untersuchte Konzentrations-Intervall mit der Debye-Hückel'schen Formel zufällig überein⁵⁾. Dagegen besteht für zweiwertige Ionen in 50-proz.

¹⁾ B. 58, 919 (1925).

²⁾ R. Kuhn und A. Wassermann, Helv. 11, 12 und 35 (1928).

³⁾ Vgl. z. B. G. N. Lewis und M. Randall, „Thermodynamik“, Wien (1927), Kap. XVIIIa.

⁴⁾ Für Wasser vgl. P. Drude, Ann. Physik, 59, 61 (1896), für 50-proz. Methylalkohol Z. physikal. Ch. 23, 267 (1897).

⁵⁾ Deswegen braucht auch keine Korrektur am Normalpotential der Chinhydron-elektrode in 50-proz. Methylalkohol angebracht zu werden.

Methylalkohol eine Abweichung. Die früher bestimmten und hier und in der folgenden Arbeit verwendeten zweiten Dissoziationskonstanten in 50-proz. Methylalkohol mussten also entsprechend korrigiert werden. Der Unterschied in $-\log K_2$ beträgt 0,13 p_H -Einheiten.

Name	$-\log K_2$	Berechnet nach Messungen in:
trans-Cyclobutan-1,2-dicarbonsäure	6,82	Helv. 11, 608 (1928)
trans-Cyclohexan-1,2-dicarbonsäure	7,18	Helv. 11, 66 (1928)
cis-Cyclobutan-1,2-dicarbonsäure	7,08	Helv. 11, 609 (1928)

Es fragt sich, ob bei den vorliegenden Säuren die früher benützte einfache Gleichung zur Berechnung der ersten Dissoziationskonstanten¹⁾ verwendet werden darf oder ob die genaue Gleichung von *R. Kuhn* und *Th. Wagner-Jauregg*²⁾ anzuwenden ist. Offenbar ist ausser dem Verhältnis der ersten und zweiten Dissoziationskonstanten auch noch die Konzentration des Puffergemisches von Bedeutung. In Tabelle 4 wurden deshalb für einige der in dieser und der folgenden Arbeit untersuchten Säuren und für die Hexahydro-terephthalsäure die Werte für

$$\frac{b + [H]^3}{b - [H]} \quad \text{und} \quad \frac{a_H^4}{K_{2r}}$$

zusammengestellt.

Tabelle 4.

Zur Berechnung der ersten Dissoziationskonstanten mittelstarker zweibasischer Carbonsäuren aus elektrometrischen Messungen.

	trans-Cyclopropan-1,2-dicarbonsäure	trans-Cyclopentan-1,3-dicarbonsäure	trans-Cyclobutan-1,3-dicarbonsäure
$(b + [H]) / (b - [H])$	0,102	0,013	0,078
a_H / K_{2r}	17	8	20
	trans-Cyclohexan-1,4-dicarbonsäure	cis-Cyclopentan-1,3-dicarbonsäure	cis-Cyclobutan-1,3-dicarbonsäure
$(b + [H]) / (b - [H])$	0,192	0,030	0,036
a_H / K_{2r}	13	12	11

Die genaue Gleichung wird überall dort anzuwenden sein, wo $\frac{b + [H]}{b - [H]}$ gross und $\frac{a_H}{K_{2r}}$ klein ist. Sie wurde in dieser und der folgenden Arbeit angewendet zur Berechnung der ersten Dissoziationskonstanten

1) Helv. 11, l. c. und zwar Gleichung 1, S. 35.

2) B. 61, 493 (1928).

3) Die Werte beziehen sich auf die grösste gemessene Verdünnung.

4) Bezeichnungen wie bei *R. Kuhn* und *Th. Wagner-Jauregg*.

der Äthylenoxyd-dicarbonensäuren, der trans-Cyclopentan-1,3-dicarbon-
säure in Wasser und der trans-Cyclobutan-1,3-dicarbonensäure in Wasser¹⁾.

Zum Verständnis der folgenden Tabellen verweisen wir auf die
angeführten früheren Arbeiten. Auch hier beträgt die Genauigkeit
der Werte von $-\log K$ 0,02—0,03 p_H -Einheiten.

Tabelle 5.

1. Dissoziationskonstante der trans-Cyclopropan-1,2-dicarbonensäure
in Wasser, $t = 24^\circ$.
 $-\log K_1 = 3,65$.

No.	$\frac{[\text{RCOOH}]}{[\text{RCOONa}]}$	E. M. K.	$-\log a_H$	$+\log a$	μ	$-\log f^-$	$-\log K_1$
1	0,01599	245	3,547	0,015	0,137	0,116	3,648
2	0,01599	246	3,529	0,016	0,137	0,116	3,629
3	0,007995	245	3,547	0,031	0,129	0,115	3,631
4	0,007995	245	3,547	0,031	0,129	0,115	3,631
5	0,003998	241,5	3,606	0,054	0,125	0,114	3,666
6	0,003998	241,5	3,606	0,054	0,125	0,114	3,666
7	0,001999	240	3,631	0,102	0,123	0,112	3,641
8	0,001999	240	3,631	0,102	0,123	0,112	3,641

Tabelle 6.

2. Dissoziationskonstante der trans-Cyclopropan-1,2-dicarbonensäure
in Wasser, $t = 24^\circ$.
 $-\log K_2 = 5,13$.

No.	$\frac{[\text{RCOOH}]}{[\text{RCOONa}]}$	E. M. K.	$-\log a_H$	$+\log R$	μ	$-\log \frac{f^-}{f^+}$	$-\log K_2$
1	0,01271	169,5	4,820	0,056	0,173	0,372	5,136
2	0,01271	171,5	4,786	0,056	0,173	0,372	5,102
3	0,00636	170,5	4,803	0,057	0,147	0,354	5,100
4	0,00636	169	4,829	0,057	0,147	0,354	5,126
5	0,00318	166,5	4,871	0,059	0,134	0,343	5,155
6	0,00159	166	4,879	0,059	0,128	0,339	5,159

¹⁾ Auch bei einigen früher gemessenen Dicarbonensäuren hätten die ersten Dissoziationskonstanten in Wasser nach der genauen Gleichung berechnet werden sollen. Am meisten macht die Korrektur bei der trans-Cyclohexan-1,4-dicarbonensäure aus. Der korrigierte Wert beträgt $-\log K_1 = 4,29$ gegenüber $-\log K_1 = 4,18$. Die Übereinstimmung des korrigierten Wertes mit dem Leitfähigkeitswert von *W. A. Smith* ist besser. Auch in anderen Fällen ergeben sich Unterschiede zwischen Leitfähigkeitswerten und elektrometrischen Zahlen, weil die Gleichung von *R. Kuhn* und *Th. Wagner-Jauregg* nicht berücksichtigt wurde. Vgl. z. B. den K_1 -Wert der Fumarsäure von *M. Mitzutani*, l. c. und *G. F. White* und *H. C. Jones*, l. c. S. 208, Fussnote 4.

Tabelle 7.

1. Dissoziationskonstante der trans-Cyclopropan-1,2-dicarbonensäure
in 50-proz. Methylalkohol, $t = 24^\circ$.

— $\log K_1 = 4,51$.

No.	$\frac{[\text{RCOOH}]}{[\text{RCOONa}]}$	E. M. K.	$-\log a_{\text{H}}$	$+\log a$	μ	$-\log f^-$	$-\log K_2$
1	0,01584	212,5	4,300	0,003	0,137	0,167	4,464
2	0,01584	212,5	4,300	0,003	0,137	0,167	4,464
3	0,00792	210,5	4,335	0,004	0,129	0,164	4,495
4	0,00792	210	4,343	0,004	0,129	0,164	4,503
5	0,00396	205	4,427	0,009	0,125	0,162	4,580
6	0,00396	205	4,427	0,009	0,127	0,162	4,580

Tabelle 8.

2. Dissoziationskonstante der trans-Cyclopropan-1,2-dicarbonensäure
in 50-proz. Methylalkohol, $t = 25^\circ$.

— $\log K_2 = 6,15$.

No.	$\frac{[\text{RCOOH}]}{[\text{RCOONa}]}$	E. M. K.	$-\log a_{\text{H}}$	$+\log R$	μ	$-\log \frac{f^-}{f}$	$-\log K_2$
1	0,01142	131	5,673	0,056	0,167	0,531	6,148
2	0,01142	131	5,673	0,056	0,167	0,531	6,148
3	0,00571	130	5,690	0,053	0,144	0,507	6,144
4	0,00571	129,5	5,698	0,053	0,144	0,507	6,152
5	0,002855	128,5	5,715	0,050	0,133	0,498	6,163
6	0,002855	128	5,723	0,050	0,133	0,498	6,171

Tabelle 9.

1. Dissoziationskonstante der trans-Cyclobutan-1,3-dicarbonensäure
in Wasser, $t = 25^\circ$.

— $\log K_1 = 3,81$.

No.	$\frac{[\text{RCOOH}]}{[\text{RCOONa}]}$	E. M. K.	$-\log a_{\text{H}}$	$-\text{III}^1)$	μ	$-\log f^-$	$-\log K_1$
1	0,01820	238	3,649	0,950 ⁻¹	0,139	0,116	3,815
2	0,01820	238	3,649	0,950 ⁻¹	0,139	0,116	3,815
3	0,00910	237,5	3,657	0,962 ⁻¹	0,130	0,115	3,810
4	0,00910	237,5	3,657	0,962 ⁻¹	0,130	0,115	3,810
5	0,00455	237	3,666	0,986 ⁻¹	0,126	0,114	3,794
6	0,00455	237	3,666	0,986 ⁻¹	0,126	0,114	3,794
7	0,00228	235,5	3,691	0,032	0,123	0,112	3,771
8	0,00228	233	3,734	0,014	0,123	0,112	3,832

¹⁾ Hier und im folgenden bedeutet — III (nach R. Kuhn und Th. Wagner-Jauregg l. c.)

$$= \log. \frac{a_{\text{H}} (a_{\text{H}} + b f_{\text{H}})}{b f_{\text{H}} (3 K_{2r} + a_{\text{H}}) - a_{\text{H}} (a_{\text{H}} + K_{2r})}$$

Tabelle 10.

2. Dissoziationskonstante der trans-Cyclobutan-1,3-dicarbonsäure
in Wasser, $t = 25^{\circ}$.
— $\log K_2 = 5,28$.

No.	$\frac{[\text{RCOOH}]}{[\text{RCOONa}]}$	E. M. K.	$-\log a_{\text{H}}$	$+\log R$	μ	$-\log \frac{f^{\infty}}{f}$	$-\log K_2$
1	0,01706	159,5	4,969	0,057	0,189	0,381	5,293
2	0,01706	159,5	4,969	0,057	0,189	0,381	5,293
3	0,00853	158,7	4,983	0,056	0,155	0,360	5,287
4	0,00853	158,7	4,983	0,056	0,155	0,360	5,287
5	0,00427	158,4	4,988	0,057	0,138	0,348	5,279
6	0,00427	158,4	4,988	0,057	0,138	0,348	5,279
7	0,00213	158	4,994	0,057	0,129	0,339	5,276
8	0,00213	158	4,994	0,057	0,129	0,339	5,276

Tabelle 11.

1. Dissoziationskonstante der trans-Cyclobutan-1,3-dicarbonsäure
in 50-proz. Methylalkohol, $t = 25^{\circ}$.
— $\log K_1 = 4,80$.

No.	$\frac{[\text{RCOOH}]}{[\text{RCOONa}]}$	E. M. K.	$-\log a_{\text{H}}$	$+\log a$	μ	$-\log f$	$-\log K_1$
1	0,01678	193	4,622	0,001	0,138	0,168	4,789
2	0,01678	193	4,622	0,001	0,138	0,168	4,789
3	0,00839	192,3	4,634	0,002	0,129	0,164	4,796
4	0,00839	192,3	4,634	0,002	0,129	0,164	4,796
5	0,004195	190,8	4,661	0,005	0,125	0,162	4,818
6	0,004195	190,8	4,661	0,005	0,125	0,162	4,818

Tabelle 12.

2. Dissoziationskonstante der trans-Cyclobutan-1,3-dicarbonsäure
in 50-proz. Methylalkohol, $t = 25^{\circ}$.
— $\log K_2 = 6,58$.

No.	$[\text{RCOOH}]$	$[\text{RCOONa}]$	E. M. K.	$-\log a_{\text{H}}$	$+\log R$	μ	$-\log \frac{f^{\infty}}{f}$	$-\log K_2$
1	0,00955	0,01826	93	6,317	0,305	0,186	0,548	6,560
2	0,00955	0,01826	92,5	6,325	0,304	0,186	0,548	6,569
3	0,004775	0,00913	90,5	6,359	0,302	0,153	0,517	6,574
4	0,004775	0,00913	89,5	6,376	0,301	0,153	0,517	6,592
5	0,002387	0,00457	88	6,401	0,302	0,137	0,500	6,599
6	0,002387	0,00457	88,5	6,393	0,302	0,137	0,500	6,591

Tabelle 13.

1. Dissoziationskonstante der trans-Cyclopentan-1,2-dicarbonensäure
in Wasser, $t = 18^\circ$.
— $\log K_1 = 3,89$.

No.	$\frac{[\text{RCOOH}]}{[\text{RCOONa}]}$	E. M. K.	$-\log a_H$	$+\log a$	μ	$-\log f$	$-\log K_2$
1	0,009216	235,5	3,789	0,016	0,130	0,115	3,888
2	0,009216	235,8	3,783	0,016	0,130	0,115	3,882
3	0,006451	235	3,797	0,021	0,128	0,115	3,891
4	0,006451	235,5	3,789	0,021	0,128	0,115	3,883
5	0,004608	234,5	3,808	0,029	0,126	0,114	3,893
6	0,004608	234,5	3,808	0,029	0,126	0,114	3,893
7	0,002580	233	3,832	0,050	0,124	0,113	3,895
8	0,002580	233	3,832	0,050	0,124	0,113	3,895
9	0,002304	233	3,832	0,055	0,123	0,112	3,889
10	0,002304	232,5	3,841	0,055	0,123	0,112	3,898

Tabelle 14.

2. Dissoziationskonstante der trans-Cyclopentan-1,2-dicarbonensäure
in Wasser, $t = 19^\circ$.
— $\log K_2 = 5,91$.

No.	$\frac{[\text{RCOOH}]}{[\text{RCOONa}]}$	E. M. K.	$-\log a_H$	$+\log R$	μ	$-\log \frac{f^-}{f}$	$-\log K_2$
1	0,008539	131,5	5,572	0,001	0,155	0,361	5,932
2	0,008539	131,5	5,572	0,001	0,155	0,361	5,932
3	0,004269	132,5	5,555	0,001	0,138	0,348	5,902
4	0,004269	132,5	5,555	0,001	0,138	0,348	5,902
5	0,002391	130,5	5,592	0,001	0,131	0,342	5,933
6	0,002391	131,5	5,572	0,001	0,131	0,342	5,913
7	0,002134	132,5	5,555	0,001	0,129	0,339	5,893
8	0,002134	133	5,546	0,001	0,129	0,339	5,884

Tabelle 15.

1. Dissoziationskonstante der trans-Cyclopentan-1,2-dicarbonensäure
in 50-proz. Methylalkohol, $t = 18^\circ$.
— $\log K_1 = 4,83$.

No.	$\frac{[\text{RCOOH}]}{[\text{RCOONa}]}$	E. M. K.	$-\log a_H$	$+\log a$	μ	$-\log f$	$-\log K_1$
1	0,006724	197	4,666	0,002	0,128	0,163	4,827
2	0,006724	197,5	4,657	0,002	0,128	0,163	4,813
3	0,003362	197	4,666	0,005	0,124	0,161	4,822
4	0,003362	197	4,666	0,005	0,124	0,161	4,822
5	0,001681	196	4,683	0,011	0,123	0,160	4,832
6	0,001681	196	4,683	0,011	0,123	0,160	4,832
7	0,000841	193,5	4,726	0,020	0,122	0,160	4,866
8	0,000841	193,5	4,726	0,020	0,122	0,160	4,866
9	0,006578	196	4,668	0,003	0,128	0,163	4,828
10	0,006578	198	4,633	0,003	0,128	0,163	4,793

Tabelle 16.

2. Dissoziationskonstante der trans-Cyclopentan-1,2-Dicarbonsäure
in 50-proz. Methylalkohol, $t = 18^\circ$.

$$-\log K_2 = 7,34.$$

No.	$\frac{[\text{RCOOH}]}{[\text{RCOONa}]}$	E. M. K.	$-\log a_H$	μ	$-\log \frac{f^-}{f^+}$	$-\log K_2$
1	0,006888	71,5	6,841	0,149	0,513	7,354
2	0,006888	70,5	6,858	0,149	0,513	7,371
3	0,003444	72	6,832	0,135	0,500	7,332
4	0,003444	70	6,867	0,135	0,500	7,367
5	0,001722	71,5	6,841	0,128	0,488	7,329
6	0,001722	71,5	6,841	0,128	0,488	7,329
7	0,000861	73,5	6,806	0,125	0,487	7,293
8	0,000861	73	6,815	0,125	0,487	7,302
9	0,007382	70	6,844	0,151	0,516	7,360
10	0,007382	70	6,844	0,151	0,516	7,360

Tabelle 17.

1. Dissoziations-Konstante der trans-Cyclopentan-1,3-dicarbonsäure
in Wasser, $t = 22^\circ$.

$$-\log K_1 = 4,40.$$

No.	$\frac{[\text{RCOOH}]}{[\text{RCOONa}]}$	E. M. K.	$-\log a_H$	$-\text{III}$	μ	$-\log f^-$	$-\log K_1$
1	0,01555	213	4,117	$0,883^{-1}$	0,137	0,116	4,350
2	0,01555	212	4,134	$0,895^{-1}$	0,137	0,116	4,355
3	0,007775	210,5	4,160	$0,875^{-1}$	0,129	0,115	4,406
4	0,007775	209	4,185	$0,894^{-1}$	0,129	0,115	4,406
5	0,003887	208	4,203	$0,869^{-1}$	0,125	0,114	4,448
6	0,003887	208	4,203	$0,869^{-1}$	0,125	0,114	4,448

Tabelle 18.

2. Dissoziationskonstante der trans-Cyclopentan-1,3-dicarbonsäure
in Wasser, $t = 22^\circ$.

$$-\log K_2 = 3,45.$$

No.	$[\text{RCOOH}]$	$[\text{RCOONa}]$	E. M. K.	$-\log a_H$	$+\log R$	μ	$-\log \frac{f^-}{f^+}$	$-\log K_2$
1	0,01977	0,01724	156	5,092	0,076	0,192	0,384	5,400
2	0,01977	0,01724	154	5,125	0,068	0,192	0,384	5,441
3	0,009885	0,00862	152	5,160	0,059	0,157	0,362	5,463
4	0,009885	0,00862	152	5,160	0,059	0,157	0,362	5,463
5	0,004943	0,00431	152,5	5,151	0,061	0,139	0,350	5,440
6	0,004943	0,00431	152	5,160	0,058	0,139	0,350	5,452

Tabelle 19.

1. Dissoziationskonstante der trans-Cyclopentan-1,3-dicarbonensäure
in 50-proz. Methylalkohol, $t = 23^\circ$.

$$-\log K_1 = 5,22.$$

No.	$\frac{[\text{RCOOH}]}{[\text{RCOONa}]}$	E. M. K.	$-\log a_{\text{H}}$	$+\log a$	μ	$-\log f^-$	$-\log K_1$
1	0,02250	171,5	5,026	—	0,144	0,169	5,195
2	0,01125	170,5	5,043	—	0,132	0,165	5,208
3	0,01125	170	5,052	—	0,132	0,165	5,217
4	0,005625	169	5,069	0,002	0,127	0,163	5,230
5	0,005625	170,5	5,043	0,002	0,127	0,163	5,204
6	0,002813	168	5,086	0,002	0,124	0,161	5,245
7	0,002813	168,5	5,077	0,002	0,124	0,161	5,236

Tabelle 20.

2. Dissoziationskonstante der trans-Cyclopentan-1,3-dicarbonensäure
in 50-proz. Methylalkohol, $t = 23^\circ$.

$$-\log K_2 = 6,67.$$

No.	$\frac{[\text{RCOOH}]}{[\text{RCOONa}]}$	E. M. K.	$-\log a_{\text{H}}$	$+\log R$	μ	$-\log \frac{f^-}{f}$	$-\log K_2$
1	0,01410	101,5	6,209	0,082	0,177	0,539	6,666
2	0,01410	100,5	6,226	0,080	0,177	0,539	6,685
3	0,00705	101,5	6,209	0,082	0,149	0,513	6,640
4	0,00705	100,5	6,226	0,079	0,149	0,513	6,660
5	0,003525	98	6,269	0,073	0,135	0,500	6,696
6	0,003525	98	6,269	0,073	0,135	0,500	6,696

Tabelle 21¹⁾.

1. Dissoziationskonstante der trans-Äthylenoxyd-dicarbonensäure in Wasser.
(KCl-Konzentration konstant = 0,059 molar), $t = 19^\circ$.

$$-\log K_1 = 1,93.$$

No.	$\frac{[\text{RCOOH}]}{[\text{RCOONa}]}$	E. M. K. ²⁾	$-\log a_{\text{H}}$	$+ \text{III}$	μ	$-\log f^-$	$-\log K_1$
1	0,0492	341,0	1,962	-0,120	0,089	0,101	1,931
2	0,0295	336,1	2,047	-0,176	0,079	0,100	1,969
3	0,0177	331,8	2,114	-0,283	0,073	0,096	1,927
4	0,0106	325,2	2,228	-0,369	0,069	0,092	1,941
5	0,00639	319,4	2,326	-0,524	0,066	0,092	1,894

1) Vergl. Fussnote 2 auf Seite 212.

2) Mittelwerte aus 2 Messungen.

Tabelle 22¹⁾.

2. Dissoziationskonstante der trans-Äthylenoxyd-dicarbonensäure in Wasser.
(KCl-Konzentration konstant = 0,048 molar), $t = 19^{\circ}$.

$-\log K_2 = 3,25.$

No.	$\frac{[\text{RCOOH}]}{[\text{RCOONa}]}$	E. M. K. ²⁾	$-\log a_{\text{H}}$	$+\log l$	μ	$-\log \frac{f^{\infty}}{f}$	$-\log K_2$
1	0,0370	281,0	2,995	0,100	0,141	0,350	3,245
2	0,0222	279,0	3,027	0,105	0,104	0,318	3,241
3	0,0133	257,9	3,081	0,112	0,081	0,292	3,261

Tabelle 23³⁾.

1. Dissoziationskonstante der trans-Äthylenoxyd-dicarbonensäure
in 50-proz. Methylalkohol, $t = 23^{\circ}$.

$-\log K_1 = 2,91.$

No.	$\frac{[\text{RCOOH}]}{[\text{RCOONa}]}$	E. M. K.	$-\log a_{\text{H}}$	+ III	μ	$-\log f$	$-\log K_1$
1	0,02090	303	2,776	0,007	0,0226	0,090	2,859
2	0,02090	303	2,776	0,007	0,0226	0,090	2,859
3	0,01045	299	2,844	0,019	0,0119	0,069	2,894
4	0,01045	299,5	2,836	0,016	0,0119	0,069	2,879
5	0,005225	294	2,929	0,024	0,00641	0,052	2,957
6	0,005225	294	2,929	0,024	0,00641	0,052	2,957
7	0,002613	288	3,032	0,142	0,00354	0,041	2,931

Tabelle 24.

2. Dissoziationskonstante der trans-Äthylenoxyd-dicarbonensäure
in 50-proz. Methylalkohol, $t = 19^{\circ}$.

$-\log K_2 = 4,37.$

No.	$\frac{[\text{RCOOH}]}{[\text{RCOONa}]}$	E. M. K.	$-\log a_{\text{H}}$	$+\log l$	μ	$-\log \frac{f^{\infty}}{f}$	$-\log K_2$
1	0,01201	244,5	3,830	0,025	0,169	0,534	4,339
2	0,01201	244	3,839	0,025	0,169	0,534	4,348
3	0,006005	242	3,873	0,033	0,145	0,509	4,349
4	0,006005	241,5	3,882	0,033	0,145	0,509	4,358
5	0,003362	238	3,942	0,041	0,135	0,500	4,401
6	0,003362	238	3,942	0,041	0,135	0,500	4,401
7	0,003003	238	3,942	0,045	0,133	0,498	4,395
8	0,003003	238	3,942	0,045	0,133	0,498	4,395

Zürich, Labor. für allgem. u. analyt. Chemie der
Eidg. Techn. Hochschule.

¹⁾ Vergl. Fussnote 2 auf Seite 212.

²⁾ Mittelwerte aus 2 Messungen.

³⁾ Ohne Neutralsalz-Zusatz, da die Alkalisalze in wässrigem Alkohol schwer löslich sind.

**Zur Konfiguration der Polymethylen-dicarbonensäuren V¹⁾.
Die Dissoziationskonstanten der cis-Polymethylen-dicarbonensäuren
von Albert Wassermann.**

(22. I. 30.)

1. In der vorangehenden Arbeit wurde gezeigt, dass die durch eine Carboxylgruppe bewirkte Polarisierung der Kohlenstoffatome bei cyclischen trans-Dicarbonensäuren abhängig ist von der Ringspannung. In dieser Mitteilung soll die Koppelung der Carboxylgruppen in den cis-Dicarbonensäuren betrachtet werden²⁾.

2. Die Zahlen der Tabelle 1 wurden erhalten aus den ersten und zweiten Dissoziationskonstanten in Wasser und 50-proz. Methylalkohol nach Gleichung (2) auf S. 208.

Tabelle 1.

Vergleich der Polarisierbarkeit (x) der Ringkohlenstoffatome cyclischer cis-1,2-Dicarbonensäuren.

	2-Ring	3-Ring	4-Ring	5-Ring
	Maleinsäure	cis-Cyclopropan-1,2-dicarbonensäure	cis-Cyclobutan-1,2-dicarbonensäure	cis-Cyclopentan-1,2-dicarbonensäure
$n + x$ (Wasser)	3,95 ³⁾	2,54	1,39	1,54
$n + x$ (50-proz. Methylalkohol)	4,89 ⁴⁾	3,42	1,54 ⁵⁾	1,66

Während bei den trans-1,2-Dicarbonensäuren $x + n$ vom 2-Ring zum 5-Ring zunimmt (Tabelle 1, S. 208) ist hier der $x + n$ -Wert bei der Maleinsäure am grössten und beim 4-Ring am kleinsten.

Noch deutlicher wird das abweichende Verhalten der cis-1,2-Dicarbonensäuren durch einen Vergleich der Zahlenwerte der Dissoziationskonstanten. Die folgende Figur 1 entspricht der Darstellung auf S. 210 der vorangehenden Arbeit.

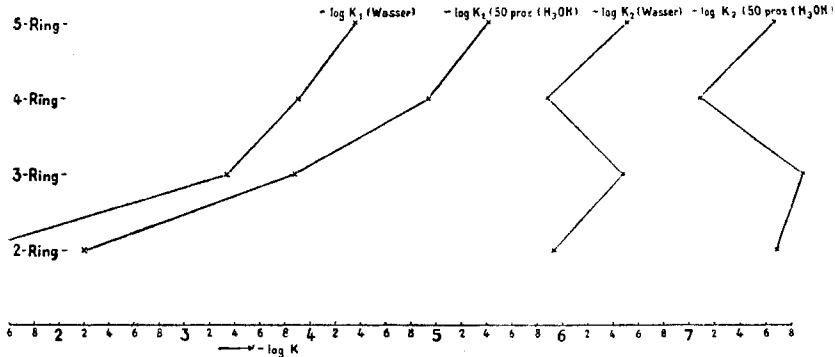
¹⁾ Vgl. russnote 1 auf S. 207.

²⁾ Dabei wollen wir uns auch hier auf die ebenen Ringsysteme (2-Ring bis 5-Ring) beschränken.

³⁾ Nach Messungen von *M. Mitzutami*, Z. physikal. Ch. **118**, 334 (1925). In dem Werk von *L. Michaelis*, „Die Wasserstoffionenkonzentration“, Berlin 1922, wird auf S. 52 der Quotient der ersten und zweiten Dissoziationskonstanten der Maleinsäure versehentlich zu 5400 angegeben, anstatt 54,000.

⁴⁾ Interpoliert aus Messungen von *M. Mitzutami* l. c.

⁵⁾ K_2 neu berechnet nach Messungen von *R. Kuhn* und *A. Wassermann*, Helv. **11**, 600 (1928), vgl. S. 215.



Figur 1.

Erste und zweite Dissoziationskonstanten der cis-1,2-Dicarbonsäuren (2-Ring bis 5-Ring) in Wasser¹⁾ und 50-proz. Methylalkohol.

Die ersten Dissoziationskonstanten wachsen zwar, wie bei den entsprechenden trans-Säuren, vom 5-Ring zum 2-Ring. Der Verlauf der zweiten Dissoziationskonstanten ist indessen hier ganz anders.

3. In Tabelle 2 findet man die ersten und zweiten Dissoziationskonstanten und die daraus berechneten $x + n$ -Werte der cis-1,3-Dicarbonsäuren des Cyclobutans und Cyclopentans.

Tabelle 2.

Dissoziationskonstanten der cis-Cyclopentan-1,3-dicarbonsäure und der cis-Cyclobutan-1,3-dicarbonsäure.

	$-\log K_1$	$-\log K_2$	$n + x$	
5-Ring	4,23 ²⁾	5,53	0,70	Wasser
4-Ring	4,03	5,31	0,68	
5-Ring	5,12	6,79	1,07	50-proz. Methylalkohol
4-Ring	5,03	6,46	0,83	

Die Dissoziationskonstanten der Cyclopentan-dicarbonsäure sind numerisch kleiner als die des Cyclobutanderivates. Dasselbe haben wir bei den trans-Dicarbonsäuren beobachtet. Während aber dort der $x + n$ -Wert der trans-Cyclobutan-1,3-dicarbonsäure grösser war als bei der trans-Cyclopentan-1,3-dicarbonsäure, stimmen hier im Wasser $x + n$ für 4- und 5-Ring überein und in 50-proz. Methylalkohol ist $x + n$ (5-Ring) $>$ $x + n$ (4-Ring).

¹⁾ Mit Ausnahme der cis-Cyclobutan-1,2-dicarbonsäure (Helv. **12**, 600 (1929)) lagen bereits Messungen über die ersten Dissoziationskonstanten in Wasser vor, und zwar von *W. A. Bone* und *C. H. G. Sprankling* und *J. Walker*. Vgl. Fussnote 1 auf S. 210 und Fussnote 3, S. 223.

²⁾ Die Übereinstimmung mit dem Leitfähigkeitswert von *K. T. Pospischill* und *J. Wislicenus* ist befriedigend, B. **31**, 1950 (1898).

4. Aus den beiden Gleichungen

$$(1) \quad -\log K_2^{\text{trans}} + \log K_1^{\text{trans}} - 0,60 = n^{\text{trans}} + x^{\text{trans}}$$

$$(2) \quad -\log K_2^{\text{cis}} + \log K_1^{\text{cis}} - 0,60 = n^{\text{cis}} + x^{\text{cis}}$$

sollte man durch Division das annähernde Verhältnis der Abstände der ionisierenden Gruppen $\frac{r^{\text{trans}}}{r^{\text{cis}}}$ erhalten, unter der Voraussetzung, dass $x^{\text{trans}} \sim x^{\text{cis}}$.

Diese Annahme ist vielleicht unrichtig, indessen könnte man erwarten, dass x^{cis} eine einfache Funktion der Ringspannung ist, sowie dies bei x^{trans} der Fall war. Dann müssten auch die $\frac{r^{\text{trans}}}{r^{\text{cis}}}$ -Werte eine gewisse Regelmässigkeit zeigen in ihrer Abhängigkeit von der Gliedzahl des Ringes.

In den folgenden Tabellen 3 und 4 wurde für die untersuchten Dicarbonsäuren die Grösse $\frac{r^{\text{trans}}}{r^{\text{cis}}}$ nach (1) und (2) ausgerechnet¹⁾.

Tabelle 3.

Der Abstand der Ionenfronten in cyclischen cis- und trans-Dicarbonsäuren (Wasser).

	2-Ring	3-Ring	4-Ring	5-Ring
	Fumarsäure Maleinsäure	trans- und cis- Cyclopropan- 1,2-dicarbon- säure	trans- und cis- Cyclobutan- 1,2-dicarbon- säure	trans- und cis- Cyclopentan- 1,2-dicarbon- säure
$\frac{r^{\text{trans}}}{r^{\text{cis}}}$	5,8	2,9	1,1	1,1
		trans- und cis- ²⁾ Äthylenoxyd- dicarbonsäure	trans- und cis- Cyclobutan-1,3 dicarbonsäure	trans- und cis- Cyclopentan-1,3- dicarbonsäure
$\frac{r^{\text{trans}}}{r^{\text{cis}}}$		1,9	0,78	1,6

¹⁾ Vgl. dazu die Tabellen 1, 2 und 3 der vorangehenden Arbeit und die Tabellen 1 und 2 dieser Notiz.

²⁾ Die Dissoziations-Konstanten der cis-Äthylenoxyd-dicarbonsäure findet man im Versuchsteil, Tabellen 21 bis 24. Die Messungen im Wasser (Tabellen 21 und 22) hat Herr Dr. *Th. Wagner-Jauregg* freundlichst ausgeführt, wofür ich bestens danke. Messungen der ersten Dissoziations-Konstanten in Wasser lagen bereits vor, *G. Wode*, I. c.

Tabelle 4.

Der Abstand der Ionenfronten in cyclischen cis- und trans-Dicarbonsäuren.
(50-proz. Methylalkohol.)

	2-Ring	3-Ring	4-Ring	5-Ring
	Fumarsäure Maleinsäure	trans- und cis- Cyclopropan- 1,2-dicarbon- säure	trans- und cis- Cyclobutan- 1,2-dicarbon- säure	trans- und cis- Cyclopentan- 1,2-dicarbon- säure
$\frac{r^{\text{trans}}}{r^{\text{cis}}}$	5,2	3,3	1,1	0,87
		trans- und cis- Äthylenoxyd- dicarbonsäure	trans- und cis- Cyclobutan-1,3- dicarbonsäure	trans- und cis- Cyclopentan-1,3- dicarbonsäure
$\frac{r^{\text{trans}}}{r^{\text{cis}}}$		1,5	0,70	1,3

Um die erhaltenen Zahlen mit den üblichen Formelbildern in Übereinstimmung zu bringen, müsste angenommen werden, dass bei den Dicarbonsäuren des Äthylens und des Cyclopropan $x^{\text{cis}} \gg x^{\text{trans}}$. Bei den Cyclobutan-1,3-dicarbonsäuren und bei den Cyclopentan-1,2-dicarbonsäuren in 50-proz. Methylalkohol müsste umgekehrt $x^{\text{trans}} > x^{\text{cis}}$ sein.

Es liegt nahe, dafür, bzw. für die Zahlen der Tabellen 1 und 2 ein abnormes Verhalten der cis-Dicarbonsäuren verantwortlich zu machen. Wir wollen im folgenden eine befriedigende Erklärung suchen.

5. Die von *R. Anschütz*¹⁾ eingehend begründete Dioxylacton-Formel einiger Derivate der Maleinsäure²⁾ ist durch verschiedene chemische und physikochemische Beobachtungen gestützt worden. So konnte es *E. Ott*³⁾ sehr wahrscheinlich machen, dass die Säurechloride halogenierter Maleinsäuren ebenso wie das asymmetrische Phthalylchlorid⁴⁾ als Derivate eines Dioxylactons aufgefasst werden müssen.

Für die unsubstituierten Säuren und Ester sprechen weiter die kinetischen Versuche von *A. Skrabal* und *E. Raith*⁵⁾ und die spektroskopischen Befunde von *K. v. Auwers* und *L. Harres*⁶⁾ sehr zu Gunsten der zuerst von *R. Anschütz* befürworteten Formulierung. *N. Bjerrum*⁷⁾

¹⁾ Literatur siehe in der Abhandlung von *R. Anschütz*, „Zur Geschichte der Fumarsäure und der Maleinsäure“ A. **461**, 155 (1928).

²⁾ Vgl. *R. Anschütz* l. c., und zwar S. 187 ff.

³⁾ „Über symmetrische und asymmetrische Dicarbonsäurechloride“ A. **392**, 245 (1912).

⁴⁾ Vgl. *J. Scheiber*, B. **46**, 2366 (1913).

⁵⁾ M. **42**, 245 (1921).

⁶⁾ B. **62**, 1678 (1929).

⁷⁾ Z. physikal. Ch. **106**, 220 (1923), und zwar S. 228.

hat den Quotienten der ersten und zweiten Dissoziations-Konstanten der Maleinsäure mit den entsprechenden Werten anderer Dicarbonsäuren (Bernsteinsäure, Phthalsäure usw.) verglichen und auf die Möglichkeit hingewiesen, dass in Lösung für die Maleinsäure ein Gleichgewicht zwischen normaler Form und Lacton-Form besteht¹⁾.

In der Tat scheint das vorliegende Zahlenmaterial die Vermutung *N. Bjerrums*, nicht nur für die Maleinsäure, zu bestätigen.

Die Konstante des Gleichgewichts

$$(3) \quad K = \frac{[\text{Wahre Dicarbonsäure}]}{[\text{Lactonform}]}$$

muss bei den untersuchten Säuren sehr verschieden sein. Es ist möglich, dass ein beträchtlicher Einfluss des Lösungsmittels vorliegt, wodurch verständlich würde, warum bei den Cyclopentan-1,2-dicarbonsäuren in Wasser $\frac{r^{\text{trans}}}{r^{\text{cis}}} > 1$, in 50-proz. Methylalkohol $\frac{r^{\text{trans}}}{r^{\text{cis}}} < 1$ ist.

Ferner liegt es nahe, die Grösse der Konstanten in (3) mit der Fähigkeit der *cis*-Säuren, in ihre Anhydride überzugehen, in Zusammenhang zu bringen.

So kennt man die Anhydride der *cis*-1,2-Dicarbonsäuren des Äthylens²⁾, Cyclopropan³⁾ und Cyclopentans⁴⁾ und ebenso die Anhydride der *cis*-1,3-Dicarbonsäuren des Cyclobutans⁵⁾ und Cyclopentans⁶⁾. Es ist indessen nicht gelungen, die *cis*-Äthylenoxyd-dicarbonsäure⁷⁾ und die *cis*-Cyclobutan-1,2-dicarbonsäure⁸⁾ in ihre Anhydride überzuführen. Hier werden wir vermuten, dass *K* nach (3) gross ist. Wirklich ergeben sich gerade für diese Säuren wahrscheinliche Werte für $\frac{r^{\text{trans}}}{r^{\text{cis}}}$.

Ähnlich verhält sich allerdings auch die Cyclopentan-1,3-dicarbonsäure, bei der aber aus räumlichen Gründen angenommen werden kann, dass sich ein Anhydrid verhältnismässig schwierig bildet. Genauer könnte man sich darüber informieren durch einen Vergleich der Temperatur-Koeffizienten der Hydratationsgeschwindigkeiten der Säureanhydride.

Es ist mir ein Bedürfnis, Herrn Prof. *R. Kuhn* an dieser Stelle meinen aufrichtigen Dank auszusprechen für die Anregung und für die ständige liebenswürdige Hilfe bei dieser und der vorangehenden Arbeit. Ein Teil der Versuche wurde ausgeführt zu einer Zeit, als mir ein Stipendium der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft zur Verfügung stand. Ich möchte auch dafür ergebenst danken.

¹⁾ Es sei hier weiter an die zahlreichen Fälle erinnert, in denen Aldehyd- und Ketonensäuren wie Oxylactone reagieren. Literatur z. B. bei *J. Brett*, *A.* **236** (1886); *A.* **256**, 314 (1890). Vgl. auch *A. W. van der Haar*, *R.* **47**, 321 (1928).

²⁾ *J. Pelouze*, *A.* **11**, 266 (1834).

³⁾ *M. Conrad* und *M. Gutzeit*, *B.* **17**, 1185 (1884).

⁴⁾ *W. H. Perkin jun.*, *Soc.* **65**, 572 (1894).

⁵⁾ *E. Haworth* und *W. H. Perkin jun.*, *Soc.* **73**, 330 (1898).

⁶⁾ *K. Th. Pospischill* und *J. Wislicenus*, *B.* **31**, 1950 (1898).

⁷⁾ *R. Kuhn* und *F. Ebel*, *B.* **58**, 919 (1925).

⁸⁾ *R. Kuhn* und *A. Wassermann*, *Helv.* **11**, 600 (1928); vgl. auch den Versuchsteil.

Versuchsteil.

Darstellung der Präparate.

Zur Darstellung der cis-Cyclopentan-1,2-dicarbonsäure¹⁾ wurden 2 g reine trans-Säure mit 20 cm³ reinem Essigsäure-anhydrid zwei Stunden am Wasserbad erwärmt und nach Entfernung des Lösungsmittels (12 mm und 40°) bei 1—2 mm fraktioniert. Das Anhydrid geht unter diesem Druck bei 133° über und schmilzt, über Kaliumhydroxyd zur Gewichtskonstanz getrocknet, bei 65°. Der Schmelzpunkt der cis-Cyclopentan-1,2-dicarbonsäure (1,2 g) lag bei 134—135°²⁾ und ändert sich nicht nach dreimaligem Umkrystallisieren aus wenig Wasser.

4,089 mg Subst. gaben 7,98 mg CO₂ und 2,32 mg H₂O.

C ₇ H ₁₀ O ₄	Ber. C 53,13	H 6,37%
	Gef. „ 53,22	„ 6,35%

Das Anhydrid der cis-Cyclopentan-1,3-dicarbonsäure hat Herr *E. Frisch* unter der Leitung von Herrn Doz. Dr. *F. Ebel*³⁾ aus Santen nach *F. W. Semmler* und *K. Bartelt*⁴⁾ dargestellt. Das Anhydrid siedet bei 160° (11 mm) und schmilzt bei 162°. (Nach zweimaliger Umkrystallisation aus absolutem Äther bleibt der Schmelzpunkt unverändert.) Die cis-Cyclopentan-1,3-dicarbonsäure schmilzt konstant bei 121° in Übereinstimmung mit den Angaben der Literatur.

Cis-Cyclobutan 1,3-dicarbonsäure wurde nach *J. L. Simonsen*⁵⁾ über den *ϑ*-Oxy-butan- $\alpha, \alpha, \gamma, \gamma$ -tetracarbonsäure-ester dargestellt⁶⁾. Aus 11 g Natrium und 80 g Malonester erhielten wir 24 g β -Methoxymethylenmalonsäure-äthylester, der nach sechs fraktionierten Destillationen bei 110—113° siedet (10 mm). Die durch Verseifung erhaltene rohe cis-Säure (eine Paste von vaselinartiger Beschaffenheit) verblieb zunächst einige Wochen auf Ton und wurde dann je dreimal aus absolutem Aceton und aus absolutem Äther umkrystallisiert. Ausbeute an reiner Säure 1,1 g.

Zum Vergleich wurde die cis-Cyclobutan-1,3-dicarbonsäure auch nach der Methode von *E. Haworth* und *W. H. Perkin jun.*⁷⁾ dargestellt. Polymerer Methylen-malonsäure-ester wurde erhalten nach *N. Zelinsky*⁸⁾ (Methylenjodid + Natrium-malonester) und nach *E. Knövenagel*⁹⁾ (Ma-

¹⁾ Vgl. Fussnote 1 auf S. 213.

²⁾ Vgl. *Helv.* **11**, 602 (1928).

³⁾ Beiden Herren sei an dieser Stelle bestens gedankt.

⁴⁾ *B.* **41**, 385, 866 (1908).

⁵⁾ *Soc.* **93**, 1777 (1908).

⁶⁾ Es ist wesentlich besondere Sorgfalt auf die Darstellung der absoluten ätherischen Lösung des Natrium-malonesters zu verwenden. (12 bis 14-stündiges intensives Rühren der gallertartigen Masse).

⁷⁾ *Soc.* **73**, 330 (1898).

⁸⁾ *B.* **22**, 3294 (1889).

⁹⁾ *B.* **27**, 2345 (1894); vgl. auch *E. Haworth* und *W. H. Perkin jun.*, *Soc.* **73**, l. c. und *J. F. Bottomly* und *W. H. Perkin jun.*, *Soc.* **77**, 294 (1900).

lonester + Formaldehyd). Der para-Methylen-malonsäure-äthylester schmilzt, aus absolutem Alkohol krystallisiert, bei 155°. Aus 10 g dieses Esters erhielt ich 0,5 g reine cis-Säure, die, wie oben gereinigt, durch Mischschmelzpunkt mit dem Produkt nach *Simonsen* identifiziert wurde.

3,906 mg Subst. gaben 7,16 mg CO₂ und 1,99 mg H₂O.

C ₆ H ₈ O ₄	Ber. C 50,00	H 5,60%
	Gef. „ 50,00	„ 5,70%

Die cis-Cyclopropan-1,2-dicarbonsäure stellten wir aus Dibrompropionsäure-äthylester¹⁾ und Natrium-malonester dar, nach *M. Conrad* und *M. Gutzeit*²⁾. 1,2,2'-Cyclopropan-tricarbonsäure-äthylester siedet bei 123,5° (2 mm). Ausbeute: 17 g aus 26 g Dibromester. Der Ester wurde mit einer wässrig-alkoholischen Kalilauge verseift und die mit Schwefelsäure³⁾ angesäuerte Lösung mit Äther erschöpfend extrahiert (Flüssigkeits-Extraktions-Apparat). Ausbeute: 10 g Tricarbonsäure. Diese wird in einem tiefangesetzten Säbelkolben bis zur Beendigung der Kohlendioxyd-Entwicklung auf 190° erwärmt und unter 15 mm Druck destilliert. Das Destillat wird zunächst mit Wasser und Tierkohle gekocht, filtriert, am Wasserbad zur Trockene eingedampft, scharf getrocknet und dann aus absolutem Äther vier- bis fünfmal umkrystallisiert. Konstanter Smp. 139—140°. Ausbeute 1 g⁴⁾.

3,997 mg Subst. gaben 6,76 mg CO₂ und 1,65 mg H₂O.

C ₅ H ₆ O ₄	Ber. C 46,12	H 4,65%
	Gef. „ 46,12	„ 4,62%

Cis-Äthylenoxyd-dicarbonsäure⁵⁾ verdanke ich Herrn Prof. *R. Kuhn*. Schmelzpunkt und Bestimmung des Äquivalentgewichtes bewiesen die Reinheit des Präparates, das überdies vor der Messung umkrystallisiert wurde.

Versuch zur Darstellung des Anhydrids der cis-Cyclobutan-1,2-dicarbonsäure⁶⁾.

1 g cis-Cyclobutan-1,2-dicarbonsäure wurden mit 10 g reinem⁷⁾ Acetylchlorid in ein Reagenzglas eingeschmolzen und drei Monate bei Zimmertemperatur unter gelegentlichem Umschütteln aufbewahrt. Nach Abdampfen des Acetylchlorids wurde im Vakuum über Kaliumhydroxyd zur Gewichtskonstanz getrocknet. Smp. 80—90°. Man digeriert in absolutem Äther (0,08 g bleiben ungelöst zurück), dunstet den Äther ab und krystallisiert einmal aus Benzol. Ausbeute: 0,8 g unveränderte cis-Säure vom Smp. und Mischsmp. 97—98°.

¹⁾ Sdp. 73° unter 4 mm.

²⁾ B. 17, 1185 (1884), vgl. die Angaben von *F. Fichter* und *H. Spiegelberg*, *Helv.* 12, 1152 (1928).

³⁾ Gegen heisse Salzsäure ist Cyclopropan-tricarbonsäure nicht beständig. Vgl. *E. Buchner*, A. 284 (1894), und zwar S. 200.

⁴⁾ Aus Cyclopropan-tetracarbonsäure konnte ich keine genügende Menge reiner cis-Cyclopropan-1,2-dicarbonsäure isolieren.

⁵⁾ *R. Kuhn* und *F. Ebel*, B. 58, 919 (1925).

⁶⁾ Vgl. *Helv.* 11, 600 (1928) l. c.

⁷⁾ Mittelfraktion eines Präparates von *Kahlbaum*. Es wurde in einer vollständig aus Glas bestehenden Apparatur destilliert.

Die Messungen¹⁾.

Tabelle 5.

1. Dissoziationskonstante der cis-Cyclopropan-1,2-dicarbonsäure
in Wasser, $t = 24^{\circ}$.
— $\log K_1 = 3,33$.

No.	$\frac{[\text{RCOOH}]}{[\text{RCOONa}]}$	E. M. K.	$-\log a_{\text{H}}$	$+\log a$	μ	$-\log f$	$-\log K_1$
1	0,01815	263	3,233	0,028	0,139	0,116	3,321
2	0,01815	263	3,233	0,028	0,139	0,116	3,321
3	0,009075	261,3	3,262	0,052	0,130	0,115	3,325
4	0,009075	261,3	3,262	0,052	0,130	0,115	3,325
5	0,004538	258	3,318	0,093	0,126	0,114	3,329
6	0,004538	258	3,318	0,093	0,126	0,114	3,329
7	0,002269	253,5	3,394	0,156	0,123	0,112	3,350
8	0,002269	253,5	3,394	0,156	0,123	0,112	3,350

Tabelle 6.

2. Dissoziationskonstante der cis-Cyclopropan-1,2-dicarbonsäure
in Wasser, $t = 25^{\circ}$.
— $\log K_2 = 6,47$.

No.	$\frac{[\text{RCOOH}]}{[\text{RCOONa}]}$	E. M. K.	$-\log a_{\text{H}}$	$+\log B$	μ	$-\log \frac{f}{f'}$	$-\log K_2$
1	0,01685	93	6,106	0,001	0,189	0,381	6,486
2	0,01685	94	6,090	0,001	0,189	0,381	6,470
3	0,008425	93	6,106	0,001	0,155	0,360	6,465
4	0,008425	92,5	6,115	0,001	0,155	0,360	6,474
5	0,004212	92	6,124	0,001	0,138	0,348	6,471
6	0,004212	91,5	6,132	0,001	0,138	0,348	6,479
7	0,002106	92	6,124	0,002	0,129	0,339	6,461
8	0,002106	91,5	6,132	0,002	0,129	0,339	6,469

Tabelle 7.

1. Dissoziationskonstante der cis-Cyclopropan-1,2-dicarbonsäure
in 50-proz. Methylalkohol, $t = 24^{\circ}$.
— $\log K_1 = 3,87$.

No.	$\frac{[\text{RCOOH}]}{[\text{RCOONa}]}$	E. M. K.	$-\log a_{\text{H}}$	$+\log a$	μ	$-\log f$	$-\log K_1$
1	0,01752	249,5	3,680	0,011	0,139	0,168	3,837
2	0,01752	249,5	3,680	0,011	0,139	0,158	3,837
3	0,00876	247	3,722	0,019	0,130	0,164	3,867
4	0,00876	246,5	3,731	0,019	0,130	0,164	3,876
5	0,00438	243,5	3,782	0,034	0,125	0,162	3,910
6	0,00438	243	3,790	0,034	0,125	0,162	3,912

¹⁾ Vgl. den Versuchsteil der vorangehenden Arbeit.

Tabelle 8.

2. Dissoziationskonstante der cis-Cyclopropan-1,2-dicarbonsäure
in 50-proz. Methylalkohol, $t = 24^{\circ}$.

— $\log K_2 = 7,89$.

No.	$\frac{[\text{RCOOH}]}{[\text{RCOONa}]}$	E. M. K. ¹⁾	$-\log a_{\text{H}}$	μ	$-\log \frac{f^{\pm}}{f}$	$-\log K_2$
1	0,01373	32,5	7,356	0,177	0,539	7,895
2	0,01373	32	7,365	0,177	0,539	7,904
3	0,006865	31	7,382	0,149	0,513	7,895
4	0,006865	31,5	7,373	0,149	0,513	7,886
5	0,003433	32	7,365	0,135	0,500	7,865
6	0,003433	30	7,399	0,135	0,500	7,899
7	0,001716	30,5	7,390	0,128	0,489	7,879
8	0,001716	29	7,416	0,128	0,489	7,905

Tabelle 9.

1. Dissoziationskonstante der cis-Cyclobutan-1,3-dicarbonsäure
in Wasser, $t = 25^{\circ}$.

— $\log K_1 = 4,03$.

No.	$\frac{[\text{RCOOH}]}{[\text{RCOONa}]}$	E. M. K.	$-\log a_{\text{H}}$	$+\log a$	μ	$-\log f$	$-\log K_1$
1	0,02030	222,5	3,912	0,005	0,141	0,117	4,024
2	0,02030	222,5	3,912	0,005	0,141	0,117	4,024
3	0,01015	222	3,920	0,011	0,131	0,115	4,024
4	0,01015	222	3,920	0,011	0,131	0,115	4,024
5	0,005075	221	3,937	0,020	0,126	0,114	4,031
6	0,005075	221	3,937	0,020	0,124	0,112	4,047
7	0,002538	219	3,971	0,036	0,124	0,112	4,047
8	0,002538	219,5	3,962	0,036	0,124	0,112	4,038

Tabelle 10.

2. Dissoziationskonstante der cis-Cyclobutan-1,3-dicarbonsäure
in Wasser, $t = 25^{\circ}$.

— $\log K_2 = 5,31$.

No.	$\frac{[\text{RCOOH}]}{[\text{RCOONa}]}$	E. M. K.	$-\log a_{\text{H}}$	$+\log R$	μ	$-\log \frac{f^{\pm}}{f}$	$-\log K_2$
1	0,01648	156	5,029	0,091	0,187	0,381	5,319
2	0,01648	156,5	5,020	0,092	0,187	0,381	5,309
3	0,00824	156	5,029	0,090	0,154	0,359	5,298
4	0,00824	155,5	5,037	0,090	0,154	0,359	5,306
5	0,00412	155	5,045	0,087	0,137	0,347	5,305
6	0,00412	155	5,045	0,087	0,137	0,347	5,305
7	0,00206	154,5	5,053	0,086	0,130	0,341	5,308
8	0,00206	154	5,062	0,086	0,130	0,341	5,317

¹⁾ Die Potentiale bleiben nicht länger als vier bis fünf Minuten konstant wegen der schon beträchtlichen Alkalität der Lösung.

Tabelle 11.

1. Dissoziationskonstante der cis-Cyclobutan-1,3-dicarbonsäure
in 50-proz. Methylalkohol, $t = 25^{\circ}$.

$$-\log K_1 = 5,03.$$

No.	$\frac{[\text{RCOOH}]}{[\text{RCOONa}]}$	E. M. K.	$-\log a_{\text{H}}$	$+\log a$	μ	$-\log f^-$	$-\log K_1$
1	0,02046	179	4,859	—	0,141	0,169	5,028
2	0,02046	179	4,859	—	0,141	0,169	5,028
3	0,01023	178,5	4,868	0,001	0,131	0,164	5,031
4	0,01023	178,5	4,868	0,001	0,131	0,164	5,031
5	0,005115	178	4,875	0,002	0,126	0,162	5,035
6	0,005115	178	4,875	0,002	0,126	0,162	5,035

Tabelle 12.

2. Dissoziationskonstante der cis-Cyclobutan-1,3-dicarbonsäure
in 50-proz. Methylalkohol, $t = 25^{\circ}$.

$$-\log K_2 = 6,46.$$

No.	$\frac{[\text{RCOOH}]}{[\text{RCOONa}]}$	E. M. K.	$-\log a_{\text{H}}$	$+\log f$	μ	$-\log \frac{f^-}{f}$	$-\log K_2$
1	0,01382	111	6,000	0,088	0,176	0,538	6,450
2	0,01382	111	6,000	0,088	0,176	0,538	6,450
3	0,00691	110	6,017	0,086	0,149	0,513	6,444
4	0,00691	110	6,017	0,086	0,149	0,513	6,444
5	0,003455	108	6,051	0,081	0,135	0,500	6,470
6	0,003455	108	6,051	0,081	0,135	0,500	6,470

Tabelle 13.

1. Dissoziationskonstante der cis-Cyclopentan-1,2-dicarbonsäure
in Wasser, $t = 19^{\circ}$.

$$-\log K_1 = 4,37.$$

No.	$\frac{[\text{RCOOH}]}{[\text{RCOONa}]}$	E. M. K.	$-\log a_{\text{H}}$	$+\log a$	μ	$-\log f^-$	$-\log K_1$
1	0,006433	207	4,268	0,007	0,127	0,115	4,376
2	0,006433	206,5	4,276	0,007	0,127	0,115	4,384
3	0,003216	207	4,268	0,014	0,124	0,113	4,367
4	0,003216	207,5	4,259	0,014	0,124	0,113	4,358
5	0,001801	205,5	4,294	0,024	0,123	0,112	4,382
6	0,001801	205,5	4,294	0,024	0,123	0,112	4,382
7	0,001608	206,5	4,276	0,028	0,123	0,112	4,360
8	0,001608	206,5	4,276	0,028	0,123	0,112	4,360
9	0,004503	207	4,268	0,010	0,126	0,114	4,372
10	0,004503	206,5	4,276	0,010	0,126	0,114	4,380
11	0,001286	206	4,285	0,035	0,122	0,111	4,361
12	0,001286	206	4,285	0,035	0,122	0,111	4,361

Tabelle 14.

2. Dissoziationskonstante der cis-Cyclopentan-1,2-dicarbonsäure
in Wasser, $t = 19^{\circ}$.

$-\log K_2 = 6,51$.

No.	$\frac{[\text{RCOOH}]}{[\text{RCOONa}]}$	E. M. K.	$-\log a_{\text{H}}$	μ	$-\log \frac{f^{\pm}}{f^-}$	$-\log K_2$
1	0,006869	96	6,185	0,149	0,356	6,541
2	0,006869	95,5	6,194	0,149	0,356	6,550
3	0,003434	98,5	6,142	0,135	0,344	6,486
4	0,003434	97,5	6,159	0,135	0,344	6,503
5	0,001923	96,5	6,176	0,129	0,339	6,515
6	0,001923	96	6,185	0,129	0,339	6,524
7	0,001717	98	6,151	0,128	0,339	6,490
8	0,001717	97,5	6,159	0,128	0,339	6,498

Tabelle 15.

1. Dissoziationskonstante der cis-Cyclopentan-1,2-dicarbonsäure
in 50-proz. Methylalkohol, $t = 19^{\circ}$.

$-\log K_1 = 5,42$.

No.	$[\text{RCOOH}]$	$[\text{RCOONa}]$	E. M. K.	$-\log a_{\text{H}}$	$-\log a$	μ	$-\log f^-$	$-\log K_1$
1	0,003634	0,001847	181	4,927	0,290	0,123	0,160	5,377
2	0,003634	0,001847	181	4,927	0,290	0,123	0,160	5,377
3	0,002544	0,001293	180	4,944	0,290	0,122	0,160	5,394
4	0,002544	0,001293	180,5	4,936	0,290	0,122	0,160	5,386
5	0,001817	0,000924	178	4,979	0,289	0,122	0,160	5,448
6	0,001817	0,000924	178,5	4,971	0,289	0,122	0,160	5,420
7	0,001453	0,000739	178,5	4,971	0,288	0,122	0,160	5,419
8	0,001453	0,000739	178	4,979	0,288	0,122	0,160	5,427
9	0,001090	0,000554	181,5	4,919	0,286	0,122	0,160	5,365
10	0,001090	0,000554	178	4,979	0,286	0,122	0,160	5,425

No.	$\frac{[\text{RCOOH}]}{[\text{RCOONa}]}$	E. M. K.	$-\log a_{\text{H}}$	$+\log a$	μ	$-\log f^-$	$-\log K_1$
11	0,006894	160,5	5,281	0,001	0,128	0,163	5,443
12	0,006894	160,5	5,281	0,001	0,128	0,163	5,443
13	0,004826	162	5,255	0,001	0,126	0,162	5,416
14	0,004826	162	5,255	0,001	0,126	0,162	5,416
15	0,003413	161	5,272	0,002	0,124	0,161	5,431
16	0,003413	159	5,307	0,002	0,124	0,161	5,466
17	0,001707	160	5,289	0,003	0,123	0,160	5,446
18	0,001707	160	5,280	0,003	0,123	0,160	5,446

Tabelle 16.

2. Dissoziationskonstante der cis-Cyclopentan-1,2-dicarbonsäure
in 50-proz. Methylalkohol, $t = 17^{\circ}$.
— $\log K_2 = 7,68$.

No.	$\frac{[\text{RCOOH}]}{[\text{RCOONa}]}$	E. M. K.	$-\log a_{\text{H}}$	μ	$-\log \frac{f^-}{f}$	$-\log K_2$
1	0,006578	56	7,134	0,147	0,510	7,644
2	0,006578	51,5	7,214	0,147	0,510	7,724
3	0,004605	51,5	7,214	0,139	0,504	7,718
4	0,004605	52	7,204	0,134	0,499	7,703
5	0,003289	52	7,204	0,134	0,499	7,677
6	0,003289	53,5	7,178	0,134	0,499	7,677
7	0,001645	54	7,169	0,128	0,488	7,657
8	0,001645	53	7,186	0,128	0,488	7,674
9	0,004427	53,5	7,129	0,139	0,504	7,633
10	0,004427	52	7,155	0,139	0,504	7,659

Tabelle 17.

1. Dissoziationskonstante der cis-Cyclopentan-1,3-dicarbonsäure
in Wasser, $t = 22^{\circ}$.
— $\log K_1 = 4,23$.

No.	$[\text{RCOOH}]$	$[\text{RCOONa}]$	E. M. K.	$-\log a_{\text{H}}$	$+\log a$	μ	$-\log f^-$	$-\log K_1$
1	0,01948	0,01843	217	4,055	0,980 ⁻¹	0,139	0,116	4,191
2	0,01948	0,01843	217	4,055	0,980 ⁻¹	0,139	0,116	4,191
3	0,00974	0,009215	215,5	4,081	0,996 ⁻¹	0,130	0,115	4,200
4	0,00974	0,009215	216	4,072	0,996 ⁻¹	0,130	0,115	4,191
5	0,00487	0,004607	212,5	4,132	0,989 ⁻¹	0,126	0,114	4,257
6	0,00487	0,004607	212,5	4,132	0,989 ⁻¹	0,126	0,114	4,257
7	0,002435	0,002304	213	4,124	0,003	0,123	0,112	4,233
8	0,002435	0,002304	210,5	4,167	0,001	0,123	0,112	4,278
9	0,002435	0,002304	211,5	4,149	0,002	0,123	0,112	4,259

Tabelle 18.

2. Dissoziationskonstante der cis-Cyclopentan-1,3-dicarbonsäure
in Wasser, $t = 21^{\circ}$.
— $\log K_2 = 5,53$.

No.	$\frac{[\text{RCOOH}]}{[\text{RCOONa}]}$	E. M. K.	$-\log a_{\text{H}}$	$+\log f$	μ	$-\log \frac{f^-}{f}$	$-\log K_2$
1	0,01978	148,5	5,238	0,087	0,200	0,388	5,539
2	0,01978	149,5	5,221	0,091	0,200	0,388	5,518
3	0,00989	148	5,246	0,086	0,161	0,365	5,525
4	0,00989	147	5,264	0,083	0,161	0,365	5,546
5	0,004945	147	5,264	0,083	0,141	0,350	5,531
6	0,004945	146,5	5,272	0,082	0,141	0,350	5,540
7	0,002473	148	5,246	0,074	0,130	0,341	5,513

Tabelle 19.

1. Dissoziationskonstante der cis-Cyclopentan-1,3-dicarbonsäure
in 50-proz. Methylalkohol, $t = 23^{\circ}$.
— $\log K_1 = 5,12$.

No.	$\frac{[\text{RCOOH}]}{[\text{RCOONa}]}$	E. M. K.	$-\log a_{\text{H}}$	$+\log a$	μ	$-\log f^-$	$-\log K_1$
1	0,01942	178	4,915	—	0,140	0,168	5,083
2	0,01942	176,5	4,941	—	0,140	0,168	5,109
3	0,01942	177,5	4,924	—	0,140	0,168	5,092
4	0,00971	176	4,949	0,001	0,131	0,164	5,112
5	0,00971	175,5	4,948	0,001	0,131	0,164	5,121
6	0,004855	174	4,984	0,002	0,126	0,162	5,144
7	0,004855	174	4,984	0,002	0,126	0,162	5,144
8	0,002428	175,5	4,958	0,004	0,123	0,161	5,115
9	0,002428	175	4,967	0,004	0,123	0,161	5,124

Tabelle 20.

2. Dissoziationskonstante der cis-Cyclopentan-1,3-dicarbonsäure
in 50-proz. Methylalkohol, $t = 23^{\circ}$.
— $\log K_2 = 6,79$.

No.	$[\text{RCOOH}]$	$[\text{RCOONa}]$	E. M. K.	$-\log a_{\text{H}}$	$+\log R$	μ	$-\log \frac{f^-}{f}$	$-\log K_2$
1	0,01380	0,01052	103	6,183	$0,959^{-1}$	0,167	0,531	6,755
2	0,01380	0,01052	102,5	6,192	$0,958^{-1}$	0,167	0,531	6,765
3	0,00690	0,00526	100,5	6,226	$0,953^{-1}$	0,144	0,507	6,780
4	0,00690	0,00526	100,5	6,226	$0,953^{-1}$	0,144	0,507	6,780
5	0,00345	0,00263	98,5	6,260	$0,948^{-1}$	0,132	0,495	6,807
6	0,00345	0,00263	97,5	6,277	$0,945^{-1}$	0,132	0,495	6,827

Tabelle 21¹⁾.

1. Dissoziationskonstante der cis-Äthylenoxyd-dicarbonsäure
in Wasser, $t = 18^{\circ}$, (KCl-Konzentration konstant = 0,062 molar).
— $\log K_1 = 1,94$.

No.	$\frac{[\text{RCOOH}]}{[\text{RCOONa}]}$	E. M. K. ²⁾	$-\log a_{\text{H}}$	III	μ	$-\log f^-$	$-\log K_1$
1	0,0507	334,6	2,074	-0,145	0,091	0,102	2,031
2	0,0254	331,7	2,121	-0,290	0,078	0,100	1,931
3	0,0127	322,8	2,276	-0,401	0,072	0,096	1,971
4	0,00634	313,8	2,435	-0,586	0,070	0,092	1,941
5	0,00317	302,0	2,639	-0,748	0,067	0,092	1,983

¹⁾ Vergl. Fussnote 2 auf Seite 225.

²⁾ Mittelwert aus je 2 Messungen.

Tabelle 22¹⁾.

2. Dissoziationskonstante der cis-Äthylenoxyd-dicarbonensäure in Wasser
 $t = 18^\circ$, (KCl-Konzentration konstant = 0,047 molar).

— $\log K_2 = 3,92$.

No.	$\frac{[\text{RCOOH}]}{[\text{RCOONa}]}$	E. M. K. ²⁾	$-\log a_{\text{H}}$	$+\log h$	μ	$-\log \frac{f}{f'}$	$-\log K_2$
1	0,0254	247,2	3,581	0,03	0,110	0,32	3,87
2	0,0127	241,8	3,671	0,04	0,095	0,31	3,94
3	0,00634	237,8	3,744	0,05	0,063	0,27	3,96
4	0,000793	229,4	3,893	0,18	0,049	0,24	3,95
5	0,000198	217,1	4,106	0,44	0,048	0,24	3,91

Tabelle 23.

1. Dissoziationskonstante der cis-Äthylenoxyd-dicarbonensäure
in 50-proz. Methylalkohol, $t = 18^\circ$.

— $\log K_1 = 2,97$.

No.	$\frac{[\text{RCOOH}]}{[\text{RCOONa}]}$	E. M. K.	$-\log a_{\text{H}}$	$+\text{III}$	μ	$-\log f'$	$-\log K_1$
1	0,01639	302	2,846	0,066	0,138	0,167	2,947
2	0,01639	302	2,846	0,066	0,138	0,167	2,947
3	0,00819	297	2,924	0,121	0,130	0,163	2,966
4	0,00819	297	2,924	0,121	0,130	0,163	2,966
5	0,00459	292,5	3,011	0,210	0,126	0,162	2,963
6	0,00459	292,5	3,011	0,210	0,126	0,162	2,963
7	0,00410	290,5	3,045	0,212	0,125	0,162	2,995
8	0,00410	290,5	3,045	0,212	0,125	0,162	2,995

Tabelle 24.

2. Dissoziationskonstante der cis-Äthylenoxyd-dicarbonensäure
in 50-proz. Methylalkohol, $t = 19^\circ$.

— $\log K_2 = 4,88$.

No.	$\frac{[\text{RCOOH}]}{[\text{RCOONa}]}$	E. M. K.	$-\log a_{\text{H}}$	$+\log h$	μ	$-\log \frac{f}{f'}$	$-\log K_2$
1	0,01027	216,5	4,314	0,009	0,166	0,530	4,835
2	0,01027	216	4,323	0,009	0,166	0,530	4,844
3	0,00514	213	4,374	0,015	0,144	0,507	4,866
4	0,00514	213	4,374	0,015	0,144	0,507	4,866
5	0,002876	210,5	4,418	0,020	0,132	0,495	4,893
6	0,002876	210	4,426	0,020	0,132	0,495	4,901
7	0,00257	209,5	4,435	0,022	0,128	0,488	4,901
8	0,00257	209,5	4,435	0,022	0,128	0,488	4,901

Zürich, Labor. für allgem. und analyt. Chemie der
Eidg. Techn. Hochschule.

¹⁾ Vergl. Fussnote 2 auf Seite 225.

²⁾ Mittelwert aus je 2 Messungen.

Über den Einfluss der Sensibilisierung photographischer Schichten auf ihre spektrale Empfindlichkeit und Gradation.

A. F. Bürki und V. R. Pfrunder.

(14. II. 30.)

Es ist bekannt, dass Schwärzungskurven ein und derselben Emulsion, die mit verschiedenen Lichtquellen¹⁾, von unter sich gleicher optischer Helligkeit, unter genau gleichen Umständen, aufgenommen worden sind, typische Abweichungen voneinander aufweisen. Die spektrale Zusammensetzung des Lichtes muss somit von Einfluss sein auf die Gradation, was bereits von *Hnatek* beobachtet wurde²⁾.

Zweck der vorliegenden Arbeit war es, zu untersuchen, wie sich die Schwärzungskurve, speziell ihre Neigung gegen die Abszissenachse, repräsentiert durch die trigonometrische Tangente γ ihres geradlinigen Teiles, in den verschiedenen Zonen des Spektrums verhält. Weiter sollte der Einfluss der Sensibilisation einer nicht farbempfindlichen Platte durch Baden in Farbstofflösungen auf die Gradation untersucht werden.

Interessant erschien es, eventuelle Zusammenhänge zwischen der Gradationskonstanten γ und dem *Schwarzschild'schen* Exponenten zu finden.

Endlich sollte studiert werden, wie eine Steigerung der Empfindlichkeit durch Hypersensibilisation³⁾ auf die Schwärzungskurve einwirkt.

Methodik und experimentelle Durchführung unserer Arbeit.

Wir geben, der Einfachheit der Darstellung wegen, zunächst eine Übersicht über die von uns verwendeten Apparate.

1. Lichtquellen.

Zu unseren Versuchen verwendeten wir zwei Arten von Lichtquellen, nämlich:

A. Standard-Lichtquellen

von genau bekannter, konstanter Intensität. Als solche dienten:

- a) Die *Hefner-Kerze*.
- b) Die *Scheiner'sche Benzinkerze*.
- c) Magnesiumstreifen nach *J. M. Eder*⁴⁾, hergestellt von der Firma *Herlango*, Wien.

1) Etwa *Hefner-Kerze* und elektrisches Glühlicht, oder Magnesiumlicht.

2) *Hnatek*, Z. wiss. Photogr. 1916, 271.

3) *Jacobsöh*n, Phot. Industrie, 1928, 59.

4) Vgl. *Eder*, „Ein neues Graukeil-Photometer“, Knapp, Halle 1920.

Das Arbeiten mit der *Hefner*-Kerze, einer offen brennenden Lichtquelle, bietet für länger dauernde Untersuchungen eine Menge von Schwierigkeiten und Unannehmlichkeiten, wie etwa die durch das fast unvermeidliche Flackern bedingte Inkonstanz, die langwierige Einregulierung und die Notwendigkeit dauernder Kontrolle und Überwachung während der ganzen Versuchsdauer.

Beim Arbeiten mit der *Scheiner*-Kerze fällt zwar die Gefahr des Flackerns weg, aber bei längerem Brennen können auch bei ihr Intensitätsschwankungen auftreten. Hier ist auch die Schwierigkeit der Beschaffung des richtigen Brennstoffes (Benzin vom spez. Gew. 0,7 und vom Sdp. 60—100°) zu erwähnen.

Eine weitere Schwierigkeit, besonders beim Arbeiten mit der *Hefner*-Kerze, lag darin, das von den Zimmerwänden reflektierte Licht auszuschalten.

Da ferner die Intensität der *Hefner*- wie der *Scheiner*-Kerze im Vergleich zu derjenigen des Tageslichtes recht gering ist, so entschlossen wir uns, eine andere Lichtquelle zu benutzen, die nach genauer Eichung mit der oben erwähnten als Sekundär-Standard dienen konnte.

B. Sekundäre Lichtquellen

Wir wählten dazu eine elektrische Glühbirne von 3,5 Volt, wie sie für Taschenlampen gebräuchlich ist. Die Birne war mattiert und wurde von einem zweizelligen Akkumulator gespiesen.

Zur Vermeidung von Fehlern infolge reflektierter Strahlung liessen wir die Lampe im Innern eines etwa 10 cm langen Rohres brennen, dessen offenes Ende zwecks Gewinnung eines gleichmässigen Lichtstromes mit einer Mattscheibe verschlossen war. Das Licht wurde dem Tageslicht ähnlich gemacht, indem wir es eine Kupfer(II)tetrammin-sulfatlösung passieren liessen, die mittelst eines Lichtfarbenprüfers¹⁾ abgestimmt war.

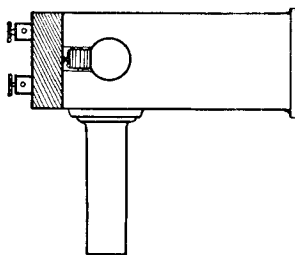


Fig. 1.

¹⁾ L. David, Photogr. Praktikum, 6. Aufl., S. 332, Knapp, Halle.

Das Rohr kam in horizontaler Lage in einen Stativaufsatz einer optischen Bank von 4 m Länge. Die Lampe brannte mit 4,00 Volt und 0,245 Amp. Vor und nach jedem Versuch wurden Spannung und Stromstärke kontrolliert.

Infolge der kleinen Überspannung, mit der das Lämpchen brannte, erfolgte im Laufe der Zeit eine Abnahme der durchgehenden Watts und damit auch eine Abnahme der Helligkeit. Um auch diesen Fehler beheben zu können, legten wir uns ein Diagramm an, aus dem die durch die Zerstäubung des Glühfadens bedingte Abnahme der Wattzahl und die Verkleinerung der Intensität sofort korrigiert werden konnte (Fig. 2).

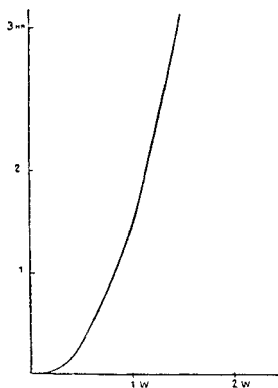


Fig. 2.

Bei 4 Volt und 0,25 Amp. wurde die optische Helligkeit mit Hilfe des *Lummer-Brodhun'schen* Photometers zu 2,6 HK ermittelt. Die photochemische Helligkeit erwies sich jedoch als bedeutend grösser, und wir waren gezwungen, für unsere Zwecke diese „aktinische“ Helligkeit zu ermitteln.

Zur Lösung dieser Aufgabe suchten wir eine Silberbromidemulsion, die gleiche Schwellenwertempfindlichkeit gegenüber der *Hefner*-Kerze und dem von *Eder* angegebenen Magnesium-Standard zeigte. Die Ermittlung des Schwellenwertes erfolgte mit dem *Eder-Hecht*-Graukeil-Sensitometer.

Unter einem Graukeil mit verschiebbarer Blende wurden nun auf eine solche Platte im Format 9×12 cm sechs Aufnahmen gemacht, und zwar vier mit Magnesium-Licht, eine fünfte mit der *Hefner*-Kerze und endlich eine sechste mit der zu eichenden Lampe. Das Mittel aus den Schwellenwerten der ersten fünf Aufnahmen ergab den Absolutwert der Empfindlichkeit unserer Platte. Die sechste Schwellenwertablesung erlaubte, auf Grund der Empfindlichkeitszahlen der einzelnen Grade des Sensitometers eine annähernde Bestimmung der gesuchten Intensität unserer Lampe.

Durch weitere Probeaufnahmen mit wechselnder Entfernung der Lampe liess sich der genaue Wert der photochemischen Helligkeit ermitteln. Eine solche Lampe ergab zum Beispiel bei 4,0 Volt und 0,245 Amp. im Abstand von 181 cm die photochemische Helligkeit 1 Phot, während ihre optische Helligkeit zu 2,6 *HK* ermittelt worden war. Die elektrische Lampe würde demnach im Abstände von 161 cm dieselbe optische Helligkeit besitzen wie die *Hefner*-Kerze in 100 cm Abstand. Die photochemisch wirksame Intensität ist demnach noch grösser, denn hier ist im Abstände von 181 cm dieselbe Wirkung auf der photographischen Platte zu erzielen, die die *Hefner*-Amylacetat-Lampe in 100 cm Abstand erzeugt. Mit andern Worten heisst dies, dass die elektrische Glühlampe photochemisch wirksamer ist, als die *Hefner*-Kerze mit ihrem Reichtum an gelben Strahlen.

Mit dieser Lichtquelle bestimmten wir zunächst die Empfindlichkeit einer Anzahl Handelsplatten von bekanntem Schwellenwert. Da wir gut übereinstimmende Werte fanden, machten wir alle Empfindlichkeitsbestimmungen ausschliesslich mit dieser Lampe. Die in der Arbeit aufgeführten Empfindlichkeiten sind alle mit dieser Lichtquelle und einem *Eder-Hecht*-Keil mit der Keilkonstanten 0,40 bestimmt worden. Sie zeigen also *Eder-Hecht*-Grade. Tabelle 1 zeigt einige von uns gemessene Schwellenwerte, verglichen mit den von der Fabrik angegebenen Werten.

Tabelle 1.

Plattensorte	Gefundene Empfindlichkeit		Fabrikangabe
	<i>Eder-Hecht</i>	<i>Scheiner</i>	<i>Scheiner</i>
Satrap Moment . .	78	15	16
Hauff extra	86	17	17
Hauff ultra	90	20	20
Lomberg ortho Elur	90	20	23
Perutz Ag-Eosin .	72	12	12—13

C. Starke konstante Lichtquellen.

a) Eine Wolfram-Punktlichtlampe für Wechselstrom von 220 Volt und 2,5 Amp. System Osram, Type C. Diese Lampe benützten wir für unsere Spektral-Aufnahmen.

b) Eine mattierte Nitalampe von 75 Watt. Diese wurde in einen Blechkasten eingebaut, der vorn eine ca. 2 cm weite, runde Öffnung besass, die durch eine Opalglasscheibe abgeschlossen war. Vor dieser Öffnung befand sich eine Vorrichtung zur Befestigung von Filtern, da wir für unsere Untersuchungen oft farbiges Licht brauchten.

c) Eine Quecksilberdampflampe, System *Heraeus*. Diese erwies sich nach einstündigem Einbrennen als eine recht konstante Lichtquelle. Wir benützten sie einerseits zum Eichen der Spektralaufnahmen, indem wir über das Spektrum der Punktlichtlampe ein Quecksilberdampf-Spektrum photographierten, das uns bekannte, feste Linien gab, die mit der zum Spektrographen gehörenden Wellenlängenskala in Koizidenz gebracht wurden.

Andererseits benützten wir die Quecksilberlampe auch, um, unter Verwendung von geeigneten Wrattenfiltern, spektralreines blaues, grünes und gelbes Licht zu erzeugen, wie wir es benötigten zur Herstellung von Gradationskurven mittelst Graukeil und Densograph. Dazu war die Lampe vollständig lichtdicht in einen Holzkasten eingeschlossen und brannte mit 60 Volt und 3,5 Amp. Auf der Höhe des Bogens war die Wandung von einem runden Loch durchbrochen, das auf der innern Seite des Holzes mit einer Mattscheibe verschlossen war und durch welches das Licht austreten konnte. Um monochromatisches Licht zu erhalten, konnte diese Öffnung mit Farbfiltern versehen werden.

2. Der Spektralapparat.

Zu unseren Spektralaufnahmen verwendeten wir einen Prismenspektrographen von *Fuess*, Berlin, Nr. 88. Die Kassette desselben fasste eine Platte im Format 5×15 cm, die wir durch Halbieren einer 10×15 -Platte erhielten. Das Bild der leuchtenden Wolframkugel unserer Lampe wurde durch eine Linse aus ca. 170 cm Entfernung auf den Spalt des Kollimatorrohres geworfen.

3. Sensitometer.

Die Empfindlichkeitsbestimmungen wurden anfangs mit dem Universal-Sensitometer nach *Scheiner-Töpfer*¹⁾, hergestellt von den *Askania-Werken A. G.*, Berlin-Friedenau, ausgeführt, aber die Genauigkeit der Bestimmungen, wie sie dieses Instrument erlaubt, erwies sich als ungenügend, und wir verwendeten für die späteren Versuche ausschliesslich Graukeil-Sensitometer. Wir benützten Keile von den Konstanten 0,10, 0,30, 0,40 und 0,50. Diese Keilkonstanten wurden von uns genau nachgemessen, und zwar auf optischem und photographischem Wege²⁾. Wir prüften die Keile ferner auf den gleichmässigen Verlauf der Dichtezunahme³⁾, wie auch auf das eventuelle Auftreten selektiver Absorption im sichtbaren Gebiet.

Um die Wirkung störenden Nebenlichtes auszuschalten, brachten wir den Keil in eine mit schwarzem Papier ausgekleidete Holzkiste von $15 \times 20 \times 150$ cm, die auf der der Lichtquelle zugewandten Seite eine Öffnung von 15×20 cm aufwies.

¹⁾ *J. Scheiner*, Z. Instrumentenkunde (1894).

²⁾ Nach *Weigert*, Optische Methoden, § 61.

³⁾ *Hnatek*, Z. wiss. Phot. **24**, 310; Phot. Ind. **1929**, 104.

4. Zeitmessapparate.

Als Zeitmessinstrument diente eine elektrische Sekundenuhr, die von einer Normal-Pendeluhr im Präzisionsraum der Physikalisch-chemischen Anstalt aus gesteuert wurde. Diese Uhr hat den Vorteil, dass sie auch bei völliger Dunkelheit ein sehr genaues Arbeiten gestattet, indem jede Sekunde durch ein kurzes Ticken angezeigt wird, so dass es leicht ist, die Sekunden abzuzählen. Ein Vergleich mit einer Stoppuhr ergab, dass sich die Zeit auf diese Weise bis auf eine Fünftelsekunde genau messen lässt.

Zur genauen Bestimmung von Zeiten von einer Sekunde abwärts benützten wir einen genau kontrollierten Kompurverschluss.

5. Schwärzungsmesser.

Zur Schwärzungsmessung verwendeten wir:

- a) Einen Densographen nach *Goldberg*¹⁾, der zuerst von uns geeicht worden war.
- b) Ein Polarisations-Photometer nach *Martens*²⁾ (*Schmidt & Haensch*).

Arbeitsmethoden.

A. Bestimmung der Empfindlichkeit.

Zur Erlangung der grösstmöglichen Genauigkeit unserer sensitometrischen Untersuchungen bestimmten wir zunächst die Empfindlichkeit einer grösseren Anzahl im Handel befindlicher Platten, einerseits mit dem *Scheiner*-Sensitometer, andererseits nach dem Keilverfahren. Da wir uns für unsere weiteren Arbeiten für eines dieser Instrumente entscheiden mussten, konnten wir durch Vergleich der Resultate das geeignetere Instrument herausfinden. Der Graukeil erwies sich für unsere Zwecke als günstiger. Er lieferte besser unter sich übereinstimmende Werte, war einfacher in der Handhabung und endlich auch ökonomischer. Als Intensitätsskala entsprach er auch besser den Verhältnissen der praktischen Photographie als das *Scheiner*-Instrument mit seiner Zeitskala und dem schwer fassbaren Effekt der intermittierenden Belichtung.

Für die Vergleichsaufnahmen mit der *Scheiner*-Kerze und der Amylacetatlampe spielte die geringe spektrale Verschiedenheit dieser Lichtquellen keine Rolle. Beide Aufnahmen wurden gleichzeitig entwickelt und nachher der Schwellenwert ermittelt, indem man die Streifen auf eine Opalglasscheibe legte und diese gegen eine weisse Wand hielt³⁾. Bei den Keilaufnahmen legten wir noch einen Millimetermaßstab auf die photographierte Skala, zur genaueren Ablesung. Die erhaltenen Resultate verglichen wir unter Zuhilfenahme der Tabellen von *Eder*⁴⁾. Es zeigten sich zuerst Differenzen, welche die möglichen

¹⁾ *Goldberg*, Der Aufbau des photographischen Bildes, 2. Aufl., Halle 1925.

²⁾ *Martens*, Physikal. Z. **1**, 299 (1899); Phot. Korr. **1901**, 228.

³⁾ *Neugebauer*, Photofreund, **1927**, Heft 3–6.

⁴⁾ *Eder*, Ein neues Graukeil-Sensitometer, Halle 1920.

Versuchsfehler bei weitem überstiegen. Beispielsweise fanden wir für eine Silbereosinplatte der Firma Perutz 86° *EH.*, was 18° *Scheiner* entsprechen würde, während nach Angabe der Fabrik die Empfindlichkeit 12—13° *Sch.* beträgt.

Wenn uns also die Keilmethode vorerst zu hohe Werte lieferte, so erhielten wir mit dem *Scheiner*-Instrument zu niedrige Zahlen. Eine Änderung der Drehung der *Scheiner*-Scheibe, deren Tourenzahl zwischen 300—1200 Umdrehungen pro Minute variierte, änderte nichts an den unrichtigen Resultaten. Diese mussten also von Fehlern der Lichtquelle herrühren, was uns durch einen weitem Versuch bestätigt wurde, bei dem wir an Stelle der *Scheiner*-Kerze in 1 m Abstand die *Hefner*-Kerze in 3,637 m Abstand verwendeten, wie *Eder* es vorschreibt, und der ein recht befriedigendes Resultat zeitigte. Damit war bewiesen, dass der stets auftretende Fehler von der *Scheiner*-Benzinlampe herrühren musste. Da diese jedoch genau die vorgeschriebene Masse besass, so musste das Benzin nicht geeignet sein, obwohl es, wie vorgeschrieben, ein spez. Gew. von 0,70 besass. Die Destillation ergab, dass unser Benzin ein Gemisch von Leicht- und Schwerbenzin war, das sich trotz des richtigen spez. Gew. nicht für die *Scheiner*-Lampe eignete. Durch wiederholte fraktionierte Destillation von gewöhnlichem Autobenzin zwischen 60° und 100° konnten wir eine Fraktion vom spez. Gew. 0,70 isolieren, die für uns brauchbar war. Es genügt somit beim Arbeiten mit der *Scheiner*-Benzinlampe nicht, das spez. Gew. des Benzins allein zu kontrollieren. Es wird stets zweckmässig sein, den Brennstoff selbst zu destillieren.

Die für die Keil-Sensitometrie benützten Graukeile untersuchten wir auf ihre gleichmässige Dichtezunahme. Da ferner trotz der meist bis auf drei Dezimalen aufgedruckten Keilkonstanten oft erhebliche Abweichungen von dem gegebenen Werte vorkommen, schritten wir auch zu einer eigenen Bestimmung dieser Konstanten.

Die gleichmässige Dichtezunahme wurde geprüft, indem wir am rechten Rande die Dichte von 10 zu 10 mm mittelst des *Martens*'schen Polarisationsphotometers bestimmten. Nach jeder Messung verschob man den Keil parallel zu seiner Scheitelkante von rechts nach links, wobei darauf geachtet wurde, ob die gleiche Helligkeit der beiden Gesichtsfelder des Photometers bestehen blieb oder irgendwo gestört wurde. Ebenso musste bei einer Keilkopie die Gradeinteilung gleichmässig über das ganze Feld verlaufen. Veränderte sich die Helligkeit im Photometer, oder war die Gradeinteilung der Kopie nur teilweise sichtbar, so war der Keil für uns unbrauchbar.

Bestimmung der Keilkonstanten.

Aus der Dichtezunahme von 10 zu 10 mm liess sich die Keilkonstante berechnen und mit der angegebenen vergleichen.

Wir bestimmten die Keilkonstante indessen auch noch auf photographischem Wege, indem wir hinter unserem Graukeil zwei Aufnahmen mit gleicher Exposition, aber verschiedener Entfernung von der Lichtquelle machten¹⁾. Es gilt dann die Beziehung:

$$K = \frac{1}{n_1 - n_2} \cdot \lg \frac{d_1^2}{d_2^2},$$

wo $n_1 - n_2$ den Abstand gleicher Schwärzungen, d_1 und d_2 die beiden Abstände der Lichtquelle bedeuten. Wir benützten die optische Bank zu diesen Versuchen und wählten Abstände von 1 m und 4 m. Zur einfachen Ermittlung der Stellen gleicher Schwärzungen nahmen wir mit dem Densographen die Gradationskurven beider Streifen auf und erhielten so in dem Abstand der beiden Kurven direkt den Abstand gleicher Schwärzungen $n_1 - n_2$ (Fig. 3).

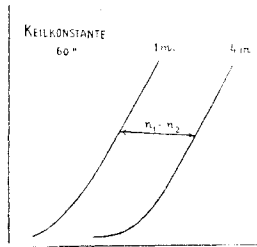


Fig. 3.

Es zeigte sich zu unserer Überraschung, dass die photographische Bestimmung andere Werte für die Keilkonstante ergab, als wir sie auf optischem Wege erhalten hatten. Die photographische Methode lieferte auch verschiedene Werte, je nachdem wir gewöhnliche, nichtsensibilisierte, orthochromatische oder panchromatische Platten verwendeten. Für jede der drei genannten Plattensorten fanden wir eine eigene Keilkonstante. Die für einen Graukeil von der Konstanten 0,40, auf photographischem Wege bestimmten Werte für blaues, grünes, gelbes und rotes Licht ergaben z. B.:

Tabelle 2.

Blau:	$n_1 - n_2$	2,474 cm	$K = 0,39$
Grün:	$n_1 - n_2$	2,633 cm	$K = 0,36$
Gelb:	$n_1 - n_2$	2,75 cm	$K = 0,35$
Rot:	$n_1 - n_2$	2,38 cm	$K = 0,42$

¹⁾ Weigert, Optische Methoden, § 61, Leipzig 1927.

Da auch verschiedene Lichtquellen zu verschiedenen Werten führten, war auf eine selektive Absorption zu schliessen, d. h. die Keile waren nicht neutral grau. Die Lichtstrahlen, die stärker absorbiert wurden, zeigten entsprechend höhere Keilkonstanten. Obwohl wir Graukeile von drei verschiedenen, guten Firmen zur Verfügung hatten, war es nicht möglich, einen Keil von einem absolut neutralen Grau zu finden. Beim Arbeiten mit farbigem Lichte mussten daher stets die entsprechenden Werte der Keilkonstanten berücksichtigt werden, um einwandfreie Resultate zu erhalten, wie dies auch *Lehmann* angibt¹⁾. Für die Empfindlichkeitsbestimmung der photographischen Praxis mit weissem Licht spielen allerdings diese Komplikationen keine Rolle.

B. Bestimmung der Gradation.

Die Gradations- oder Schwärzungskurve gibt den Zusammenhang an zwischen der auf eine Platte einwirkenden Lichtmenge und der von ihr nach der Entwicklung erzeugten Schwärzung. Es handelt sich also darum, einer Platte eine Reihe von bekannten Lichtmengen zuzuführen, die entstandenen Schwärzungen auszumessen und graphisch aufzutragen.

Zu diesem Zwecke können wir das *Scheiner*-Sensitometer benützen, das 20 Felder mit einer nach geometrischer Progression zunehmenden Beleuchtungsintensität liefert. Wir können uns aber auch eines Keiles bedienen, falls wir weisses Licht verwenden. Wie bereits erwähnt, war der Keil dagegen für farbiges Licht nicht zu gebrauchen, indem jede Spektralfarbe wieder eine individuelle Keilkonstante besitzt.

Orientierungshalber machten wir indessen dennoch vor jeder Untersuchung einige Probeaufnahmen hinter einem Graukeil mit vorgeschalteten Farbfiltern. Als Lichtquelle verwendeten wir für gelb, grün und blau die Quecksilberdampf-Lampe mit geeigneten Wrattenfiltern. Für rot dagegen gebrauchten wir die früher erwähnte Halbwattlampe, der wir ein Filter vorsetzten, das nur Licht von der Wellenlänge $640 \mu\mu$ und grösser durchliess.

Der Streifen wurde so belichtet, dass die maximale Schwärzung bei allen vier Aufnahmen ungefähr die gleiche war. Als Keil wurde der dem Densographen beigegebene Belichtungskeil benützt, da dieser die Bedingungen gleichmässiger Absorption am besten erfüllte. Seine Keilkonstante ergab sich bei der photographischen Bestimmung zu 0,50, dem Wert, der von der herstellenden Firma (*Zeiss-Ikon A. G.*) angegeben wird. Die vier Streifen wurden zusammen entwickelt und nachher im Densographen ausgemessen.

Diese Aufnahmen sollten, wie erwähnt, einer vorläufigen Orientierung dienen. Sie gaben uns jedoch Anhaltspunkte zur Ausarbeitung

¹⁾ *Lehmann*, Z. wiss. Photogr. **21**, 214 (1921).

einer neuen Methode, die uns eindeutige Werte lieferte und die die Schwärzungskurven für beliebige Spektrallinien des sichtbaren Gebiets zu verfolgen erlaubte.

Neue Methode der Gradationsbestimmung für beliebige Wellenlängen.

Unsere neue Methode beruht auf einer reinen Zeitskala, indem in einem Spektrographen bei konstanter Lichtquelle 10 Aufnahmen mit progressiv-steigender Belichtungszeit, beginnend etwa mit 1'', dann 2'', 4'', 8'' usw., bis 512 Sekunden gemacht werden. Das einzelne Spektrum war 8 mm hoch, so dass wir mit einer Platte von 10 × 15 cm, die in 2 Hälften von 5 × 15 cm zugeschnitten wurde, auskamen. Die Länge des Spektrums betrug ca. 13 cm und umfasste Wellenlängen von 380—700 $\mu\mu$. Zur Eichung der Aufnahme photographierten wir über diese 10 Einzel-Spektren noch das Quecksilberdampf-Spektrum einer *Heraeus*-Quarzglaslampe.

Nach dem Entwickeln und Trocknen der Platte zerlegten wir sie mit dem Diamanten in Einzelspektren, auf die mit Tinte die Belichtungszeiten angeschrieben wurden.

Mit Hilfe des *Goldberg*-Densographen liessen sich jetzt die spektralen Schwärzungskurven der einzelnen Aufnahmen ermitteln. Da der Apparat jedoch nur zur Aufnahme von 9 cm langen Streifen gebaut ist, so haben wir in die rechte obere Wand des Schlittens einen Schlitz angebracht, durch den die 15 cm langen Streifen hindurchgeschoben werden können. Die Messung erfolgte in zwei Abteilungen, indem zuerst ein Stück von etwa 7 cm ausgemessen wurde unter genauer Markierung der Quecksilberlinien; daraufhin verschoben wir den Streifen so, dass das Ende der ersten Abteilung genau mit dem Anfang des zweiten Teils übereinstimmte, worauf dieser letztere densographiert wurde.

Auf diese Weise entstand eine Schar übereinanderliegender Kurven, die als Abszissen die Wellenlängen, als Ordinaten die ihnen entsprechenden Schwärzungen angaben (Fig. 4).

In ein neues Koordinatensystem trugen wir nun als Abszissen die Logarithmen der von uns gewählten Belichtungszeiten, als Ordinaten aber die zu einer bestimmten Wellenlänge gehörenden Schwärzungen auf und erhielten so eine Reihe von Punkten, die die Gradationskurve für die betreffende Wellenlänge bestimmten (Fig. 5).

Unsere Methode hat den Vorteil, dass sie ohne Filter auskommt, dass also zwischen Lichtquelle und Aufnahmeplatte kein absorbierendes Medium eingeschaltet wird. Denn um monochromatisches Licht beliebiger Wellenlänge zu bekommen, ist die Filter-Methode nicht geeignet. Die Durchlässigkeit auch der besten Filter ist nie auf eine Wellenlänge oder doch auf einen kleinen Spektralbereich begrenzt. Beispielsweise ist es sehr schwer, ein Blaufilter oder auch ein Grünfilter zu finden, das nicht auch rote Strahlen durchgehen lässt.

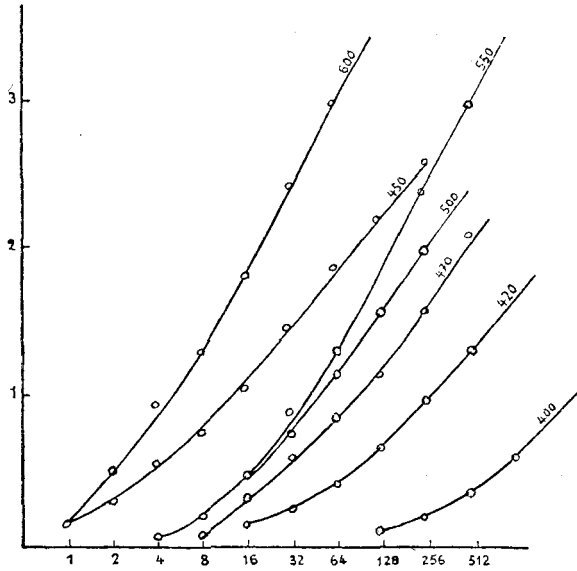


Fig. 4.

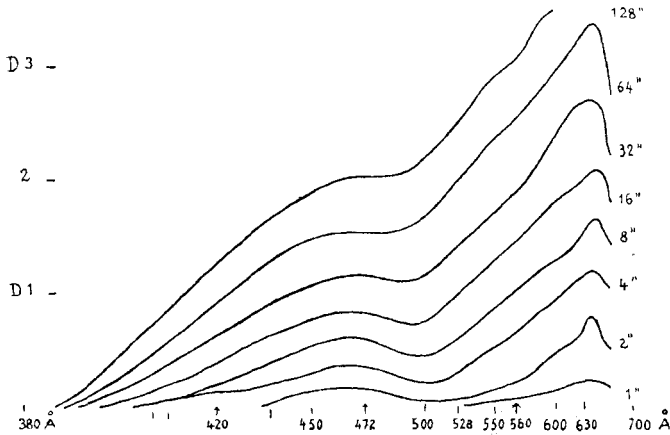


Fig. 5.

Zeichnen der Gradationskurven.

Beim Auftragen der Dichten als Ordinaten und der Logarithmen der Belichtungszeiten als Abszissen wurde der Masstab willkürlich gewählt. Das Verhältnis y zu x hat jedoch für sämtliche Aufnahmen denselben konstanten Wert.

Als Schwärzungskonstante wurde die trigonometrische Tangente des Winkels γ des geraden Teiles der Kurve mit der X-Achse genommen. Alle γ -Werte unserer Arbeit sind also untereinander vergleichbar; sie sind jedoch keine Absolut-Werte.

Die Sensibilisierung der Platten.

Zum Studium des Einflusses einer Farbstoff-Sensibilisation auf Empfindlichkeit und Gradation suchten wir zunächst nach einem Ausgangsmaterial, das möglichst nur für Blau empfindlich war. Es sollte also nur die Eigenempfindlichkeit des Silberbromids besitzen. Wir fanden ein solches in folgenden Plattensorten: Landschafts- und Reproduktionsplatte (*E. Lomberg*), Satrap extrarap., Lomberg extrarap., Guilleminot Lactate black tone Diapos.-Platten.

Die Sensibilisierung erfolgte nach drei Methoden¹⁾:

a) Bei der ersten benützte man eine wässrige Farbstofflösung von folgender Zusammensetzung:

100 cm³ destilliertes Wasser
4 cm³ Farbstofflösung 1:1000

Die Platten wurden darin 3—4 Minuten gebadet, hierauf in fließendem Wasser 5 Minuten lang gewaschen und zum Schluss in 15 Minuten getrocknet.

b) Als weitere Lösung wurde eine wässrig-alkoholische Farbstofflösung gebraucht:

25 cm³ Alkohol
50 cm³ Wasser
2 cm³ Farbstofflösung 1:1000

Darin badete man die Platten 4 Minuten, um sie dann zu trocknen. Es zeigte sich, dass die Zeit der Trocknung von grossem Einfluss auf die Empfindlichkeit war. Eine lange Trockenzeit setzt nämlich die Empfindlichkeit stark herab. Aus diesem Grunde machten wir nach dem Vorschlag von *König*²⁾ Versuche, bei denen die Platten in absolut alkoholischer Lösung des Farbstoffs gebadet werden; dies kann bei rotem Lichte geschehen, indem die Platten in der alkoholischen Farbstofflösung noch keine Zusatzempfindlichkeit erlangen. Man lässt nun trocknen und kann sie dann aufbewahren.

Die Farbenempfindlichkeit erhalten so behandelte Platten erst, wenn sie während 5 Minuten in Wasser gelegt werden, was in völliger Dunkelheit zu geschehen hat, wenn die Sensibilisierung panchromatisch sein soll. Möglichst rasches Trocknen nach diesem Wasserbad ist auch hier von Vorteil.

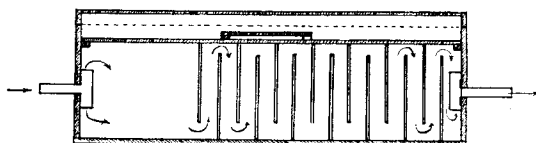
Diese dritte Methode lieferte uns bessere Resultate als die erste, die oft zu Fleckenbildung führte, wohl infolge Zurückbleibens von überflüssigem Farbstoff, der dann auf der Schicht eintrocknete.

Bei den ersten Versuchen stellten wir die Platten nach der Sensibilisierung in der Dunkelkammer zum Trocknen auf, was sich jedoch nicht bewährte infolge der zu langen Trocknungszeit. Wir liessen uns

¹⁾ *Pina-Handbuch*, 10. Aufl. (Farbwerke Höchst).

²⁾ Vgl. auch *König*, *Farbenphotographie*, S. 44, Berlin 1921.

deshalb einen besondern Trockenkasten bauen, in der Art eines länglichen Holzkastens von den Dimensionen $25 \times 30 \times 80$ cm (Fig. 6).



LÄNGSSCHNITT.

Fig. 6.

Sein Inneres war quer zu seiner Längsachse durch dichtschiessende, aber herausnehmbare, Holzwände in mehrere Kammern geteilt. Von den Holzwänden reichte eine von der Decke, an der sie dicht anlag, bis 5 cm über den Boden, die nächste vom Boden bis 5 cm unterhalb der Decke usw. Wir liessen Luft durch zwei an den Stirnwänden angebrachte Rohre durch die ganze Einrichtung streichen, und zwar hatte die angegebene Teilung in einzelne Kammern den Zweck, dem Luftstrom einen Zickzackweg vorzuschreiben. Wir entnahmen die Luft der Pressluftleitung unserer Anstalt, reinigten sie durch ein Filter aus Kupferspänen und erwärmten sie durch einen elektrischen Widerstand auf $25-30^\circ$.

Der Kasten wurde oben durch zwei Deckel verschlossen, von denen der eine hineingelegt werden konnte, während der zweite, aufklappbare, übergreifende Ränder besass. Mit dieser Apparatur konnten die Platten in 10—15 Minuten getrocknet werden.

Um uns mit den Sensibilisierungsmethoden vollständig vertraut zu machen, arbeiteten wir zunächst mit den bekannten Farbstoffen Pinachrom, Pinachromviolett und Erythrosin, sowie mit dem neuen Chlorochrom.

Die Hypersensibilisierung.

Die Hypersensibilisierung ist bekanntlich erst seit kurzer Zeit bekannt, dank den Arbeiten von *Ninck* und *Jacobsohn*¹⁾, und besteht darin, dass man die Platten in ammoniakalischen Silbersalzlösungen badet, wodurch eine erhebliche Steigerung der Empfindlichkeit erzielt werden kann.

Für die Ausführung der Hypersensibilisierung gibt es zwei verschiedene Wege. Man kann ausgehen, entweder von panchromatischen Platten und Filmen des Handels und diese in einer Lösung von Ammoniak und Silberchlorid baden, oder aber von gewöhnlichen, nicht orthochromatischen Platten, deren Farbenempfindlichkeit erst bei der

¹⁾ Photogr. Industrie 1928, Heft 3, S. 56.

Hypersensibilisation hervorgerufen wird, durch Zusatz der entsprechenden Farbstoffe zu der ammoniakalischen Silbersalzlösung. Der erste Weg ist im allgemeinen vorzuziehen.

Unter Umständen gelingt es, durch ein blosses Ammoniakbad ohne Silbersalz eine Erhöhung der Empfindlichkeit herbeizuführen¹⁾. Dasjenige Verfahren, bei dem nur Ammoniak zur Verwendung gelangt, nennen wir in Zukunft Hypersensibilisierung, das zweite aber, bei dem noch Silbersalze neben dem Ammoniak gebraucht werden, Ultrasensibilisierung.

Für beide Methoden sind nicht alle Platten des Handels geeignet. Nach neueren Untersuchungen von *Jacobsohn*²⁾ sollen von den verschiedenen Emulsionsarten hauptsächlich Koch-Emulsionen und alle solchen, bei denen im Verlaufe des Reifungsprozesses Ammoniak gar nicht oder nur in geringen Mengen zur Anwendung gelangte, für diese Behandlung geeignet sein.

Hypersensibilisierung.

Unsere ersten Versuche machten wir mit dem Ammoniakbad ohne Silbersalzzusatz. Als geeignetes Negativmaterial hatten wir den panchromatischen Planfilm von *Kodak* und die *Perutz-Perchromo-B-Platte* gefunden. Wir badeten die Filme oder Platten bei 15° während zwei Minuten in einer 3-proz. Ammoniaklösung, natürlich in völliger Dunkelheit. Dieser Ammoniakgehalt ergab uns die besten Resultate. Höhere Konzentrationen hatten Schleierbildung zur Folge, niedrige ergaben geringere Empfindlichkeitserhöhungen. Nach diesem Ammoniakbad muss so rasch als möglich getrocknet werden, da sonst die Empfindlichkeit vermindert statt erhöht wird.

Die Möglichkeit, klare und gleichmässige Negative zu erhalten, wird bei diesem Verfahren mit verhältnismässig hoher Ammoniak-Konzentration sehr erschwert. Kleine Temperatur-Schwankungen des Bades erzeugen oft Schleier und Flecke, die die Negative für praktische Zwecke unbrauchbar machen.

Ultrasensibilisierung³⁾.

Eine erheblich bedeutendere Steigerung der Empfindlichkeit lässt sich erzielen mit dem bereits erwähnten Silberbad. Man kann dazu entweder Silbernitrat verwenden (*Ninck*) oder Silberchlorid (*Jacobsohn*). Wir haben beide Wege beschritten, der zweite erwies sich als der gangbarere. Wir gingen so vor:

¹⁾ *Kodak S. A.*, Der Berufsphotograph 1928, Nr. 3, S. 12.

²⁾ *Jacobsohn*, Das Arbeiten mit farbenempfindlichen Platten und Filmen, Berlin 1929, S. 57.

³⁾ Während vorliegende Arbeit schon im Druck war, erschien eine weitere interessante Mitteilung über die Hypersensibilisierung von *U. Schmieschek* in *Phot. Industrie* 1930, S. 157.

0,8 g Silbernitrat wurden in 50 cm³ dest. Wasser gelöst und mit reiner konzentrierter Salzsäure Silberchlorid ausgefällt. Ein Überschuss an Salzsäure wurde vermieden. Der Niederschlag wurde abfiltriert und gut gewaschen, dann in 100 cm³ 20-proz. Ammoniak gelöst.

Zur Ultrasensibilisierung wurden 8 cm³ der obigen Lösung mit 200 cm³ destilliertem Wasser verdünnt. Die Platten oder Filme badeten wir in diesem Bade bei 17° 2 Minuten in völliger Dunkelheit. Dann trockneten wir sie so rasch als möglich. Wie gross der Einfluss der Trockenzeit ist, möchten wir durch ein Beispiel belegen. Ein panchromatischer *Eastman*-Film zeigte eine ursprüngliche Empfindlichkeit von 80 EH. Es wurden 3 Blatt gleich behandelt, bis zum Trocknen, das verschieden gehandhabt wurde. Es ergab sich:

bei 45 Min. Trockenzeit eine Empfindlichkeit von	57° EH
„ 20 „ „ „ „ „	80° EH
„ 12 „ „ „ „ „	100° EH

Aus diesem Beispiel geht sehr deutlich hervor, wie gross die Bedeutung raschen Trocknens für die Erzielung guter Resultate ist. Es gelang uns, mit Hilfe der früher beschriebenen Trockenvorrichtung die Trockenzeit bis auf 10 Minuten herabzusetzen.

Bei unseren ersten Versuchen gingen wir von einem nur für Blau empfindlichen Material des Handels aus, das wir zunächst nach den früher beschriebenen Verfahren sensibilisierten, bevor wir es der Ultrasensibilisierung unterzogen.

Unsere sämtlichen in dieser Weise durchgeführten Versuche ergaben folgendes: Durch die Farbstoffsensibilisierung wird die Gesamtempfindlichkeit gegen weisses Licht oft erhöht, durch die darauffolgende Ultrasensibilisierung noch mehr gesteigert. Die Ergebnisse hängen indessen sehr stark von dem verwendeten Material ab. In einigen Fällen blieb die am Ende erreichte Empfindlichkeit gegen weisses Licht etwas hinter der ursprünglichen zurück, gewöhnlich wurde aber eine Steigerung beobachtet.

Wohl lieferten diese Versuche ein sauberes und schleierfrei arbeitendes Material, aber die Steigerung der Empfindlichkeit schien uns zu klein, und wir gingen darum über zu der Ultrasensibilisierung von fabrikmässig hergestellten, orthochromatischen und panchromatischen Platten bzw. Filmen. Wir badeten diese in der oben angegebenen Silberchlorid-Ammoniak-Lösung bei 17° während 2 Minuten und trockneten sie bei 25—30° im Laufe von 12 Minuten.

Vorbelichtung.

Es ist bekannt, dass durch eine richtig dosierte Vorbelichtung der Schwellenwert photographischer Schichten erniedrigt wird. Wir haben auch in dieser Richtung Versuche angestellt. Dazu verwendeten wir eine gewöhnliche elektrische Glühlampe, die in einem Blechkasten

brannte, dessen vordere Wandung eine Öffnung trug, vor die eine Gelbscheibe und ein Grünfilter geschaltet wurden. Durch diese beiden Filter passierte nur ein sehr schwaches grünes Licht.

Zur Ermittlung der richtigen Vorblichungszeit wurde eine hypersensibilisierte Platte hinter einem Graukeil solange belichtet, dass sie nach der Entwicklung einen wohlablesbaren Schwellenwert gezeigt hätte. Die Platte wurde hierauf mit einem schwarzen Karton bedeckt und 1,5 m vor der Vorblichungs Lampe aufgestellt. Im Abstände von 2 zu 2 Sekunden zog man dann den Karton um jeweils 9 mm von der Platte weg, die dadurch eine Reihe verschiedener Vorblichungen erhalten hatte. Bei einer Gesamtbelichtungszeit von 20 Sekunden war so der erste Streifen 20 Sekunden lang dem grünen Lichte ausgesetzt, der zweite 18 Sekunden usw. Darauf entwickelten und fixierten wir die Platte. Derjenige Streifen, der bei geringster Schleierbildung den niedrigsten Schwellenwert aufwies, zeigte die richtige Vorblichungszeit an. Für den panchromatischen *Eastman*-Film ergab sich als beste Vorblichungszeit 22 Sekunden, für die panchromatische *Imperial-B*-Platte 15 Sekunden.

Die Haltbarkeit einer hypersensibilisierten und vorbelichteten Platte erwies sich als sehr gering; z. B. zeigte eine ultrasensibilisierte *Imperial*-Platte sofort nach der Behandlung 104° *EH*, nach 24 Stunden jedoch nur noch 90° *EH*. Nach 48 Stunden endlich war der Schleier so stark, dass eine Ablesung des Schwellenwertes unmöglich war. Aus diesem Grunde wurden die ultrasensibilisierten Platten und Filme sofort nach der Vorbehandlung weiter verarbeitet.

Die Entwicklung.

Für die Wahl des Entwicklers war massgebend, dass wir auch bei längerer Entwicklungsdauer ohne Zusatz von Kaliumbromid schleierfreie Negative erhalten konnten. Er sollte ferner möglichst wenig von der Temperatur beeinflusst werden und sich längere Zeit ohne Zersetzung aufbewahren lassen. Wir arbeiteten zuerst mit einem p-Aminophenol-Entwickler folgender Zusammensetzung¹⁾:

p-Aminophenol-Chlorhydrat	7,25 g
Na ₂ SO ₃ wasserfrei	50,00 g
Na ₂ CO ₃ wasserfrei	50,00 g
H ₂ O destilliert bis	1000 cm ³

Dieser Entwickler bräunte sich beim Aufbewahren verhältnismässig schnell, so dass wir es für angebracht hielten, nach einem andern Ausschau zu halten. Wir fanden einen solchen in dem Pottasche-Brenzkatechin-Entwickler²⁾. Dieser besass eine weitgehende Temperaturunabhängigkeit und konnte, da er in zwei Lösungen angesetzt wurde, beliebig lang aufbewahrt werden, ohne sich zu zersetzen.

¹⁾ Kinotechnik 1929, 622.

²⁾ Siehe *Eder*, Rezepte, S. 45, Halle 1927.

Beim Entwickeln unserer Aufnahmen arbeiteten wir bei 18°. Die zusammengehörigen Aufnahmen wurden zuerst 3 Minuten in destilliertem Wasser eingeweicht und kamen dann 11 Minuten in den Entwickler, der während der ganzen Zeit geschaukelt wurde. Die Entwicklung der panchromatischen Platten erfolgte in völliger Dunkelheit.

Vergleich von Zeit- und Intensitätsskala.

Zur Erlangung einer Gradationskurve stehen zwei Wege zur Verfügung¹⁾:

1. Wir erzielen die zur Gradationskurve nötigen verschiedenen Schwärzungen durch Variation der Lichtintensität und halten dabei die Belichtungszeit während des ganzen Versuches konstant. Es entsteht so eine Intensitätsskala.

2. Die Intensität der Lichtquelle bleibt während des ganzen Versuches konstant, dafür wird aber die Belichtungszeit verändert. Das Resultat ist eine Zeitkurve. Beim Vergleich von Zeit- und Intensitätskurven, die mit demselben Material, unter ein und denselben Versuchsbedingungen gemacht werden, zeigt sich ein typischer Unterschied. Der Neigungswinkel des geraden Teiles der Kurven mit der X-Achse der Intensitätskurven ist stets grösser als derjenige der Zeitkurven. Die Gradation ist also für dasselbe Material für Kurven der Art 1 steiler, für solche nach 2 flacher²⁾.

Es war nun notwendig zu untersuchen, ob sich diese Differenz der γ -Werte regelmässig über das ganze sichtbare Spektrum hinzieht, d. h. ob für alle Wellenlängen des sichtbaren Lichtes die Intensitätskurve steiler verläuft als die Zeitkurve.

Zur Lösung dieser Frage wurde mit dem Spektrographen eine Zeit-Gradationsserie und eine Intensitäts-Gradationsserie aufgenommen, beide gleichzeitig entwickelt und im Densographen ausgemessen. Die Zeitserie nahmen wir, wie schon oben beschrieben, mit Belichtungszeiten 1, 2, 4 Sekunden usw. auf. Wurde dabei die Lichtintensität als 100 angenommen, so variierte diese innerhalb des Versuches zwischen 1,67 und 850,25.

Für die Intensitätsserie wählten wir die Belichtungsintensität so, dass sie bei der konstanten Belichtungszeit von 60 Sekunden den gleichen Wert hatte wie im ersten Versuche bei 60 Sekunden. Diese Intensität musste jetzt variiert werden. Zu ihrer Abschwächung hätte ein vor den Spalt des Spektrographen geschalteter Graukeil dienen können. Wir haben jedoch von vornherein auf diese Art der Abschwächung verzichtet, da für genaue spektrale Messungen ein wirklich neutraler Graukeil nötig gewesen wäre. Einen solchen besaßen wir aber,

¹⁾ *Vogels* Handbuch der Photographie, Neubearbeitung, I. Band, 1. Teil S. 76; I. Band, 2. Teil S. 140.

²⁾ *Hübl*, Phot. Korr. 1919, 363.

wie unsere vorherigen Untersuchungen gezeigt hatten, nicht. Das einzige Mittel, das wirklich alle Wellenlängen des Lichtes gleichmässig absorbiert, ist eine dünne Schicht fein verteiltes Silber, also eine geschwärzte photographische Platte¹⁾.

Wir stellten uns solche neutral-graue Filter, von verschiedenen Dichten, durch progressives Belichten von Filmen her, die nachträglich in einem Feinkorn-Entwickler (*Perutz*) entwickelt wurden. Die Lichtdurchlässigkeit der Filter wurde nachträglich mit dem *Martens-Polarisations-Photometer* bestimmt. Wir prüften sie auch auf partielle Absorption im Sichtbaren. Die Filter schwächten, wie Fig. 7 zeigt, das Licht in befriedigend gleichmässiger Weise ab.

O OHNE FILTER
F MIT FILTER

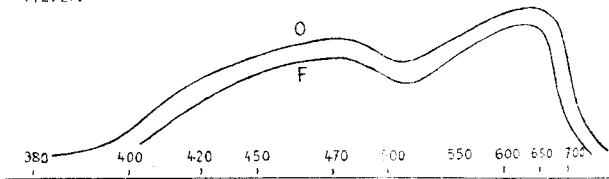


Fig. 7.

Für die Spektralaufnahmen durften die Filter, wie uns Versuche zeigten, nicht vor den Spalt in den Strahlengang geschaltet werden. Das auffallende Licht wurde durch die mehr oder minder dichten Silberfilter verschiedenartig abgeschwächt zerstreut. Auch der Abstand des Filters vom Spalt konnte die Intensität verändern. (*Callier-Effekt*.)

Aus diesem Grunde entschlossen wir uns, die Filter direkt Schicht an Schicht vor die photographische Platte zu bringen. Die Korrektheit dieser Anordnung prüften wir folgendermassen: Ein neutrales Filter liess 16,15% des auffallenden Lichtes durch. Mit dieser Folie bedeckten wir eine Hälfte eines graduierten *Eder-Hecht-Keiles* von 9×12 cm; dann gaben wir eine ebenso grosse Platte darauf und belichteten durch Keil und Filter. Der Teil der Platte, der nur vom Keil bedeckt war, zeigte nach der Entwicklung 75 *EH*, der dazu noch mit dem Filter bedeckte aber nur 55 *EH*. Diese Schwellenwerts-Differenz von 20 *EH* entspricht der Dichtezunahme des Keiles, die durch das Filter hervorgerufen wird. Die Dichte des Filters wird also durch diese Differenz gemessen. Sie entspricht einer Dichte von $20 \times 0,40^2 = 0,80$. Die mit dem *Martens-Photometer* gemessene Dichte des Filters ist 0,793. Die Resultate stimmen recht gut überein. Die Lichtschwächung durch ein solches direkt vor die Schicht geschaltetes Filter ist also brauchbar.

¹⁾ *Goldberg*, Der Aufbau des Phot. Bildes, S. 96, Knapp, Halle; *Lehmann*, Z. wiss. Phot. 21, S. 215.

²⁾ 0,40 ist die Keilkonstante des verwendeten Keiles.

Die Filter wurden direkt vor die Platte in die Kassette des Spektrographen gespannt, und zwar so, dass immer das entsprechende Filter gerade auf der Stelle der Platte lag, wo die Aufnahme hinkommen sollte. Ein Filter besass genau die Grösse einer Spektralaufnahme. Beim jeweiligen Verschieben der Kassette vor einer Aufnahme wurde also automatisch auch immer ein neues Filter verwendet.

Zur Herstellung der Filter diente ein Film von der Grösse 5×15 cm. Auf diesen wurden mittelst einer Schlitzblende von $0,8 \times 14$ cm die Filter aufkopiirt, und zwar durch verschieden langes Belichten in diffusem Lichte. Dann entwickelten und fixierten wir den Film. Zur Entfernung von etwaigen Farb- und Entwicklerrückständen brachten wir ihn dann noch in eine Bisulfidlösung. Hierauf wurden die Dichten mit dem *Martens*-Photometer bestimmt und die Prozente der Durchlässigkeit berechnet.

Die Belichtungszeit für alle Spektren dieser Serie betrug 60 Sekunden. Die Gradationen wurden auf die übliche Weise mittelst des Densographen aus den Spektralaufnahmen erhalten. Als Ordinaten wurden bei beiden Serien die Dichten aufgetragen. Als Abszissen kamen für die Zeitkurven die Logarithmen der Belichtungszeiten in Betracht, während für die Intensitätskurven die Logarithmen der entsprechenden Intensitäten aufgetragen wurden. Diese konnten aus der prozentualen Durchlässigkeit der Filter und aus der Annahme, dass bei 60 Sekunden Belichtungszeit die Intensität gleich 100 sei, berechnet werden. Für die Versuche wurde der panchromatische Kodakfilm gewählt.

Untersuchungen und Resultate.

1. Es wurde verschiedenes Negativmaterial sensibilisiert.

a) Mit Farbstoffen wie Erythrosin, Pinachrom, Pinachromviolett (*Höchst*) und Chlorochrom (*Manufacture de produits chimiques purs, Paris*). Dabei stellte sich heraus, dass die Gesamtempfindlichkeit in den meisten Fällen wuchs. Das Negativmaterial, das vorher fast nur blauempfindlich war, zeigte jetzt auch eine Empfindlichkeit für grün, gelb und rot. Diese Steigerung erfolgte auf Kosten der Blau-Empfindlichkeit. Die Grösse der Zunahme war jedoch sehr von dem Plattenmaterial abhängig. Farbstoff- und Negativmaterial mussten genau aufeinander passen. Wir fanden auch photographisches Material, das sich wohl in wässriger Farbstofflösung sensibilisieren liess, während in alkoholischer Lösung keine Wirkung gefunden wurde. Die Wirkung einiger Farbstoffe zeigt Tabelle 3: x gibt die Empfindlichkeit der unsensibilisierten Platte, s die der sensibilisierten.

b) Weiter wurden Farbstoffe aus der Safranin- und Eosin-Gruppe, die uns von Herrn Dr. *Collin* gütigst zur Verfügung gestellt wurden, als Sensibilisatoren geprüft. Dabei befanden sich drei blaue, ein violetter und ein roter Körper. Es konnten keine Sensibilisierungseigenschaften der Stoffe festgestellt werden.

Tabelle 3.

Plattensorte	Gesamt-Empfindlichkeit in EH	blau	grün	gelb	rot	Farbstoff
Satrap Moment	78	x 56	22	34	-	Pinachrom wässrig
	90	s 52	48	74	56	
Lactate Diap. Guilleminot	64	x 48	—	—	—	Chlorochrom wässrig
	84	s 50	56	76	58	
Verax Diap.	46	x 35	—	—	—	Chlorochrom alkoh.
	50	x 28	24	42	28	
Verax Diap.	48	x 32	—	—	—	Pinachrom. alkoh.
	48	s 20	18	44	30	

c) Versuche von *Steigmann*¹⁾ veranlassten uns, Sensibilisierungen mit anorganischen Stoffen zu machen. Es kamen dafür Rongalit ($\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SONa}$) und Hydrosulfit ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) in Frage. Lösungen, die konzentrierter waren als 1‰ , gaben Schleierbildung. Rongalit wurde bald ausgeschlossen, da es in solchen Verdünnungen überhaupt keine Wirkung mehr zeigte. Eine Lösung dagegen von $0,05\text{‰}$ Hydrosulfit ergab eine Empfindlichkeitssteigerung und erzeugte zugleich ein Steilerwerden der Gradation (Fig. 8, Tabelle 4).

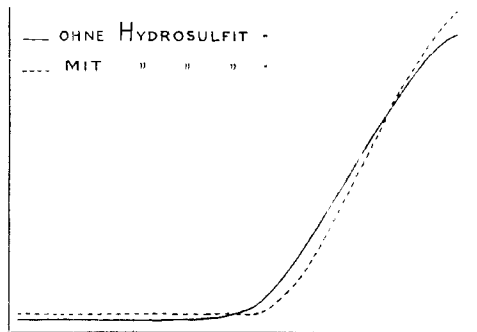


Fig. 8.

Tabelle 4.

	Gesamt-Empfindl.	blau	grün	gelb	rot
Kontrollplatte	72	46	44	64	—
Hydrosulfit	78	52	52	70	—

(Perutz Ag-Eosin Platte)

¹⁾ *Steigmann*, Phot. Korr. 1926, 11; *S. E. Sheppard*, Phot. Korr. 64, 128 (1918).

Zur Sensibilisierung badeten wir die Platten 5 Minuten in einer 0,05-prom. Hydrosulfidlösung, der 5 cm³ 2-n. NH₃ auf 200 cm³ Lösung zugesetzt wurden. Die Kontrollplatte kam gleichzeitig und gleich lang in eine wässrige Ammoniaklösung (5 cm³ 2-n. NH₃ auf 200 cm³). Hierauf wurden beide Platten 30 Minuten lang gründlich gewaschen und dann getrocknet.

d) Auch der Desensibilisator Pinacryptolgrün wurde auf seine sensibilisierende Wirkung untersucht. Die Platten kamen dazu in eine in obiger Verdünnung gehaltene Farbstofflösung. Hierauf wurden sie gewaschen und getrocknet, hinter einem Keil belichtet und entwickelt. Es zeigte sich, dass die Empfindlichkeit der Platten enorm heruntersetzt wurde, so ergab

eine gewöhnliche Platte von 90 *EH* nach der Behandlung 34 *EH*

eine orthochrom. Platte von 84 *EH* nach der Behandlung 10 *EH*;

bei anderen Platten sank die Empfindlichkeit so stark, dass mit der Standard-Belichtungszeit keine Schwärzung mehr hervorgerufen werden konnte.

2. Hyper- und Ultrasensibilisierung.

Selbst sensibilisierte und fabrikkfertige farbenempfindliche Platten wurden hyper- und ultrasensibilisiert. Ihre Empfindlichkeit konnte dadurch beträchtlich gehoben werden.

a) Die Hypersensibilisation mit Ammoniaklösungen steigert die Empfindlichkeit bis auf das 2,5-fache der ursprünglichen. Nicht nur die Eigenempfindlichkeit des Silberbromids, d. h. diejenige für blaues Licht, erhöhte sich, sondern auch die Empfindlichkeit für grün, gelb und rot. Für gelb erreichte die Steigerung bei allen Versuchen die höchsten Beträge, sie war oft das 4-fache der ursprünglichen Gelb-Empfindlichkeit. Tabelle 5 zeigt das Ergebnis für eine *Perutz-Perchromo-B-Platte*.

Tabelle 5.

	Gesamt-Empfindl.	blau	grün	gelb	rot
Kontrollplatte	68	50	24	52	46
Hypersensibilisat.	78	40	36	68	60

b) Die Ultrasensibilisation mit ammoniakalischer Silberchloridlösung hat befriedigendere Resultate ergeben, mit ihr konnte die Empfindlichkeit noch mehr gesteigert werden, ebenso war das sensibilisierte Material sauberer. Im übrigen trat die Steigerung auch für alle Wellenlängen ein, wie Tabelle 6 zeigt; *k* bedeutet die farbenempfindliche Platte, *US* dieselbe Platte, aber ultrasensibilisiert.

Tabelle 6.

Plattensorte		Ges. E.	blau	grün	gelb	rot	Farbstoff
<i>Lomberg</i> spez. Platte	<i>k</i>	76	50	44	66	56	Pinachrom
	<i>US</i>	92	52	48	74	60	
<i>Perutz</i> Badeplatte	<i>k</i>	74	56	30	58	42	Pinachrom-violett
	<i>US</i>	74	44	38	60	50	
Verax Diap.	<i>k</i>	46	30	—	22	—	Pinachromalkoh.
	<i>US</i>	48	20	—	36	24	
Verax Diap.	<i>k</i>	50	28	25	42	28	Chlorochromalkoh.
	<i>US</i>	60	34	48	55	42	
Lactate Diap. Black tone	<i>k</i>	84	50	56	76	58	Chlorochromalkoh.
	<i>US</i>	90	68	64	86	64	
<i>Kodak</i> Pan. Film	<i>k</i>	82	54	42	74	70	
	<i>US</i>	100	60	54	82	78	
Imperial Pan. B	<i>k</i>	80	52	34	76	66	
	<i>US</i>	104	68	62	94	90	

Die Dauer des Fixierens wurde durch die Ultrasensibilisation in keiner Weise verlängert, wie dies sonst bei hochempfindlichen Platten der Fall ist. Im Gegenteil, sie war oft sogar kürzer als die des unsensibilisierten Materials.

3. Vergleich der spektralen Empfindlichkeitskurven.

Es wurden Empfindlichkeitskurven aufgenommen, die ein klares Bild über die verschiedenen Sensibilisationsarten geben.

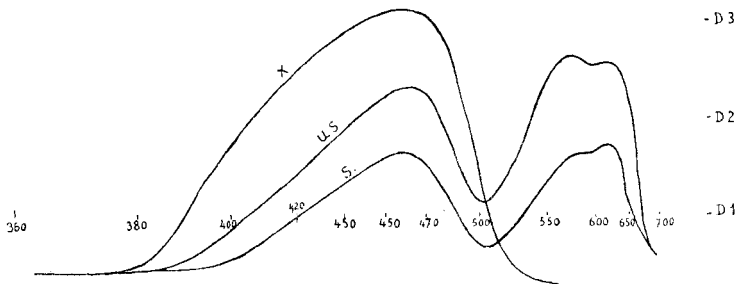


Fig. 9.

In Fig. 9 gibt die Kurve X die spektrale Empfindlichkeit für die unsensibilisierte Platte (*Lomberg* Extra-Emulsion). Sie ist sozusagen nur blauempfindlich. S ist die Empfindlichkeits-Kurve der mit Pinachrom-Pinachromviolett behandelten Platte. Die Blauempfindlichkeit

ist stark zurückgegangen, dafür wird aber die Schicht für grün, gelb und rot empfindlich. Mit der Ultrasensibilisation *US* steigt die Empfindlichkeit um ein Beträchtliches. Diejenige für rot und gelb übertrifft jetzt die blaue, während die beiden bei *S* noch gleichwertig waren. Die Belichtungszeit für alle drei Aufnahmen betrug 20". Einen weiteren Vergleich von nicht-, farbstoff- und ultrasensibilisiertem Material bietet Tabelle 7.

Tabelle 7.

Plattensorte		Ges.E.	blau	grün	gelb	rot	Farbstoff	Relat. Empf. wenn $x = 1$
Satrox Momentpl.	<i>x</i>	78	56	22	34	—	Pinachr. wäss.	
	<i>S</i>	90	52	48	74	56		
	<i>US</i>	100	58	56	88	64		
Lactate Diap. <i>Guillemiot</i>	<i>x</i>	64	48	—	—	—	Chlorochr. alkoh.	1,0
	<i>S</i>	84	50	56	76	58		6,3
	<i>US</i>	90	48	64	86	64		11,0
Verax Diap.	<i>x</i>	46	35	—	—	—	Chlorochr. alkoh.	1,0
	<i>S</i>	50	28	24	42	28		1,5
	<i>US</i>	60	36	38	56	42		3,5
<i>Lomborg</i> spez. Emulsion	<i>x</i>	80	70	—	28	—	Pinachr.- Pinachrv.	1,0
	<i>S</i>	76	50	44	66	56		0,7
	<i>US</i>	92	52	48	74	60		3,0

4. Die Vorbelichtung.

Durch Vorbelichtung der ultrasensibilisierten Platten konnte die Empfindlichkeit noch mehr gesteigert werden, so dass sich zum Beispiel für eine Imperial-Pan-B-Platte folgende Sensibilisierungssprünge ergaben:

urspr. Emulsion 80° *EH*
 ultras. Emulsion 105° *EH*
 ultras. und vorbel. 120° *EH*

5. Methode zur Bestimmung der Gradation.

Zur Bestimmung der Gradationen wurde eine neue Methode ausgearbeitet, die uns erlaubte, diese ohne Filter für beliebige Wellenlängen aufzunehmen. Die auf diese Weise erhaltenen Gradationen wurden mit solchen, die mit der Keilmethode hergestellt worden waren, geprüft. Die Resultate stimmten gut überein.

6. Gradationen verschiedener Platten.

Für die verschieden sensibilisierten Platten bestimmten wir die Gradationen der Wellenlängen 400, 420, 450, 470, 500, 550 und 600 $\mu\mu$. Die entsprechenden Aufnahmen wurden immer gleichzeitig entwickelt.

Die Belichtungsintensität wurde durch eine veränderliche Blende, die in den Strahlengang eingeschaltet wurde, der jeweiligen Gesamtempfindlichkeit angepasst.

a) I. Lactate Diap.-Platte unsensibilisiert. Gesamtempfindlichkeit $64^{\circ} EH$.

Fig. 10 zeigt die spektralen Empfindlichkeitskurven und Fig. 10a die daraus gewonnenen Gradationen

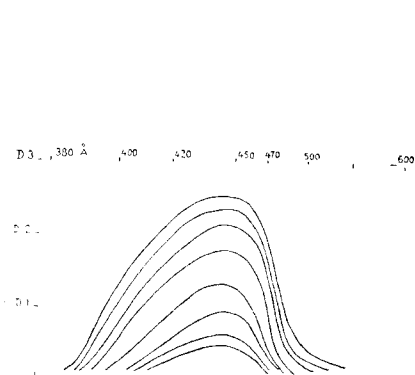


Fig. 10

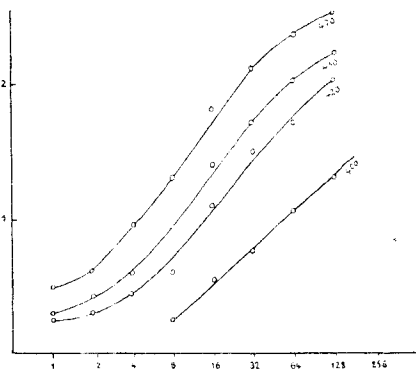


Fig. 10a

Die dazu gehörenden γ -Werte und Empfindlichkeiten sind folgende:

Tabelle 8.

	400	420	450	470	500	550	600
$\angle \gamma$	$41,5^{\circ}$	51°	52°	$49,5^{\circ}$	—	—	—
$\text{tg } \gamma$	0,88	1,23	1,27	1,15	—	—	—
Farbempf.	48° EH						

II. Lactate Diap. mit Chlorochrom alkoholisch sensibilisiert. Gesamtempfindlichkeit $84^{\circ} EH$.

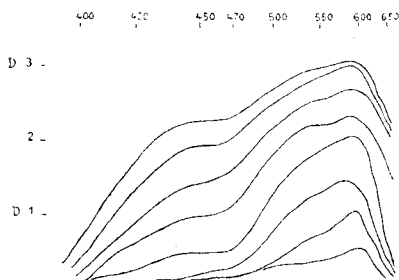


Fig. 11

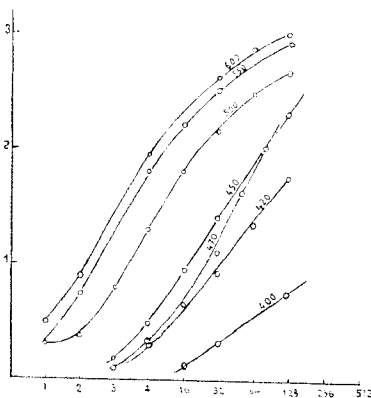


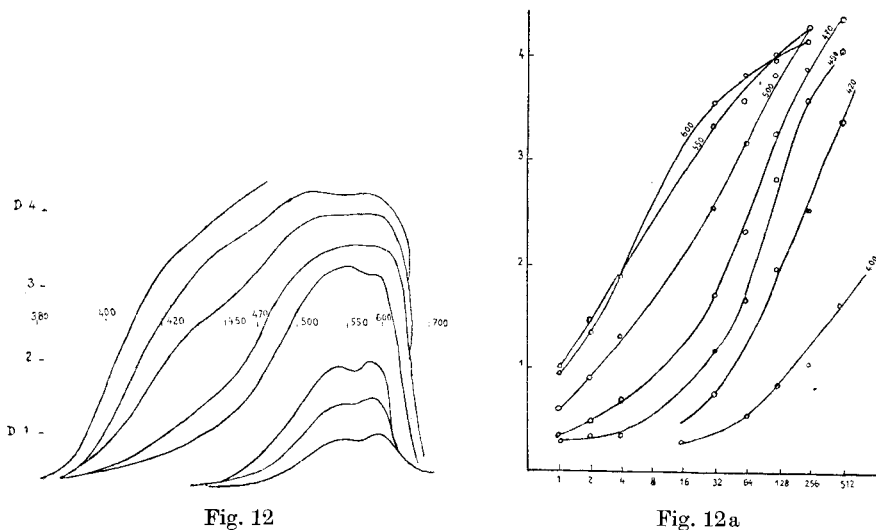
Fig. 11a

Die dazugehörigen γ -Werte und Empfindlichkeiten sind in Tabelle 9 niedergelegt:

Tabelle 9.

	400	420	450	470	500	550	600
$\angle \gamma$	36°	51,5°	57°	62,5°	60°	59°	59,5°
tg γ	0,73	1,26	1,54	1,88	1,73	1,66	1,69
Farbempf.		50° EH			64° EH	76° EH	58° EH

III. Lactate Diap. mit Chlorochrom ultrasensibilisiert.
Gesamtempfindlichkeit 90° EH.



Die dazugehörigen γ -Werte und Empfindlichkeiten:

Tabelle 10.

	400	420	450	470	500	550	600
$\angle \gamma$	50°	66,5°	72°	68°	62°	57°	65°
tg γ	1,19	2,30	3,08	2,48	1,88	1,54	2,14
Farbempf.		54° EH			42° EH	74° EH	70° EH

b) I. Imperial-Pan-B-Platte. Gesamtempfindlichkeit 80° EH.

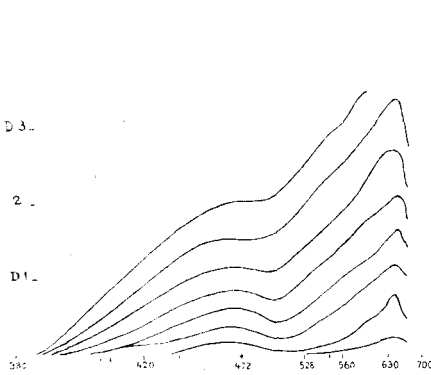


Fig. 13

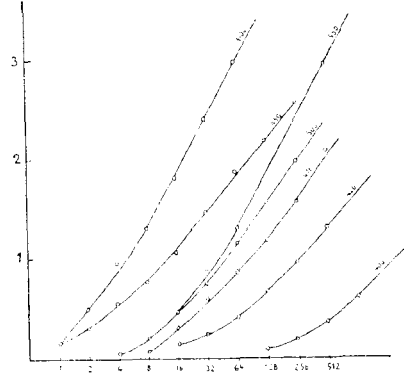


Fig. 13a

Die dazugehörigen γ -Werte und Empfindlichkeiten:

Tabelle 11.

	400	420	450	470	500	550	600
$\angle \gamma$	44°	$48,5^{\circ}$	49°	51°	54°	61°	61°
$\text{tg } \gamma$	0,97	1,11	1,15	1,23	1,38	1,80	1,80
Farbempf.		52° EH			34° EH	76° EH	66° EH

II. Imp. Pan-B-Platte ultrasensibilisiert. Gesamtempfindlichkeit 104° EH.

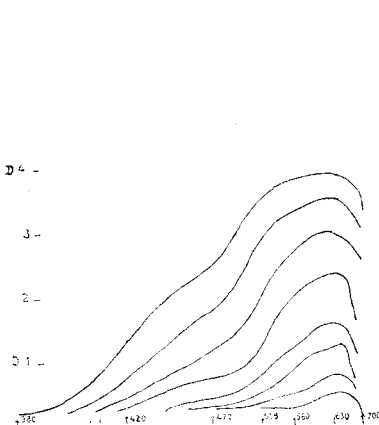


Fig. 14

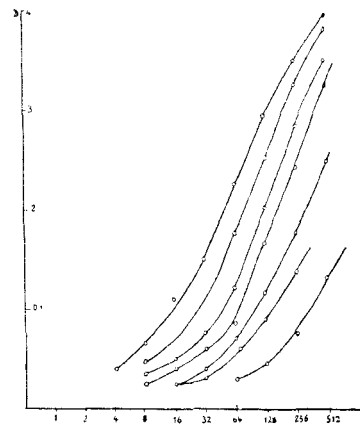


Fig. 14a

Die dazugehörigen γ -Werte und Empfindlichkeiten:

Tabelle 12.

	400	420	450	470	500	550	600
$\sphericalangle \gamma$	—	59,5°	60,5°	64,5°	68,5°	68,5°	67°
tg γ	—	1,70	1,77	2,10	2,45	2,45	2,36
Farbempf.		68° EH			62° EH	94° EH	90° EH

III. Imp. Pan-B-Platte ultrasensibilisiert und vorbelichtet. Gesamtempfindlichkeit 120° EH.

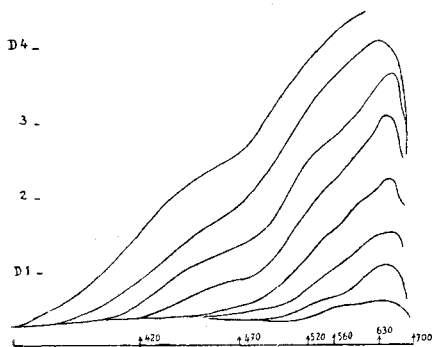


Fig. 15

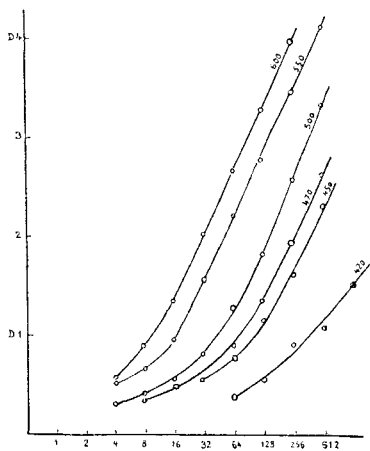


Fig. 15a

Die dazugehörigen γ -Werte und Empfindlichkeiten:

Tabelle 13.

	400	420	450	470	500	550	600
$\sphericalangle \gamma$	—	55,0°	63,5°	64°	68°	64,5°	65°
tg γ	—	1,21	2,01	2,05	2,48	2,10	2,14
Farbempf.		72° EH			70° EH	102° EH	106° EH

c) I. Eastman Pan-Planfilm. Gesamtempfindlichkeit $82^{\circ} EH$.

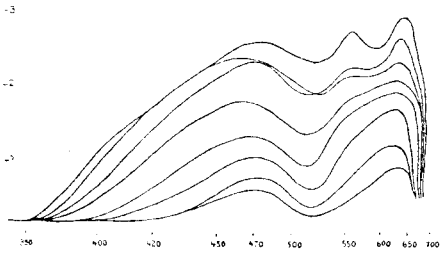


Fig. 16

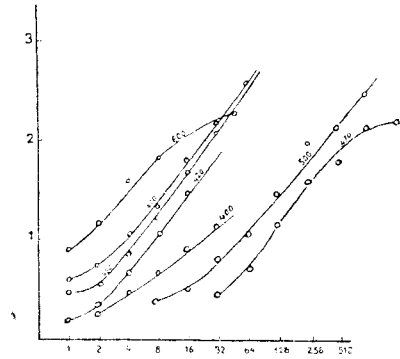


Fig. 16a

Die dazugehörigen γ -Werte und Empfindlichkeiten:

Tabelle 14.

	400	420	450	470	500	550	600
$\angle \gamma$	37°	52°	53°	52°	49°	52°	51°
$\text{tg } \gamma$	0,75	1,30	1,33	1,30	1,15	1,30	1,23
Farbempf.		$54^{\circ} EH$			$42^{\circ} EH$	$74^{\circ} EH$	$70^{\circ} EH$

II. Eastman Pan-Planfilm ultrasensibilisiert. Gesamtempfindlichkeit $100^{\circ} EH$.

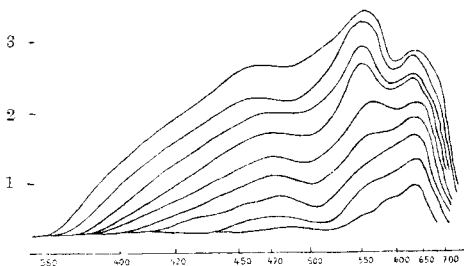


Fig. 17

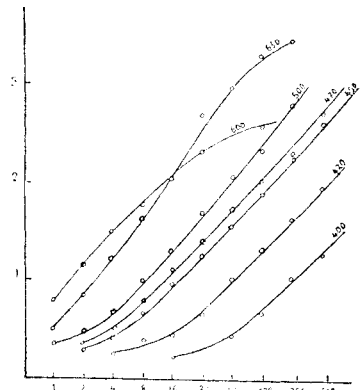


Fig. 17a

Die dazugehörenden γ -Werte und Empfindlichkeiten:

Tabelle 15.

	400	420	450	470	500	550	600
γ	43°	46°	47,5°	47°	51°	55°	48°
tg γ	0,93	1,03	1,09	1,07	1,23	1,43	1,11
Farbempf.		100° EH			54° EH	82° EH	78° EH

7. Vergleich der Gradationen.

Aus den so erhaltenen Gradationen kann erschen werden, dass ihre Neigungswinkel mit wachsender Wellenlänge, d. h. gegen rot hin, grösser werden. Zwischen 470 und 550 $\mu\mu$ durchläuft sie ein Maximum, dessen Lage jedoch von der Mutteremulsion und der Sensibilisierung abhängt.

Durch Farbstoff- und durch Ultrasensibilisation werden die Gradationen steiler.

8. Vergleich von Zeit- und Intensitäts-Gradation.

Dieser Vergleich ergibt, dass für alle Wellenlängen die Intensitätskurven steiler sind als die Zeitkurven.

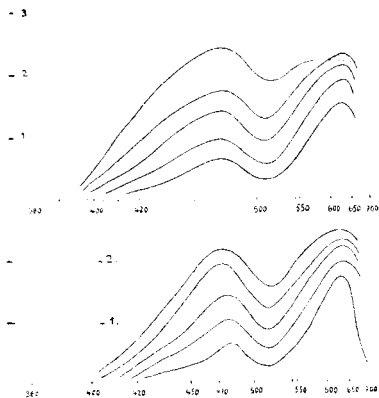


Fig. 18

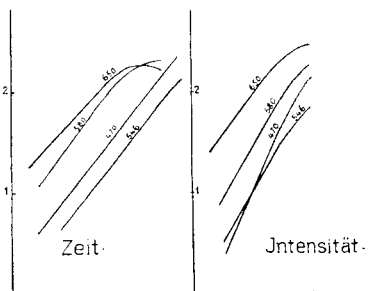


Fig. 18a

9. Absorptionskurve des Chlorochroms.

Für unsere Versuche verwendeten wir einen neuen Farbstoff, der uns von der *Manufacture de produits chimiques purs*, Paris, zur Verfügung gestellt wurde, das Chlorochrom-Calzavara. Wir nahmen das Absorptionsspektrum dieses Körpers auf. Dies geschah mit einem Baly-Rohr von Zeiss (nach Weigert, Opt. Meth.), das in den Strahlengang unseres Spektrographen geschaltet wurde. Das weisse Licht lieferte die Wolfram-Punktlichtlampe. Dabei wurden Lösungen mit

0,001 g, 0,0001 g und 0,00001 g Farbstoff in 100 cm³ 96-proz. Alkohol untersucht. Die Belichtungszeit betrug 120". Wir verwendeten zu den Aufnahmen den *Eastman Pan-Planfilm*. Fig. 19 zeigt das Resultat.

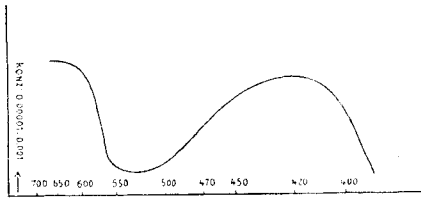


Fig. 19.

10. Vergleich der Absorptions- mit der Sensibilisierungskurve.

In Fig. 20 werden die Absorptions- und die Sensibilisierungskurve, d. h. die spektrale Empfindlichkeit einer mit Chlorochrom behandelten photographischen Platte (*Lactate Diap.*) miteinander verglichen.

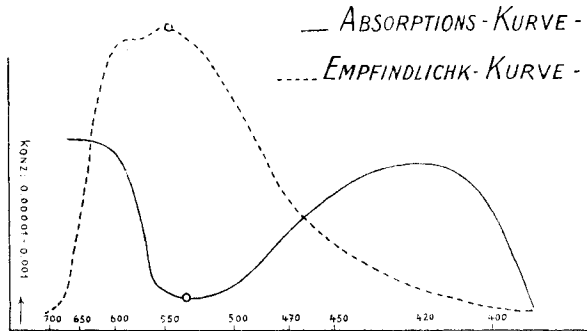


Fig. 20

Es zeigt sich bei diesem Farbstoffe sehr deutlich, dass an jener Stelle ein Sensibilisierungs-Maximum [⊗] eintritt, an der seine Lösung das grösste Absorptionsvermögen besitzt. Beim Chlorochrom ist dies in der Zone 500—550 $\mu\mu$ der Fall, und entspricht einer maximalen Empfindlichkeitssteigerung im gleichen Bereiche.

Zusammenfassung der Resultate.

1. Die üblichen Methoden der Sensitometrie wurden miteinander verglichen und auf ihre Fehlerquellen hin untersucht.

2. Mit einer von uns eigens hergestellten, dem Tageslicht ähnlichen Lichtquelle, bestehend aus einer von uns geeichten 3,5 Volt-Glühlampe mit abgestimmtem Kupferammoniakfilter, massen wir die Empfindlichkeiten verschiedener photographischer Emulsionen. Dabei kam einerseits das *Scheiner*-Sensitometer und andererseits der *Eder-Hecht*-sche Graukeil zur Anwendung. Die Messungen wurden unter sich und mit den entsprechenden Fabrikangaben verglichen.

3. Es wurde eine Methode ausgearbeitet, die es erlaubt, mit einer einzigen Aufnahme und ohne Verwendung von Lichtfiltern die Gradation für jede beliebige Wellenlänge zu ermitteln.

4. Verschiedene nichtsensibilisierte Plattensorten des Handels wurden mit geeigneten Farbstoffen sensibilisiert. Die dadurch hervorgerufene Änderung ihrer Gesamt- und Farbempfindlichkeit wurde messend verfolgt.

5. Das Verfahren der Hyper- und Ultrasensibilisierung wurde an verschiedenen Negativmaterialien ausprobiert und die dadurch erzeugten Empfindlichkeitssteigerungen gemessen.

6. Durch Vorbelichtung von ultrasensibilisiertem Material konnte dessen Schwellenwert stark erniedrigt werden, so dass Empfindlichkeiten bis zu $120^{\circ} EH$ erzeugt werden konnten. Die dazu notwendige Vorbelichtungszeit wurde von uns für verschiedene Plattensorten ermittelt.

7. Es wurden anorganische Verbindungen auf ihr Sensibilisierungsvermögen hin geprüft. Durch Baden von Platten in sehr verdünnten Hydrosulfit-Lösungen wurde eine kleine Empfindlichkeitssteigerung erhalten. Diese führte auch ein Steilerwerden der Gradation herbei.

8. Die Steigerung der Empfindlichkeit durch die verschiedenen Sensibilisierungs-Methoden zeigte durchweg für gelbes Licht die höchsten Resultate.

9. Es wurde eine grössere Anzahl Gradationskurven aufgenommen, und zwar mit Negativmaterial verschiedener Herkunft, das von uns nach mehreren Verfahren sensibilisiert worden war.

10. Der Einfluss der verschiedenen Sensibilisierungsarten (Farbstoff- und Ultrasensibilisierung, Vorbelichtung) auf die spektralen Schwärzungskurven wurde untersucht.

11. Es wurden Zeit- und Intensitäts-Gradationskurven für verschiedenfarbiges Licht aufgenommen. Es zeigte sich, dass für alle untersuchten Spektralbereiche die Intensitätskurven steiler sind als die Zeitkurven.

12. Das Absorptionsspektrum des neuen Sensibilisators Chlorochrom, den wir zu mehreren Aufnahmen verwendeten, wurde aufgenommen.

13. Der Vergleich der spektralen Empfindlichkeitskurve und der Absorptionskurve des Chlorochroms ergeben, dass an jener Stelle ein Sensibilisierungs-Maximum eintritt, an der seine Lösung das grösste Absorptionsvermögen besitzt.

Die vorliegende Arbeit wurde ausgeführt in der Physikalisch-chemischen Anstalt der Universität Basel. Es sei uns gestattet, an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. A. L. Bernoulli für viele wertvolle Ratschläge und sein stets förderndes Interesse an unserer Arbeit herzlich zu danken.

Pflanzenfarbstoffe XIX¹⁾. Über Zeaxanthin und Xanthophyll

von P. Karrer, H. Wehrli und A. Helfenstein

(19. II. 30.)

A. Zeaxanthin.

Im Maiskorn ist ein bisher unbekannt gewesener Carotinoidfarbstoff, das Zeaxanthin $C_{40}H_{56}O_2$ enthalten, über dessen Isolierung und Eigenschaften kürzlich eine erste Mitteilung gemacht worden ist²⁾. Wir haben dieses gelbe Pigment inzwischen genauer untersucht, auch seine Darstellung verbessert und teilen im folgenden die hierbei gewonnenen Resultate mit.

Zeaxanthin krystallisiert aus Methylalkohol in hellgelben, langgestreckten Blättchen, die bei Krystallisationen aus stark verdünnten Lösungen manchmal zu Büscheln vereinigt sind (vergl. die Bilder) und an den Überlagerungsstellen nicht wie Xanthophyll gelbrot, sondern nur etwas dunkler gelb erscheinen. Die Krystalle sind Methylalkohol-frei (Unterschied von Xanthophyll). Aus einer Schwefelkohlenstofflösung scheidet sich Zeaxanthin nach Zugabe von genügend Petroläther in büschelförmig angeordneten, feinen Nadelchen aus, die röter als die aus Methylalkohol gewonnenen aussehen. Beide Krystallarten besitzen denselben Schmelzpunkt 201.—202°.

Mit Schwefelsäure gibt Zeaxanthin eine tiefblaue, ziemlich beständige Färbung. Es ist schwer löslich in Petroläther, Ligroin, Methylalkohol, leichter in Äther, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Pyridin und Essigester. Beim Kochen mit Eisessig wird es entfärbt.

An der Luft wird Zeaxanthin anfänglich sehr langsam, bedeutend schwerer als Xanthophyll, später rascher unter vollständiger Entfärbung oxydiert:

0,0253 g Substanz, aufbewahrt im luftgefüllten Exsikkator, nahmen innerhalb 120 Tagen um folgende Beträge an Gewicht zu:

Zeit in Tagen	Gewichtszunahme	Zeit in Tagen	Gewichtszunahme
5	0,20%	50	29,18%
10	1,15%	70	33,30%
20	6,52%	100	35,70%
30	15,22%	110	36,65%
40	25,05%	120	36,68%

¹⁾ XVIII. Mitteilung, Helv. **13**, 87 (1930).

²⁾ P. Karrer, H. Salomon und H. Wehrli, Helv. **12**, 790 (1929).

Der Farbstoff scheint schwach linksdrehend zu sein; die Drehung konnte nicht genau gemessen werden, da die Chloroformlösung schon bei sehr geringer Konzentration des Farbstoffs wenig durchsichtig ist.

Die Alkohol- und Schwefelkohlenstoff-Lösungen des Zeaxanthins zeigen im Spektroskop zwei Absorptionsstreifen, die gegenüber denjenigen des Xanthophylls etwas nach Rot verschoben sind:

Zeaxanthin in Alkohol	Xanthophyll in Alkohol
495—480, Maximum 486 $\mu\mu$	488—472, Maximum 479 $\mu\mu$
461—445, „ 451 $\mu\mu$	455—442, „ 450 $\mu\mu$



Fig. 1.

Zeaxanthin aus Methylalkohol

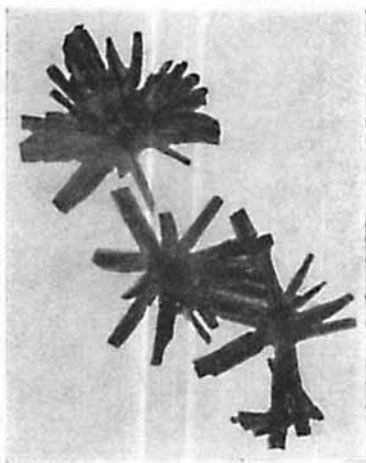


Fig. 2.

Zeaxanthin aus Methylalkohol

Die Hydrierungszahl des Zeaxanthins konnten wir noch nicht genau bestimmen. Sein Sauerstoff ist in Form von Hydroxylgruppen in der Molekel gebunden, da die *Zerewitinoff*-Bestimmung gegen zwei aktive Wasserstoffatome anzeigt, worauf kürzlich schon hingewiesen wurde¹⁾.

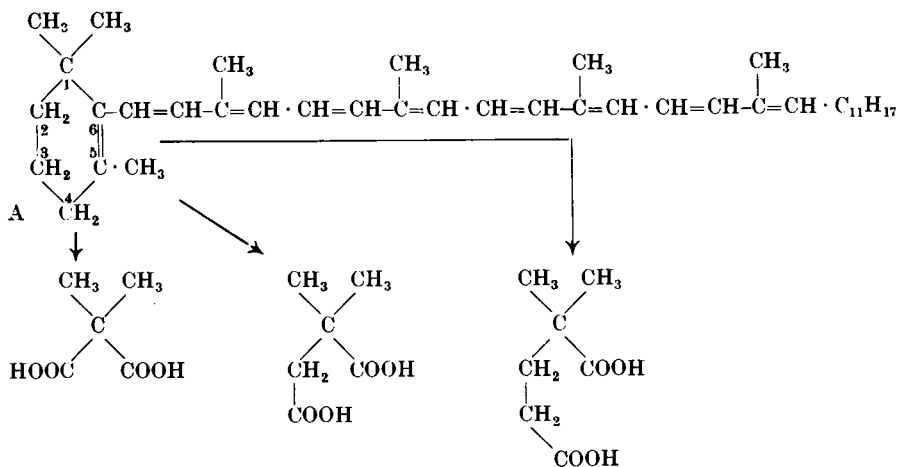
Bei den Carotinoiden Carotin und Xanthophyll (vergl. nachstehend), welche zwei Kohlenstoffringe enthalten, entsteht beim oxydativen Abbau mit Permanganat α, α -Dimethyl-bernsteinsäure, während das offenkettige Lycopin nach der Oxydation mit Ozon, bzw. Permanganat, Aceton, bzw. Bernsteinsäure ergibt. Zeaxanthin verhält sich bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat wie Xanthophyll: man erhält dabei α, α -Dimethyl-bernsteinsäure; ob auch α, α -Dimethyl-glutarsäure gebildet wird, können wir noch nicht sagen, da wir nur in der Lage waren, den Abbau mit einer kleinen Farbstoffmenge (0,4 g) durchzuführen.

Die Oxydation des Zeaxanthins mit Ozon ergab kein Aceton. Der Farbstoff schliesst sich somit in seinem Verhalten dem Xanthophyll und dem Carotin an.

¹⁾ Helv. 13, 88 (1930).

B. Xanthophyll.

Von den zwei im Carotin enthaltenen Kohlenstoffringen ist der eine durch den oxydativen Abbau des Carotins mit Kaliumpermanganat aufgeklärt worden¹⁾, denn es bilden sich bei dieser Oxydation Ionen, sowie die aus Ionen durch weiteren Abbau hervorgehenden Dicarbonsäuren: α, α -Dimethyl-glutarsäure, α, α -Dimethyl-bernsteinsäure und (in kleiner Menge) Dimethyl-malonsäure. Die für Carotin vorgeschlagene Partialformel¹⁾ trägt diesen Beobachtungen Rechnung.



Nun haben wir kürzlich schon mitgeteilt²⁾, dass Xanthophyll, $\text{C}_{40}\text{H}_{56}\text{O}_2$, entgegen der bisherigen Auffassung, nicht zwei oxydartige Sauerstoffatome, sondern zwei Hydroxylgruppen enthält, indem die *Zerewitinoff*-Bestimmung zwei aktive Wasserstoffatome anzeigt. In diesem Fall müssen in der Xanthophyllmolekel wie im Carotin zwei Kohlenstoffringe vorhanden sein und die Annahme ist naheliegend, dass Xanthophyll ein Dioxyderivat des Carotins (oder eines ähnlich gebauten Isomeren) darstellt.

Diese Auffassung wird durch die Ergebnisse des Abbaus durch Kaliumpermanganat gestützt: es bildet sich hierbei, wie aus Carotin, in vorzüglicher Ausbeute (0,2 g aus 1,4 g Xanthophyll) α, α -Dimethyl-bernsteinsäure, die dem Ring A entstammen wird; dagegen ist es uns nicht gelungen, gleichzeitig α, α -Dimethyl-glutarsäure, die man beim Carotinabbau unter geeigneten Bedingungen in derselben Menge wie Dimethyl-bernsteinsäure erhält, beim Xanthophyllabbau nachzuweisen. Es scheint demnach, dass die CH_2 -Gruppe 3, die am Aufbau des ersten Carotin-Kohlenstoffringes teilnimmt (vergl. obige Formel), und die sich in Form der α, α -Dimethyl-glutarsäure nachweisen lässt, im Xanthophyll fehlt, resp. durch $-\text{CHOH}-$ vertreten ist, wodurch die Oxydation

¹⁾ P. Karrer und A. Helfenstein, Helv. 12, 1142 (1929).

²⁾ Helv. 13, 87 (1930).

des Xanthophylls über die Dimethyl-oxyglutarsäure hinweg direkt bis zu Dimethyl-bernsteinsäure verläuft.

Dass der erste Kohlenstoffring A im Xanthophyll hydroxyliert ist, wird ferner dadurch wahrscheinlich gemacht, dass der Abbau des Xanthophylls mit Kaliumpermanganat kein Ionon entstehen lässt.

Die Stellung des zweiten Xanthophyllhydroxyls ist noch unbekannt.

C. *Fucoxanthin*.

Betreffend des Fucoxanthins ist früher kurz mitgeteilt worden, dass dieser Farbstoff anscheinend 7 Mol. Wasserstoff bei der katalytischen Hydrierung zu binden vermag¹⁾. Diese Hydrierungszahl ist unsicher und soll nach Beschaffung genügender Materialmengen erneut bestimmt werden.

Bei der *Zerewitinoff*-Bestimmung der aktiven Wasserstoffatome wurde ein Methanvolumen entwickelt, welches ziemlich genau 6 aktiven Wasserstoffatomen entspricht; nun ist allerdings bekannt, dass bei Polyoxyverbindungen mit vielen Hydroxylgruppen die *Zerewitinoff*-Werte nicht immer ganz zuverlässig ausfallen. Immerhin geht aus der erwähnten Bestimmung der aktiven Wasserstoffatome hervor, dass im Fucoxanthin eine grössere Zahl (maximal 6) Hydroxylgruppen enthalten sind.

Der Stiftung für wissenschaftliche Forschung an der Universität sind wir für hochherzige Gewährung von Mitteln zur Durchführung der vorliegenden Untersuchungen zu grossem Dank verpflichtet.

Experimenteller Teil.

Darstellung des Zeaxanthins.

Zur Gewinnung des Farbstoffes gingen wir von grobem, stark gelb gefärbtem Maisgriess aus, aus dem ein möglichst feines Mehl hergestellt wurde. Je 15 kg desselben extrahierten wir mit ungefähr 15 Liter Alkohol in einem Extraktionsapparat durch fortwährendes Überdestillieren und Abhebern so lange, bis der abfliessende Extrakt nur noch ganz schwach gelb gefärbt war. Die beim Einengen auf wenige Liter verbleibende braunrote Masse blieb manchmal flüssig, manchmal wurde sie gallertartig, was auf durch den Alkohol mitextrahierte Fremdstoffe zurückzuführen ist und die nachfolgende Aufarbeitung erschwerte. Diese geschah in der Weise, dass je 4 Liter Alkoholextrakt zuerst mit 4, dann mit 2 Liter Petroläther ausgeschüttelt wurden. Die beiden Petrolätherlösungen, von denen die erste rot, die folgende gelbrot gefärbt war, wurden nach dem Ausschütteln mit Wasser, wobei sich noch etwas Eiweiss ausschied, unter Zusatz von Natriumsulfat auf 600 cm³ eingengt, heiss filtriert und über Nacht in den

¹⁾ Z. ang. Ch. **32**, 922 (1929).

Eisschrank gestellt, ohne dass daraus Farbstoff auskrystallisierte. Den verbleibenden Alkoholextrakt schüttelten wir weiter fünfmal mit je 4 Liter Petroläther aus und erhielten so schwach gelb gefärbte Lösungen, die ebenfalls mit Wasser ausgeschüttelt, auf ungefähr 600 cm³ eingengt und dann filtriert wurden. Aus der heiss filtrierten Lösung schied sich über Nacht ein braunrotes Pulver ab, das nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol den Farbstoff ergab.

Beim möglichst weitgehenden Einengen der Petrolätherlösungen im Vakuum hinterblieb ein braunrot gefärbtes Öl, dessen Verseifungszahl 183 beträgt. Aus 50 kg Mais erhielten wir so etwa 250 g desselben, welches wir mit doppelt normaler methylalkoholischer Kalilauge (entsprechend 0,22 g Kaliumhydroxyd für 1 g Öl) eine Stunde auf dem Wasserbad unter Durchleiten von Stickstoff am Rückflusskühler kochten und nach Zugabe der fünffachen Menge Wasser viermal mit je dem halben Volumen Äther (event. unter Zugabe von etwas konz. Kochsalzlösung) ausschüttelten. Dabei blieb die alkalische wässerig-alkoholische Schicht weiter braunrot, während der letzte Ätherextrakt nur noch schwach gelb gefärbt war. Die Ätherlösung wurde nach Zugabe von Natriumsulfat auf etwa 750 cm³ eingengt, filtriert, im Vakuum auf dem Wasserbad vollständig zur Trockene eingedampft, die zurückbleibende braunrote Masse mit 400 cm³ Ligroin ausgekocht, wobei fast alles in Lösung ging, während der grössere Teil des Farbstoffes ungelöst blieb, und filtriert. Der Rückstand ergab nach dem Umkrystallisieren aus absolutem Methylalkohol, Auskochen mit Ligroin und nochmaligem Umkrystallisieren reinen Farbstoff. Die Ligroinlösung wurde im Vakuum zur Trockene eingedampft, der Rückstand mit 250 cm³ Methylalkohol gekocht, heiss filtriert, nach dem Erkalten von der ausgeschiedenen, durch Spuren von Farbstoff gelb gefärbten Substanz abfiltriert, das Filtrat im Vakuum zur Trockene eingedampft, mit 100 cm³ Ligroin versetzt, wobei der Farbstoff ungelöst blieb, die Lösung abgenutscht und der Rückstand wie das Hauptprodukt zweimal aus absolutem Methylalkohol umkrystallisiert.

Um das Ausschütteln des aus dem Mais gewonnenen Alkoholextraktes zu vereinfachen, verwendeten wir später an Stelle von Petroläther Benzol. Wir versetzten je 1 Liter Alkoholextrakt mit 1 Liter Benzol und gaben zu der so erhaltenen dünnflüssigen Lösung in einem Stutzen unter Umrühren 1 Liter Wasser zu, wodurch sich das Eiweiss ausschied und zusammenballte. Die ganze Masse wurde im Coliertuch ausgepresst, im Scheidetrichter die rotgefärbte Benzolschicht von der farblosen wässerig-alkoholischen Schicht getrennt, die Benzollösung filtriert, mit Natriumsulfat getrocknet, zuerst auf dem Dampfbad und dann im Vakuum möglichst weitgehend eingengt, und das zurückbleibende Öl wie oben weiterbehandelt.

Auf diese Weise erhielten wir aus je 100 kg Maismehl je nach Sorte 0,1 bis 0,2 g Zeaxanthin.

Quantitative Bestimmung des aktiven Wasserstoffs (der Hydroxylgruppen) einiger Carotinoide nach der Methode von Zerevitinoff.

Zur Ausführung der Bestimmungen benützten wir die von *B. Flaschenträger*¹⁾ zur Untersuchung kleiner Substanzmengen ausgearbeitete Apparatur, wobei wir auch die Erfahrungen von *M. Furter*²⁾, der auf Fehlerquellen der bisher üblichen Methoden hinwies, berücksichtigten. Wir verzichteten jedoch auf die von *Furter* empfohlene Einführung eines indifferenten Gases in das Reaktionsgefäß, da bei der Reaktion in Luftatmosphäre Resultate erzielt wurden, die für unsere Zwecke genügten.

Als Lösungsmittel für die Substanz verwendeten wir einerseits Pyridin puriss. *Merck*, andererseits Pyridin rein von *Siegfried*, welches letzteres wir nach den Angaben von *Furter* über das Perchlorat reinigten. Pyridin puriss. *Kahlbaum* erwies sich als für unsere Bestimmungen nicht rein genug.

Das *Grignard*-Reagens befreiten wir durch einstündiges Kochen im Stickstoffstrom von überschüssigem Methyljodid.

Jede Substanz liessen wir zuerst 10 Minuten bei Zimmertemperatur, dann 5 Minuten bei 50° und nach 8 Minuten langer Kühlung in einem Wasserbad von Zimmertemperatur noch 10 Minuten bei 85° mit dem *Grignard*-Reagens reagieren. Am Schluss wurde das entwickelte Gasvolumen nach 10 Minuten langem Abkühlen des Reaktionsgefäßes auf Zimmertemperatur abgelesen.

Alle Substanzen trockneten wir im Vakuum bei erhöhter Temperatur. Xanthophyll und Lutein waren, wie eine Methoxylbestimmung nach *Zeisel* zeigte, nach einstündigem Erhitzen im Vakuum auf 65° frei von Methylalkohol.

Substanz	Einwage mg	Zimmertemperatur		50°		85°	
		Methan cm ³ 0°, 760mm	OH- Gruppen	Methan cm ³ 0°, 760mm	OH- Gruppen	Methan cm ³ 0°, 760mm	OH- Gruppen
Lycopin . .	22,51	0,025	0,03	0,004	0,00	0,119	0,14
Carotin . .	20,80	0,053	0,06	0,062	0,07	0,029	0,03
Xanthophyll	17,52	1,222	1,77	1,420	2,05	1,423	2,06
Xanthophyll	18,71	1,372	1,86	1,631	2,21	1,738	2,36
Lutein . . .	20,94	1,358	1,65	1,600	1,94	1,583	1,92
Zeaxanthin.	23,01	1,248	1,38	1,502	1,65	1,522	1,68
Fucoxanthin	12,59	2,119	4,75	2,507	5,62	2,828	6,34

Über die Ausführung des oxydativen Abbaus von Zeaxanthin und Xanthophyll wird in anderem Zusammenhang berichtet werden.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

¹⁾ Z. physiol. Ch. **146**, 219 (1925).

²⁾ Analytische Untersuchungen an Derivaten des Blutfarbstoffes.

Bericht des Vorstandes über das Jahr 1929.

Die Mitgliederzahl der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft ist vom 1. Januar bis zum 31. Dezember 1929 von 920 auf 959 gestiegen. Davon sind Ehrenmitglieder 3, ordentliche Mitglieder 807, ausserordentliche Mitglieder 149. Hinzugekommen sind 67 ordentliche und 1 ausserordentliche Mitglieder, den Austritt erklärt haben 13 ordentliche und 2 ausserordentliche Mitglieder, gestrichen wurden 5 ordentliche Mitglieder.

Gestorben sind 7 ordentliche und 2 ausserordentliche Mitglieder, nämlich: Dr. *Melchior Böniger*, Basel; *Giuseppe Brentani*, Chem., Lugano; Prof. Dr. *Emil Fromm*, Wien; Dr. *Oskar Jaeck*, Reinach; Prof. Dr. *Fr. Kehrmann*, Lausanne; Frl. Dr. *Marguerite Schlesinger*, Niagara Falls; Dr. *B. Wuth*, Basel; Dr. *Auguste Bonna*, Genf (a. o. M.); Dr. *J. Zübelen*, Riehen (a. o. M.).

Im Berichtsjahr hat die Gesellschaft, wie üblich, zwei Tagungen abgehalten: am 23. Februar in Solothurn und am 30. und 31. August in Davos bei Anlass der Tagung der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft in Davos. In beiden Sitzungen wurden insgesamt 25 wissenschaftliche Vorträge gehalten.

Dank der Bundessubvention durch die Schweizerische Naturforschende Gesellschaft, Aarau, von Fr. 1500.—, und einer Zuwendung von Fr. 2500.— von seiten der Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel konnte der Band XII der „*Helvetica Chimica Acta*“ mit 114 wissenschaftlichen Arbeiten von insgesamt 1200 Seiten veröffentlicht werden.

Die detaillierte Jahresrechnung pro 1929, unterzeichnet von Herrn Dr. *G. Engi*, Schatzmeister der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft, folgt unmittelbar hinter diesem Bericht.

Während des Berichtsjahres sind sechs „*plis cachetés*“ deponiert worden, und zwar von: *Société de la Viscose*, Emmenbrücke; Dr. *H. Lier*, Basel; *L. Givaudan & Co.*, Vernier; Dr. *H. Lier*, Basel; *Société de la Viscose*, Emmenbrücke; Dr. *R. Schwarz*, Zürich.

Der Vorstand setzte sich im Berichtsjahr zusammen aus den Herren: *W. D. Treadwell*, Zürich, Präsident; *E. Briner*, Genf, Vize-Präsident; *Fr. Fichter*, Basel, Präsident des Redaktionskomitees; *G. Engi*, Basel, Schatzmeister; *H. de Diesbach*, Fribourg.

Zürich, den 28. Januar 1930.

Für den Vorstand der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft:

Der Präsident:

(sign.) *W. D. Treadwell*.

Bericht zur Jahresrechnung per 31. Dezember 1929.

Aktiven.

Das Gesamtvermögen der Gesellschaft per 31. Dezember 1929 beträgt Fr. 107,071.03 und stellt sich aus folgenden Beständen zusammen:

Wertschriften lt. Inventar per 31. Dezember 1929	Fr. 10,100.—
Marchzinsen auf Wertschriften per 31. Dezember 1929	„ 118.90
Bar in der Kasse am 31. Dezember 1929	„ 13,276.31
Guthaben auf Postcheck-Konto per 31. Dezember 1929	„ 6,788.37
Guthaben bei der Basler Handelsbank per 31. Dezember 1929	„ 73,927.30
Ausstehende Rechnungen für Inserate H. C. A. per 31. Dezember 1929	„ 2,544.15
Ausstehende Beiträge per 31. Dezember 1929	„ 316.—
	<u>Fr. 107,071.03</u>

Der Wertschriften-Bestand, zum Börsenkurse per 31. Dezember 1929 bewertet, ergab einen Kursgewinn von **Fr. 125.—**, welche zugunsten des Allgemeinen Fonds verbucht wurden.

Da in den Aktiven die bis 31. Dezember 1929 eingegangenen Beiträge für das Jahr 1930 enthalten sind, so ist auf dem Gesamtbetrag der Aktiven von Fr. 107,071.03 der unter den Passiven eingesetzte Betrag von „ 8,556.— in Abzug zu bringen, so dass das wirkliche Vermögen per 31. Dezember 1929 Fr. 98,515.03 beträgt.

Das Vermögen per 31. Dezember 1928 betrug	Fr. 84,798.18
Das Vermögen per 31. Dezember 1929 betrug	„ 98,515.03
Das Vermögen hat zugenommen um	<u>Fr. 13,716.85</u>

Passiven.

Die Passiven der Gesellschaft, welche sich aus den bestehenden vier Fonds, sowie den per 31. Dezember 1929 eingegangenen Beiträgen für das Jahr 1930 zusammensetzen, weisen per Ende des Jahres folgende Bestände auf:

Zeitschrift-Fonds	Fr. 81,268.34
Allgemeiner Fonds	„ 8,376.14
Spezial-Fonds	„ 6,572.80
Werner-Fonds	„ 2,297.75
Beiträge für das Jahr 1930	„ 8,556.—
	<u>Fr. 107,071.03</u>

Zeitschrift-Fonds.

Das Geschäftsjahr 1929 hat mit einem Saldo von Fr. 68,001.37 begonnen.

An Einnahmen sind zu verzeichnen:

Storno-Beiträge per 1929	Fr. 8,386.—
Beiträge und Abonnements	„ 35,064.25
Diverse Zuwendungen laut folgender Aufstellung	„ 4,000.—
Konto-Korrent-Zinsen der Basler Handelsbank	„ 2,927.30
Inserate in den H. C. A. per 1929	„ 6,306.20
Ausstehende Rechnungen für Inserate in den H. C. A. per 31. Dezember 1929	„ 2,544.15
Anteil an ausstehende Beiträge per 31. Dezember 1929	„ 288.—
	<u>„ 59,515.90</u>
Übertrag	<u>Fr. 127,517.27</u>

	Übertrag	Fr. 127,517.27
Die Ausgaben erforderten	Fr. 35,896.53	
Storno ausstehende Beiträge per 1928	„ 226.—	
Storno ausstehende Rechnungen für Inserate per 1928	„ 1,570.40	
Per 31. Dezember 1929 eingegangene Beiträge per 1930	„ 8,556.—	„ 46,248.93
so dass per 31. Dezember 1929 ein Saldo von		<u>Fr. 81,268.34</u>

verbleibt.

Im Berichtsjahr sind folgende Zuwendungen eingegangen:

Bundessubvention durch die Schweiz. Naturforschende Gesellschaft, Aarau	Fr. 1,500.—
Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel	„ 2,500.—
	<u>Fr. 4,000.—</u>

Den verehrten Gönnern und Förderern der Zeitschrift sei auch an dieser Stelle der verbindlichste Dank ausgesprochen.

Der Saldo hat um **Fr. 13,266.97** zugenommen.

Das Geschäftsjahr hat sich erfreulich entwickelt.

Die Kosten der Zeitschrift erforderten Fr. 1,000.— mehr als im Vorjahre. Dieselben konnten gedeckt werden durch die Beiträge, Nachlieferungen, Tauschverkehr und Abrechnung Georg & Co., Verlagsbuchhandlung. Auch dieses Jahr weist die Verlagsrechnung eine Zunahme von Fr. 1,000.— auf.

Das günstige Ergebnis resultiert aus den Zuwendungen von Fr. 4,000.—, den Inseraten von Fr. 6,300.— sowie den Konto-Korrentzinsen von Fr. 2,900.—.

Allgemeiner Fonds.

Am 1. Januar 1929 stellten sich die Mittel dieses Fonds auf . .	Fr. 7,847.56
Die Einnahmen betragen	Fr. 2,860.24
Kursgewinn auf Wertschriften	„ 125.—
	<u>„ 2,985.24</u>
Die Ausgaben beliefen sich auf	„ 2,456.66
	<u>Fr. 8,376.14</u>

Dieser Fonds hat um **Fr. 528.58** zugenommen.

Die Ausgaben für Drucksachen, Porti und Honorar konnten im gleichen Rahmen gehalten werden wie in den Vorjahren.

Spezial-Fonds.

Per 1. Januar 1929 ergab sich ein Saldo von	Fr. 6,760.90
Die Einnahmen per 1929 aus Anteil an Beiträgen betragen . .	„ 311.90
	<u>Fr. 7,072.80</u>

An Barpreisen wurden bezahlt an

Herrn Dr. Max Brunner, Zürich	Fr. 200.—
Herrn Dr. Hans Vogel, Genf	„ 300.—
	„ 500.—

so dass per 31. Dezember 1929 ein Saldo von Fr. 6,572.80
zur Verfügung steht.

Abnahme: **Fr. 188.10.**

Werner-Fonds.

Der Saldo per 1. Januar 1929 betrug	Fr. 2,188.35
und erhöhte sich um die Zinsen von 5% p. a.	„ 109.40
Saldo per 31. Dezember 1929	<u>Fr. 2,297.75</u>

Zunahme: **Fr. 109.40.**

27. Januar 1930.

Der Schatzmeister:
(sign.) Dr. G. Engi.

Liste bibliographique
des travaux de chimie faits en Suisse
1929.

Novembre.

296. *Corti (Ulrich A.)*. Versuche zur Synthese des Ephedrins und einiger seiner Homologen. Über die Trennung von Aminosäuren. Diss. Univ. Zürich (Prof. Karrer).
297. *Deshusses (L.)*. Contribution à l'étude des sels et complexes de la guanylurée en vue de son dosage. Genève. — Mitt. **20**, 235.
298. *Elsler (E.)*. Der heutige Stand der Honigforschung und seine Bedeutung für den Lebensmittelchemiker, Liebefeld. — Mitt. **20**, 254.
299. *Elsler (E.)*. Der Futtersaft der Bienenkönigin. Liebefeld bei Bern. Milchwirtschaftl. Anstalt. — Technik und Industrie **1929**, 139, 150, 165.
300. *Ephraïm (Fritz)*. Anorganische Chemie. 4. Aufl. (Dresden und Leipzig) Bern.
301. *Fichter (Fr.)*. Some new aspects of the electrochemical Oxidation of organic and inorganic Compounds. Basle. Univ. — Journal Soc. of chem. Industry **50**, T. 325, 341, 347.
302. *Gfeller (H.)*. Die quantitative Bestimmung ätherischer Öle. Basel. Apotheke des Bürgerspitals. — Pharm. Acta Helv. **4**, 200.
303. *Jurkowski (Stefan)*. Beitrag zur Kenntnis einiger α -Styrylbenzimidazole und deren Azofarbstoffderivate. Diss. Univ. Zürich (Dr. Kym).
304. *Laar (J. J. van)*. Iets over Reactiesnelheden. Tavel sur Clarens. — Chem. Weekblad **26**, 506.
305. *Mayer (Heinrich)*. Zur Kenntnis der Alkylierung von 2,5-Dioxopiperazinen. Diss. Univ. Zürich (Prof. Gränacher).
306. *Rosenthaler (L.)*. Beiträge zur Blausäurefrage. Neue Blausäure-Vorkommen. Bern. Pharmazeut. Inst. der Univ. — Pharm. Acta Helv. **4**, 196.
307. *Rosenthaler (L.)*. Notiz über das Verhalten einwertiger Alkohole gegen Ferrosulfat und Wasserstoffsperoxyd. Bern. Pharmazeut. Inst. der Univ. — Arch. Pharm. **267**, 599.
308. *Rutgers van der Loeff (Marie Rose)*. Untersuchungen am Glycerinaldehyd. Diss. Univ. Zürich (Prof. Karrer).
309. *Schweizer (Ch.)*. Über die Altersbestimmung von Eiern mit Hilfe der Wasserstoffionenkonzentration. Bern. Lab. des Gesundheitsamtes. — Mitt. **20**, 203.
310. *Sjöstedt (Ph.)*. Le problème du dosage des sucres dans les chocolats et chocolats au lait. Serrières. — Mitt. **20**, 262.
311. *Spoerri (Paul)*. Beiträge zur Kenntnis heterocyclischer Ringbildungen. Diss. Bern (Prof. Tambor).
312. *Staudinger (H.)* und *Frey (K.)*. Über hochpolymere Verbindungen. Viscositäts-Untersuchungen an Poly-styrol-Lösungen. Zürich. Chem. Inst. der T. H. — B. **62**, 2909.
313. *Staudinger (H.)*, *Frey (K.)*, *Garbsch (P.)* und *Wehrli (S.)*. Über hochpolymere Verbindungen. Über den Abbau des makromolekularen Poly-styrols. Zürich. Chem. Inst. der T. H. — B. **62**, 2912.

314. *Waser (E.)*. Eine spezifische Reaktion auf Aminosäuren. Zürich. — Mitt. **20**, 260.
 315. *Werder (J.)*. Das Sorbitverfahren zum Nachweis von Obstwein in Wein. Bern. — Mitt. **20**, 245.
 316. *Zäch (Clemens)*. Über die Altersbestimmung von Eiern mit Hilfe der Analysenquarzlampe. Bern. Lab. des Gesundheitsamtes. — Mitt. **20**, 209.

Décembre.

317. *Achermann (Francis F.)*. Contribution à la préparation de dérivés hétérocycliques par cyclisation d'amines secondaires dibromées au moyen de substances contenant le méthylène actif. Thèse. Neuchâtel (Prof. de Montmollin).
 318. *Arbenz (E.)*. Ein Beitrag zur Obstweinchemie. Bern. Lab. des Gesundheitsamtes. — Mitt. **20**, 313.
 319. *Batuecas (T.)*, *Schlatter (C.)* et *Maverick (G.)*. Sur la compressibilité à 0° et au-dessous de 1 atmosphère et l'écart à la loi d'Avogadro de plusieurs gaz. Oxyde de carbone et azote. Genève. Lab. de ch. phys. de l'Univ. — J. chim. phys. **26**, 548.
 320. *Berthoud (A.)*, *Briner (E.)* et *Schidlof (A.)*. A propos du paradoxe ébullioscopique. Genève et Neuchâtel. — J. chim. phys. **26**, 505.
 321. *Blom (A. V.)*. Die Festigkeitseigenschaften der Anstriche. Zürich. — Farbe und Lack, **1929**, 116.
 322. *Briner (E.)* et *Kuhn (H.)*. Sur les combinaisons d'addition entre les phénols et l'ammoniac. Ammoniacation de dérivés du phénol, du naphthol et des oxy-anthraquinones. Genève. Lab. de ch. techn. et théor. de l'Univ. — Helv. **12**, 1067.
 323. *Brunner (A.)*. Analyse der Azofarbstoffe (Berlin) Zürich.
 324. *Bürgi (J.)*. Der Birektifikator und die Ausgiebigkeitsprüfung bei der Untersuchung von Kirschwasser. Brunnen. — Mitt. **20**, 320.
 325. *Chuit (P.)*, *Boelsing (F.)* et *Malet (G.)*. Préparation de quelques acides polyméthylène-dicarboniques diméthylés et de quelques-uns de leurs dérivés. Genève. Lab. de la maison M. Naef & Cie. — Helv. **12**, 1096.
 326. *Decurtins (Franz)*. Beitrag zur Kenntnis der Dibromphtalsäuren und von Derivaten des 2,3-Dibrom-anthrachinons. Diss. Freiburg (Prof. de Diesbach).
 327. *Emde (Hermann)*. Alkaloidehemische Reiseeindrücke. Basel. Pharmazent. Anstalt der Univ. — Pharm. Acta Helv. **4**, 82.
 328. *Endriss (William Auguste)*. Contribution to the Knowledge of the Chemistry of the crystalline Aggregates. Diss. Bern (Prof. Kohlschütter).
 329. *Ephraïm (Fritz)* und *Rossetti (Carlo)*. Zur Kenntnis der Phosphate und Arsenate. Bern. Anorg. Lab. der Univ. — Helv. **12**, 1025.
 330. *Fellenberg (Th. von)*. Eine rasch ausführbare Mikro-Arsenbestimmungsmethode für organische Stoffe. Bern. Lab. des Gesundheitsamtes. — Mitt. **20**, 321.
 331. *Fellenberg (Th. von)*. Über den Arsengehalt natürlicher und mit Arsenpräparaten behandelter Lebensmittel. Bern. Lab. des Gesundheitsamtes. — Mitt. **20**, 338.
 332. *Fichter (Fr.)* und *Spiegelberg (Hans)*. Elektrolyse von Salzen der cis-Cyclopropan-1,2-dicarbon-säure und der cis-Cyclopropan-1,2-dicarbon-estersäure. Basel. Anstalt für anorg. Ch. — Helv. **12**, 1152.
 333. *Gassmann (Th.)*. Bemerkungen zur Arbeit von R. Klementz: Über die Zusammensetzung der Knochenstützsubstanz. Zürich-Vevey. — Z. physiol. Ch. **185**, 234.
 334. *Henzi (Ernst)*. Über Indolderivate des Anthracens. Diss. Basel (Prof. Ruggli).
 335. *Jaccard (Marcel)*. Contribution à l'étude des vitesses de réactions catalytiques. La théorie dualiste de la catalyse et l'inversion du sucre de canne par les acides organiques. Thèse. Lausanne (Prof. Duboux).
 336. *Karrer (P.)* und *Helfenstein (A.)*. Über Carotin. Zürich. Chem. Inst. der Univ. — Helv. **12**, 1142.

337. *Karrer (P.) und Krauss (E. v.)*. Beitrag zur physikalischen Struktur der Stärke. Zürich. Chem. Inst. der Univ. — Helv. **12**, 1144.
338. *Kessler (Richard)*. Über die Kondensation von Benzilsäure mit 2-Oxy- und mit 2-Methoxydiphenyl, sowie mit Diphenylenoxyd. Diss. Freiburg (Prof. Bistrzycki).
339. *Kuhn (Richard) und Meyer (Karl)*. Über katalytische Oxydationen mit Hämin. Zürich. Techn. Hochschule. — Z. physiol. Ch. **185**, 193.
340. *Laar (J. J. van)*. Über den Einfluss eines indifferenten Gases unter Druck auf den Dampfdruck des Wassers. Tavel sur Clarens. — Z. physikal. Ch. Abt. A. **145**, 207.
341. *Mermoud (Robert)*. Contribution à l'étude de l'inversion du saccharose par les acides. Thèse. Lausanne (Prof. Duboux).
342. *Merz (Emile A.)*. Über Abkömmlinge des 2-Methylanthrachinons und des Anthraflavons. Diss. Basel (Prof. Ruggli).
343. *Posternak (Swigel) et Posternak (Théodore)*. Sur la configuration de l'inosite inactive. Chêne-Bougeries. — Helv. **12**, 1165.
344. *Posternak (Swigel) et Posternak (Théodore)*. Sur la préparation de l'acide allomucique. Chêne-Bougeries — Helv. **12**, 1181.
345. *Reverdin (Frédéric)*. Sur un soi-disant dérivé mononitré en 2 de l'éthane-sulfonyl-p-phénétidine, fusible à 179°, décrit par Autenrieth et Bernheim. Genève. Lab. de ch. org. de l'Univ. — Helv. **12**, 1051.
346. *Reverdin (Frédéric)*. Sur quelques expériences relatives à un procédé de nitration des combinaisons aromatiques en solution alcoolique. Genève. Lab. de ch. org. de l'Univ. — Helv. **12**, 1053.
347. *Rivier (A.)*. Recherches sur le mécanisme de l'action chimique des décharges électriques. Influence de la nature des électrodes sur la fixation de l'azote sous forme d'oxyde par l'arc électrique. Thèse. Genève (Prof. Briner).
348. *Roger (Robert)*. Studies in stereochemical Structure. Optically active Glycols derived from D(-)-Mandelic Acid. Basel. Org. chem. Dep. — Helv. **12**, 1060.
349. *Rosenthaler (L.)*. Zur Biochemie des Tabaks. Bern. Pharm. Inst. der Univ. — Apotheker-Zeitung **44**, 1433.
350. *Rosenthaler (L.)*. Mikrochemischer Nachweis und Lokalisationsermittlung von Glykosiden. Bern. Univ. — Mikrochemie, **1929**, 302.
351. *Ruffy (J.)*. Du dosage de la cellulose dans le cacao et le chocolat. Berne. Lab. du service féd. de l'hygiène publique. — Mitt. **20**, 355.
352. *Ruggli (Paul), Knapp (F.), Merz (E.) und Zimmermann (A.)*. Über Konstitution und Abbau der nitrirten 1-Diazo-2-oxy-naphtalin-4-sulfosäure. Basel. Anstalt für org. Ch. — Helv. **12**, 1034.
353. *Rupe (H.) und Lang (Georges)*. 2,6-Dimethyl-hexan-äthinoxid. Basel. Anstalt für org. Ch. — Helv. **12**, 1133.
354. *Schläpfer (P.) und Ruf (H.)*. Studie über die Entgasung verschiedener Steinkohlentypen. Zürich. — Monats-Bull. Schw. Ver. Gas- und Wasserfachm. **9**, 5, 47, 70, 112, 149.
355. *Schmitz (Paul)*. Über die pharmakochemische Wertbestimmung einiger Anthracendrogen. Diss. Bern (Prof. Tschirch).
356. *Schnellbach (Wolfgang)*. Beiträge zur Kenntnis des Copaivabalsams und seiner Verfälschungen. Diss. Bern (Prof. Tschirch).
357. *Schweizer (Ch.)*. Das Katadynverfahren zur Wasser-Sterilisierung. Bern. Lab. des Gesundheitsamtes. — Mitt. **20**, 303.
358. *Schweizer (Ch.)*. Die Methode der Altersbestimmung von Eiern mit Hilfe der Wasserstoffionenkonzentration in der Praxis. Bern. Lab. des Gesundheitsamtes. — Mitt. **20**, 312.

359. *Staudinger (H.)*. Der Bau der hochmolekularen organischen Stoffe im Sinne der Kekulé'schen Strukturlehre. Zürich. Chem. Inst. der T. H. — Helv. **12**, 1183.
360. *Staudinger (H.)* und *Urech (E.)*. Über hochpolymere Verbindungen. Über die Poly-acrylsäure und Poly-acrylsäure-ester. Zürich. Chem. Inst. der T. H. — Helv. **12**, 1107.
361. *Truninger (E.)*. Allgemeine Beobachtungen und Untersuchungen über Wesen, Ursache und Verlauf der Selbsterhitzung und Selbstentzündung von Dürrfutter. Liebefeld-Bern. — Landwirtschaftl. Jahrbuch der Schweiz, **43**, 278.
362. *Vogel (Hans)*. Über Inulin. Genf. Organ.-chem. Lab. der Univ. — B. **62**, 2980.
363. *Zolliker (Emil)*. Über Halogenamine. Beiträge zur Wurtz'schen Reaktion und der Synthese der β - γ -substituierten Piperidine. Diss. Neuchâtel (Prof. v. Montmollin).
A. P.

Bei der Redaktion eingelaufene Bücher:

(Die Redaktion verpflichtet sich nicht zur Besprechung der eingesandten Werke).

Livres reçus par la Rédaction:

(La rédaction ne s'engage pas à publier des analyses des ouvrages qui lui sont soumis).

Mikrochemie, Internationales Organ für deren Gesamtgebiet, Festschrift zum 60. Geburtstag von Herrn Hofrat Prof. Dr. *Fritz Pregl*, XII und 340 Seiten, Verlag Emil Haim & Co., Wien und Leipzig, 1929. Brosch. RM. 24.—, geb. RM. 26.—.

Verhalten von Chemikalien bei Bränden, von Dr. *Hans Dersin*, Berlin, unter Mitwirkung von Branddirektor *Ernst Tiedt* †, Berlin, II. Auflage, 44 Seiten. Feuerschutz-Verlag Ph. L. Jung, München, 1929. RM. —.50, bei 50 Stück à RM. —.45.

Tables annuelles de Constantes et Données numériques, Rapport général présenté au nom de la Commission permanente du Comité international pour l'année 1928. Secrétariat général *Charles Marie*, Docteur ès Sciences, Paris 1929.

Zur Kenntnis der Cellulose-xanthogenate. I. Mitteilung

von Ernst Geiger.

21. II. 30.

Trotzdem die Kunstseidenindustrie jährlich ca. 150 000 Tonnen Kunstseide nach dem Viskoseverfahren herstellt, ist es bis heute noch nicht gelungen, die beim Sulfidierungsprozess sich abspielenden Vorgänge restlos aufzuklären. Während man sich früher noch darüber stritt, ob die Sulfidierung ein rein kolloidchemischer oder ein rein chemischer Vorgang ist, so hat man sich heute der letzteren Auffassung angeschlossen. Um die chemische Reaktion restlos erfassen zu können, müssen noch eine Reihe von Unterproblemen gelöst werden, wie z. B.

- I. Aufklärung der reaktionskinetischen Verhältnisse bei der Synthese, sowie beim Zerfall des Cellulose-xanthogenates;
- II. Bestimmung der im Maximum einführbaren Thiocarbonatgruppen;
- III. Bestimmung der Stellung der Sulfthiokohlensäuregruppen im Cellulosekomplex bzw. im Glucoserest.

Über den 3. Punkt ist vor kurzem eine Arbeit von *Th. Lieser*¹⁾ erschienen, in welcher bewiesen wurde, dass im primären Cellulose-xanthogenat eine am Kohlenstoffatom 2 stehende, sekundäre OH-Gruppe die Viskosereaktion eingegangen hat. Die vorliegende Arbeit hatte in erster Linie zum Ziel, die beiden ersten Unterprobleme ihrer Lösung etwas näher zu bringen.

Gleich wie sich die Alkyl-xanthogensäuren nur aus den Alkylaten und Schwefelkohlenstoff bilden, so bildet sich das Cellulose-xanthogenat ebenfalls nur aus der Alkalicellulose, d. h. dem Alkoholat der Cellulose und Schwefelkohlenstoff. Alle Celluloseverbindungen, die, wie z. B. die Dimethyl-cellulose²⁾, kein Alkoholat bilden, lassen sich auch nicht sulfidieren.

Über die Verbindungen, die sich aus Cellulose und Natriumhydroxyd bilden, wurden schon die verschiedensten Ansichten geäußert; einerseits wurde erörtert, ob ein Alkoholat oder eine Additionsverbindung vorliegt, und andererseits, wie viele Molekeln Natriumhydroxyd in die Cellulosemolekel eingetreten sind³⁾. *Gladstone* und *Vieweg*⁴⁾ nehmen an, dass auf einen Diglucoserest 1 Molekel Natriumhydroxyd entfällt;

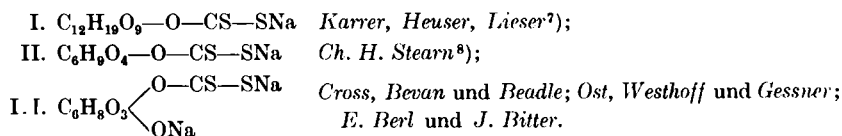
¹⁾ Cell. **10**, 157 (1929).

²⁾ *Heuser, Bartunek und Schuster*, Cell. **7**, 29 (1926); *E. Berl und J. Bitter*, Cell. **7**, 140 (1926).

³⁾ Lit. über Alkalicellulose: *K. Hess*, Cellulosechemie, S. 271 ff.

⁴⁾ B. **40**, 3876 (1907); **41**, 3269 (1908); **57**, 1917 (1924); *Z. angew. Ch.* **37**, 1008 (1924).

Mercer, Crum und *Thiele* sind hingegen der Ansicht, dass es deren 2 sind. Für das Vorhandensein einer Additionsverbindung spricht die Tatsache, dass mit absolutem Alkohol in der Kälte eine Molekel und in der Hitze beide Molekeln Natriumhydroxyd ausgewaschen werden können. *Vieweg* (loc. cit.) bestimmte die Alkaliaufnahme der Cellulose in verschiedenen Alkalikonzentrationen und schloss aus dem Verlauf der Absorptionskurve auf die Bildung von zwei Alkaliverbindungen. Seine Versuche wurden dann später von *P. Karrer*¹⁾ wiederholt. Letzterer konnte hingegen bis zu Natriumhydroxyd-Konzentrationen von 45% nur die Bildung einer einzigen Cellulose-alkaliverbindung nachweisen. Adsorptionsversuche, die später von *Heuser* und *Bartunek*²⁾ bei höheren Temperaturen ausgeführt wurden, haben eine Bestätigung der Resultate von *Karrer* ergeben. Vermittels röntgenographischen Untersuchungen konnten ferner *J. R. Katz* und *H. Mark*³⁾ ebenfalls nur die Bildung einer einzigen Cellulose-alkaliverbindung nachweisen. Auf Grund von Elementaranalysen von sehr sorgfältig gereinigter Alkalicellulose teilen *B. Rassow* und *L. Wolf*⁴⁾ ihr die Formel $(C_6H_{10}O_5)_2, NaOH$ zu. Es ist dies eine Formel, die bereits viel früher *Göttig*⁵⁾ den Additionsverbindungen der einfachen Alkohole und *A. Grün*⁶⁾ denjenigen der mehrwertigen Alkohole mit Alkalihydroxyden zugeordnet hatten. Von den verschiedenen Formeln der Alkalicellulose ausgehend wurden dann für das Cellulose-xanthogenat die folgenden Formeln abgeleitet:



Bei der Formel III wird angenommen, dass erst das Cellulose-xanthogenat 1 Mol NaOH addiert. Da nach den letzten Arbeiten der Alkalicellulose die Formel $C_{12}H_{20}O_{10} \cdot NaOH$ zukommt, so dürfte das primär sich bildende Xanthogenat die unter I angegebene Formel besitzen. Es fragt sich nun, ob pro Glucoserest nur eine OH-Gruppe reagiert oder in Reaktion treten kann, oder ob noch weitere Gruppen reagieren. Bei der Nitrierung, der Methylierung, sowie der Acetylierung treten bekanntlich pro Diglucoserest 6 OH-Gruppen in Reaktion, und so ist es eigentlich etwas überraschend, dass bei der Sulfidierung nur eine OH-Gruppe reagieren sollte. *J. d'Ans* und

¹⁾ Cell. **2**, 125 (1921); Helv. **4**, 811 (1921); Cell. **5**, 69 (1924).

²⁾ Cell. **6**, 2 (1925).

³⁾ Z. physikal. Ch. **115**, 396 (1925); *J. R. Katz* und *W. Vieweg*, Z. El. Ch. **31**, 157 (1925); *J. R. Katz*, Cell. **6**, 35 (1925).

⁴⁾ B. **62**, 2949 (1929).

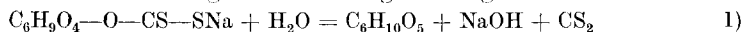
⁵⁾ B. **20**, 1907 (1887); **21**, 561, 1832 (1888); **23**, 2246 (1890).

⁶⁾ B. **43**, 1291 (1910); M. **37**, 205 (1916).

⁷⁾ A. **464**, 43 (1928). ⁸⁾ E. P. 7023 (1903).

A. Jäger¹⁾, sowie O. Faust²⁾ haben denn auch die Vermutung ausgesprochen, dass die von Cross und Bevan aufgestellte Cellulose-xanthogenatformel nicht notwendigerweise die Grenzformel der Sulfidierung darstellt. Die grosse Zersetzlichkeit des Cellulose-xanthogenats hat bis jetzt verhindert, seine Formel mit Sicherheit festzustellen. Bereits beim Reinigungsprozess werden Thiocarbonatgruppen abgespalten und niedere Xanthogenate gebildet. Die Reindarstellung dieser Verbindungen ist durch die Verwendung des Methylalkohols³⁾ als Extraktionsmittel bedeutend gefördert worden. Die Cellulose-alkali-xanthogenate können nun sehr leicht als schwach grünlich gefärbte Produkte erhalten werden. Dieselben sind jedoch, wie die freie Cellulose-xanthogensäure, nicht beständig; mit der Zeit werden sie gelb und zerfallen. Zu Untersuchungszwecken sind sie immer noch zu instabil. Ihre beständigeren Methyl- und Benzylester lassen sich ebenfalls nicht verwenden, da bei ihrer Darstellung beträchtliche Mengen Schwefel aus dem Xanthogenat abgespalten werden. Von den bekannten Derivaten blieben für die Entscheidung obiger Frage nur die Disulfide übrig, die bereits Cross und Bevan erhalten haben und die sich als genügend stabil erwiesen.

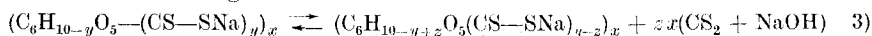
Für den Zerfall des Xanthogenats in wässriger Lösung wird nahezu allgemein⁴⁾ der von W. C. Zeise⁵⁾ für die einfachen Xanthogensäuren aufgestellte Zerfall in Alkohol und Schwefelkohlenstoff angenommen. Es ergibt sich dann die folgende Zerfallsgleichung:



Von dem sich bildenden Schwefelkohlenstoff, den Bernhardt⁶⁾ analytisch nachweisen konnte, nahm man an, dass er sich mit dem freien Alkali zu Natriumtrithiocarbonat, Natriumsulfid, Polysulfiden und weiteren Schwefelverbindungen umsetzt⁷⁾. Bei der Bildung des äthyl-xanthogensauren Kaliums aus Äthylalkohol, Schwefelkohlenstoff und Kalilauge hat Ragg⁸⁾ nachgewiesen, dass die Reaktion zu einem Gleichgewicht führt.



Es liegt nahe, anzunehmen, dass bei der Bildung des Cellulose-xanthogenats ein ähnliches Gleichgewicht herrscht. Die Gleichgewichtsreaktion ist die folgende:



¹⁾ Kunstseide **8**, 43 (1926).

²⁾ Koll. Z. **46**, 329 (1928); B. **62**, 2572 (1929). Der Thiocarbonatgehalt der Viskosen wurde nie bestimmt, so dass nicht gesagt werden kann, was für Xanthogenate gebildet worden sind.

³⁾ Th. Lieser, A. **464**, 43 (1928); I. G. Farbenindustrie, Ö. P. 112124.

⁴⁾ Cross, Bevan und Beadle, B. **26**, 1096 (1893); Ost, Westhoff und Gessner, A. **382**, 349 (1911); Rasso und Wadewitz, J. pr. [2] **106**, 307 (1923); E. Heuser und M. Schuster, Cell. **7**, 23 (1926); Berl und Bitter, Cell. **7**, 146 (1926).

⁵⁾ Pogg. **35**, 500 (1835).

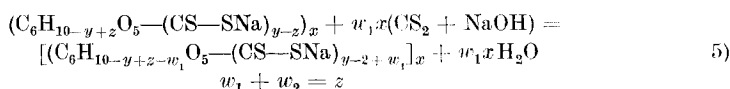
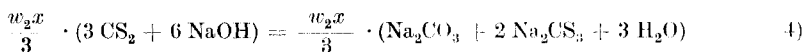
⁶⁾ Kunstseide **7**, 172 (1925).

⁷⁾ V. Hottenroth, Die Kunstseide, 1. Auflage, Leipzig 1926, S. 320.

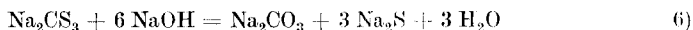
⁸⁾ Ch. Z. **32**, 630, 654, 677 (1908); **34**, 82 (1910).

x = Polymerisationsgrad der Cellulose; y = Anzahl der pro Glucoseresst eingeführten Thiocarbonatgruppen; y nimmt Werte von 1,5-0 an; z = Anzahl der abgespaltenen Thiocarbonatgruppen.

Die beim Zerfall sich bildenden zx Molekeln Schwefelkohlenstoff treten einerseits mit der vorhandenen Natronlauge in Reaktion unter Bildung von Natriumtrithiocarbonat, und andererseits mit dem Cellulose-xanthogenat unter Bildung eines höher sulfidierten Cellulose-xanthogenates.



Wie später gezeigt wird, setzt sich in einer normal zusammengesetzten Viskose der abgespaltene Schwefelkohlenstoff etwa zu gleichen Teilen in Natriumtrithiocarbonat und Cellulose-xanthogenatgruppen um. Bis jetzt nahm man ziemlich allgemein an, dass das Natriumtrithiocarbonat in der Viskoselösung langsam zu Natriumsulfid verseift wird.



Diese Verseifung verläuft aber bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam. Da eine Viskoselösung ohnehin eine kurze Lebensdauer besitzt, so dürfte ein solcher Zerfall praktisch kaum eine Rolle spielen. Eine Lösung, die an NaOH n. und an Na_2CS_3 0,5-n. war, hatte nach drei Wochen noch denselben Jod-Titer und mit Bleiacetat konnte noch kein Sulfid nachgewiesen werden. Sollten sich in einer Viskoselösung durch eine weitere Reaktion geringe Mengen Sulfid bilden, so würden sich dieselben mit dem beim Cellulose-xanthogenatzerfall entstehenden Schwefelkohlenstoff zu Natriumtrithiocarbonat umsetzen.

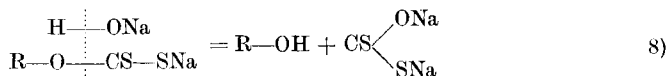


Da ein Teil des beim Cellulose-xanthogenatzerfall sich bildenden Schwefelkohlenstoffes durch Natriumtrithiocarbonatbildung aus der Gleichgewichtsgleichung (3) verschwindet, so verschiebt sich das Gleichgewicht ständig nach rechts. Mit der Zeit verwandelt sich aller Schwefelkohlenstoff in Natriumtrithiocarbonat, und es bildet sich wieder reine Cellulose zurück. Wird nun in Gleichung (3) durch Zugabe von aussen die Schwefelkohlenstoffmenge stark erhöht, so verschiebt sich das Gleichgewicht nach links. Es findet eine Xanthogenierung in Lösung statt. So gelang es, Cellulose-xanthogenate herzustellen, die pro Glucose-rest bis zu $1\frac{1}{2}$ Thiocarbonatgruppen enthielten. Diese stark sulfidierten Verbindungen liessen sich nicht mehr mit gesättigter Kochsalzlösung aus ihrer Lösung abscheiden; ja, selbst durch Eingiessen in 96-proz.

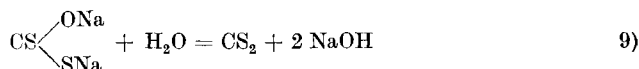
¹⁾ Berzelius, Pogg. 6, 444, 446 (1826).

Methylalkohol konnte keine Abscheidung erzielt werden. Methylalkoholische Lösungen dieser Verbindungen gelatinieren nach 1—2 Stunden. Nicht nur durch Zugabe von Schwefelkohlenstoff zu einer Viskoselösung kann eine Sulfidierung erzielt werden, sondern auch durch Zugabe eines stark sulfidierten Cellulose-xanthogenats. Wird eine Viskose, die von einer 4-proz. Kochsalzlösung koaguliert wird, mit einer solchen, die erst von einer 26-proz. Kochsalzlösung koaguliert wird, zu gleichen Teilen vermischt, so wird das erhaltene Gemisch nach 16 Stunden erst von einer 13-proz. Kochsalzlösung koaguliert. Das Xanthogenat der ersten Viskose hat sich in diesen 16 Stunden in ein höheres verwandelt, das sich erst durch eine 13-proz. Kochsalzlösung abscheiden lässt. Damit nun diese Xanthogenierung hatte stattfinden können, musste sich in der Lösung freier Schwefelkohlenstoff gebildet haben. Experimentell wurde dieser von *Bernhard* nachgewiesen. Der Schwefelkohlenstoff kann nur aus dem höher sulfidierten Cellulose-xanthogenat stammen.

Bis jetzt nahm man an, dass der Zerfall des Cellulose-xanthogenats in einer Verseifung der Thiocarbonatgruppen bestand.



Durch die Verseifung wird die Cellulose zurückgebildet und gleichzeitig entsteht Natriumdithiocarbonat. Von dem letzteren wurde angenommen, dass es sofort in Schwefelkohlenstoff und Natriumhydroxyd zerfällt.



Kinetische Untersuchungen, die an Gemischen von verd. Natronlauge und Schwefelkohlenstoff ausgeführt wurden, haben ergeben, dass die Trithiocarbonatbildung über die Dithiokohlensäure verläuft. Diese letztere zerfällt dann unter Trithiocarbonatbildung. Bei dieser Verseifungsreaktion (9) könnte deshalb freier Schwefelkohlenstoff nur durch eine Nebenreaktion gebildet werden. Die Tatsache, dass sich stark sulfidierte Cellulose-xanthogenate zur Sulfidierung von schwach sulfidierten Cellulose-xanthogenaten verwenden lassen, kann nur dadurch erklärt werden, dass sich beim Zerfall der ersteren freier Schwefelkohlenstoff bildet. Beim Zerfall der festen Alkali-xanthogenate bildet sich ebenfalls freier Schwefelkohlenstoff. Bei der Äthyl-xanthogensäure hat *von Halban*¹⁾ nachgewiesen, dass der Zerfall monomolekular verläuft und ohne Bildung einer Zwischenstufe freier Schwefelkohlenstoff entsteht. Es scheint nun, dass auch das Cellulose-xanthogenat in Lösung auf die gleiche Art und Weise zerfällt²⁾.

¹⁾ Z. physikal. Ch. **82**, 325 (1913); *A. Kirsch*, Diss. Würzburg 1913.

²⁾ *E. Berl* und *J. Bitter*, Cell. **6**, 143 (1925).

In der folgenden Tabelle I (vergl. auch Fig. 1) ist der Zerfall einer aus Baumwollcellulose hergestellten Viskose dargestellt. Dieselbe enthielt 6,98% Cellulose und 7,36% Gesamtalkali. Der Zerfall wurde in einem Thermostaten bei 14° gemessen.

Tabelle I.

Zeit Stdn.	cm ³ 0,04-n. Jod Thiocarbonat	pro g Viskose Xanthogenat	g CS ₂ pro 162 g Cell. im Xanthogenat	Konz. der Koagulierlösung % NaCl
0	4,25	10,25	72,2	26,0
24	6,55	8,60	60,5	23,5
48	7,85	7,45	52,5	20,0
72	8,70	6,65	46,9	15,75
88	9,40	5,75	40,5	12,75
164	10,70	4,15	29,2	9,0
214	11,30	3,85	27,1	7,75
305	11,60	3,40	23,8	4,25
405	12,50	2,60	18,2	0,5
481	12,60	2,20	15,4	0,25

Zu 500 g der während 24 Stunden gereiften Viskoselösung werden 27 g Schwefelkohlenstoff zugesetzt und in einer verschlossenen Flasche während vier Stunden geschüttelt. Die Farbe der Viskose vertieft sich. Nach dieser Zeit ist der gesamte Schwefelkohlenstoff umgesetzt. Die erhaltene Lösung enthielt 6,78% Cellulose und 7,15% Gesamtalkali als NaOH berechnet.

0	6,55	8,60	60,5	23,5
Schwefelkohlenstoffzusatz				
4	12,25	13,10	95,0	— ¹⁾
24	15,40	9,95	72,5	23,5
48	17,35	8,25	60,0	20,0
64	18,30	6,95	50,5	15,25
140	20,15	5,15	37,4	12,25
190	21,05	4,45	32,3	10,0
281	22,35	3,45	25,0	7,0

Eine aus Sulfitzellstoff hergestellte Viskose ergab für den Zerfall und die Xanthogenierung in Lösung das gleiche Ergebnis.

Von *Heuser* wird in seinem bekannten Lehrbuch der Cellulosechemie die Ansicht vertreten, dass Alkalicellulosen, die mit einer Natronlauge von weniger als 18% NaOH Gehalt hergestellt wurden, zur Xanthogenierung nicht taugen, da geringere Konzentrationen an Natronlauge nicht befähigt sind, die zur Reaktion notwendige Alkaliverbindung zu bilden. Dies haben kürzlich *A. Lottermoser* und *A. Radestock*²⁾ bestätigt. Auch sie konnten mit Alkalicellulosen, die mit einer Mercerisier-

¹⁾ Vermittels einer gesättigten Kochsalz-Lösung konnte keine Abscheidung erzielt werden.

²⁾ Z. angew. Ch. **42**, 1151 (1929).

lauge hergestellt war, welche weniger als 11% NaOH enthielt, keine homogene Viskose erhalten. Für unseren Fall der Xanthogenierung von Cellulose-xanthogenaten in 2—13-proz. Natriumhydroxyd-Lösungen schienen deshalb die Verhältnisse ganz ungünstig zu liegen. In diesen Konzentrationen war ja an eine Bildung von Alkalicellulose nicht zu denken. Die Verhältnisse sind allerdings nicht ganz die gleichen.

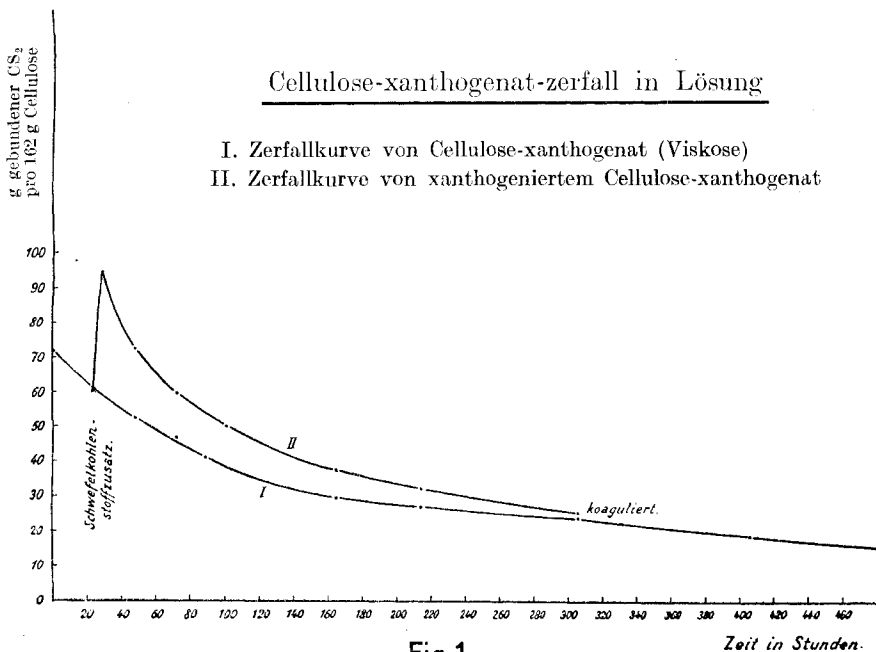


Fig. 1.

Heuser sulfidierte eine Alkalicellulose, während in unserem Fall die Sulfidierung eines Cellulose-xanthogenats vorgenommen wird. Damit, wie einleitend gezeigt wurde, eine Sulfidierung überhaupt eintreten kann, muss sich vorerst eine ONa-Gruppe bilden. Die negative Sulfthiokohlensäuregruppe übt im Cellulose-xanthogenat einen ähnlichen Einfluss auf die benachbarten OH-Gruppen aus, wie beispielsweise eine orthoständige Nitrogruppe im Phenol. Die sauren Eigenschaften der OH-Gruppe werden erhöht und sie ist dann befähigt, stabile Salze zu bilden, die selbst in wässriger Lösung nicht hydrolytisch gespalten werden. In ganz richtiger Erkenntnis dieser Tatsache haben Cross und Bevan, sowie Ost, Westhoff und Gessner in ihren Xanthogenatformeln noch eine additive Bindung eines Mol NaOH pro Glucoserest angenommen. Die Xanthogenierung von Cellulose-xanthogenaten in alkalischer Lösung hat gezeigt, dass pro Diglucoserest bis 3 OH-Gruppen

¹⁾ O. Knoblauch, Z. physikal. Ch. **26**, 96 (1898).

in Reaktion gebracht werden können. Diese 3 OH-Gruppen spalten ihre Sulfthiokohlensäuregruppen mit verschiedener Geschwindigkeit ab, d. h. jede besitzt eine besondere Zerfallsgeschwindigkeit. Die dritte der eingeführten Thiocarbonatgruppen wird in 24 Stunden abgespalten, die zweite in 2—3 Tagen und die erste im Verhältnis zu diesen beiden sehr langsam. Der Zerfall selbst ist eine monomolekulare Reaktion. Man hat hier, ähnlich wie bei der Verseifung von Estern von mehrbasischen Säuren¹⁾, drei nebeneinander verlaufende monomolekulare Reaktionen. (Die Verseifung der Ester ist dimolekular.) Für den Fall der Cellulose erschweren sich die Verhältnisse noch insofern, als in der Cellulose ein hochmolekularer Körper vorliegt. Wir haben es mit einer einzigen, grossen Molekel zu tun, die im Verlaufe des Zerfalls eine grosse Zahl von Sulfthiokohlensäuregruppen abspaltet.

Um nun feststellen zu können, ob bei einer bestimmten Alkalikonzentration ein Maximum an Xanthogenatbildung eintritt, wurden bei verschiedenen Alkalikonzentrationen zu Viskosen eine bestimmte Menge Schwefelkohlenstoff zugesetzt und nachher durch Titration mit Jodlösung bestimmt, wieviel sich davon in Thiocarbonat und wieviel in Xanthogenat umgesetzt hat. Die erhaltenen Werte sind in der folgenden Tabelle II niedergelegt. Als erstes frappantes Ergebnis ist der Tabelle zu entnehmen, dass die Xanthogenatbildung nahezu mit derselben Geschwindigkeit verläuft wie die Natriumtrithiocarbonatbildung. Weiter nimmt sie proportional der Alkalikonzentration zu, wobei das Massenwirkungsgesetz nahezu vollständig erfüllt ist. Dies zeigt, dass mit zunehmender Alkalikonzentration mehr Alkoholatgruppen gebildet werden bzw. ihre hydrolytische Spaltung zurückgedrängt wird.

Tabelle II.

Sulfidierung von Cellulose-xanthogenat in Lösungen von verschiedenen NaOH-Konzentrationen.

500 g Viskose werden mit 150 g H₂O, 150 g 10-proz. NaOH, 150 g 20-proz. NaOH und 150 g 40-proz. NaOH versetzt. Den erhaltenen Viskosen setzt man 10 cm³ Schwefelkohlenstoff zu. Das Gemisch wird auf der Schüttelmaschine während 2½ Stunden geschüttelt. Nach dieser Zeit ist der gesamte Schwefelkohlenstoff umgesetzt. Bei Versuchsbeginn und Versuchsende wird das Thiocarbonat und das Xanthogenat bestimmt.

Viskose		Natriumtrithiocarbonat g CS ₂ pro 100 g Viskose		
NaOH ¹⁾	Cellulose	Beginn	Ende	Zunahme
5,25 ²⁾	5,80	1,33	1,99	0,66
7,75	5,80	1,31	2,28	0,97
10,50	5,80	1,25	2,35	1,10
15,40	5,80	1,32	2,46	1,14

¹⁾ Rund 2% NaOH sind an die Trithiokohlensäure, die Cellulose-xanthogensäure und die Kohlensäure gebunden.

²⁾ Nach 2½ Stunden war noch nicht der gesamte Schwefelkohlenstoff umgesetzt.

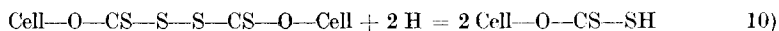
Cellulose-xanthogenat g CS ₂ pro 100 g Viskose			Umsatz in Cellulose- xanthogenat in %
Beginn	Ende	Zunahme	
1,10	1,92	0,82	55,4
1,17	2,27	1,07	52,5
1,14	2,15	1,15	51,1
1,17	2,23	1,06	48,2

Ein Zusatz von Schwefelkohlenstoff zu Viskose wurde erstmals im D.R.P. 421506 (18. I. 22) der N.V. *Nederlandsche Kunstzijdefabriek* in Arnhem beschrieben. Die Zusätze schwankten zwischen 0,1—1,5% und hatten den Zweck, den Griff, die Dehnbarkeit, sowie die Ausbeute an Seide erster Qualität zu erhöhen. Das Patent führt an, dass der Schwefelkohlenstoff rasch verschwindet und der Reifegrad der Viskose zurückgeht. Über den Mechanismus der sich abspielenden Vorgänge wird hingegen nichts ausgesagt. Als weitere Sulfidierung in Lösung wäre das *Lilienfeld'sche* E.P. 212865 und das Ö.P. 105031 vom Juni 1923 zu nennen, welches eine Suspension von Cellulose in verdünnter Natronlauge mit Schwefelkohlenstoff bei Temperaturen unter 0° sulfidiert. Dies sind die beiden einzigen Fälle, wo eine Sulfidierung in Lösung beschrieben wurde bzw. praktische Anwendung gefunden hat.

Ganz ähnliche Verhältnisse liegen bei den Cellulose-xanthogendisulfiden vor. Diese sind, wie bereits schon *Cross* und *Bevan* festgestellt haben, in verdünnten Alkalien löslich. Die alkalischen Lösungen sind schwach gelb. Mit der Zeit vertieft sich ihre Farbe; dann blasst sie wieder ab und es fällt ein fast weisser Körper aus, der nur noch wenig Schwefel enthält. Es scheint, dass sich auch hier beim Lösen in Alkalien Alkoholatgruppen bilden, die sulfidierbar sind. Die negative Disulfidgruppe mag auch hier einen aktivierenden Einfluss auf die benachbarten OH-Gruppen ausüben. Aus einem Disulfid mit einem Schwefelgehalt von 17,7% gelang es, ein solches mit einem Schwefelgehalt von 29,6% herzustellen. Diese Disulfide wiesen die gleichen Eigenschaften auf wie die, welche direkt erhalten werden. Sie sind in Alkalien löslich und daraus durch Säuren wieder ausfällbar. Dabei wird ein Teil des Schwefels abgespalten und der Körper ist dann nicht mehr löslich in Alkalien. Für diese Körper konnte bis jetzt kein organisches Lösungsmittel gefunden werden. Um die Disulfide rein herzustellen und möglichst frei von Schwefel zu bekommen, werden sie mit Schwefelkohlenstoff erschöpfend extrahiert. Die alkalische Lösung gibt mit Bleiacetat einen rötlichen Niederschlag. Von den normalen einfachen Disulfiden unterscheidet sich das Cellulose-xanthogendisulfid in mancher Hinsicht:

- I. In der Alkalilöslichkeit;
- II. Beim Eingiessen der alkalischen Lösung in eine essigsäure Jodlösung wird pro CS₂ 1 Jod verbraucht;
- III. Beim Eingiessen der alkalischen Lösung in verdünnte Säure wird ein Teil des Schwefels abgespalten.

Alle diese Reaktionen lassen sich mit der von *Cross* und *Bevan* aufgestellten Formel nur sehr schwer, wenn überhaupt in Einklang bringen. Die beiden Autoren haben der Meinung¹⁾ Ausdruck gegeben, dass beim Lösen der Disulfide in Alkalien eine Aufspaltung der Disulfidgruppen zu Sulfthiokohlensäuregruppen erfolgt:



Wie diese Gleichung zeigt, müsste der Aufspaltung eine Reduktion parallel gehen. Eine solche ist aber beim einfachen Lösungsvorgang nicht zu erwarten. Es fragt sich nun, ob nicht dem Cellulose-xanthogendisulfid eine andere Formel zukommt.

Durch die Xanthogenierung von Cellulose-xanthogenat oder von Cellulose-xanthogen-disulfid in alkalischer Lösung sind nun zwei Wege gefunden worden, um zu Poly-xanthogenaten zu gelangen. Bis jetzt waren ähnliche Versuche immer gescheitert²⁾. Bei den bis anhin ausgeführten Versuchen liessen sich im Maximum 1½ Mol Schwefelkohlenstoff pro Glucoseresst in die Cellulosemolekel einführen. Ob dies die obere Grenze darstellt, kann aus dem bis jetzt vorliegenden Versuchsmaterial noch nicht mit Bestimmtheit entschieden werden. Zur Bestimmung der reagierenden OH-Gruppen wird dasselbe Abbaufahren angewendet, welches *Th. Lieser* kürzlich beschrieben hat, worüber später berichtet werden wird.

Was den Zerfall des Cellulose-xanthogenats betrifft, so fragt es sich, ob die Alkalikonzentration zerfallshemmend oder zerfallsfördernd wirkt, oder in was für einer Beziehung sie einen Einfluss auf die Stabilität der Viskose ausübt? Von einer Reihe von Autoren³⁾ wird angegeben, dass das Maximum der Koagulation und das Minimum von Viskosität bei einer Alkalikonzentration von 9% liegt. *Th. Lieser*⁴⁾ fand dann, dass Viskosen mit einem Alkaligehalt von 7% NaOH die grösste Stabilität aufweisen. Unter den 9% verstanden die betreffenden Autoren offenbar den Gehalt an Gesamtalkali, während *Lieser* unter den 7% nur das freie Natriumhydroxyd versteht. Ich fand ebenfalls die grösste Stabilität bei einem Gehalt von 7% an freiem Alkali. Es fragt sich nun, ob das freie Alkali durch Zurückdrängung der Dissoziation der freien Xan-

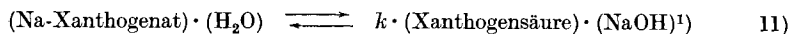
¹⁾ B. **26**, 1096 (1893).

²⁾ *Wolfenstein* und *Oeser*, B. **56**, 756 (1923); *Kunstseide* **7**, 74 (1925); *E. Heuser* und *M. Schuster*, Cell. **7**, 28 (1926).

³⁾ *Ost*, *Westhoff* und *Gessner*, A. **382**, 349 (1911); *E. Heuser* und *M. Schuster*, Cell. **7**, 26 (1926); *J. d'Ans* und *A. Jäger*, *Kunstseide* **8**, 42 (1926); *Lottermoser* und *Radestock*, Z. angew. Ch. **42**, 1154 (1929).

⁴⁾ Cell. **10**, 159 (1929).

thogensäure einen verzögernden Einfluss auf den Zerfall des Xanthogenates ausübt, d. h. dass wir das folgende Gleichgewicht hätten:



Es ist ja bekannt, dass die freien Xanthogensäuren sehr leicht zerfallen und dass ihre Salze relativ beständig sind. Bei Konzentrationen, die oberhalb 9% liegen, würde dann die Stabilität wieder abnehmen, weil diese Konzentrationen bereits aussalzend, sowie stark verseifend auf den Cellulose-ester der Sulfthiokohlensäure wirken. Um nun nachweisen zu können, ob die Natronlauge durch Zurückdrängung der Dissoziation zerfallshemmend wirkt, oder ob sie nur durch Aufladung des kolloiden Xanthogenats die Stabilität einer Viskose erhöht, wurden aus demselben Xanthogenat Viskosen von verschiedenem Alkaligehalt hergestellt. Die Viskosen hatten einen Gehalt von 0,5, 2,7, 4,6, 7,2 und 9,7% an freiem NaOH. Dazu kommen noch ca. 2% gebundenes Alkali. Die einzelnen Viskosen wurden in einen Thermostaten gebracht und jodometrisch alle 24 Stunden Xanthogenat und Thiocarbonat bestimmt. Die erhaltenen Werte sind auf der folgenden Tabelle III verzeichnet. Nur bei der niedersten Konzentration von 2,5% Gesamtalkali und 0,5% freiem NaOH konnte ein beschleunigter Zerfall festgestellt werden. Für die anderen Konzentrationen war die Zerfallsgeschwindigkeit nahezu die gleiche. Dies zeigt, dass die Natriumhydroxydkonzentration nur einen geringen Einfluss hat auf die Zerfallsgeschwindigkeit des Cellulose-xanthogenats. Das feste Salz zerfällt ebenfalls, und zwar in Cellulose, Schwefelkohlenstoff, Natriumtrithiocarbonat und Natriumcarbonat. Beim festen Salz ist eine Dissoziation ganz ausgeschlossen, und deshalb ist die Dissoziation kaum ausschlaggebend für den Zerfall des Cellulose-xanthogenats.

In der Literatur wurde viel von primären Xanthogenaten gesprochen und in Anlehnung an die jetzt ziemlich allgemein übliche Formel der Alkalicellulose wurde diesem Körper die folgende Formel zuerkannt $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{O}_9\text{—O—CS—SNa}$. Noch vor einigen Monaten hat *Th. Lieser*²⁾ in einer grösseren Experimentaluntersuchung dieser Ansicht neuerdings Ausdruck verliehen. Für den Techniker ist es besonders wichtig zu wissen, was für ein Xanthogenat im Grenzfall entstehen kann, wenn alles Natriumhydroxyd der Alkalicellulose durch den Schwefelkohlenstoff umgesetzt wird. Die in der Kunstseidenindustrie verwendeten Alkalicellulosen enthalten nach *Eggert*³⁾ 26—27% Cellulose und 15—16% NaOH. Diese Menge Natriumhydroxyd reicht aus, um mit mehr als 2 OH-Gruppen die Alkoholate zu bilden. Es ist deshalb mehr als die doppelte Menge Natriumhydroxyd vorhanden, als die Formel eines

¹⁾ *E. Berl* und *J. Bitter*, *Cell.* **6**, 145 (1925); *B. Rassow* und *W. Aehnelt*, *Cell.* **10**, 180 (1929); *Z. angew. Ch.* **43**, 133 (1930).

²⁾ *Cell.* **10**, 156 (1929)

³⁾ *Kunststoffe* **1913**, S. 382.

Tabelle III.

Zerfall des Cellulose-xanthogenats in Natriumhydroxyd-Lösungen von verschiedenen Konzentrationen.

		I.	II.	III.	IV.	V.
NaOH ¹⁾		2,52	4,76	6,60	9,27	11,70
Cellulose		4,82	5,15	4,87	4,96	5,48
cm ³ 0,1-n. Jod/g Cell. I/II = Thioc./Xanthog.						
Zeit Tage	Temp.					
0	22°	38,8/64,3	38,8/60,2	35,6/60,6	30,6/65,0	38,6/64,5
1	22°	57,4/32,6	58,0/37,9	62,5/41,3	60,4/44,6	58,3/43,5
2	22°	63,9/27,4	63,5/31,7	69,7/32,7	68,4/35,9	65,7/35,7
3	22°	koaguliert	67,4/27,7	73,6/29,4	72,1/31,1	70,3/31,2
4	22°		70,5/24,0	76,8/26,3	75,0/27,8	73,3/28,0
5	22°		72,8/22,0	79,8/23,6	77,2/24,8	76,4/25,0
Koagulation		3 Tg.	13 Tg.	23 Tg.	37 Tg.	27 Tg.

primären Xanthogenats erfordert. Da, wie einleitend gezeigt wurde, hauptsächlich zwei Reaktionen bei der Sulfidierung stattfinden, so ist die Ausbeute an dem sich bildenden Natriumtrithiocarbonat und dem Cellulose-xanthogenat hauptsächlich abhängig von dem Verhältnis der diesen beiden Körpern zukommenden Bildungsgeschwindigkeiten. Um dieses Verhältnis bestimmen zu können, wurde eine aus Baumwolle hergestellte Alkalicellulose mit der doppelten Menge Schwefelkohlenstoff bei 22° während 6 Stunden sulfidiert. Dann giesst man den noch vorhandenen Schwefelkohlenstoff ab und evakuiert das gebildete Cellulose-xanthogenat während 2 Stunden. 175 g von dem erhaltenen Xanthogenat löst man in 575 g 16-proz. Natronlauge und titriert in der erhaltenen Viskose das Natriumtrithiocarbonat und das Cellulose-xanthogenat mit Jod.

Alkalicellulose	I.	II.
Cellulose	29,2	28,8
Gesamtalkali	15,7	16,0
Viskose		
Cellulose	6,17	5,46
Gesamtalkali	15,6	15,8
g CS ₂ pro 100 g Cellulose		
als Thiocarbonat	22,7 = 23,2%	24,0 = 23,5%
als Xanthogenat	75,0	78,0

¹⁾ Bedeutet Gesamtalkalinität. Rund 2% NaOH sind an Xanthogensäure, Thiokohlensäure und Kohlensäure gebunden.

Diese Werte zeigen, dass man bei erschöpfender Sulfidierung einer technischen Alkalicellulose bis zu einer Thiocarbonatgruppe pro Glucose-rest in die Cellulose einführen kann. Dies wäre somit eine Bestätigung der von *Cross* und *Bevan* aufgestellten Formel. Weiter zeigen diese Resultate in Bestätigung der Versuche von *Bernhard*¹⁾, dass bei der Sulfidierung ca. ein Viertel des reagierenden Schwefelkohlenstoffs sich zu Natriumtrithiocarbonat umsetzt. Was nun die Umsetzungsgeschwindigkeit betrifft, so ist dieselbe sehr von dem Wassergehalt der Alkalicellulose abhängig. Über Phosphorpentoxyd getrocknete Alkalicellulose setzt sich nur sehr langsam mit Schwefelkohlenstoff um²⁾. Dann hängt ferner die Zahl der einführbaren Sulthiokohlensäuregruppen vom Alter der Alkalicellulose ab. Gereifte Alkalicellulose lässt sich schneller sulfidieren und es können mehr Sulthiokohlensäuregruppen eingeführt werden. Ähnliche Resultate haben *Wichelhaus* und *Vieweg*³⁾ bei der Benzoylierung der Alkalicellulose erhalten. Die verschiedenen bis jetzt darüber geäußerten Ansichten dürften auf Wassergehalt und Reifegrad zurückzuführen sein. Ferner wurde immer übersehen, dass das primär sich bildende Cellulose-xanthogenat weiter sulfidierbar ist. In der Alkalicellulose ist ca. 58% Wasser vorhanden, so dass, nachdem die jetzt angenommene eine Alkoholatgruppe umgesetzt ist, sich weitere Alkoholatgruppen bilden können, die dann später in Reaktion treten.

Vergleicht man nun die Xanthogenierung der Cellulose mit derjenigen einfacher niedermolekularer Verbindungen, so zeigt sich das frappante Ergebnis, dass die Cellulose als Kolloidmolekel im Verhältnis zu den einfachen und niedermolekularen und ähnlich gebauten Verbindungen bedeutend reaktionsfähiger ist. Die am ähnlichsten gebauten Verbindungen, die Monosaccharide und die einfachen Zucker, geben überhaupt keine Xanthogenate. Bei mehrwertigen Alkoholen haben *E. Berl* und *J. Bitter*⁴⁾ nachgewiesen, dass eine Vermehrung der OH-Gruppen in der Molekel die Xanthogenatbildung erschwert. Ferner hat *J. Dubski*⁵⁾ bei den höheren Alkoholen festgestellt, dass mit zunehmendem Molekulargewicht die Bildungsgeschwindigkeit abnimmt.

Über den Bau der Cellulosemolekel war man bis noch vor einiger Zeit geteilter Meinung. Auf Grund seiner sehr schönen Arbeiten über die Poly-oxymethylene hat *H. Staudinger*⁶⁾ seine auf dem Kautschukgebiete⁷⁾ bereits schon früher entwickelten Anschauungen über den

¹⁾ Kunstseide **8**, 316 (1926).

²⁾ Völlig getrocknete Alkalicellulose reagiert auch nicht mit Säurechloriden. *G. Kita, T. Marume, I. Sakurada* und *T. Nakashima*, Cell. **8**, 71 (1926).

³⁾ B. **40**, 442 (1907).

⁴⁾ Cell. **6**, 138 (1925).

⁵⁾ J. pr.[2] **103**, 109 (1922).

⁶⁾ Z. angew. Ch. **42**, 37, 67 (1929).

⁷⁾ B. **53**, 1073 (1920); Helv. **5**, 785 (1922).

Bau der Kolloide auch auf die Cellulose¹⁾ übertragen. Ihm gegenüber standen die Ansichten von *Bergmann*, *Hess* und *Karrer*, die die Cellulose als ein Assoziationsprodukt von kleinen Grundkomplexen, Cellobioseanhydriden, auffassten. Diese Ansicht wurde anfänglich durch die röntgenographischen Untersuchungen an Cellulose und Cellulosederivaten gestützt, da diese auf der Annahme fussten, dass in der Elementarzelle eine oder mehrere Molekeln vorhanden sein müssen, aber nie ein Bruchteil einer solchen. *R. O. Herzog*²⁾ hat bereits im Jahr 1921 eine Kettenformel, eine Kette von glucosidisch verbundenen Hexosen, zur Diskussion gestellt und mit der Röntgenanalyse verträglich erklärt. Später hat dann besonders *H. Staudinger*³⁾ darauf hingewiesen, dass man von der Grösse der Elementarzelle nicht auf die Molekelgrösse schliessen darf. Es bedurfte dann noch der röntgenographischen Arbeiten von *K. H. Meyer*, *Mark*, *Hauser*, *J. R. Katz* und anderen, bis die Kettenformel der Cellulose durchdrang. Diese besagt, dass viele durch normale Valenzkräfte miteinander verbundene Grundkörper die Cellulosemolekel bilden. Dieser Gedanke ist eigentlich schon in der Micellartheorie von *Nägeli* begründet. Da bei der Alkalicellulose-Herstellung und bei der nachfolgenden Sulfidierung das Celluloseteilchen nur wenig abgebaut wird, so liegt im Cellulose-xanthogenateilchen, das in der Viskose vorhanden ist, eine hochmolekulare Verbindung vor. Diese enthält anfänglich auf einen Glucoserest eine Sulfthiokohlensäuregruppe; diese Gruppe ist es, die dem gesamten Komplex seine Wasserlöslichkeit verleiht. Beim Reifeprozess werden diese Gruppen abgespalten und das anfänglich lyophile Molekelkolloid verwandelt sich in die lyophobe Cellulose. Die kolloiden Eigenschaften der Viskose werden deshalb durch diesen chemischen Abspaltungsvorgang verändert. Bei einem Minimum von einer Sulfthiokohlensäuregruppe pro 4—5 Glucosereste tritt dann Koagulation ein. Je nach dem Salzgehalt und besonders dem Gehalt an Natriumhydroxyd tritt diese Koagulation etwas früher oder später ein. *Lottermoser* und *Schwarz*⁴⁾ haben nachgewiesen, dass hier auch Verzögerungen eintreten können, wie man sie bei der Krystallisation von übersättigten Lösungen kennt. Ganz ähnliche Verhältnisse trifft man beim Kautschuk. Um denselben in saurem Medium in Lösung zu halten, muss auf fünf Isoprenreste eine Ammoniumgruppe eingeführt werden. Die Herstellung solcher Ammoniumverbindungen ist mir durch die Anlagerung von p-Nitroso-dimethylanilin an die Isopren-Doppelbindung gelungen⁵⁾. Den neuen Verbindungen kommt die folgende Konstitution zu:

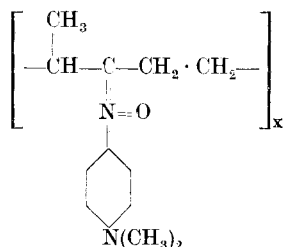
¹⁾ B. **59**, 3019 (1926); Z. physikal. Ch. **126**, 425 (1927).

²⁾ Z. angew. Ch. **34**, 385 (1921).

³⁾ B. **59**, 3022 (1926).

⁴⁾ Z. angew. Ch. **43**, 18 (1930).

⁵⁾ *G. Bruni* und *E. Geiger*, Atti accad. Lincei [6] **5**, 823 (1927); *E. Geiger*, Vortrag Schweiz. Naturforschende Gesellschaft Basel (1928).



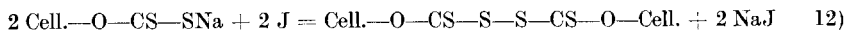
Bei dem geschilderten Aufbau der Cellulose-xanthogenat-Molekel bestehen zwischen der Cellulose und den Sulfthiokohlensäuregruppen keine stöchiometrische Verhältnisse. Es können deshalb auch mit geringeren Schwefelkohlenstoffmengen Xanthogenate erhalten werden, die in Alkalien löslich sind. Bedingung für die Löslichkeit ist nur die, dass das Xanthogenat mehr als das Minimum an Sulfthiokohlensäuregruppen enthält, die bei gegebener Natriumhydroxyd-, Natriumcarbonat- und Natriumtrithiocarbonat-Konzentration für eine normale Auflösung erforderlich sind. Eine Reihe von Autoren¹⁾ haben dann auch mit bedeutend geringeren Schwefelkohlenstoffmengen normale Viskosen erhalten. *Lilienfeld*²⁾ hat selbst mit $\frac{1}{6}$ — $\frac{1}{10}$ Mol. Schwefelkohlenstoff auf 162 g Cellulose normale Viskosen erhalten.

Da während des Reifungsprozesses sich nur Sulfthiokohlensäuregruppen abspalten, bleibt der Polymerisationsgrad des Celluloseteilchens erhalten. Die Teilchenzahl bleibt gleich; durch den Zerfall tritt nur eine Teilchenverkleinerung ein. Die Intensität des *Tyndall*-Kegels nimmt deshalb während des Reifungsprozesses ständig ab, was bereits *R. O. Herzog* und *R. Gaebel*³⁾ festgestellt haben.

Experimenteller Teil.

1. Die Umsetzung von cellulose-xanthogensaurem Natrium mit Jod.

Die von *Cross* und *Bevan*⁴⁾ aufgefundene Umsetzung von Jod mit cellulose-xanthogensaurem Natrium, die nach der folgenden Gleichung zu einem Disulfid führt,



wurde später von *Jentgen*⁵⁾ zu einer analytischen Methode zur Bestimmung des Reifegrades einer Viskose ausgearbeitet. Diese jodometrische Titration hatten bereits früher *P. Rupp* und *L. Kraus*⁶⁾ zur Bestimmung

¹⁾ *J. A. Burette*, F. P. 430 221; *E. Heuser* und *M. Schuster*, Cell. 7, 32 (1926); *E. Berl* und *J. Bitter*, Cell. 7, 137 (1926).

²⁾ Ö. P. 105031; D. R. P. 443095; E. P. 212865.

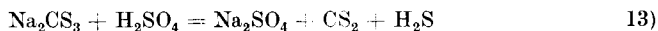
³⁾ Koll. Z. 39, 253 (1926).

⁴⁾ B. 26, 1096 (1893); 34, 1517 (1901).

⁵⁾ Kunststoffe 1, 165 (1911); ferner vergleiche man: *E. Heuser* und *M. Schuster*, Cell. 7, 27, Anm. 32 (1926); *O. Faust*, *M. Graumann* und *E. Fischer*, Cell. 7, 165 (1926); *J. d'Ans* und *A. Jäger*, Kunstseide 8, 17 (1926).

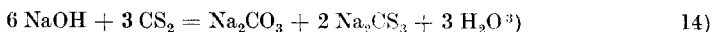
⁶⁾ B. 35, 4157 (1903).

der einfachen Xanthogenate verwendet. Die Viskose enthält als Hauptverunreinigung Natriumtrithiocarbonat, das bei der Titration mit-titriert wird. Dasselbe zersetzt sich in saurer Lösung nach der folgenden Gleichung:



Es entwickelt sich aus jeder Molekel Natriumtrithiocarbonat eine Molekel Schwefelwasserstoff, welche 2 Atome Jod verbraucht. Schwefelsäure zersetzt hingegen das Cellulose-xanthogenat unter Schwefelkohlenstoffabscheidung. Durch die entstehenden Zersetzungsprodukte wird kein Jod verbraucht. Durch Titration in schwefelsaurer Lösung erhält man somit nur das Natriumtrithiocarbonat. Wird hingegen die Bestimmung in essigsaurer Lösung ausgeführt, so reagiert das Cellulose-xanthogenat nach Gleichung 12. Die in essigsaurer Lösung ausgeführte Titration ergibt somit die Summe von Cellulose-xanthogenat und Natriumtrithiocarbonat, während die in schwefelsaurer Lösung ausgeführte Titration nur das Natriumtrithiocarbonat erfasst. Die Differenz der beiden Bestimmungen entspricht dem Cellulose-xanthogenat. In essigsaurer Lösung zerfällt das Cellulose-xanthogenat langsam, worauf schon *R. Bernhard*¹⁾ und *O. Faust*²⁾ hingewiesen haben. *Jentgen* (loc. cit.) verdünnt 2,5 g Viskose mit 2 Liter Wasser. Die eine Probe säuert er mit 25 cm³ n. Schwefelsäure an, während er die andere mit 25 cm³ n. Essigsäure ansäuert. Nach 10–15 Minuten führt er die Titration mit einer 0,1-n. Jodlösung aus. In Abänderung der Vorschrift von *Jentgen* neutralisiert *O. Faust* die Viskose. *R. Bernhard* gibt zur neutralisierten Viskose einen Überschuss von Jodlösung zu und titriert mit einer Natriumthiosulfatlösung zurück. Die *Jentgen'sche* Vorschrift, sowie die vorgeschlagenen Abänderungen geben besonders bei stark xanthogenierten Produkten keine befriedigenden Resultate. Konstante und reproduzierbare Werte wurden erst erhalten, als man die verdünnte Viskose in mit Essigsäure angesäuerte Jodlösung einfließen liess und den Überschuss des Jods mit Natriumthiosulfat zurücktitierte.

In der Viskose entsteht das Natriumtrithiocarbonat durch die Umsetzung von Natronlauge mit Schwefelkohlenstoff. Die Umsetzung erfolgt nach der Gleichung:



Diese Gleichung wurde von *Berzelius* aufgestellt. Später haben dann *Bernhard*⁴⁾ und *Leuchs*⁵⁾ die beiden folgenden Reaktionsgleichungen aufgestellt:

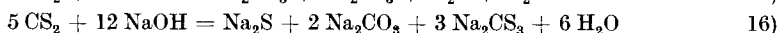
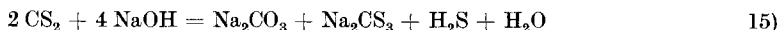
¹⁾ Kunstseide **8**, 173, 258 (1926).

²⁾ Cell. **7**, 165 (1926); B. **62**, 2567 (1929).

³⁾ *Berzelius*, Gilbert's Ann. Physik **48**, 159 (1814). *Zeise*, Schweigger's J. Chem. und Physik **41**, 171 (1824).

⁴⁾ Kunstseide **7**, 169 (1925).

⁵⁾ Kunstseide **7**, 286 (1925).



Kürzlich haben endlich *G. Kita* und *R. Tomihisa*¹⁾ die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Natronlauge untersucht und festgestellt, dass sich 1 Mol Schwefelkohlenstoff mit 2 Mol Natronlauge umsetzt. Beim Ansäuern der Reaktionsflüssigkeit stellten sie fest, dass sich Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff in äquivalenten Mengen bilden. Dieses Resultat kann nur mit Gleichung 14 vereinbart werden. Um nun festzustellen, ob die Umsetzung tatsächlich nach Gleichung 14 verläuft, wurde eine 8-proz. Natriumhydroxyd-Lösung mit Schwefelkohlenstoff bei konstanter Temperatur geschüttelt. Von Zeit zu Zeit wurde das gebildete Natriumtrithiocarbonat durch Titration mit Jod und das gebildete Natriumcarbonat durch Fällen mit Bariumchlorid bestimmt.

Tabelle IV.

1 Liter 2,095 n. NaOH und 0,021 n. Na₂CO₃ werden mit 150 g CS₂ bei 23° geschüttelt.

Zeit	cm ³ 0,1-n. Jod pro 10 cm ³ Lösung		% x	$k = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{a}{a-x}$	BaCO ₃ pro 10 cm ³	
	a-x	x			gef.	ber.
0	139,65	—	—	—	0,0208	
1	117,5	22,15	15,85	0,173	—	
2	96,35	43,3	31,0	0,186	—	
3	79,65	60,0	42,95	0,187	—	
4	65,9	73,75	55,3	0,188	—	
5	54,15	85,5	61,15	0,189	—	
6	44,4	95,25	68,15	0,192	0,4805	0,4700
7	36,65	103,0	73,7	0,191	—	
8	30,35	109,3	78,3	0,191	—	
9	25,45	114,2	81,85	0,189	—	
10	21,0	118,65	84,95	0,189	—	
20	9,50	130,15	93,2	0,193	—	
40	6,50	133,15	95,35	0,192	0,6750	0,6571

Die Tabelle IV zeigt, dass sich Natriumcarbonat und Natriumtrithiocarbonat in dem Verhältnis bilden, wie es Gleichung 14 erfordert. In Gleichung 15 und 16 wird ausser Natriumcarbonat und Natriumtrithiocarbonat noch Natriumsulfid gebildet. Wenn sich nun bei der Umsetzung von Schwefelkohlenstoff mit Natronlauge Sulfide bilden sollten, so müsste man dieselben mit Bleiacetat nachweisen können. Die vorhin erhaltene Lösung wurde mit dest. Wasser auf die Hälfte verdünnt und in viel 2-n. Bleiacetatlösung gegossen. Es fiel nur ein purpurroter Niederschlag aus, der für Bleitrithiocarbonat charakteristisch

¹⁾ Cell. 10, 134 (1929).

ist. Von einer Schwarzfärbung, herrührend von gebildetem Bleisulfid, war absolut nichts zu sehen. In dieser Lösung konnte nach 14 Tagen mit Bleiacetat noch kein Sulfid nachgewiesen werden. Auch beim Umsatz von kleinen Mengen Schwefelkohlenstoff mit Natronlauge bildet sich entgegen der Angabe von *Leuchs*¹⁾ kein Natriumsulfid.

Es fragt sich nun, über welche Zwischenverbindungen die Bildung des Natriumtrithiocarbonats verläuft. Da in dem betreffenden Fall keine solchen gefasst werden konnten, so vermag nur die Kinetik einen Aufschluss über den Verlauf der Reaktion zu geben. Die Vermutung lag nun sehr nahe, dass eine dimolekulare Reaktion vorliegt, d. h. dass 1 Molekel NaOH mit 1 Mol CS₂ reagiert unter Bildung von sulfthio-kohlensaurem Natrium. Man hätte dann:

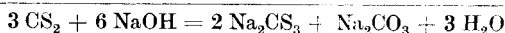
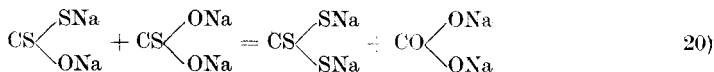
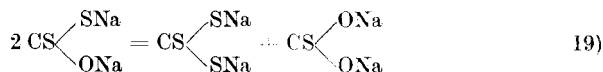
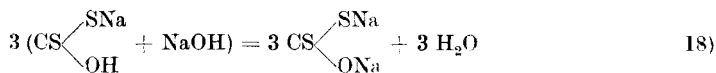
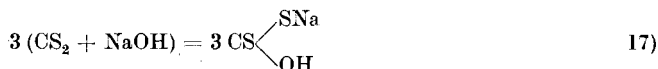
$$\frac{dx}{dt} = k(a-x) \cdot (b-x)$$

$$k = \frac{1}{t(a-b)} \cdot \ln \frac{(a-x) \cdot b}{(b-x) \cdot a}$$

Da der Schwefelkohlenstoff als heterogene Phase und im Verhältnis zur Natronlauge in grossem Überschuss vorhanden ist, so kann man seine Konzentration als konstant annehmen. Der Ausdruck vereinfacht sich dann zu dem folgenden:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{a}{a-x}$$

Für diesen Ausdruck wurden dann auch konstante Werte erhalten. Man kann nun die statistische Summengleichung in die folgenden vier Gleichungen auflösen:



Für die reaktionskinetischen Verhältnisse zwischen CS₂ und NaOH kommen nur Gleichung 17 und 18 in Frage. Da von diesen beiden Reaktionen die erstere im Verhältnis zur zweiten sehr langsam verläuft, so ist dieselbe für die Gesamtreaktion geschwindigkeitsbestimmend. Sie ist dimolekular. Da man die Konzentration des Schwefelkohlenstoffs als konstant annehmen kann, so geht die Gleichung in diejenige

1) loc. cit.

über, welche für die monomolekulare Reaktion gilt. Die nach letzterer Gleichung berechneten k waren konstant. Gleichung 19 und 20 stellen Zerfallsreaktionen der intermediär gebildeten Sulfthiokohlensäure dar. Die Sulfthiokohlensäure, sowie die Thiokohlensäure sind sehr unbeständig und können nicht isoliert werden. In der Literatur sind sie noch nicht beschrieben worden.

Jodometrische Titration von Cellulose-xanthogenatlösung.

20 g Viskose werden in einem 250 cm³ Messkolben mit dest. Wasser bis zur Marke verdünnt. Zur Bestimmung des Trithiocarbonates gibt man 50 cm³ dieser Lösung in einen 500 cm³ Messkolben, verdünnt mit 50 cm³ dest. Wasser und lässt 50 cm³ n. Salzsäure zufließen. Man digeriert leicht und gibt dann etwas mehr als die notwendige Menge 0,1-n. Jodlösung zu. Dann schüttelt man stark um und titriert nach 2 Minuten mit 0,1-n. Natriumthiosulfat zurück. Zur zweiten Titration lässt man 50 cm³ der wie oben hergestellten Viskoselösung in 100 cm³ 0,5-n. Essigsäure, in der die notwendige Menge 0,1-n. Jodlösung gelöst ist, einfließen. Man schüttelt stark um und titriert nach zwei Minuten den Überschuss des Jodes mit 0,1-n. Natriumthiosulfat zurück.

Diese Bestimmungsmethode hat im Vergleich zu der bekannten Bestimmungsmethode mit Hypobromit die folgenden Resultate ergeben:

3,853 g Viskose verbrauchten 7,00 cm³ 0,1-n. Jod für Trithiocarbonat und 9,50 cm³ 0,1-n. Jod für Xanthogenat.

3,853 g Viskose gaben 0,6803 g BaSO₄.

I. Gef. S 2,46%

II. Gef. „ 2,42%

4,095 g Viskose verbrauchten 7,65 cm³ 0,1-n. Jod für Trithiocarbonat und 9,15 cm³ 0,1-n. Jod für Xanthogenat.

4,095 g Viskose gaben 0,6607 g BaSO₄

I. Gef. S 2,33%

II. Gef. „ 2,22%

Die jodometrische Schwefelbestimmung fällt im allgemeinen etwas zu hoch aus. Wird zur Xanthogenierung technischer Zellstoff verwendet, so sind die Resultate gegenüber der Bestimmung mit Hypobromit um ca. 0,2% zu hoch. Der Zellstoff verbraucht offenbar für sich schon geringe Mengen Jod.

Vorhin wurde gezeigt, dass sich beim Umsatz von Schwefelkohlenstoff mit Natronlauge ausschliesslich Natriumtrithiocarbonat bildet. Da sich diese Reaktion, wie früher erörtert wurde, auch beim Zerfall des Cellulose-xanthogenats abspielt, so sollte in der Viskose kein Sulfid vorliegen. Wenn man Viskose auf das 20-fache Volumen verdünnt und in viel 2-n. Bleiacetatlösung giesst, so fällt ein rötlicher Niederschlag aus. Von einer Braun- bzw. Schwarzfärbung ist absolut nichts zu sehen. Sulfide können deshalb höchstens in Spuren vorhanden sein. *Bernhard*¹⁾, sowie *E. Heuser*²⁾ haben eine gegenteilige Ansicht geäußert, die nicht bestätigt werden konnte.

¹⁾ Kunstseide 7, 316 (1927).

²⁾ Lehrbuch der Cellulosechemie, 3. Aufl., S. 91.

Cellulose-xanthogen-disulfide.

Zur Herstellung der einzelnen Cellulose-xanthogen-disulfide von verschiedenem Schwefelgehalt wurde die folgende Stammviskoselösung verwendet.

500 g Alkalicellulose, die aus Baumwolle hergestellt wurde, liess man während 24 Stunden bei 20° reifen. (Cellulose 27,5%, NaOH 15,5%.) Dann wurde sie mit 55 g Schwefelkohlenstoff während 6 Stunden bei 16° sulfidiert. Das Xanthogenat wurde in 1950 cm³ 4,5-proz. Natronlauge aufgelöst. Die erhaltene Viskose enthielt 5,5% Cellulose und 6,55% NaOH. Nach verschiedenen Reifezeiten stellte man aus dieser Viskose durch Oxydation mit Jod in essigsaurer Lösung die Cellulose-xanthogen-disulfide her.

I. Cellulose-xanthogen-disulfid mit 16,84% S.

Zu seiner Darstellung wurde die frisch bereitete Stammlösung verwendet. Sie hatte einen Salzpunkt¹⁾ von 20%. 100 g Viskose, die mit dest. Wasser auf 1 Liter verdünnt wurden, liess man in feinem Strahl in eine bewegte Lösung von 20 cm³ Eisessig und 125 cm³ 0,5-n. Jodlösung in 4 Liter Wasser einfließen. Die braune Jodlösung hellt sich auf und gleichzeitig fällt ein voluminöser gelber Niederschlag aus. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit dest. Wasser gewaschen, bis das Filtrat jodfrei ist. Das Filtrat enthielt noch 0,2% freie Essigsäure und 0,03% freies Jod. Der Niederschlag wird weiter mit Alkohol und Äther gewaschen und dann im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Er enthält noch eine gewisse Menge an freiem Schwefel, die von der Umsetzung des Natriumtrithiocarbonats mit Jod herrührt. Dieselbe wird durch erschöpfende Extraktion mit Schwefelkohlenstoff entfernt. Der Körper stellt ein schwach gelbliches Pulver dar, das in Alkalien löslich ist. Ausbeute 7,0 g.

0,1421 g Subst. gaben 0,1961 g CO₂ und 0,0597 g H₂O
 0,5195 g Subst. gaben 0,6370 g BaSO₄
 Gef. C 37,63 H 4,70 S 16,84%

II. Cellulose-xanthogen-disulfid mit 10,88% S.

Die Stammviskoselösung liess man bis zu einem Salzpunkt von 13% reifen. 100 g dieser gereiften Viskoselösung wurden wieder auf das 20-fache verdünnt und aus dieser Lösung wurde das Disulfid auf die gleiche Art und Weise abgeschieden, isoliert und gereinigt wie unter I. beschrieben worden ist. Ausbeute 6,2 g.

0,1521 g Subst. gaben 0,2203 g CO₂ und 0,0735 g H₂O
 0,4420 g Subst. gaben 0,3501 g BaSO₄
 Gef. C 39,51 H 5,41 S 10,88%

III. Cellulose-xanthogen-disulfid mit 9,13% S.

Die Stammlösung liess man bis zu einem Salzpunkt von 4% reifen. 100 g von dieser gereiften Viskoselösung wurden wieder auf das 20-fache

¹⁾ Unter Salzpunkt wird die Konzentration der Kochsalzlösung verstanden, die gerade genügt, das Cellulose-xanthogenat aus der Viskose abzuschneiden.

verdünnt und aus dieser Lösung wurde das Disulfid auf die gleiche Art und Weise abgeschieden, isoliert und gereinigt, wie unter I. beschrieben worden ist. Ausbeute 5,5 g.

0,4907 g Subst. gaben 0,3263 g BaSO₄
 0,2031 g Subst. gaben 0,2982 g CO₂ und 0,1043 g H₂O
 Gef. C 40,05 H 5,75 S 9,13%

IV. Cellulose-xanthogen-disulfid mit 32,10% S.

500 g der ungeriefen Stammviskose werden mit 75 cm³ 20-proz. Natronlauge und 50 g Schwefelkohlenstoff versetzt und auf der Schüttelmaschine während 6 Stunden bei einer Temperatur von 20⁰ geschüttelt. Nach dieser Zeit ist immer noch viel nicht umgesetzter Schwefelkohlenstoff vorhanden. 50 g von der sulfidierten Viskose werden mit dest. Wasser auf das 20-fache verdünnt. Dann lässt man diese Lösung in einem feinen Strahl in eine bewegte Lösung von 20 cm³ Eisessig und 140 cm³ 0,5-n. Jod in 4 Liter Wasser einfließen. Es scheidet sich sofort ein tief gelbgefärbter Niederschlag ab. Derselbe wird abfiltriert und mit dest. Wasser ausgewaschen, bis im Filtrat kein Jod mehr nachweisbar ist. Der noch feuchte Niederschlag wird dann mit Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet. Der im Niederschlag enthaltene freie Schwefel wird durch erschöpfende Extraktion mit Schwefelkohlenstoff entfernt. Ausbeute 3,8 g aus 2,3 g Cellulose.

0,1873 g Subst. gaben 0,2302 g CO₂ und 0,0585 g H₂O
 0,4646 g Subst. gaben 1,0862 g BaSO₄
 Gef. C 33,52 H 3,50 S 32,10%

V. Cellulose-xanthogensaures Natrium.

Giesst man die unter IV erhaltene Viskoselösung in 96-proz. Methylalkohol, so scheidet sich nichts ab. Erst nach ca. 1 Stunde gelatiniert die ganze Lösung. Um das Salz in gut filtrierbarer Form abscheiden zu können, löst man 50 g Viskose in 150 g Methylalkohol und gibt eine kleine Menge Äther zu. Das Natriumsalz scheidet sich dann sofort in gut filtrierbarer Form ab. Der Niederschlag wird abfiltriert, in ein Tuch eingepackt und ausgepresst. Nachher lässt man den Niederschlag von neuem in Methylalkohol quellen und presst ihn wieder aus. Diese Operation wird noch dreimal wiederholt. Dann wäscht man noch mit Äther und trocknet den Niederschlag über Phosphorpentoxyd im Vakuum. Das erhaltene Natriumsalz stellt ein grünlich-weißes Pulver dar.

0,7823 g Subst. gaben 0,4540 g Cellulose
 0,2345 g Subst. gaben 0,4623 g BaSO₄
 0,2345 g Subst. verbrauchten 10,10 cm³ 0,1-n. HCl

C ₆ H ₉ O ₄ —O—CS—SNa	Ber. Cell.	62,28	S 24,64	Na 8,86%
C ₁₂ H ₁₇ O ₁₀ ≡(CS—SNa) ₃	Ber. „	52,40	„ 31,09	„ 11,1%
	Gef. „	58,0	„ 27,1	„ 9,9%

Das Salz ist sehr leicht löslich in dest. Wasser. Schwermetallsalze scheiden aus dieser Lösung schwerlösliche, gefärbte Niederschläge ab. Nicht nur die wässerigen Lösungen, sondern auch das feste Salz zersetzt sich mit der Zeit. Es wird gelb und ist dann nicht mehr löslich in Wasser und Alkalien. Das zersetzte Salz enthält etwas Natriumtrithiocarbonat, viel Natriumcarbonat und Cellulose. Beim Zerfall wird Schwefelkohlenstoff abgespalten, der sich nur zum kleinsten Teil in Natriumtrithiocarbonat umsetzt. Der grösste Teil verdampft.

VI. Cellulose-xanthogensäure-methylester.

50 g der unter IV erhaltenen Viskose werden in 800 cm³ 3-proz. Natronlauge gelöst. In diese Lösung giesst man 30 g Dimethylsulfat und schüttelt kräftig um. Nach ca. 10 Sekunden färbt sich die Lösung grün und gleichzeitig fällt ein grüner Niederschlag aus. Nach 10 Minuten filtriert man den Niederschlag ab. Das Filtrat enthält noch 1% NaOH. Der Niederschlag wird mit dest. Wasser gewaschen, bis er neutral ist, und dann mit Alkohol und Äther gewaschen. In diesem Lösungsmittel ist mitausgefallenes Dimethyl-trithiocarbonat sehr leicht löslich. Der reine Cellulose-xanthogensäure-methylester ist ein weisses geruchloses Pulver. Ausbeute 5,0 g.

0,4845 g Subst. gaben	0,5435 g BaSO ₄
C ₁₂ H ₁₉ O ₁₀ CS—SCH ₃	Ber. S 15,48%
	Gef. „ 15,40%

Diese Analyse zeigt, dass durch die Methylierung mehr als die Hälfte des ursprünglich im Cellulose-xanthogenat vorhanden gewesen Schwefels abgespalten worden ist. Die Bestimmung des Cellulose-xanthogenates als Methylester kommt deshalb nicht in Frage.

VII. Xanthogenierung von Disulfiden in alkalischer Lösung.

5,0 g Disulfid mit einem Schwefelgehalt von 17,7% werden in 150 cm³ 8-proz. Natronlauge gelöst. Das Disulfid quillt stark auf und geht dann in Lösung. Die gelb gefärbte Lösung versetzt man mit 50 g Schwefelkohlenstoff und schüttelt während 5 Stunden auf der Schüttelmaschine. Von dem gebildeten Natriumtrithiocarbonat ist die Lösung nun rot gefärbt. Man lässt den Schwefelkohlenstoff sich absetzen und giesst die überstehende Lösung in eine essigsäure Jodlösung. Das Disulfid scheidet sich sofort als tiefgelber Niederschlag ab. Derselbe wird abfiltriert und der Reihe nach mit dest. Wasser, Alkohol und Äther ausgewaschen. Der Körper wird dann getrocknet und im *Soxhlet* erschöpfend mit Schwefelkohlenstoff extrahiert. Dieses Disulfid hat dasselbe Aussehen wie das unter V erhaltene. Es besitzt dieselben Eigenschaften. Ausbeute 5,9 g.

0,1522 g Subst. gaben	0,1901 g CO ₂ und	0,0502 g H ₂ O
0,1702 g Subst. gaben	0,3677 g BaSO ₄	
	Gef. C 34,06	H 3,69 S 29,66%

Die Disulfide sind sehr leicht löslich in verd. Alkalien, Ammoniak, Natrium-, Kalium- und Ammoniumsulfidlösungen. Die Lösungen sind anfänglich schwach gelb gefärbt und etwas opaleszierend. Nach einigem Stehen vertieft sich die Farbe und die Opaleszenz verschwindet. Die alkalische Lösung der Disulfide ist nicht beständig. Mit der Zeit bläst die Farbe wieder ab und es scheidet sich ein Körper ab, der fast keinen Schwefel mehr enthält. Werden die alkalischen Lösungen der Disulfide angesäuert, so fällt unter geringer Schwefelwasserstoffentwicklung ein grauer Körper aus, der in verdünnter Natronlauge nicht mehr löslich ist. Er enthält ca. ein Drittel weniger Schwefel als das Ausgangsprodukt.

Den hergestellten Disulfiden kommen keine stöchiometrischen Formeln zu. Da die Cellulose sehr hochmolekular ist, so treten nicht, wie bei niedermolekularen Verbindungen, nur einige OH-Gruppen in Reaktion, sondern es sind deren viele. Es werden deshalb nicht nur ein Paar, sondern viele Zwischenstufen erhalten. Den isolierten Disulfiden kommen etwa die folgenden Formeln zu:

$(C_{12}H_{17}O_{10} \equiv (CS-S)_3)_2$	C 32,75	H 3,12	S 35,02%
$(C_6H_9O_5-CS-S)_2$,, 35,41	,, 3,82	,, 27,04%
$(C_{12}H_{19}O_{10}-CS-S)_2$,, 39,07	,, 4,80	,, 16,06%
$(C_{18}H_{29}O_{15}-CS-S)_2$,, 40,61	,, 5,21	,, 11,43%
$(C_{24}H_{39}O_{20}-CS-S)_2$,, 41,47	,, 5,43	,, 8,86%

Schwefelgehalt	Lösungen in Natronlauge	
9,13%	Lösung schwach gelb. Nicht restlos löslich.	<div style="display: flex; flex-direction: column; align-items: center; justify-content: center;"> <div style="margin-bottom: 5px;">↑ Zunahme der Viskosität.</div> <div style="margin-bottom: 5px;">↓ Zunahme der Lösungsgeschwindigkeit.</div> <div style="margin-bottom: 5px;">↓ Vertiefung der Farbe.</div> </div>
10,88%	Geht langsam, aber vollständig in Lösung. Die Lösung ist gelb gefärbt.	
16,84%	Gelbe, vollständige Lösung.	
32,10%	Geht sehr rasch in Lösung. Die Lösung ist am stärksten gefärbt.	

Die Direktion der *Société de la Viscose Suisse* hat mir in verdankenswerter Weise die Erlaubnis zur Publikation der vorliegenden Arbeit gegeben.

Chemisches Laboratorium der *Société de la Viscose Suisse*,
Emmenbrücke.

Abhängigkeiten des Potentials in fremdionigen Elektrolyten. Beitrag zur Frage der Potentialbildung

1. Mitteilung

von Alfred Schmid und Willy Winkelmann.

(27. II. 30)

Die Untersuchungen der Potentiale der Metalle gegenüber Metallsalzlösungen sind zu einem gewissen Abschluss gelangt. Wenn hier dennoch diese Frage aufgegriffen wird, so geschieht es aus folgendem Grund. Die allgemeine Theorie gestattet wohl, sich ein Bild zu machen vom Mechanismus der Potentialbildung, sowie den numerischen Wert des Potentials zu bestimmen, wenn es sich um Potentiale von Metallen gegenüber Lösungen ihrer Ionen handelt, jedoch ist sie nicht anwendbar auf Systeme, in welchen der Elektrolyt keine dem Metall entsprechenden Ionen enthält, z. B. Cu/KCl-Lösung. Die Untersuchung dieser Fälle ist das Thema vorliegender Arbeit.

Es möge vorausgeschickt werden, dass ein Elektrolyt, der keine Ionen des stromerzeugenden Elementes enthält, als fremdionig bezeichnet wird. Unter gegenvalenten Ionen seien im folgenden stets die im Elektrolyten vorhandenen Ionen verstanden, welche ein verschiedenes Vorzeichen besitzen gegenüber denjenigen, welche die arbeitende Elektrode bei der Stromerzeugung liefert. Über die Potentialbildung von stromerzeugenden Elementen gegenüber fremdionigen Elektrolyten, im besonderen deren Abhängigkeit von den gegenvalenten Elektrolyten, gibt die *Nernst'sche* Formel keinen Aufschluss, ganz abgesehen davon, dass der Begriff der Lösungstension eines Metalles zum mindesten für die rein-chemische Vorstellung unfassbar ist. Die Arbeit beschäftigt sich deshalb besonders mit der Frage, ob die Lösungstension die einzig denkbare Ursache der Potentialbildung sei, oder ob chemische Vorgänge irgendwelcher Art zwischen dem stromerzeugenden Element und den gegenvalenten Ionen für dasselbe mitbestimmend sind.

In der *Nernst'schen* Formel wird den gegenvalenten Ionen nur insofern ein Einfluss auf die Höhe des Potentials zugestanden, als diese den Dissoziationsgrad des Elektrolyten und somit die Konzentration der freien Eigenionen bestimmen, welche einzig und allein für das Potential massgebend sind.

Es sind nur wenige Fälle bekannt geworden, bei denen die Anwendung der Theorie auf begriffliche Schwierigkeiten stösst. Ein eingehend untersuchtes Beispiel¹⁾ ist metallisches Silber gegen Kalium-

¹⁾ *Færster*, Elektrochemie wässr. Lösungen, 4. Aufl., S. 162; *Haber*, Z. El. Ch. 10, 433 und 773 (1904).

Silbercyanidlösung $\text{Ag}/\text{K}_3[\text{Ag}(\text{CN})_4]$. Das Potential wäre in diesem Fall durch den Lösungsdruck des Metalles und den osmotischen Druck der freien Ag-Ionen gegeben. Überlegungen führen aber dazu, dass die Anzahl der freien Ag-Ionen zu klein ist, um potentialbestimmend zu sein, und dass deshalb ein Einfluss der Anionen nicht von der Hand zu weisen ist.

Wenn im folgenden auch zu zeigen versucht wird, dass bei den Metallen das Anion des Elektrolyten einen Einfluss auf das Potential hat, so wenden wir uns doch nicht gegen obige Theorie, denn eine grundlegende Bedingung, nämlich das Arbeiten in Elektrolyten mit Eigenionen trifft bei unseren Versuchen nicht zu.

Die Anregung zur Ausführung vorliegender Arbeit gaben Fragen und Beobachtungen bei der Zusammensetzung von Primärelementen.

Etliche Versuche liessen es interessant und aussichtsreich erscheinen, folgende Fragen einer näheren Untersuchung zu unterziehen.

Das Ruhepotential von Metallen gegen fremdionige Elektrolyten wird als zufällig und unreproduzierbar bezeichnet. Ein einfacher Versuch, bei dem das Metall aus Kupfer besteht, zeigt, dass dem nicht so ist, und gleichzeitig, dass der Elektrolyt nach Konzentration und Art einen Einfluss auf die Höhe des Potentials hat. Dieser Einfluss ist Gegenstand der Untersuchung eines Teiles dieser Arbeit.

Untersuchungen des Ruhepotentials.

Die in nachstehender Tabelle 1 enthaltenen Werte beziehen sich sämtlich auf Kupfer, welches als 5 mm dicker Stab in den Elektrolyten getaucht wurde. Als Bezugselektrode diente eine Kalomelektrode ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ 1-n. KCl); zur Messung wurde die Kompensationsmethode verwendet. Bei sämtlichen Versuchen betrug die Temperatur 18°C .

Tabelle 1

Metall = Cu; Normal-Kalomelektrode = 0 Volt; Temp. 18°

Konz. n.	NaCl	KCl	KBr	KF	Na_2SO_4
5	0,380				
4	0,371	0,371	0,455	0,309	
3	0,336	0,354	0,428	0,255	
2	0,310	0,327	0,405	0,227	0,198
1	0,282	0,292	0,371	0,189	0,170
0,1	0,208	0,198	0,318	0,161	0,112
0,01	0,161	0,161	0,170	0,152	0,092

Die Tabelle 1 zeigt eindeutig den starken Einfluss der Konzentration auf das Potential. Ohne Ausnahme geht bei Abnahme der Konzentration das Potential zurück.

Ausser dem Einfluss der Konzentration war es interessant zu untersuchen, ob Veränderungen des Potentials auftraten durch Variieren der positiven und negativen Ionen des Elektrolyten.

Eine Durchsicht der Tabelle zeigt, dass die Variation des Kations keinen Einfluss hatte auf das Potential; es handelt sich um die Werte der NaCl- und KCl-Lösungen.

Eine Verschiedenheit der Anionen ist jedoch mit einer Veränderung des Potentials verbunden, wie der Vergleich der einzelnen Versuchsreihen zeigt.

Diese Beobachtungen erwecken den Anschein, als ob in Elektrolyten, die keine Eigenionen enthalten, das Potential durch eine Wechselwirkung zwischen den gegenvalenten Ionen des Elektrolyten und dem Metalle entstände, welche Ansicht mit der Bemerkung von *Haber* und *Færster* in Einklang stehen würde.

Zusammenfassend kann über diese keineswegs abgeschlossenen Versuche — es stehen noch Messungen an weiteren Lösungen, besonders an Säuren, aus — folgendes gesagt werden:

1. Die Messungen wurden zu wiederholten Malen ausgeführt, so dass die Werte durchaus reproduzierbar sind;

2. Die Konzentration des Elektrolyten besitzt einen starken Einfluss auf das Potential, und zwar fällt mit abnehmender Konzentration das Potential;

3. Der Einfluss des Anions auf das Potential ist sehr viel grösser, als derjenige des Kations.

Die zweite Frage, die uns zeitlich eher entgegentrat, und deren vorläufige Beantwortung uns zur Veröffentlichung veranlasste, geht auf eine Beobachtung zurück, die schon vor einiger Zeit gemacht wurde.

Lässt man ein Primärelement arbeiten, indem man den Stromkreis über einen passenden Widerstand schliesst, so sinkt das Potential des Metalles gegenüber der es umgebenden Lösung. Dieser Abfall kann bedingt sein durch die Anhäufung von Reaktionsprodukt in unmittelbarer Nähe des sich elektromotorisch betätigenden Metalles und wird zahlenmässig durch die *Nernst'sche* Formel erfasst. Die Erscheinung ist unter dem Namen Konzentrationspolarisation bekannt. Ausser dieser ist noch eine chemische Polarisation möglich, die dadurch charakterisiert wird, dass die Geschwindigkeit, mit der sich das Potential bildet, zurückbleibt hinter derjenigen, mit welcher sich die Potentialdifferenz über den inneren plus äusseren Widerstand ausgleicht.

Welche Ursache der Abfall des Potentials in unserem Versuche auch haben mag, so stellt sich doch heraus, dass er mit der Art und Konzentration des Elektrolyten verschieden ist.

Die Untersuchung dieser Abhängigkeiten ist Aufgabe des zweiten Teils der Arbeit.

Untersuchung der Potentiale bei Belastung.

Die Beobachtung, die für diesen Teil wegleitend war, möge kurz erwähnt werden.

Stellt man ein Primärelement etwa folgendermassen zusammen: Zn/Na₂SO₄-Lösung/Kohle, und versetzt den Elektrolyten mit etwas festem Natriumchlorid, so steigt die Stromstärke des über einem Widerstand geschlossenen Elementes stärker, als die Erhöhung der Leitfähigkeit voraussehen lässt.

Nach längerem Suchen nach einer geeigneten Apparatur, mit deren Hilfe die Abhängigkeit des Potentials von der Stromdichte festgestellt werden kann, wurde folgender Anordnung der Vorzug gegeben.

Das Reaktionsgefäss bestand aus einem Kohlezylinder und diente gleichzeitig als Anode. Eine immer gleich hohe Füllung wurde durch ein Überlaufrohr gewährleistet. Als Kathode diente ein amalgamierter Zinkstab, der am Boden des Zylinders auf einen Glasstab stiess und so immer gleich weit — ca. 3 cm — eintauchte.

Der Amalgamation musste Beachtung geschenkt werden, da es sich zeigte, dass sie nicht ohne Einfluss auf die Gestaltung der Kurven ist. Die besten Werte wurden erhalten, wenn der Zinkstab zuerst mit einer schwachen Salzsäure abgebeizt, dann durch Verreiben von Quecksilber amalgamiert und darauf mit einem weichen Tuche abgerieben wurde. Trotz dieser Vorsichtsmassregeln war es nicht möglich, ein Schwanken der Werte vollständig zu vermeiden; die folgenden Angaben sind demnach Mittelwerte.

Die Potentiale wurden wiederum nach der Kompensationsmethode gemessen.

Die Fluoride und Jodide sind noch nicht eingehend in den Kreis der Betrachtungen gezogen worden, da noch etliche Untersuchungen ausstehen. Es zeigte sich bei Kaliumfluorid als Elektrolyt, dass eine gallertartige helle Schicht um das Metall gebildet wird. Bei Kaliumjodid-Lösungen konnte zu wiederholten Malen Jodabscheidung im arbeitenden Element beobachtet werden.

Trotzdem diese Verhältnisse noch nicht eingehend untersucht wurden, kann gesagt werden, dass die Kurve der Jodide tiefer als die der Bromide liegt.

Die in Tabelle 2 wiedergegebenen Versuche lassen folgende Resultate erkennen.

In auffallender Weise ist die Steilheit des Abfalles des Potentials mit steigender Stromdichte von der Konzentration des Elektrolyten abhängig. Die Steilheit des Abfalles nimmt ausnahmslos mit abnehmender Konzentration zu.

Tabelle 2a

T = 18° C. Normal-Kalomelektrode = 0,7.

1 Stromstärke-Einheit = 0,33 M.A.

J	1. NaCl			2. KCl		3. KBr			4. Na ₂ SO ₄
	5-n.	1-n.	0,1-n	1-n.	0,1-n	5-n.	1-n.	0,1-n	2-n.
0	1,231	1,188	1,167	1,188	1,172	1,205	1,172	1,150	1,216
10	1,209	„	1,026	1,150	1,004	1,183	1,076	0,980	1,122
20	„	„	1,011	1,139	0,999	1,172	„	„	1,104
30	„	„	1,005	1,133	„	1,167	1,071	0,974	1,099
40	„	1,122	0,999	1,128	„	1,161	1,071	„	„
50	1,199	„	„	„	„	1,156	„	„	„
60	„	„	„	„	„	„	„	„	„
70	„	„	„	„	„	1,150	„	„	„
80	1,193	„	„	„	„	„	„	„	„
90	„	„	„	„	„	„	1,064	„	„
100	„	„	„	„	„	1,145	„	0,968	„
110	„	„	„	„	„	„	„	„	„
120	„	„	„	„	„	„	„	„	„
130	1,187	„	„	„	„	1,139	„	„	„
140	„	„	„	„	0,993	„	„	„	„
150	„	„	„	„	„	„	„	„	„

Tabelle 2b

J	5. HCl				6. HBr		
	1-n.	0,5-n.	0,1-n.	0,01-n.	1-n.	0,1-n.	0,01-n.
0	1,188	1,172	1,145	1,110	1,172	1,139	1,099
10	1,174	1,161	1,133	1,082	1,161	1,128	1,076
20	1,167	1,150	1,122	1,064	1,156	1,117	1,046
30	1,161	1,145	1,110	1,146	1,150	1,110	1,017
40	1,156	1,139	1,104	1,017	1,145	1,104	0,993
50	„	1,133	1,099	0,993	1,139	1,099	0,974
60	1,150	„	1,094	0,974	„	1,094	0,929
70	„	1,128	„	„	1,133	1,088	0,878
80	„	„	1,088	„	„	„	„
90	1,145	„	„	„	„	1,082	„
100	„	„	1,082	„	„	„	„
110	„	1,122	„	„	1,128	1,076	„
120	1,139	„	„	„	„	„	„
130	„	„	„	„	„	1,071	„
140	„	„	„	„	„	„	„
150	„	1,117	„	„	„	1,064	„

Tabelle 2c

J	7. H ₂ SO ₄				8. HNO ₃			9. CH ₃ COOH	
	1-n.	0,5-n.	0,1-n.	0,01-n.	0,5-n.	0,1-n.	0,01-n.	1-n.	0,1-n.
0	1,216	1,200	1,177	1,167	1,177	1,172	1,172	1,110	1,094
10	1,195	1,183	1,156	1,133	1,167	1,161	1,139	1,071	1,060
20	1,183	1,167	1,145	1,082	„	1,150	1,094	1,035	0,999
30	1,174	1,161	1,133	0,993	1,161	1,145	1,046	1,023	
40	1,172	1,156	1,128	0,916	1,156	1,139	0,999	1,004	
50	1,167	„	1,122		„	1,133	0,936	0,993	
60	„	1,150	1,117		1,150	1,128	0,838	0,986	
70	1,161	„	1,110		„	1,122			
80	„	1,145	1,104		„	1,117			
90	„	„	„		1,145	1,110			
100	1,156	1,139	1,099		1,145	„			
110	„	„	1,094		„	1,104			
120	„	„	1,088		1,139	„			
130	1,150	1,133	1,082		1,189	1,099			
140	„	„	1,076		„	1,094			
150	„	„	1,071		„	1,088			

Dieses Verhalten schliesst die Annahme aus, dass der Abfall nur von der Diffusion der Reaktionsprodukte aus der unmittelbaren Nähe des Metalles in die Lösung hinein bedingt ist. Mit dieser Vorstellung ist es nämlich unvereinbar, dass der Abfall in wenig konzentrierter Lösung, die doch meist eine kleinere innere Reibung hat und deshalb grössere Diffusionsgeschwindigkeiten zulässt, steiler sei als in einer Lösung von höherer Konzentration, welche grössere innere Reibung und deshalb kleinere Diffusionsgeschwindigkeiten bedingt. Die beobachtete Abhängigkeit zeigt vielmehr, dass die Geschwindigkeit der Potentialbildung eine Funktion der Konzentration des Elektrolyten ist.

Wie ein Blick auf die Tabelle zeigt, ist der Abfall des Potentials in den verschiedenen Elektrolyten keineswegs derselbe. Man sieht vielmehr, dass die Art des Elektrolyten ebenfalls von Einfluss auf die Gestaltung der Kurve ist.

Auch hier zeigt sich wieder, dass die innere Reibung, also auch die Diffusionsgeschwindigkeit, keine grosse Rolle spielt; denn der Abfall der Natriumchlorid- und Kaliumchlorid-Lösung ist derselbe, trotzdem sich die Lösungen in der Viskosität unterscheiden. Es bleibt wieder die Annahme, dass der Elektrolyt als solcher einen Einfluss auf die Bildungsgeschwindigkeit des Potentials hat.

Ebenso wie im vorhergehenden Teile war es interessant festzustellen, ob das positive oder negative Ion hauptsächlich an der Gestaltung der Kurve beteiligt ist.

1) Z. El. Ch. 35, 695 (1929).

Eine Betrachtung der Werte der Neutralsalze zeigt, dass, wie schon erwähnt, die Abfallkurven von Natriumchlorid und Kaliumchlorid fast gleich sind. Es spricht dies für einen nur unbedeutenden Einfluss des Kations.

Variieren wir jedoch die Anionen, so verändern sich die Abfallkurven bei Säuren und Neutralsalzen im gleichen Sinn. Fluor-, Chlor-, Brom-, Jod-Verbindung ist stets die Reihenfolge. Diese Erscheinung steht im Einklang mit Beobachtungen von *Centnerszwer*¹⁾, die eine Abhängigkeit der Auflösungsgeschwindigkeit von Aluminium vom Anion der verwendeten Säure feststellen.

Zwischen Säuren und Salzen besteht ein deutlich ausgeprägter Unterschied. Während die Salze sich nach einem kurzen Abfall einem Werte asymptotisch nähern, ist bei den Säuren dieses Verhalten nicht ausgeprägt.

Die Resultate des zweiten Teiles mögen im folgenden kurz zusammengefasst werden.

1. Die Kurve Potential—Stromdichte ist von der Konzentration des Elektrolyten abhängig. Geringere Konzentration bedingt steileren Abfall.

2. Bestimmend für den Verlauf der Kurve sind die gegenvalenten Ionen; der Einfluss der anderen Ionen ist unbeträchtlich. Eine Ausnahme macht das Wasserstoffion, indem die Säuren andere Abfallkurven haben wie die Neutralsalze. Die Lage der Kurven der einzelnen Säuren zueinander wird durch die Anionen fixiert, wie bei den Neutralsalzen.

Physikalisch-chemische Anstalt der Universität Basel.

Sur l'acide 5-nitro-2-iodo-benzoïque

par **Henri Goldstein** et **Anghel Vladimir Grampoloff**.

(14. III. 30)

Par nitration de l'acide o-iodo-benzoïque, *Gümbel*²⁾ a obtenu un acide nitro-iodo-benzoïque $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{I} \cdot \text{COOH}$, dont la constitution exacte est demeurée inconnue, l'auteur n'ayant pas déterminé la position de la fonction nitrée.

La même remarque s'applique au nitro-iodo-benzoate de méthyle obtenu par *Reverdin*³⁾ en nitrant l'o-iodo-benzoate de méthyle.

Il nous a paru intéressant de déterminer la constitution exacte de ces dérivés nitrés, car la chimie des composés de ce groupe présente des lacunes: ainsi, tandis que l'acide 4-nitro-2-iodo-benzoïque est connu

¹⁾ Z. El. Ch. **35**, 695 (1929).

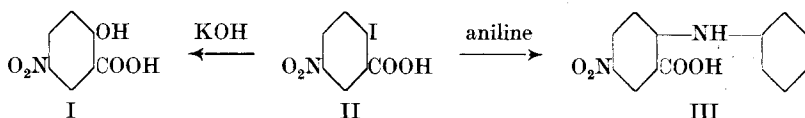
²⁾ B. **26**, 2474 (1893).

³⁾ B. **30**, 3002 (1897).

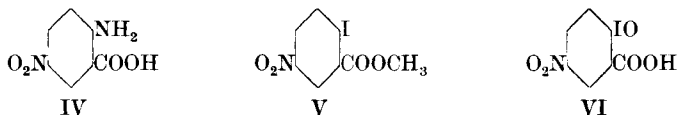
depuis longtemps et a fait l'objet de plusieurs recherches approfondies, l'isomère 5-nitro n'est pas mentionné dans les publications scientifiques.

Or, nous avons pu prouver que l'acide de *Gümbel* est en réalité l'acide 5-nitro-2-iodo-benzoïque, considéré jusqu'ici comme inconnu, et que le composé de *Reverdin* est l'éther méthylique correspondant.

En effet, sous l'action de la potasse concentrée, l'acide de *Gümbel* échange son atome d'iode contre un groupe hydroxyle et se transforme en acide 5-nitro-2-oxy-benzoïque (I); d'autre part, par ébullition avec l'aniline, on obtient l'acide 4-nitro-diphénylamine-2-carbonique (III). L'acide de *Gümbel* correspond donc bien à la constitution II:



Afin de confirmer la constitution indiquée, nous avons préparé l'acide 5-nitro-2-iodo-benzoïque (II), par réaction diazoïque, à partir de l'acide 5-nitro-2-amino-benzoïque (IV). Le composé obtenu par cette méthode est identique à l'acide de *Gümbel*, ce qui ne laisse subsister aucun doute concernant la constitution de cette substance.



D'autre part, le composé obtenu par *Reverdin* en nitrant l'o-iodo-benzoate de méthyle correspond certainement à la formule V, car nous avons obtenu le même produit par éthérification de l'acide II.

Finalement, *Gümbel*¹⁾ a décrit un acide nitro-o-iodoso-benzoïque et a montré que ce composé se transforme facilement par réduction en acide iodé correspondant et que la transformation inverse est réalisable par oxydation. Or l'acide iodé possède, comme nous l'avons montré, la constitution II; il en résulte que l'acide iodé correspond à la formule VI. L'étude plus détaillée de l'acide 5-nitro-2-iodoso-benzoïque fera l'objet d'une prochaine communication.

PARTIE EXPERIMENTALE.

Préparation de l'acide 5-nitro-2-iodo-benzoïque (II) par nitration de l'acide o-iodo-benzoïque.

Nous avons amélioré la méthode de *Gümbel*²⁾, en procédant comme suit:

On introduit, en agitant, 10 gr. d'acide o-iodo-benzoïque dans un mélange de 50 gr. d'acide azotique $d = 1,52$ et de 150 gr. d'acide sulfurique concentré, puis on chauffe à 130—135° pendant une heure; il

¹⁾ l. c.

²⁾ B. 26, 2474 (1893).

se produit au début de l'opération un abondant dégagement de vapeurs nitreuses. Après refroidissement, on verse le mélange sur de la glace et essore le précipité. On fait bouillir ce produit avec de l'eau, en ajoutant par petites portions un léger excès d'une solution d'iodure de potassium acidifiée par l'acide sulfurique; ce traitement a pour but de transformer l'acide iodosé en dérivé iodé; l'iode mis en liberté est entraîné par les vapeurs d'eau, tandis que l'acide iodé entre en solution. On filtre à chaud et obtient, par refroidissement, de petites aiguilles, que l'on recristallise dans l'eau bouillante. L'acide 5-nitro-2-iodobenzoïque se dépose sous forme de longues aiguilles incolores, fondant à 194°; nous avons aussi obtenu quelquefois des paillettes, fondant à la même température. Rendement: environ 5 gr.

Détermination de la constitution de l'acide 5-nitro-2-iodobenzoïque (II)¹.

Action de la potasse. On chauffe à 110—120°, pendant une heure, 0,2 gr. d'acide nitro-iodobenzoïque avec 4 cm³ de potasse à 20% et une petite quantité de poudre de cuivre²); puis on dilue avec de l'eau, filtre, et acidifie par l'acide chlorhydrique; le précipité qui se forme est recristallisé dans l'eau bouillante. On obtient ainsi de fines aiguilles incolores, fondant à 230°, qui ont été identifiées avec l'acide 5-nitrosalicylique (I): point de fusion du mélange, réaction au chlorure ferrique. Rendement 0,1 gr., soit 80% de la théorie.

Action de l'aniline. On chauffe à l'ébullition, pendant une à deux minutes, 0,5 gr. d'acide 5-nitro-2-iodobenzoïque avec 1,5 cm³ d'aniline. Après refroidissement, le mélange est additionné d'un excès d'acide chlorhydrique dilué; l'acide obtenu est purifié par l'intermédiaire de son sel sodique, qui cristallise facilement en aiguilles jaunes. Il s'agit de l'acide 4-nitro-diphénylamine-2-carbonique (III), fondant à 247—248°, identique au produit obtenu d'après la méthode de Graebe et Lagodzinski³).

Identification. En comparant l'acide nitro-iodobenzoïque, obtenu par nitration de l'acide o-iodobenzoïque, avec le composé préparé à partir de l'acide 5-nitro-anthranilique (voir ci-dessous), nous avons constaté l'identité complète des deux produits: en particulier, ils possèdent le même point de fusion et leur mélange fond à la même température.

Préparation de l'acide 5-nitro-2-iodobenzoïque (II) à partir de l'acide 5-nitro-2-amino-benzoïque (IV).

On dissout 5,4 gr. d'acide 5-nitro-anthranilique⁴) dans l'eau chaude en ajoutant de la soude en léger excès; après addition de 2,1 gr. de

¹) En collaboration avec Ernest Cornamusaz. ²) „Naturkupfer C“.

³) A. 276, 41 (1893). Voir aussi: Schöpf, B. 23, 3441 (1890).

⁴) Préparé d'après Rupe, B. 30, 1097 (1897); voir aussi: Bogert et Scatchard, Am. Soc. 41, 2066 (1919).

nitrite de sodium, on verse le mélange dans de l'acide sulfurique dilué en excès, en maintenant la température vers $+5^{\circ}$, puis on filtre la solution diazoïque; afin de détruire l'excès d'acide azoteux, on traite par une petite quantité d'urée. Le diazoïque est additionné d'une solution aqueuse de 9 gr. d'iodure de potassium: il se produit un abondant dégagement d'azote et l'acide iodé se dépose sous forme d'un précipité jaune clair; on complète la réaction par chauffage au bain-marie.

L'acide iodé est dissous dans de l'eau froide alcalinisée par l'ammoniaque, et traité par le noir animal¹⁾; après filtration, on précipite par l'acide chlorhydrique et recristallise dans l'eau bouillante. Rendement: environ 4,5 gr. Le produit est identique à l'acide 5-nitro-2-iodobenzoïque obtenu par nitration de l'acide o-iodobenzoïque (voir ci-dessus).

5-Nitro-2-iodo-benzoate de méthyle (V).

On chauffe, pendant trois heures, à l'ébullition, 1 gr. d'acide 5-nitro-2-iodobenzoïque avec 25 cm³ d'alcool méthylique et 1 cm³ d'acide sulfurique concentré; l'éther-sel cristallise par refroidissement. Pour isoler la petite quantité de produit contenue dans les eaux-mères, on évapore, alcalinise par le carbonate de sodium et extrait par l'éther. Après recristallisation dans l'alcool méthylique, l'éther-sel forme des aiguilles jaunâtres, fondant à 123° .

En nitrant l'o-iodobenzoate de méthyle, conformément aux indications de *Reverdin*²⁾, nous avons obtenu, avec un fort mauvais rendement d'ailleurs, un produit complètement identique.

5-Nitro-2-iodo-benzoate d'éthyle.

Ce composé a été obtenu d'après la méthode d'éthérification décrite pour l'éther méthylique correspondant, en remplaçant l'alcool méthylique par l'alcool éthylique absolu. Aiguilles jaunâtres, fondant à 98° .

3,209 mgr. subst. ont donné 0,117 cm³ N₂ (21°, 774 mm.)

C ₉ H ₈ O ₄ NI	Calculé N 4,36%
	Trouvé „ 4,31%

Chlorure de 5-nitro-2-iodo-benzoyle.

On chauffe au bain-marie 1 gr. d'acide 5-nitro-2-iodobenzoïque avec 10 gr. de chlorure de thionyle; l'acide ne tarde pas à se dissoudre complètement. On distille l'excès de réactif et évapore à sec dans le vide. Le chlorure ainsi obtenu est suffisamment pur pour la préparation des dérivés; pour l'analyse, il a été recristallisé dans la ligroïne.

1) Le noir animal permet également de décolorer l'acide o-iodobenzoïque en solution alcaline; dans ce cas, on opère à chaud. La coloration jaune du produit primitif provient probablement d'une petite quantité d'azotoïque.

2) B. 30, 3002 (1897).

Longues aiguilles jaune clair, fondant à 83°, solubles dans la ligroïne et le benzène. La substance réagit très lentement avec l'eau; même à chaud, elle fond tout d'abord et ne se décompose que peu à peu; en présence de soude, l'hydrolyse est rapide avec formation du sel sodique de l'acide correspondant.

3,488 mgr. subst. ont donné 0,137 cm³ N₂ (20°, 761 mm.)

C ₇ H ₃ O ₃ NClI	Calculé N 4,49%
Trouvé ..	4,53%

5-Nitro-2-iodo-benzamide.

Le chlorure de 5-nitro-2-iodo-benzoyl est broyé à froid avec de l'ammoniaque concentrée; on essore, puis recristallise dans l'alcool.

Aiguilles presque incolores, fondant à 231°.

2,773 mgr. subst. ont donné 0,225 cm³ N₂ (21°, 761 mm.)

C ₇ H ₃ O ₃ N ₂ I	Calculé N 9,59%
Trouvé ..	9,43%

5-Nitro-2-iodo-benzanilide.

La réaction entre le chlorure de 5-nitro-2-iodo-benzoyl et l'aniline se produit très facilement à froid, en solution benzénique; l'anilide, qui se dépose, est recristallisée dans l'alcool.

Aiguilles jaune clair, fondant à 203°.

3,403 mgr. subst. ont donné 0,221 cm³ N₂ (22,5°, 774 mm.)

C ₁₃ H ₉ O ₃ N ₂ I	Calculé N 7,61%
Trouvé ..	7,64%

Lausanne, Laboratoire de chimie organique de l'Université.

Untersuchungen über die Umsetzung fester Stoffe in Flüssigkeiten.

2. Mitteilung: Über die verschiedenen Modifikationen des Zinkhydroxyds¹⁾

von W. Feitknecht.

(17. III. 30.)

I. Einleitung.

1. Anlässlich der Beschaffung von Ausgangsmaterial für die Umsetzung von Zinkhydroxyd mit Zinksalzlösungen¹⁾ zu basischen Salzen wurde beobachtet, dass das erhaltene Produkt ein von den beiden von *Fricke*, *Gottfried* und *Skaliks*²⁾ näher untersuchten Modifikationen verschiedenes *Debye-Scherrer*-Diagramm lieferte. Weitere Versuche zeigten bald, dass die Verhältnisse beim Zinkhydroxyd viel kompli-

¹⁾ Helv. **13**, 22 (1930).

²⁾ Z. anorg. Ch. **166**, 245 (1927).

zierter sind, als aus der vorhandenen Literatur zu schliessen ist, und dass frisch gefällte Niederschläge mannigfache Umwandlungen erleiden können. Diese Umsetzungen gehören aber auch zu dem in der Einleitung zur 1. Mitteilung skizzierten Reaktionstypus.

Die Weiterverfolgung dieser Beobachtungen schien um so angezeigter, als gegenwärtig den schwerlöslichen Hydroxyden wieder vermehrtes Interesse entgegengebracht wird¹⁾, nachdem es sich gezeigt hat, dass deren Verhalten nicht, wie nach den Arbeiten *van Bemmelen's* und *Zsigmondy's* vielfach während längerer Zeit angenommen wurde, rein auf kapillarchemische Ursachen zurückzuführen ist.

Vor allem haben röntgenographische Untersuchungen gezeigt, dass diese Hydroxyde meistens ausser im amorphen Zustand noch in ein oder mehreren krystallisierten Formen auftreten können²⁾. Während nun die röntgenographische Methode berufen ist, über die Struktur der krystallisierten Produkte weitgehend Aufschluss zu geben, versagt sie gegenüber den amorphen.

Bei diesen haben *Willstätter*³⁾ und seine Mitarbeiter, zuerst beim Aluminiumhydroxyd, dann auch bei der Zinnsäure, den aus der organischen Chemie übernommenen Anschauungen der Strukturlehre Geltung zu verschaffen versucht. Andere, vor allem *Hüttig*⁴⁾ und *Fricke*⁵⁾ mit ihren Mitarbeitern befassen sich mit Hilfe physikalisch-chemischer Methoden mit den Systemen Metalloxyd-Wasser. *W. Biltz*, *Ralphs* und *Lehrer*⁶⁾ haben unter Anwendung der Ammoniaktrocknungsmethode nachgewiesen, dass auch die amorphen Hydroxyde noch Hydrate mit verschiedenem, wohldefiniertem Wassergehalt bilden können.

Demgegenüber vertritt *V. Kohlschütter*⁷⁾ schon seit längerer Zeit die Ansicht, dass das Wesen dieser Stoffe durch die rein chemische oder physikalisch-chemische Betrachtungsweise nicht restlos wiedergegeben ist, sondern dass ihr charakteristisches Verhalten nur durch das Ineinandergreifen chemischer und morphologischer Faktoren verstanden werden kann.

Diese Hydroxyde werden vorzugsweise durch Fällungsreaktionen erhalten, also dadurch, dass bei einer chemischen Reaktion rasch eine stark übersättigte Lösung erzeugt wird. Bei der grossen Schwerlöslichkeit hat die Keimgrösse molekulare Dimensionen; zusammentreffende Molekeln bleiben also ohne weiteres aneinander haften. Nach der Be-

¹⁾ Vgl. *R. Fricke*, Koll. Z. **49**, 229 (1929).

²⁾ Vgl. *J. Böhm*, Koll. Z. **42**, 276 (1927).

³⁾ *B.* **56**, und ff.

⁴⁾ *Z. anorg. Ch.* **121**, 243 (1922); **122**, 44 (1922); **126**, 167 (1923); **171**, 323 (1928); **184**, 180, 279 (1929); *B.* **59**, 1232 (1926).

⁵⁾ Koll. Z. **49**, 229 (1929), hier auch die weitere Literatur.

⁶⁾ *Z. anorg. Ch.* **172**, 273, 293 (1928).

⁷⁾ *Z. B. Z. anorg. Ch.* **111**, 193 (1922) und *Z. El. Ch.* **29**, 30 (1923).

trachtungsweise *Haber's*¹⁾ überwiegt die Häufungsgeschwindigkeit die Ordnungsgeschwindigkeit und es entstehen vorwiegend amorphe Produkte; nur bei Molekeln mit ausgesprochenem Dipolcharakter, also besonders bei den zweiwertigen Hydroxyden, ist die Möglichkeit zur Bildung von krystallinischen Niederschlägen vorhanden.

Die so in einem amorphen Haufwerk zusammengelagerten Hydroxyd-Molekeln können, wie dies *Biltz* annimmt, noch grössere Mengen Hydratwasser chemisch gebunden enthalten. Im allgemeinen werden bei den üblichen Fällungsmethoden Gemische entstehen, bei denen chemisch verschiedene Molekeln zu Aggregaten verschiedener Grösse und Dichte zusammengelagert sind. Nur in speziellen Fällen, beispielsweise bei topochemischen Umsetzungen, entstehen einheitliche Produkte, wie dies z. B. *Schwarz* und *Richter*²⁾ bei den Kieselsäuren gefunden haben.

Als unstabile Gebilde haben diese amorphen Niederschläge das Bestreben, in stabilere, krystallisierte Formen überzugehen. Da sich in vielen Fällen die Molekeln zu mehreren Gittern ordnen können, neben dem Oxyd zu verschiedenen Hydratstufen, wobei die einzelnen Hydratstufen ihrerseits wieder mehrere Modifikationen liefern können, so gibt es für diese Umwandlung sehr verschiedene Möglichkeiten, und es braucht keineswegs immer der stabilste Körper zu entstehen. Dabei ist es viel weniger die Grösse des Energieunterschiedes, die den Reaktionsverlauf leitet, als vielmehr die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Niederschläge und die äussern auf sie einwirkenden Faktoren. Es können dabei metastabile Zwischenstufen entstehen, bei denen die Aktivierungsenergie so gross ist, dass ein Übergang in die stabilste Form unter normalen Bedingungen überhaupt nicht mehr erfolgt. Aus diesem Grund kann die rein energetische Betrachtungsweise, z. B. die von *Fricke* und *Hüttig*, den Erscheinungen nicht vollkommen gerecht werden; einzig eine genaue Verfolgung des Umsetzungsmechanismus wird hier weiterführen.

2. In wässriger Lösung sind prinzipiell zwei verschiedene Arten der Umwandlung möglich:

1) Die Molekeln der amorphen Micellen können sich allmählich verdichten und ordnen und in mikrokristalline Produkte übergehen.

Diese Zusammenlagerung und Ordnung kann unter Wasserabspaltung und Bildung von Oxyd oder wasserärmerem Hydroxyd erfolgen. Bei der vierbasischen Zinnsäure scheint dies, wahrscheinlich weil die wasserhaltigen Molekeln zu wenig Dipolcharakter haben, die einzige Möglichkeit der gittermässigen Verdichtung zu sein³⁾. Auch beim Kupferhydroxyd⁴⁾ und, wie noch näher ausgeführt werden soll, beim Zinkhydroxyd, kann Ordnung zum Oxyd eintreten. Beim Alu-

¹⁾ B. 55, 1722 (1922).

²⁾ B. 57, 1477 (1924); 58, 73 (1925); 60, 1111, 2263 (1927).

³⁾ *Gutbier, Hüttig und Döbling*, B. 59, 1232 (1926).

⁴⁾ *Kohlschütter und Tüscher*, Z. anorg. Ch. 111, 193 (1922).

miniumhydroxyd dagegen führt die Wasserabspaltung nur zu einem wasserärmeren Hydrat.

Ob der Mechanismus der Oxydbildung wirklich so verläuft, wie es *V. Kohlschütter*¹⁾ nach einem Vorschlag *v. Euler's* diskutiert hat, dass sich saure und basische Molekeln des amphoteren Hydroxyds gegenseitig neutralisieren, oder ob es sich nicht einfach um eine langsame Angliederung an kleinste Oxydkeime handelt, wobei die Hydroxydmolekeln so stark polarisiert werden, dass die Wasserabspaltung leicht erfolgen kann, soll vorläufig dahingestellt bleiben.

Unter andern Bedingungen kann aber auch eine allmähliche Ordnung zu gittermässigem Aufbau erfolgen, ohne dass Hydroxydwasser dabei abgegeben wird. Ein so geordnetes, also mikrokristallines Hydroxyd zeigt keine grosse Tendenz mehr in Oxyd überzugehen, auch wenn dieses die stabilere Form ist²⁾.

2) Das instabile amorphe Produkt kann auch dadurch in kristallisierte Formen übergeführt werden, dass es mit einem Lösungsmittel versetzt wird, aus dem sich das schwerer lösliche stabilere Produkt allmählich ausscheidet, also durch einfache Umkristallisation. Sind verschiedene Modifikationen möglich, so kann je nach der Beschaffenheit des Ausgangsmaterials und sonstigen äusseren Bedingungen die eine oder die andere entstehen, vielfach auch mehrere zugleich, unter Umständen so, dass sie zusammen auskristallisieren oder noch amorphes Material mit einschliessen, wie dies *Fricke*³⁾ beim Aluminiumhydroxyd durch Löslichkeitsversuche nachgewiesen hat. Dies bedingt, dass die Hydroxyde sehr oft nicht in wohlausgebildeten Krystallen auftreten, sondern in ausgesprochen somatoiden Formen⁴⁾.

3. Das Zinkhydroxyd erwies sich zur Untersuchung der Probleme der Chemie schwer löslicher Hydroxyde als ein besonders geeignetes Material, weil es neben den amorphen Formen in nicht weniger als fünf verschiedenen kristallisierten Modifikationen auftreten kann, die sich alle nach ganz bestimmten Reaktionen bilden, ferner weil die Umsetzungen leicht und rasch erfolgen und schliesslich weil die amorphen Niederschläge durch geringfügige äussere Eingriffe weitgehend zu beeinflussen sind, so dass

¹⁾ *Kohlschütter* und *Tüscher*, Z. anorg. Ch. **111**, 193 (1922).

²⁾ Vgl. *Kohlschütter* und *Tüscher*, l. c.

³⁾ Z. physikal. Ch. **113**, 252 (1924) und Koll. Z. **49**, 230 (1929).

⁴⁾ Unter somatoiden Bildungsformen oder Somatoiden schlechtweg versteht man nach *V. Kohlschütter* und *C. Egg* die bei den verschiedensten natürlichen und künstlichen Produkten auftretenden kristallinen Gebilde, die sich durch ihre individuelle Begrenzung, den symmetrischen Bau und die regelmässige innere Gliederung auszeichnen. Es handelt sich dabei nicht um einheitliche Krystalle, die durch irgendwelche zufällige Störungen bei der Stoffzufuhr verzerrt sind, sondern um Formen, die für bestimmte Stoffarten und Bildungsvorgänge ganz typisch und reproduzierbar sind. Dazu gehören beispielsweise viele als „Spärolithe“, „Globulite“, „Margarite“, „Longulite“ usw. bezeichnete Formen. Vgl. *V. Kohlschütter*, *C. Egg* und *M. Bobtelsky*, Helv. **3**, 457 (1925); *V. Kohlschütter*, Koll. Z. **50**, 1 (1930).

das Ineinandergreifen der chemischen und morphologischen Faktoren besonders bequem studiert werden kann.

In der vorliegenden Mitteilung sollen diese verschiedenen Modifikationen und ihre Bildungsbedingungen kurz beschrieben werden, während auf den genauern Mechanismus der Umsetzungen bei späterer Gelegenheit eingegangen werden soll.

11. Die bekannten Formen des Zinkhydroxyds.

Beim Fällen von Zinksalzlösungen mit Laugen erhält man das Hydroxyd in gallertiger Form. *Fricke* und *Ahrndts*¹⁾ haben das Altern solcher aus Zinknitrat und Ammoniak erhaltener Niederschläge unter Wasser verfolgt. Sie fanden eine zeitliche Abnahme des Wassergehaltes und der Löslichkeit in Natronlauge. Hand in Hand damit ging eine Zunahme der Zahl der doppelbrechenden Teilchen. Auch bei den ältesten Produkten war der Wassergehalt bei Lufttrocknung noch grösser als 1 Mol. auf 1 ZnO.

Gutbier und *Barfuss-Knochendöppel*²⁾ fanden bei über Schwefelsäure getrockneten Präparaten beträchtlich weniger Wasser als der Formel $\text{Zn}(\text{OH})_2$ entspricht; diese waren also teilweise in Oxyd übergegangen. An solchen Hydroxyd-Oxydgemischen untersuchten die beiden die Entwässerung nach der von *Hüttig* bei analogen Systemen angewandten Methoden und fanden, dass bei einem länger gealterten Produkt das Wasser stärker gebunden ist, als bei einem jüngern, obschon dieses einen grössern Anfangswassergehalt aufwies.

Gallertiges Zinkhydroxyd ist mehrfach röntgenographisch untersucht worden³⁾ und meistens wurden Röntgeninterferenzen beobachtet, aber nur *Fricke*, *Gottfried* und *Skaliks*⁴⁾ haben genauere Angaben darüber gemacht; auf das von ihnen mitgeteilte *Debye-Scherrer*-Diagramm soll später noch eingegangen werden.

Durch Einlaufenlassen von Zinksulfatlösung in Kaliumhydroxyd bis zu eben bleibendem Niederschlag und Ausröhren erhielt *Goudriaan*⁵⁾ als erster ein in kurzen Nadelchen krystallisierendes Produkt. Dieses bildet sich nach *Fricke* und *Ahrndts* auch beim raschen und starken Verdünnen von Zinkatlösung. Nach *Gutbier* und *Barfuss-Knochendöppel* ist sein Dampfdruck bei gewöhnlicher Temperatur praktisch null, bei 60—70° beginnt es sich aber rasch zu zersetzen; die letzten Spuren Wasser werden allerdings erst bei Rotglut abgegeben.

Bei der langsamen Hydrolyse von Zinkatlösung bildeten sich bei den Versuchen von *Fricke* und *Ahrndts* grosse rhombische Doppelpyramiden. In ähnliche Krystalle, nur mit mehr prismatischem Habitus, wandelten sich die kurzen Nadelchen beim Lagern unter Lauge um.

¹⁾ Z. anorg. Ch. **134**, 344 (1924).

²⁾ Z. anorg. Ch. **176**, 363 (1928).

³⁾ Zusammenstellung der diesbezüglichen Literatur bei *Gutbier* und *Barfuss-Knochendöppel*, l. c. p. 369.

⁴⁾ Z. anorg. Ch. **166**, 245 (1927).

⁵⁾ R. **39**, 513 (1920).

Nädelchen und Doppelpyramiden geben nicht gleiche *Debye-Scherrer*-Diagramme, sind also verschiedene Modifikationen, und zwar ist, nach dem Verhalten unter Lauge zu schliessen, die rhombische die stabilere. Es konnten von ihr grosse gutvermessbare Krystalle erhalten werden, deren genaue Struktur von *Gottfried* und *Mark*¹⁾ röntgenographisch ermittelt wurde.

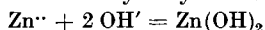
Die Bildungswärme von Zinkhydroxyd haben *Roth* und *Chall*²⁾ aus den Lösungswärmen von Oxyd und Hydroxyd bestimmt und fanden: + 2,360 k cal., also einen positiven Wert; allerdings fehlen Angaben über die Form des verwendeten Hydroxyds.

Nach im Prager Laboratorium³⁾ in Gang befindlichen Untersuchungen soll der Quadrupelpunkt des Systems $\text{Zn}(\text{OH})_2/\text{ZnO}/\text{H}_2\text{O fl.}/\text{H}_2\text{O}$ -Dampf in der Nähe der Zimmertemperatur liegen, wobei sich diese Angaben wohl auf stabiles Zinkhydroxyd beziehen. Der Unterschied der freien Energie der Systeme Zinkoxyd/Wasser und stabiles Zinkhydroxyd Wasser ist demnach bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr gering, und in welches von beiden die instabilen Formen übergehen, hängt im wesentlichen davon ab, wie die Umwandlung geleitet wird.

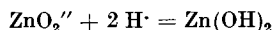
III. Die Bildungsreaktionen von Zinkhydroxyd.

Zinkhydroxyd kann nach 4 verschiedenen Reaktionen erhalten werden:

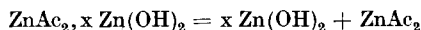
1. Umsetzung von Zinkionen mit Hydroxylionen:



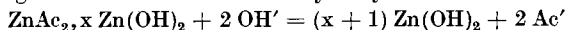
2. Umsetzung von Zinkationen mit Wasserstoffionen:



3. Auslaugung von basischen Salzen:



4. Umsetzung von basischem Salz mit Hydroxylionen:



Es kann nicht ohne weiteres vorausgesagt werden, ob und inwieweit diese verschiedenen Reaktionen zu verschiedenen Formen von Zinkhydroxyd führen, sondern dies kann allein experimentell entschieden werden.

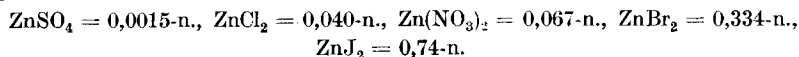
1. Die erste Reaktion, die Neutralisation von Zinkionen mit Hydroxylionen, ist verwirklicht bei der Fällung von Zinksalzlösungen mit Laugen. Um zu vermeiden, dass nicht noch Nebenprodukte, wie basische Salze oder Amminoxyverbindungen entstehen, sind die Fällungsflüssigkeiten entsprechend zu wählen. Die Bildung von basischem Salz wird mit Sicherheit vermieden, wenn die Lösungen so genommen werden, dass die Zinksalzkonzentration auch von Beginn der Fällung an niedriger ist, als dem Gleichgewicht des Systems Hydroxyd/basisches Salz ent-

¹⁾ Z. Kryst. **65**, 416 (1927).

²⁾ Z. El. Ch. **38**, 185 (1928).

³⁾ Z. anorg. Ch. **176**, 371 (1928).

spricht. Diese ist nach den eingangs erwähnten Untersuchungen¹⁾ für einige der wichtigern Salze:



Für praktische Zwecke wird man deshalb am besten das Nitrat anwenden.

Über Bildungsbedingungen und Beständigkeitsgrenzen der Zink-Amminoxyverbindungen ist nichts näheres bekannt, doch scheinen sie sich schon bei geringer Ammoniakkonzentration zu bilden und sich nachher nur sehr schwer zu zersetzen, sodass sowohl das Anion wie das Ammoniak nur durch langes Auswaschen entfernt werden können²⁾. Die Fällung wird deshalb besser mit Natrium- oder Kaliumhydroxyd vorgenommen.

Bei Beachtung dieser Vorsichtsmassregeln entstehen bei der Fällung gelatinöse, bläulich durchscheinende Niederschläge, die leicht auszuwaschen sind und ziemlich rasch praktisch frei von Fremdionen werden. Es hat sich übrigens gezeigt, dass z. B. beim Nitrat auch bei beträchtlich höherer Konzentration gefälltes Hydroxyd ziemlich leicht zu reinigen ist, worauf später noch näher eingegangen werden soll.

Zinkhydroxyd nach Reaktion 1. entsteht auch bei der zuerst von *R. Lorenz*³⁾ angegebenen und besonders von *Kohlschütter* und seinen Mitarbeitern⁴⁾ durchgearbeiteten elektrolytischen Methode zur Darstellung von Metallhydroxyden. Ihr Vorteil liegt darin, dass Metall- und Hydroxylionen erst erzeugt und stets in kleiner und konstanter Konzentration nachgeliefert werden. Durch Veränderung der Stromdichte können die Bildungsbedingungen sehr fein abgestuft werden. Diese Methode kam vorläufig wenig zur Anwendung, weil durch einfache Fällung doch noch bequemer grössere Hydroxydmengen in genügend gut reproduzierbarer Form erhalten werden können und weil durch die Eingriffe beim Auswaschen die feinern Abstufungen des Bildungsvorgangs teilweise wieder verwischt wurden.

Eine weitere spezielle Form der Reaktion 1. haben wir bei der topochemischen Umsetzung schwerlöslicher Zinksalze mit Laugen vor uns. Beim Zink fällt es einigermaßen schwer, geeignet krystallisierte schwerlösliche Salze zu finden. Als einziges erwies sich schliesslich Zinkoxalat brauchbar, das bei günstiger Laugenkonzentration ziemlich gute Pseudomorphosen von Hydroxyd mit charakteristischen Eigenschaften lieferte.

2. Die 2. Reaktion, Umsetzung von Zinkat- mit Wasserstoffionen lässt sich beim Neutralisieren einer Zinkatlösung mit Säure durchführen. Dabei erhält man ebenfalls gelatinöse, bläulich durchscheinende Niederschläge.

¹⁾ *Helv.* **13**, 22 (1930).

²⁾ Vgl. z. B. *Fricke* und *Ahrnhts*, *Z. anorg. Ch.* **134**, 344 (1924).

³⁾ *Z. anorg. Ch.* **12**, 428 (1896).

⁴⁾ *Z. anorg. Ch.* **111**, 193 (1922) und *Z. El. Ch.* **29**, 30 (1923).

Auch die Hydrolyse von Zinkatlösung ist als eine Neutralisation von Zinkat- mit Wasserstoffion aufzufassen. In diesem Falle erhält man nur bei Verwendung stark übersättigter Lösungen und bei bestimmten Verdünnungsverhältnissen gallertige Niederschläge. Bei der langsamen Hydrolyse werden die Verhältnisse wegen der grossen Anzahl der möglichen Modifikationen kompliziert und sie sollen weiter unten an Hand der Versuchsergebnisse diskutiert werden.

Die Fällung von Zinkhydroxyd durch Einfließenlassen von Zinksalzlösung in verdünnte Alkalilauge kann als eine Kombination der Reaktionen 1. und 2. aufgefasst werden, denn zuerst löst sich das Hydroxyd unter Zinkatbildung auf und erst nachdem die Lauge an diesem gesättigt ist, tritt Fällung auf, wobei sich der Niederschlag durch Neutralisation der Zinkat- wie der Zinkionen bilden kann.

3. In der ersten Mitteilung wurde erwähnt, dass mit Ausnahme des Jodids die krystallisierten Formen der hydroxydreichen basischen Salze nur sehr schwer auszulaugen sind. Die hochdispersen Formen dagegen, wie sie z. B. bei den Halogeniden sehr leicht durch Einfließenlassen von oxydgesättigter konzentrierter Lösung in nicht zu viel Wasser erhalten werden, geben ihren Salzgehalt beim Auswaschen ziemlich leicht ab und gehen in gallertiges, bläulich durchscheinendes Hydroxyd über.

Beim Zinkoxyjodid und auch beim hydroxydarmen basischen Nitrat können die Salzionen leicht aus dem Gitter austreten und es hinterbleiben gut ausgebildete Pseudomorphosen von Hydroxyd.

4. Die 4. Reaktion scheint sich nach der angegebenen Formel nicht abspielen zu können. Die basischen Salze lösen sich in der Lauge zuerst langsam auf und aus der Zinkatlösung scheidet sich das Hydroxyd in einer der krystallisierten Formen aus. Eine direkte Ersetzung des Anions durch Hydroxyion im festen Stoff unter Bildung von Pseudomorphosen findet nicht statt.

IV. *Das gallertige Zinkhydroxyd.*

Die Darstellung von Hydroxyd durch Fällung erfolgte stets so, dass zu einer bestimmten Menge Reaktionslösung unter intensiver mechanischer Rührung aus einer Bürette eine berechnete Anzahl cm^3 der zweiten Lösung langsam zuffloss. Es wurde nur mit kleinen Flüssigkeitsmengen, maximal bis 100 cm^3 gearbeitet.

Ein solches Zinkhydroxyd durch Fällen von verdünnter Nitratlösung mit der äquivalenten Menge Natronlauge erhalten und rasch bis zum Verschwinden der Nitratreaktion gewaschen, vermindert sein Gewicht in einem mit der Quecksilberdampfstrahlpumpe evakuierten Exsikkator über Phosphorpentoxyd mit kontinuierlich abnehmender Geschwindigkeit. Bei Verwendung kleiner Mengen ist schon nach ca. 8 Stunden Gewichtskonstanz erreicht. Ein so getrocknetes Produkt zeigt einen Glühverlust von ungefähr 19%. Der Formel $\text{Zn}(\text{OH})_2$ entspricht ein Wassergehalt von 18,13%. Der Glühverlust ist also wenig von diesem Wert

verschieden; ein Teil des Mehrbetrages dürfte auf Kosten von Kohlensäure kommen, die bekanntlich von frisch gefälltem Hydroxyd sehr lebhaft aufgenommen wird und die, obschon zum Auswaschen ausgekochtes Wasser verwendet wurde, nicht ganz fernzuhalten war. Dem frisch-gefällten Hydroxyd dürfte demnach die Formel $Zn(OH)_2$ zukommen.

Vielfach wurden die Präparate, besonders die für *Debye-Scherrer*-Aufnahmen verwendeten, nach dem Auswaschen zur raschen Entfernung des Wassers mit Aceton nachbehandelt und dieses im Vakuumexsikkator abgedunstet.

Die Fällungsprodukte aus Nitratlösung, die durch Neutralisation von Zinkatlösung erhaltenen Niederschläge, nach der elektrolytischen Methode dargestelltes Hydroxyd und die Hydroxydpseudomorphosen nach dem Oxalat ergaben stets ein *Debye-Scherrer*-Diagramm ohne scharfe Linien. Wie aus Fig. 1, 1 zu sehen, zeigten sie nur zwei breite, dunkle, verwaschene Zonen. Man erhält demnach nach diesen Methoden ein *amorphes Zinkhydroxyd von der Zusammensetzung $Zn(OH)_2$* .

Wie in der 1. Mitteilung ausgeführt, zeigt das bei der Auslaugung der basischen Salze erhaltene, als α -Hydroxyd bezeichnete Produkt ein linienarmes *Debye-Scherrer*-Diagramm (Fig. 1, 2). Dieses Diagramm wurde nach entsprechender Umrechnung mit dem von *Fricke, Gottfried und Skaliks*¹⁾ für frischgefälltes, nicht vollkommen gereinigtes Hydroxyd angegebenen genau verglichen. Für sämtliche Linien des α -Hydroxyds wurden, mit guter Übereinstimmung der Intensität Linien auf der schematisch wiedergegebenen Aufnahme der erwähnten Arbeit gefunden. Dagegen fehlten einige Linien, besonders eine sehr intensive mittlere dieses Diagramms auf allen meinen Aufnahmen. Diese müssen demnach auf Verunreinigungen zurückzuführen sein.

Charakteristisch für das α -Hydroxyd ist, dass es nie in grössern Krystallindividuen auftritt, sondern immer nur in gallertiger Form, oder in Pseudomorphosen nach basischen Salzen. Dies scheint eine weitere Bestätigung der in der 1. Mitteilung ausgesprochenen Vermutung, dass es ein Schichtengitter besitzt, und man hätte eine gewisse Analogie zum schwarzen Kohlenstoff, dem Graphit, der ja auch nicht in gut ausgebildeten Einzelindividuen existiert.

Der Wassergehalt ist um einige Prozent höher als der Formel $Zn(OH)_2$ entspricht.

Beim Fällen von Zinkchlorid- und -bromidlösungen erhält man ein Hydroxyd, das neben der amorphen Zone auch die intensivsten Linien des α -Hydroxyds zeigt. Da die untere Bildungskonzentration des basischen Chlorids bei 0,04-n. $ZnCl_2$ liegt (vgl. Seite 320) und die Fällung aus praktischen Gründen stets bei höherer Konzentration vorgenommen wurde, so konnte das Auftreten von α -Hydroxyd auf die intermediäre Bildung von basischem Salz zurückgeführt werden.

¹⁾ Z. anorg. Ch. **166**, 245 (1927).

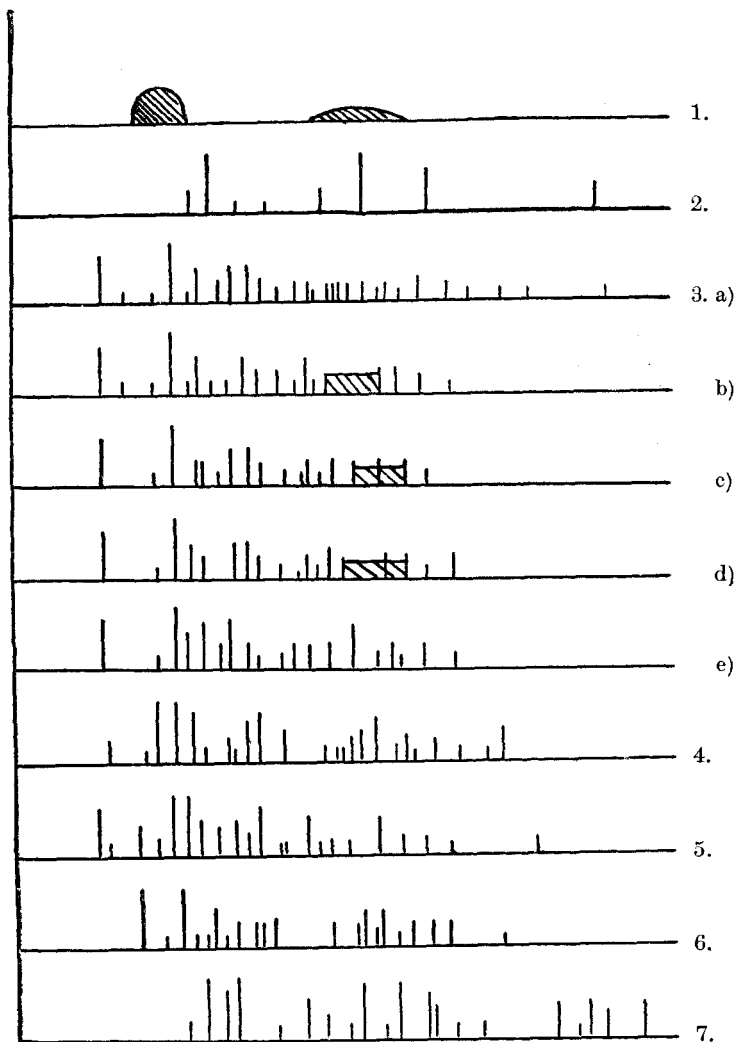


Fig. 1.

1. Amorphes Hydroxyd; 2. α -Hydroxyd; 3. a—e β -Hydroxyde: a) spontan aus amorphem, b) aus getrocknetem amorphem in 0,5-n. NaOH, c) aus amorphem in 0,05-n. NaOH, d) aus amorphem aus alkalischer Lösung in 0,2-n. NaOH, e) aus amorphem aus Zinksalzlösung in 0,2-n. NaOH; 4. γ -Hydroxyd; 5. δ -Hydroxyd; 6. stabiles Hydroxyd; 7. Oxyd.

Anmerkung: Bei der schematischen Wiedergabe der *Debye-Scherrer*-Diagramme ist in üblicher Weise auf der Abszisse der grösste Abstand zweier zusammengehöriger Linien, auf der Ordinate die durch Schätzung bestimmte Intensität aufgetragen. Kameradurchmesser = 57,3 mm, Kupferstrahlung (die Wiedergabe erfolgte in $\frac{4}{5}$ der natürlichen Grösse).

Beim Bromid dagegen liegt diese Konzentration bei ca. 0,33-n. und es kann daher die Fällung leicht in Lösungen vorgenommen werden, in denen die Entstehung von basischem Salz ausgeschlossen ist. Die α -Linien traten aber auch noch bei einem Hydroxyd auf, das aus einer 0,05-n. Bromid-Lösung gefällt worden war, woraus unzweideutig hervorgeht, dass dessen Bildung nicht nur über das basische Salz geht, sondern dass es sich auch direkt ausscheiden kann.

Andererseits enthält ein aus 0,5-n. Nitratlösung, also bei einer Konzentration, bei der sich basisches Salz sehr leicht bilden kann, gefälltes Produkt kein α -Hydroxyd, sondern nur amorphes. Daraus folgt, dass bei der raschen Fällung sogleich Hydroxyd und nicht zuerst basisches Salz entsteht.

Nach *Haber*¹⁾ ist beim Zinkhydroxyd die Bildung eines amorphen Niederschlags nicht sehr wahrscheinlich, da wegen des Dipolcharakters der Molekel eine grosse Ordnungsgeschwindigkeit zu erwarten ist, eine Folgerung, die von *Böhm* und *Nielsen*²⁾ bestätigt wurde.

Die oben mitgeteilten Ergebnisse gestatten die *Haber*'schen Ausführungen etwas zu ergänzen. Trotz des ausgesprochenen Dipolcharakters der Zinkhydroxydmolekel ist unter normalen Fällungsbedingungen die Ordnungsgeschwindigkeit zu klein, als dass sich ein krystallisierter Niederschlag bilden könnte. Erst wenn polarisierende Wirkungen von Fremdionen hinzukommen, tritt teilweise Ordnung zu einem Krystallgitter ein.

Nach dem ganzen Verhalten der Zinkhalogenide wirken die Halogenionen stark polarisierend auf die Zinkionen, was zweifellos mit der Bildung des α -Hydroxyds in Zusammenhang steht.

V. Die spontane Umwandlung des gallertigen Zinkhydroxyds.

Das frischgefällte Zinkhydroxyd ist sehr unbeständig und schon nach kurzer Zeit tritt meistens eine deutliche Veränderung ein, indem der zuerst bläulich durchscheinende Niederschlag weiss wird. Der Verlauf der Umwandlung und das dabei entstehende Produkt sind stark abhängig von den Fällungsbedingungen, aber in ebenso hohem Masse von äussern Einflüssen, vor allem der Art des Auswaschens.

1. Wird der durch Zusammengeben äquivalenter Mengen Zinksalzlösung und Natronlauge erhaltene Niederschlag unter der Mutterlauge stehen gelassen, so beginnt er sich nach 1 bis 2 Stunden in ein feinkörniges, weisses Pulver umzuwandeln, das sich röntgenographisch als Oxyd erweist. Ganz gleich verhält sich das Fällungsprodukt bei Verwendung eines kleinen Überschusses, sei es an Natronlauge, sei es an Zinksalzlösung.

Wird aber soviel Natronlauge verwendet, dass die Reaktionsflüssigkeit stark alkalisch wird, d. h. 0,1—0,2-n. NaOH enthält, so liefert die

¹⁾ B. 55, 1722 (1922).

²⁾ Z. anorg. Ch. 132, 1 (1923).

nach ca. 1 Stunde eintretende Umwandlung ein ganz anderes Produkt, das verschieden ist, je nachdem die Natronlauge zur Zinksalzlösung, oder umgekehrt die Zinksalzlösung zur Natronlauge gegeben wird. Es bildet sich auch hier noch etwas Oxyd, weniger in der konzentrierteren Lauge; daneben tritt eine neue Modifikation des Zinkhydroxyds auf.

Beim Fällen einer Zinksalzlösung mit einem grössern Überschuss von Natronlauge entstehen bei der Umsetzung neben feinpulverigem Oxyd sehr kleine lange Stäbchen. Wird dagegen Natronlauge mit einer ungenügenden Menge von Zinksalzlösung versetzt, so wandelt sich der gallertige Niederschlag in grobkörniges Oxyd und grosse faserige Somatoide (Tafel II, Fig. 13) um. Stäbchen und Somatoide geben das gleiche *Debye-Scherrer*-Diagramm, das von den bis jetzt für Zinkhydroxyd bekannten verschieden ist (Fig. 1, 4). Weiter unten wird auf diese neue, als γ -Hydroxyd bezeichnete Modifikation näher eingegangen.

2. Eine bequeme Reinigungsart dieser flockigen Niederschläge ist das Dekantieren. Durch siebenmaliges Auswaschen mit der vierfachen Menge Wasser können die in verdünnter Lösung gefällten Produkte fast ganz frei von Fremdionen erhalten werden, was in ungefähr andert-halb Stunden zu erreichen ist.

Die so gereinigten Niederschläge fangen nach 3—4 Stunden an weiss zu werden, bei Fällung in sehr verdünnter Lösung kann die Umwandlung auch erst nach einem Tag einsetzen. Auch hier ist das weisse Produkt äusserst feinkörniges krystallisiertes Oxyd. Die Niederschläge zerfallen aber nicht, wie beim Lagern unter Mutterlauge, vollkommen in ein loses Pulver, sondern die Oxydkörner bleiben von Gelflocken umhüllt, die sich auch im Laufe mehrerer Monate nicht weiter umwandeln. Bei längerem ruhigen Stehen tritt oft eine Scheidung in eine untere weisse und eine obere bläulich durchscheinende Zone ein.

Bei Fällungen aus sehr verdünnter Halogenidlösung tritt unter Umständen überhaupt keine äusserlich sichtbare Umsetzung ein.

Röntgenographisch erweisen sich diese Umwandlungsprodukte als ein Gemisch von Oxyd und α -Hydroxyd, auch in den Fällen, wo der ursprüngliche Niederschlag vollkommen amorph war.

Die Umwandlung des durch Dekantieren gereinigten Hydroxyds kann also zwei verschiedene Richtungen einschlagen, die beide neben einander verlaufen können:

1. Ordnung zum Oxydgitter unter Wasserabspaltung;
2. Ordnung zum metastabilen α -Hydroxydgitter.

Ausschlaggebend für den Reaktionsverlauf sind die bei der Fällung herrschenden Bedingungen. Bei langsamer Fällung, besonders aus saurer verdünnter Lösung, d. h. beim Einfliessenlassen der Natronlauge in die Zinksalzlösung, entstehen Niederschläge, die sich vorwiegend in α -Hydroxyd umwandeln. Die Umsetzung in dieser Richtung wird in geringem Masse durch Zufügen von verdünnter (0,01—0,02-n.) Zinkchloridlösung begünstigt.

Das Hydroxyd aus alkalischer Lösung geht zum grösseren Teile in Oxyd über. Dabei zeigt das durch Zugeben von Zinksalzlösung zu einem grossen Überschuss von Natronlauge, so dass die Reaktionsflüssigkeit noch 0,1–0,2-n. an NaOH ist, erhaltene Hydroxyd zuerst eine grosse Stabilität und beginnt sich erst nach 1 bis 2 Tagen umzusetzen, wandelt sich dann aber nach Beginn der Reaktion rasch und vollständig in Oxyd um.

Die Hydroxydpseudomorphosen nach dem Oxalat, die sich sehr leicht durch Dekantieren reinigen lassen, da sie rasch zu Boden sinken, und die sich röntgenographisch als vollkommen amorph erweisen, wandeln sich unter Wasser weitgehend in ziemlich grosse, eigentümlich ineinandergeschachtelte und verwachsene Krystallaggregate um. Diese geben ein *Debye-Scherrer*-Diagramm, das von den bis jetzt für Zinkhydroxyd bekannten verschieden ist (Fig. 1, 3). Es handelt sich also um eine weitere neue Modifikation, die als β -Zinkhydroxyd bezeichnet werden soll, und auf die weiter unten näher eingegangen wird.

In gleicher Weise macht das durch Auslaugen von basischen Salzen erhaltene α -Hydroxyd, unter Wasser lagernd, je nach dem Bildungsvorgang einen sehr verschiedenen Alterungsprozess durch.

Die Pseudomorphosen nach dem basischen Jodid, oder dem Oxynitrat $Zn(NO_3)_2$, $Zn(OH)_2$, $2 H_2O$ werden stabil und wandeln sich nicht weiter um. Ebenso bleibt das aus konzentrierter oxydgesättigter Chloridlösung durch Eingiessen in viel Wasser dargestellte und durch Dekantieren gereinigte Hydroxyd gallertig und zeigt keine weiteren Veränderungen. Es ist, wenn gealtert, gegen kurzes Erhitzen wenig empfindlich und kann sogar ohne Oxydbildung bis zum Siedepunkt des Wassers erwärmt werden.

Das in entsprechender Weise aus Bromidlösung gebildete Hydroxyd fängt nach 2–3 Tagen an Wasser abzuspalten und geht in sehr kleine ovale somatoidähnliche Oxydteilchen über. Ganz vereinzelt entstehen dabei relativ grosse starkverzweigte und ineinandergeschachtelte Krystallaggregate (Tafel I, Fig. 3), die dem Aussehen nach identisch sind mit „ β -Hydroxyd“.

3. Kleinere Mengen von frisch gefälltem Hydroxyd können bequem auch durch Filtrieren gereinigt werden. Um unter einigermaßen reproduzierbaren Verhältnissen arbeiten zu können, wurden *Schott*-sche Glasfilternutschen (11a, G 3/2–3, Porengrösse 20–40 $\mu\mu$) verwendet. Zum Regulieren der Durchflussgeschwindigkeit des Wassers wurde das Abflussrohr mit Gummischlauch und Schraubenquetschhahn versehen. Nach Abfliessen des Wassers auf ein bestimmtes Volumen, das stets beträchtlich kleiner war als das natürliche Sedimentationsvolumen des Niederschlags, wurde der Quetschhahn geschlossen, mit ungefähr der 4-fachen Menge ausgekochtem destilliertem Wasser nachgefüllt und nach dem Aufrühren mit einer Gummifahne der Quetschhahn wieder geöffnet. Nach siebenmaligem Auswaschen war das Hydroxyd meist praktisch frei von Fremdionen. Die ganze

Operation dauerte durchschnittlich ungefähr 40 Minuten; nur in vereinzelten Fällen wurden Niederschläge erhalten, die entweder durch die Filterplatte flossen, oder die Poren verstopften und ein Auswaschen nach dieser Methode verhinderten.

Die derart gereinigten Niederschläge unterscheiden sich äusserlich kaum von den durch Dekantieren gewaschenen, einzig das Endvolumen ist etwas kleiner. Die Umwandlung erfolgt aber in ganz anderer Weise. Nach ungefähr 2 Stunden, unter Umständen auch erst später, fängt der Bodensatz an weisslich zu werden, ohne zunächst sein Volumen wesentlich zu verringern. Unter dem Mikroskop sieht man in den Gelflocken des Ausgangsmaterials eingebettet federartige, sternförmige Krystallaggregate (Tafel I, Fig. 2). Die Umsetzung in dieses krystallisierte Produkt schreitet relativ rasch weiter und ist, geeignetes Ausgangsmaterial vorausgesetzt, in ein bis zwei Tagen vollständig. Dabei zerfallen vielfach die Sterne in kleine nur lose perlschnurartig zusammenhängende kleine Teilchen. Die Analyse dieses Produkts ergibt die Zusammensetzung $\text{Zn}(\text{OH})_2$.

Röntgenographisch erweist es sich als identisch mit der oben als β -Hydroxyd bezeichneten Modifikation. Dieses β -Hydroxyd entsteht nie in gut ausgebildeten Krystallen. Sehr häufig tritt es in den eben beschriebenen sternförmigen Aggregaten auf, wobei die „Strahlen“ der Sterne entweder breitblättrig oder schmal nadelig ausgebildet sind (Tafel I, Fig. 2—4). Die Art der Verwachsung bei der blättrigen Form ist aus Fig. 4 ersichtlich, die ein zufällig erhaltenes etwas grösseres Individuum wiedergibt. Die mehr nadelig ineinandergeschachtelten grossen Aggregate wurden schon bei der Umwandlung des α -Hydroxyds aus Bromidlösung und der der Hydroxydpseudomorphosen aus Oxalat erwähnt (Fig. 3). Weitere Formen des β -Hydroxyds werden bei der Bildung aus alkalischer Lösung beschrieben werden.

Das auf einem Filter gewaschene Hydroxydgel wandelt sich meistens nicht vollständig in die β -Form um, sondern es entstehen nebstdem vielfach auch noch α -Hydroxyd und Oxyd; die Vollständigkeit der Umwandlung hängt von verschiedenen Faktoren ab.

So spielen schon die Dauer und die Art der Behandlung auf dem Filter eine grosse Rolle. Zur Illustration sei ein Versuch erwähnt, bei dem die Reinigung teilweise durch Filtrieren, teilweise durch Dekantieren vorgenommen wurde. Wurde zweimal filtriert und fünfmal dekantiert, so bildete sich nur wenig β -Hydroxyd; beträchtlich mehr entstand (beim gleichen Fällungsprodukt) bei viermaligem Filtrieren und dreimaligem Dekantieren, und fast vollständige Umwandlung in β -Hydroxyd erfolgte, wenn durch Dekantieren allein gewaschen wurde. Dabei war es gleichgültig, welche der beiden Operationen zuerst ausgeführt wurde. Damit steht im Einklang, dass ein durch Dekantieren schon gereinigtes Produkt nach einer Weiterbehandlung auf einer Glasfilternutsche sich auch teilweise in β -Hydroxyd umwandelt.

Auch die Vollständigkeit, mit der das Wasser abfließt, spielt eine Rolle, wie ein Versuch zeigt, bei dem nebeneinander vom gleichen Niederschlag auf dem einen Filter wieder neues Waschwasser zugegeben wurde, wenn die Flüssigkeitsmenge das natürliche Sedimentationsvolumen erreicht hatte, während beim zweiten erst nach dem vollständigen Abfließen nachgefüllt wurde. Beim Niederschlag des ersten Filters bildeten sich viel weniger und kleinere β -Aggregate als bei dem des zweiten.

Einen wesentlich grösseren Einfluss auf das Umwandlungsprodukt als diese Variationen beim Auswaschen haben die Fällungsbedingungen. Die Versuche sind, wie leicht begreiflich, nicht vollkommen reproduzierbar, und hie und da treten grössere Abweichungen auf, doch lassen sich ganz allgemein die folgenden Regelmässigkeiten ableiten: Möglichst vollkommene Umwandlung in β -Hydroxyd erhält man bei Niederschlägen aus verdünnter alkalischer Lösung, besonders bei grösserm Überschuss von Alkali. Die Fällungen aus verdünnter Zinksalz-, besonders Halogenidlösung, geben neben β - vorwiegend α -Hydroxyd. Beim Hydroxydgel aus konzentrierterer Lösung, von 0,5-n. an, findet nebstdem Wasserabspaltung und Bildung von Oxyd statt.

Legende zu den Mikroaufnahmen.

- Tafel I: Fig. 2. β -Hydroxyd spontan aus amorphem, Vergr.: 388.
 Fig. 3. β -Hydroxyd spontan aus α -Hydroxyd aus Bromid, Vergr.: 277.
 Fig. 4. β -Hydroxyd spontan aus amorphem, Vergr.: 350.
 Fig. 5. β -Hydroxyd aus amorphem in 0,05-n. NaOH, Vergr.: 388.
 Fig. 6. β -Hydroxyd aus Zinkatlösung, 0,05-n. NaOH, Vergr.: 277.
 Fig. 7. Sphärolithisches Oxyd aus Zinkatlösung, 0,3-n. NaOH, Vergr.: 388.
 Fig. 8. γ -Hydroxyd aus α - in 0,2-n. NaOH, Vergr.: 277.
 Fig. 9. γ -Hydroxyd aus stark übersättigter Zinkatlösung, 0,75-n. NaOH, Vergr.: 388.
 Fig. 10. γ -Hydroxyd aus stark übersättigter Zinkatlösung, 0,3-n. NaOH, Vergr.: 388.
- Tafel II: Fig. 11. γ -Hydroxyd, Somatoide, aus Zinkatlösung, 0,35-n. NaOH, nach 1 Stunde, Vergr.: 277.
 Fig. 12. γ -Hydroxyd, Somatoide aus der gleichen Lösung nach 2 Stunden, Vergr.: 277.
 Fig. 13. γ -Hydroxyd, Somatoide verfasert, Vergr.: 277.
 Fig. 14. γ -Hydroxyd, Somatoide in Umwandlung, Vergr.: 277.
 Fig. 15. δ -Hydroxyd, körnige Flocken frisch ausgefallen, Vergr.: 388.
 Fig. 16. δ -Hydroxyd, der gleiche Niederschlag nach 1 Tag, Vergr.: 388.
 Fig. 17. δ -Hydroxyd, rhombische Blättchen, Vergr.: 580.
 Fig. 18. δ -Hydroxyd, dichte Aggregate bei langsamer Hydrolyse von Zinkatlösung, 0,35-n. NaOH, Vergr.: 277.
 Fig. 19. Stabiles Hydroxyd gut ausgebildet, Vergr.: 157.
 Fig. 20. Stabiles Hydroxyd, prismat. aufgeraut, Vergr.: 157.
 Fig. 21. Stabiles Hydroxyd, gestörte Krystallisation (Umwandlung von gealtertem α), Vergr.: 277.
 Fig. 22. Stabiles Hydroxyd, somatoide Formen (Umwandlung von pseudomorphem nach bas. Nitrat in 0,5-n. NaOH), Vergr.: 277. (Wiedergabe in $\frac{7}{8}$ der natürlichen Grösse).

Tafel I.



Fig. 2.

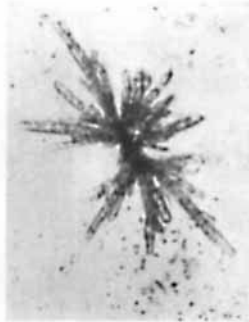


Fig. 3.

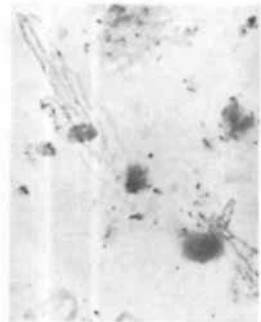


Fig. 4.



Fig. 5.

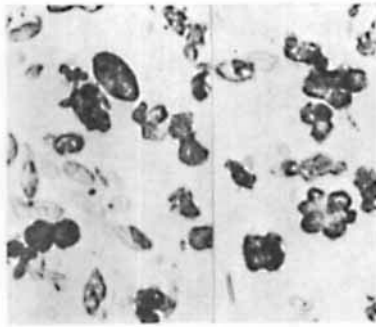


Fig. 6.

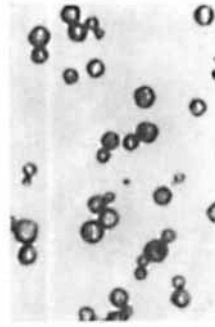


Fig. 7.



Fig. 8.

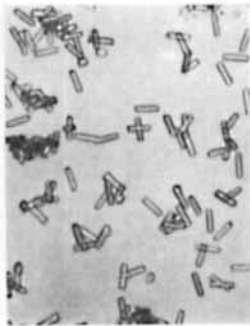


Fig. 9.

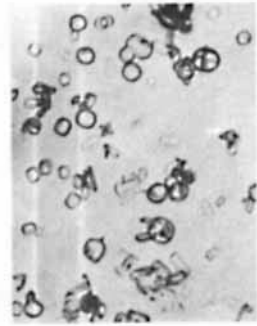


Fig. 10.

Tafel II.



Fig. 11.



Fig. 12.



Fig. 13.



Fig. 14.

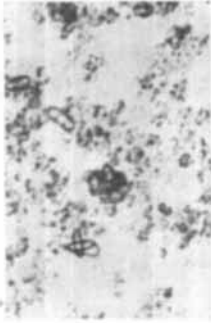


Fig. 15.



Fig. 16.

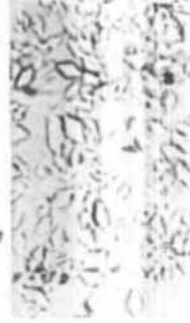


Fig. 17.



Fig. 18.

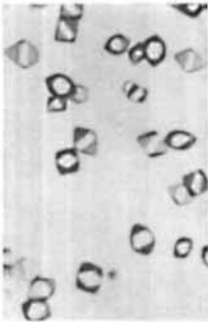


Fig. 19.

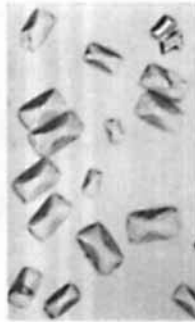


Fig. 20.

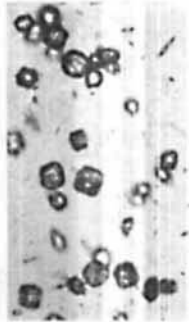


Fig. 21.



Fig. 22.

Die Ausbildungsform des β -Hydroxyds richtet sich in ähnlicher Weise nach den Fällungsbedingungen des Ausgangsmaterials. In den Fällen, wo seine Bildung vorherrscht, entsteht es in dichten, schön ausgebildeten Sternen. Bei den Niederschlägen aus konzentrierter Lösung dagegen findet nur geringe Aggregation der kleinen, länglichen Teilchen statt.

Die gelartigen basischen Halogenide gehen durch Auswaschen auf einer Glasfilternutsche ebenfalls in ein α -Hydroxyd über, das sich nachher teilweise in die β -Form umwandelt. Die Umwandlung erfolgt sehr langsam; sie ist vollständiger beim Hydroxyd aus Bromid-, als dem aus Chloridlösung.

4. Der Unterschied im Verhalten der verschieden gereinigten Hydroxyde kann auf zwei Faktoren zurückgeführt werden:

1. Beim Auswaschen durch Filtrieren wird der Raum, in dem das disperse Material verteilt ist, verringert.
2. Durch das Strömen des Wassers durch die Micellen beim Filtrieren können gewisse Orientierungseffekte im Hydroxyd erzeugt werden.

Sicherlich spielt die Verdichtung auf einen kleinen Raum eine Rolle; dies geht aus dem Verhalten des pseudomorphen Hydroxyds aus Oxalat hervor, das sich, weil durch die Art der Bildung dicht gelagert, auch nach dem Reinigen durch Dekantieren teilweise in β -Hydroxyd umwandelt (vgl. S. 326).

Ferner erhält man den Einfluss der Verdichtung frei von dem des Durchströmens, wenn die Reinigung durch Zentrifugieren vorgenommen wird. Dabei zeigt sich, dass beide Faktoren eine Rolle spielen können.

Das Abzentrifugieren erfolgte in einer kleinen Handzentrifuge. Wie bei den andern Reinigungsmethoden wurde 7—8mal mit ca. der 4-fachen Menge Wasser ausgewaschen.

Bei amorphem Hydroxyd aus alkalischer Lösung, das — wie oben gezeigt — grosse Neigung zur β -Hydroxyd-Bildung hat, genügt die Verdichtung beim Zentrifugieren, um β -Hydroxyd statt Oxyd zu erhalten. Hydroxyd aus Halogenidlösung durch Fällen mit Natronlauge erhalten, wandelt sich nach dem Zentrifugieren nicht in β -Hydroxyd um; es entsteht stabilisiertes α -Hydroxyd. Niederschläge mit geringer Neigung zur β -Umwandlung zeigen diese also nur, wenn beide Faktoren, Verdichtung und Strömung einwirken. Immerhin hat auch die blosse Verdichtung einen beträchtlichen Einfluss, indem die Wasserabspaltung und Bildung von Oxyd unterbunden und stabilisiertes α -Hydroxyd erhalten wird¹⁾.

VI. Die Umwandlung des gallertigen Zinkhydroxyds in alkalischer Lösung.

Um die Umsetzung von gallertigem Zinkhydroxyd in alkalischer Lösung zu untersuchen, wurden bestimmte Mengen der frisch ge-

¹⁾ Vgl. ähnliche Erscheinung beim Kupferhydroxyd, Z. anorg. Ch. III, 193 (1922).

reinigten Hydroxydsuspension gleich nach dem Auswaschen in Reagensgläsern mit der berechneten Menge Natronlauge versetzt. Die Zinkhydroxydkonzentration der Suspension war stets so gross, dass durch die Lauge nicht alles aufgelöst wurde, sondern immer noch ein beträchtlicher Bodensatz übrig blieb, d. h. ca. 0,1—0,2-n. Die Laugenkonzentration wurde zwischen 0,001-n. und 0,5-n. variiert.

Die Unterschiede der verschieden dargestellten Hydroxyde treten in alkalischer Lösung noch viel deutlicher hervor, als bei der spontanen Umwandlung in wässriger Suspension, vor allem da hier noch weitere Zinkhydroxydmodifikationen auftreten. Gerade wegen dieser grossen Empfindlichkeit der Gele sind die Versuche nicht immer vollkommen reproduzierbar. Neben der Art und Geschwindigkeit der Fällung spielt auch schon die Menge der Reaktionsflüssigkeit eine Rolle. Immerhin lassen sich aus dem recht ausgedehnten Beobachtungsmaterial schon bestimmte Schlüsse ziehen.

1. Das amorphe Zinkhydroxyd, das unter Wasser spontan ganz in β -Hydroxyd übergeht, das also durch Einfliessenlassen von Zinksalzlösung in Natronlauge, besonders bei grösserer Verdünnung und Laugenüberschuss entsteht, geht in alkalischer Lösung ebenfalls in β -Hydroxyd über, und zwar bis zu einer Laugenkonzentration von 0,5-n.

In verdünnter Lauge ist die Umwandlungsgeschwindigkeit gering, geringer als in reinem Wasser; sie steigt aber stark mit zunehmender Alkalikonzentration.

Die Ausbildungsform des β -Hydroxyds ist eine ganz andere als bei der spontanen Umwandlung. Es entstehen zur Hauptsache kleine strahlige Sphärolithe neben eigenartigen flachen Gebilden, die als Somatoide anzusprechen sind (Tafel I, Fig. 5). In konzentrierter Lauge (0,5-n.) sind die Sphärolithe kleiner und zerfallen nach einiger Zeit in winzige längliche Teilchen ohne charakteristische Form.

Das *Debye-Scherrer*-Diagramm lässt erkennen, dass wir es bei diesen Umwandlungsprodukten des amorphen Hydroxyds in Alkali wirklich mit der als β -Hydroxyd bezeichneten Modifikation zu tun haben; vor allem sind die Abstände der beiden intensivsten Linien identisch. Dagegen ergeben sich in der Intensität und Lage der schwächeren Linien deutliche Unterschiede. Auch unter sich zeigen die durch Umsetzen von amorphem Hydroxyd verschiedener Herkunft in Laugen verschiedener Konzentration erhaltenen β -Hydroxyde kleine Abweichungen bei ihren *Debye-Scherrer*-Diagrammen (Fig. 1, 3a—e). Das vorliegende Tatsachenmaterial lässt zum mindesten fünf verschiedene Typen erkennen, ohne dass sich ein bestimmter Zusammenhang zu dem Bildungsvorgang ergeben würde.

Der Unterschied der Intensität und Breite der Linien wird auf den von *J. Böhm* und *F. Ganter*¹⁾ beschriebenen Einfluss des Krystall-

¹⁾ Z. Kryst. **69**, 17 (1929).

habitus auf das *Debye-Scherrer*-Diagramm zurückzuführen sein, da die Teilchen vielfach von der in Betracht kommenden Grössenordnung sind. Dagegen deutet die Linienverschiebung auf eine geringfügige Verzerrung des Gitters¹⁾.

Die gereinigten Hydroxydpseudomorphosen nach dem Oxalat wandeln sich unter Alkali ebenfalls in β -Hydroxyd um. In verdünnter Lauge bilden sich sehr langsam relativ grosse nadelige Büschel, die zum Teil von den ursprünglichen Hydroxydkörnern aus wachsen. Die Umsetzung in konzentrierter Lösung erfolgt entsprechend rascher und es entstehen kleine lose zusammenhängende Teilchen.

Amorphes Zinkhydroxyd mit geringer Neigung zur spontanen β -Bildung, wie es beispielsweise bei höherer Konzentration und grösseren Mengen der Fällungslösungen erhalten wird, wandelt sich unter verdünnter Lauge nur teilweise in β -Hydroxyd um, während der Rest Wasser abspaltet und in sehr feinkörniges Oxyd übergeht. Bei grösserer Alkalikonzentration tritt nebstdem die als γ -Hydroxyd bezeichnete Modifikation auf und hie und da zeigen die *Debye-Scherrer*-Diagramme noch Linien einer weitem von *Fricke, Gottfried* und *Skalils*²⁾ aus übersättigter Zinkatlösung erhaltenen Modifikation. Die Zusammensetzung dieser Umwandlungsprodukte ist also sehr kompliziert und zudem teilweise auch bei scheinbar unter gleichen Bedingungen gefällten und gereinigten Niederschlägen recht verschieden, so kann z. B. β -Hydroxyd fehlen und dafür auch bei höherer Alkalikonzentration Oxyd auftreten.

2. Wieder einfachere Verhältnisse hat man bei den aus α -Hydroxyd bestehenden gallertigen Niederschlägen. Während β -Hydroxyd die typische Umwandlungsform des verdichteten amorphen ist, so wandelt sich das stabilisierte α -Hydroxyd in alkalischer Lösung in γ -Hydroxyd um. Es entsteht rein in Form langer, meist etwas büschelig aggregierter kleiner Nadeln aus dem gallertigen α -Hydroxyd aus basischem Salz oder dem durch Zentrifugieren gewaschenen, aus verdünnter Halogenidlösung mit Natronlauge gefälltem stabilisiertem Gel bei Alkalikonzentrationen von ca. 0,1-n. bis 0,4-n.

γ -Hydroxyd neben sehr feinteiligem Oxyd bildet sich ferner in all den Fällen, in denen die spontane Umwandlung Oxyd und α -Hydroxyd liefert, also stets, wenn durch Dekantieren gewaschen wird; aber auch die Niederschläge, aus Halogenidlösung und Natronlauge, die spontan nur wenig β -, zur Hauptsache aber α -Hydroxyd geben, gehen unter Natronlauge im wesentlichen in γ über.

In Laugen verdünnter als 0,1-n. gibt auch stabilisiertes α - neben γ -Hydroxyd feinteiliges Oxyd. Bei den Niederschlägen, bei denen auch in konzentrierterer Alkalilösung Oxyd entsteht, bildet sich bei

¹⁾ Vgl. ähnliche Erscheinungen bei Aluminiumhydroxyd: *R. Fricke*, *Z. anorg. Ch.* **175**, 249 (1928); **179**, 287 (1929), und *G. F. Hüttig* und *O. Kastelitz*, *Z. anorg. Ch.* **187**, 1 (1930).

²⁾ *Z. anorg. Ch.* **166**, 245 (1927).

grosser Verdünnung entsprechend mehr, da ganz allgemein die Oxydbildung mit abnehmender Laugenkonzentration zunimmt.

Unterhalb 0,05-n. NaOH tritt überhaupt nie γ -Hydroxyd auf; das Umwandlungsprodukt besteht zur Hauptsache aus Oxyd, unverändertem α -Hydroxyd und ganz wenig zu sehr kleinen Sternchen aggregierten β -Nädelchen. Bei sehr gut stabilisiertem α -Hydroxyd können sich auch sehr langsam grössere β -Sphärolithe bilden.

Bei den Niederschlägen, die sich spontan rasch in Oxyd umwandeln, also bei allen durch Dekantieren gewaschenen, hat der Alterungsgrad einen sehr grossen Einfluss. Schon nach kurzer Alterung, bevor noch eine sichtliche spontane Oxydbildung eingesetzt hat, ist die Umwandlungsfähigkeit in γ -Hydroxyd stark herabgesetzt. Wird die Lauge erst zugesetzt, nachdem die Oxydbildung durch Weisslichwerden der Gelflocken sichtbar geworden ist, so wird nur die Wasserabspaltung sehr stark beschleunigt, γ -Hydroxyd wird nicht mehr gebildet. Das Oxyd ist in diesem Fall äusserst feinteilig und bildet sehr lange haltbare Suspensionen, die fast den Charakter kolloider Lösungen haben.

Auch in den Fällen, wo neben γ -Hydroxyd Oxyd entsteht, tritt es in langen, unter Umständen äusserst kleinen Nädelchen auf. Die Krystallgrösse richtet sich im wesentlichen nach der Bildungsgeschwindigkeit; rasch gereinigte, aus verdünnter Lösung stammende Gele liefern demnach besonders kleine Kryställchen.

Im allgemeinen erfolgt die Umwandlung in γ -Hydroxyd rascher als die in β -Hydroxyd. Eigentümlicherweise ist die Geschwindigkeit am grössten in Lösungen mittlerer Konzentration, also 0,2-n. Hier beginnt die Umsetzung bei den frischen Niederschlägen aus Halogenidlösung schon nach ungefähr einer halben Stunde, während sie beim gleichen Ausgangsmaterial und 0,5-n. Lauge erst nach ca. zwei Stunden anfängt. In beiden Fällen ist sie nach weniger als einem Tag beendet. In Lösungen verdünnter als 0,2-n. sinkt die Umwandlungsgeschwindigkeit rasch mit abnehmender Konzentration. Die gleiche Regelmässigkeit gilt übrigens auch für die Umwandlung in β -Hydroxyd.

Neben diesen kleinen Nadeln, die wohl als richtige Krystalle anzusprechen sind, wandelt sich gallertiges Hydroxyd, beispielsweise aus konzentrierten Lösungen gefälltes und durch Dekantieren gewaschenes, oder solches, das sich in verdünnter Lauge im wesentlichen in β -Hydroxyd umwandelt, in konzentrierter Alkalilösung häufig in Gebilde um, die der Klasse der Somatoide angehören, nämlich in kleine Stäbchen verschiedener Länge mit abgerundeten Ecken, kleine ovale Teilchen und Blättchen mit linsenförmigem Querschnitt. Noch formenreicher ist das sich aus übersättigter Zinkatlösung ausscheidende γ -Hydroxyd, worauf später eingegangen werden soll.

Alle diese als γ -Hydroxyd bezeichneten Produkte geben ein von den bis jetzt bekannten wesentlich verschiedenes *Debye-Scherrer*-Diagramm (Fig. 1, 4). Im Unterschied zum β -Hydroxyd sind die Dia-

gramme verschiedener Präparate identisch, gleich, ob es sich um Nadeln oder Somatoide handelt.

3. Wird gealtertes, mässig stabiles α -Hydroxyd, beispielsweise aus hochdisperssem basischem Bromid, bei dem die Umwandlung in Oxyd bereits begonnen, oder α -Hydroxyd aus gallertigem Oxychlorid, das kurze Zeit erwärmt wurde, mit ca. 0,1-n. bis 0,5-n. Alkalilösung versetzt, so bildet sich mit zunehmendem Alterungsrad und zunehmender Laugenkonzentration in vermehrtem Masse an Stelle des γ -Hydroxyds stabiles Hydroxyd neben Oxyd. Dieses zeigt aber nur zu Beginn gutgeformte kleine Krystalle; bei weiterer Vergrösserung werden sie ganz unregelmässig und ergeben schliesslich Körner, die die normale Form noch erkennen lassen, oberflächlich jedoch stark aufgerauht sind, häufiger noch entstehen flache Gebilde mit mannigfachen blättrigen und schuppigen Auswüchsen (Tafel II, Fig. 21 u. 22).

Ähnlich verhalten sich die Hydroxydpseudomorphosen nach dem basischen Nitrat $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, $1 \text{ Zn}(\text{OH})_2$, $2 \text{ H}_2\text{O}$. Das α -Hydroxyd ist in dieser dichtgedrängten Form teilweise sehr resistenzfähig und auch nach mehreren Monaten sind unter 0,2-n. NaOH noch Anteile nicht umgewandelter Fasern vorhanden. In verdünnterer Lösung wandeln sie sich in sehr kleine Somatoidteilchen von Oxyd um, die sich vielfach dicht gelagert an der Stelle des ursprünglichen Hydroxyds befinden. Nebstdem aber bildet sich in beträchtlichen Mengen stabiles Hydroxyd in den oben geschilderten Formen und nur wenig γ -Hydroxyd.

Diese eigentümlichen Ausbildungsformen des stabilen Hydroxyds deuten auf Störungsstoffe in der Lösung, die nur aus Zinkhydroxyd selber bestehen können, also irgendwie grössere, event. teilweise dehydrierte Molekelkomplexe sein müssen.

4. Als instabile Modifikationen haben β - und γ -Hydroxyd die Tendenz, in die stabile überzugehen. Diese Umwandlung tritt wirklich in vielen Fällen ein, zeigt aber sehr wenig Regelmässigkeiten und kann ganz verschieden rasch erfolgen. Im allgemeinen verläuft sie schneller in konzentrierterer Lauge, bleibt aber auch in 0,5-n. Lösung unter Umständen ganz aus.

Sie fehlt besonders dann, wenn die einzelnen Modifikationen für sich allein und in grossen Teilchen auftreten. So wandelt sich das relativ grobkrystallisierte β -Hydroxyd, das bei der spontanen Umsetzung von filtriertem amorphen entsteht, unter Laugen nicht weiter um, ebensowenig die γ -Nadeln, die sich aus stabilisiertem α -Hydroxyd unter Alkali bilden, noch die stäbchenförmigen Somatoide aus amorphem Hydroxyd aus konzentrierter Lösung, wenn sie frei von Beimengungen sind. Die Tendenz, sich umzusetzen, scheint beim γ -Hydroxyd eher grösser zu sein als beim β -; dieses dürfte im Vergleich zum γ - stabiler sein.

Entstehen dagegen Gemische von β - und γ -Hydroxyd, oder von γ -Hydroxyd und Oxyd oder der weitem Modifikation, so setzt die

Bildung von stabilem unter Umständen schon nach einem Tag ein und ist meistens im Laufe mehrerer Tage beendet.

Die sich dabei bildenden Krystalle sind meistens gross, aber nicht sehr gut ausgebildet, sondern haben prismatischen Habitus und die Oberfläche ist sehr häufig aufgeraut (Tafel II, Fig. 20).

5. Werden die gallertigen Hydroxyde nach dem Auswaschen rasch getrocknet, beispielsweise durch Verdrängen des Wassers durch Aceton und Entfernen dieses im Vakuum, so erleiden sie dadurch eine weitgehende Veränderung. In alkalischer Lösung wandeln sich alle diese Trockengele, auch α -Hydroxyd aus hochdisperssem basischen Bromid, in β -Hydroxyd um. Dabei entsteht dieses stets in kleinen länglichen Teilchen ohne bestimmte Form, die teilweise noch den Raum der ursprünglichen Gelklötze einnehmen, z. T. aber lose in der Flüssigkeit schweben.

Für das *Debye-Scherrer*-Diagramm besonders des Umwandlungsproduktes von getrocknetem α -Hydroxyd ist das starke Zurücktreten der schwachen Linien hinter den beiden intensiven sehr charakteristisch.

Trotz der Kleinheit der β -Teilchen tritt auch in diesem Fall keine weitere Umsetzung zu stabilem ein.

VII. Die langsame Ausscheidung von Zinkhydroxyd aus übersättigter Zinkatlösung.

1. Nach *Fricke* und *Ahrndts*¹⁾ scheidet sich aus sehr stark alkalischer übersättigter Zinkatlösung Zinkoxyd aus, aus etwas verdünnterer das stabile, und bei rascher und starker Hydrolyse das zuerst von *Goudriaan* gefundene stäbchenförmige Hydroxyd.

Das Gebiet der konzentrierten Lösungen wurde nicht weiter untersucht; dagegen ergaben sich, wie unter II. erwähnt, bei grösserer Verdünnung recht komplizierte Verhältnisse.

Die Übersättigung der Zinkatlösung kann nach zwei verschiedenen Methoden erzeugt werden:

1. indem eine konzentrierte Zinkatlösung mit Wasser verdünnt wird;
2. indem man frischgefälltes, also aktives Zinkhydroxyd in Lauge auflöst.

Bei der zweiten Methode ist es gar nicht erst notwendig, das Hydroxyd zu fällen und zu isolieren, sondern man kann nach dem Vorschlag von *Goudriaan* in Lauge so lange Zinksalzlösung einfliessen lassen, bis eben eine Trübung entsteht. Eine solche Lösung ist in bezug auf die kristallisierten Formen übersättigt und scheidet diese langsam aus.

Nach beiden Arbeitsweisen erhält man bei entsprechenden Alkalikonzentrationen ähnliche Ausscheidungen, allerdings mit gewissen Unterschieden, bedingt durch den verschiedenen Übersättigungsgrad und den Gehalt an Fremdionen.

¹⁾ Z. anorg. Ch. **134**, 348 (1924).

Nach den Versuchen über die Umsetzung von gallertigem Hydroxyd in alkalischer Lösung ist zu erwarten, dass bei Verwendung von gereinigtem frischem Hydroxyd zur Darstellung der übersättigten Lösungen das Endprodukt verschieden sein wird je nach dem Ausgangsmaterial; doch liegen hierüber noch keine abschliessenden Resultate vor.

2. Ausgangsmaterial für die Versuche nach der ersten Methode war stets die gleiche konzentrierte gesättigte Zinkatlösung. Sie wurde dargestellt durch Auflösen von schwach geglühtem Zinkoxyd aus basischem Carbonat in ca. 50-proz. heisser Natronlauge bis zur Sättigung. Da die so erhaltene Lösung zu viskos war, um filtriert werden zu können, wurde sie mit etwas Wasser verdünnt.

Die klar filtrierte Lösung hatte hierauf ein spezifisches Gewicht von *1,565*. Der Alkaligehalt wurde nach starker Verdünnung titrimetrisch ermittelt und ergab sich zu *12,6-n. NaOH*. Durch Elektrolyse wurde der Zinkgehalt *pro 1 cm³ zu 0,1734 g Zn = 0,2637 g Zn(OH)₂ = 5,3-n.* bestimmt.

Nach den Angaben von *Fricke* und *Ahrndts* sollte der Zinkgehalt für die vorliegende Laugenkonzentration weniger als die Hälfte des gefundenen Wertes betragen. Die Lösung veränderte sich aber auch im Laufe mehrerer Monate nicht. Es scheint demnach, dass die Lösungen von *Fricke* und *Ahrndts* noch nicht vollkommen gesättigt waren.

Auf die Art der Ausscheidung und das Ausscheidungsprodukt können hauptsächlich vier Faktoren einen Einfluss haben:

1. der Übersättigungsgrad,
2. die Alkali-Endkonzentration,
3. die Art und Geschwindigkeit der Verdünnung,
4. die Rührung.

Über die Grösse des Übersättigungsgrades lassen sich keine Angaben machen. Zwar ist die Anfangskonzentration der verdünnten Lösung an Zinkhydroxyd aus der oben angegebenen Konzentration des Ausgangsmaterials und der gewählten Verdünnung zu berechnen; doch fehlen bis jetzt für die in Betracht kommenden Alkalitäten jegliche Angaben über die Löslichkeit der verschiedenen Modifikationen des Zinkhydroxyds, also der Endkonzentration. Bei der gewählten Versuchsausführung ist demnach die Übersättigung für jede Verdünnung eine bestimmte, wenn auch dem Wert nach unbekannt Grösse; sie kann hier also vorläufig ausser Betracht gelassen werden, und es ist nur der Einfluss der drei andern Faktoren zu untersuchen.

Die Verdünnung kann auf zwei verschiedene Arten vorgenommen werden, entweder durch Einfliessenlassen der konzentrierten Zinkatlösung in die berechnete Menge Wasser, oder durch langsames Zugiessen des Wassers zur Zinkatlösung. Bei guter Rührung wird im ersten Fall die Hydrolyse sehr rasch erfolgen, im zweiten dagegen nur langsam. Die beiden Arten der Verdünnung werden im folgenden als rasche und langsame Hydrolyse von einander unterschieden.

Bei geringen Verdünnungsgraden, bis zu einer Alkali-Endkonzentration von ca. 0,7-n., macht es wenig aus, wie verdünnt wird, und ob gerührt wird oder nicht. Die Lösung bleibt zunächst vollkommen klar und beginnt sich erst nach ca. einer Stunde zu trüben, worauf sich dann ziemlich rasch ein grösserer Bodensatz ansammelt.

Das Aussehen des Niederschlags ist aber sehr verschieden, je nachdem ob die Alkali-Endkonzentration grösser oder kleiner als n. ist. Bei den grössern Konzentrationen besteht er aus grobkristallinem stabilem Hydroxyd. Die Krystalle sind zwar meistens nicht schön ausgebildet und stark aggregiert.

Bei stärkerer Verdünnung dagegen ist der Niederschlag sehr voluminös und besteht aus körnigen gelartigen Flocken (Tafel II, Fig. 15). In kurzer Zeit zerfallen diese in sehr kleine, längliche, lose, z. T. perl-schnurartig zusammenhängende Teilchen (Tafel II, Fig. 16). Vereinzelt finden sich auch, zunehmend mit der Verdünnung, Somatoidstäbchen von γ .

Das *Debye-Scherrer*-Diagramm dieses feinteiligen Produkts ist identisch mit dem von *Fricke, Gottfried* und *Skaliks*¹⁾ für die von *Goudriaan* zuerst beobachtete instabile Modifikation mitgeteilten. Nach der Beschreibung *Goudriaan's* scheint dieser aber eher Somatoidstäbchen von γ unter den Händen gehabt zu haben, event. auch schon beide Formen. Diese weitere krystallisierte Modifikation soll als δ -Hydroxyd bezeichnet werden.

δ -Hydroxyd wurde nur zufällig bei einem Vorversuch in etwas grössern Krystallindividuen erhalten, nämlich in kleinen Blättchen mit rhombischem Habitus (Taf. II, Fig. 17). Alle spätern Versuche, diese wieder zu erhalten, event. noch etwas grösser, misslangen.

Dieses feinteilige δ -Hydroxyd wandelt sich unter der Mutterlauge in stabiles um. Wie bei β und γ ist die Geschwindigkeit sehr unregelmässig. Die Umsetzung kann schon nach einigen Stunden beginnen, unter Umständen aber, und zwar auch bei gleich aussehendem Bodenkörper und gleicher Alkalikonzentration erst nach einigen Tagen. Das dabei entstehende stabile Hydroxyd bildet meist schön geformte rhombische Doppelpyramiden (Tafel II, Fig. 19).

Wird bis zu einer Alkalikonzentration von 0,5-n. verdünnt, so fangen auch Art der Verdünnung und des Rührens an, Einfluss auf das Ausscheidungsprodukt zu gewinnen.

Lässt man die Lösung ruhig stehen, so scheiden sich nach ca. einer Stunde wie bei höherer Alkalikonzentration körnige Flocken von δ aus, die nachher rasch in die kleinen länglichen Teilchen zerfallen. Ziemlich viel später bilden sich als zweite Ausscheidung lange Stäbchen von γ , die fast eher als richtige Krystalle als als Somatoide anzusprechen sind.

¹⁾ Z. anorg. Ch. 166, 245, (1927).

Anders sind die Erscheinungen, wenn die übersättigte Lösung dauernd gerührt wird. Der erste Niederschlag erscheint in diesem Fall schon nach ca. einer halben Stunde.

Bei langsamer Hydrolyse besteht er aus grossen, unregelmässigen, dichtgepackten faserigen Aggregaten (Tafel II, Fig. 18), die nicht ohne weiteres einer der bekannten Modifikationen zugesprochen werden können. Röntgenographisch erweisen sie sich als δ -Hydroxyd. Der Niederschlag vermehrt sich rasch weiter, und nach einiger Zeit scheidet sich das δ -Hydroxyd in der üblichen körnig-flockigen Form aus; daneben entstehen auch γ -Somatoidstäbchen.

Wird dagegen die Hydrolyse rasch vorgenommen, so besteht die erste Krystallisation aus breiten γ -Somatoidstäbchen, die sich zunächst rasch vermehren und vergrössern. Erst nach ca. anderthalb Stunden setzt die Bildung von körnig-flockigem δ -Hydroxyd ein.

Der Unterschied, dass bei rascher Hydrolyse zunächst vorwiegend γ -Somatoide, bei langsamer die grossen struppigen Aggregate von δ entstehen, zeigt sich auch bei grössern Verdünnungsgraden, bis zu einer Alkalikonzentration von 0,24-n.

Geht man mit der Verdünnung bis zu einer Alkalikonzentration von ca. 0,33-n., so tritt ein weiteres Phänomen in Erscheinung. Die Lösung wird, schon während das Wasser zugefügt wird oder gleich nachher, schwach trüb und bläulich opaleszierend. Zunächst lässt sich weder durch Filtrieren noch durch Zentrifugieren ein Niederschlag abtrennen. Es liegt also eine kolloide Lösung vor, die zwar sehr instabil ist und sich nur etwa eine halbe Stunde hält.

Bei ruhigem Stehen klärt sie sich langsam, und am Boden und an den Wänden setzt sich ein teilweise festhaftender Niederschlag ab, der aus schönen Sphärolithen besteht. (Tafel I, Fig. 7.) Röntgenographisch lässt er sich als gewöhnliches Oxyd identifizieren. Diese sphärolithische Form ist sehr charakteristisch für das aus verdünnter übersättigter alkalischer Lösung ausgeschiedene Oxyd.

Nach erfolgter Oxydausscheidung vermehrt sich der Niederschlag während einiger Zeit nicht weiter. Wird die Flüssigkeit sich selber überlassen, so bildet sich hierauf ganz langsam γ in Form ziemlich grosser langer Nadeln und schliesslich besonders in verdünntern Lösungen auch stabiles Hydroxyd. Wird dagegen der Bodensatz nach einiger Zeit aufgerührt, so fällt das γ -Hydroxyd rasch in langen kleinen Nadelchen aus. δ -Hydroxyd tritt bei diesen Alkalikonzentrationen und längerem ruhigen Stehen nicht mehr auf.

Wird gerührt, so ist die gebildete Oxydmenge geringer, dafür scheiden sich schon sehr bald γ und δ aus, und zwar γ vorwiegend bei rascher, die grossen struppigen δ -Aggregate bei langsamer Hydrolyse. Hierbei kann das Wachstum der γ -Somatoide sehr schön verfolgt werden. (Vgl. Tafel II, Fig. 11 und 12.) Zuerst treten sie als kleine ovale Teilchen

auf, wachsen dann aber nur in zwei Dimensionen weiter, sodass schliesslich Stäbchen mit abgerundeten Ecken entstehen; die grösseren Individuen zeigen zudem oft eine Verfaserung.

Man erkennt also hier bei der Ausbildung dieser Somatoide deutlich das Zusammenwirken von Krystallisations- und Oberflächenkräften. In den ersten Stadien, wo die Teilchen wahrscheinlich noch ziemlich plastisch sind, entstehen unter dem Einfluss der Oberflächenkräfte die abgerundeten Formen. Mit zunehmendem Alter und Grösse tritt Verfestigung und Überwiegen der Krystallisationskräfte ein, und so bilden sich wirklichen Krystallen nahestehende Formen.

Das *Debye-Scherrer*-Diagramm dieser grossen, teilweise zerfaserten Stäbchen ist vollkommen identisch mit dem der früher beschriebenen γ -Formen. Auch bei der direkten Verwendung der grossen Teilchen ohne vorherige Pulverisierung sind die Linien der Diagramme vollkommen gleichmässig und nicht in Punkte aufgelöst, ein Zeichen, dass nur Gitterbezirke von geringer Ausdehnung vorliegen. Diese γ -Stäbchen sind also wirklich nicht einheitliche Krystalle, sondern Gebilde, die regelmässig aus sehr kleinen Teilchen aufgebaut sind.

Der heterogene Aufbau dieser Somatoide macht sich auch bemerkbar, wenn sie sich bei der Umsetzung zu stabilem wieder auflösen. Hierbei wird zuerst das aktivere Material zwischen den resistenteren Anteilen herausgelaut; so findet eine starke Verfaserung statt. (Tafel II, Fig. 14.)

Werden die γ -Somatoide übrigens in der Achatschale intensiv pulverisiert, so zersetzen sie sich und bilden teilweise Oxyd. Das *Debye-Scherrer*-Diagramm ist dann stark verwaschen und zeigt nur schwach die intensivsten Oxydlinien.

Beim Rühren findet Ausscheidung von δ bis zu einer Alkalikonzentration von ca. 0,25-n. statt. In diesen verdünnten Lösungen bildet es sich aber erst nach ca. 3 Stunden in der üblichen körnig-flockigen Form.

Als letzte Krystallisationsfraktion erscheint hier und da nach einigen Stunden das stabile Hydroxyd, und die instabilen Modifikationen wandeln sich dann langsam in dieses um, δ rascher als γ . Aber auch in diesem Falle ist die Bildung des stabilen sehr unregelmässig.

Lösungen, die durch langsame Hydrolyse auf eine Alkalikonzentration von ca. 0,25-n. gebracht werden, zeigen ein ganz spezifisches Verhalten. In der zuerst schwach bläulich opaleszierenden Flüssigkeit bildet sich schon nach ca. 15 Minuten ein flockiger Niederschlag, der sich sehr rasch vermehrt. Er besteht zunächst aus vollkommen amorph aussehenden Flocken. Doch schon nach 25 Minuten zeigen sich darin neben Oxydsphärolithen die ersten struppigen δ -Aggregate und ovale γ -Somatoide, und nach einer Stunde ist er ganz in diese Bestandteile umgewandelt.

Beim Versuch, die Flüssigkeit durch die üblichen Glasnutschen zu filtrieren, läuft der Niederschlag durch die Poren hindurch. Er lässt

sich aber durch Zentrifugieren abtrennen und reinigen. Die überstehende Flüssigkeit bleibt beim Zentrifugieren bläulich opaleszierend. Der Niederschlag erweist sich röntgenographisch als vollkommen amorph und geht unter Wasser in kleine Sterne von β über. Unter verdünnter Natronlauge bildet er ebenfalls β , unter konzentrierterer entsteht, besonders wenn er sehr rasch abzentrifugiert und gewaschen wird, teilweise auch γ . Die Eigenschaften sind also weitgehend ähnlich mit denen von amorphem Hydroxyd, das durch Zugeben von Zinksalzlösung zu Natronlauge erhalten wird.

Das amorphe Hydroxyd bildet sich bei der verwendeten Ausgangslösung immer nur bei langsamer Hydrolyse und nur in einem sehr engen Konzentrationsbereich, denn weder bei einer Verdünnung auf 0,35-n., noch bei einer solchen auf 0,12-n. sind Anzeichen einer Bildung von Gelflocken zu beobachten. Zinkhydroxyd scheint also bei den unter diesen Verhältnissen vorliegenden Hydrolysebedingungen in einem Molekularzustand aufzutreten, für den die Häufungsgeschwindigkeit so gross ist, dass ihr die Ordnungsgeschwindigkeit nicht folgen kann.

Bei einer Alkalikonzentration von ca. 0,12-n. liegt das Optimum für die Ausscheidung von sphärolithischem Oxyd. δ -Hydroxyd wird, wie schon erwähnt, bei dieser Verdünnung in keiner Form mehr erhalten. Der ersten starken Oxydfällung folgt nach ca. anderthalb Stunden die Auskrystallisation von langen Stäbchen von γ , die sehr häufig aus den Oxydsphärolithen herauswachsen.

Nebstdem aber erscheint eine neue Bildungsform, die mit zunehmender Verdünnung neben Oxyd und γ -Hydroxyd immer mehr hervortritt, und bei der kleinsten Alkalikonzentration von 0,03-n., bis zu der verdünnt wurde, bildet sie das einzige Ausscheidungsprodukt.

Bei diesem extremen Verdünnungsgrad (d. h. 1 Volumen Ausgangslösung auf 400 Volumina Wasser) macht es wieder nichts mehr aus, ob die Hydrolyse rasch oder langsam vorgenommen wird. Ein Niederschlag kann erst nach ca. zwei Stunden aus der bläulich opaleszierenden Lösung isoliert werden. Dieser enthält keine Oxydspärolithe und γ -Stäbchen mehr, sondern nur noch, allerdings noch klein, die typischen Formen dieses letzten Ausscheidungsproduktes, die man wohl auch als Somatoide anzusprechen hat. Bei weiterem Rühren vermehrt sich der Niederschlag rasch durch Neubildung und Wachstum der zuerst ausgeschiedenen Teilchen. Tafel I, Fig. 6, gibt die typischsten Formen dieser Somatoide wieder. Röntgenographisch lassen sie sich als β -Hydroxyd identifizieren.

Man erhält also aus der gleichen Ausgangslösung, je nach der Verdünnung, der Reihe nach: stabiles δ -, γ -Hydroxyd, Oxyd, amorphes, und schliesslich β -Hydroxyd, eine Reihenfolge, die in keiner Beziehung zu der Stabilität der verschiedenen Produkte zu stehen scheint. Einzig α -Hydroxyd wird dabei nie erhalten.

3. Wird die Übersättigung so erzeugt, dass Zinksalzlösung bis zu schwacher Trübung in Lauge gegeben wird, so tritt als weiterer Faktor

die Anwesenheit von Fremdionen hinzu. Im weitern ist der Übersättigungsgrad ein anderer und zudem wenig kontrollierbar, da auch die anfängliche Zinkhydroxydkonzentration unbekannt ist. Es erweist sich übrigens als vorteilhafter, nicht mit der Zinksalzzugabe aufzuhören, sobald eine erste Trübung auftritt, da in diesem Fall noch nicht maximale Übersättigung erreicht ist. Beim Weiterzufügen von Zinksalz findet vielmehr zunächst nur eine geringe Zunahme des amorphen Niederschlages statt, da sich aus dem zuerst ausfallenden Produkt die aktiveren Bestandteile noch weiter herauslösen.

Es wird deshalb besser so verfahren, dass unter gutem Rühren zu einer bestimmten Menge Lauge die für die gewünschte Endkonzentration berechnete Zinksalzlösung gegeben und vom entstandenen Niederschlag durch Zentrifugieren abgetrennt wird; durch Glasfilter ist diese Abtrennung nicht möglich.

Die so erreichten Übersättigungsgrade sind grösser als die durch Verdünnen der Zinkatlösung erhaltenen, was schon daran zu erkennen ist, dass die Ausscheidung von Hydroxyd schon nach wenigen Minuten erfolgt.

Es wurden bis jetzt nur wenig Versuche ausgeführt, die rein orientierenden Charakter haben. Die verwendeten Flüssigkeitsmengen waren nur klein und von mechanischem Rühren wurde abgesehen. Zum Teil wurde den Lösungen reine Laugen entsprechender Konzentration zugefügt, um die Übersättigung an Zinkhydroxyd herabzusetzen.

Das erste Ausscheidungsprodukt, das schon nach wenigen Minuten entsteht, ist auch bei einer Alkalikonzentration von 1-n. stets γ -Hydroxyd in Somatoidform. Hierauf scheidet sich körnig-flockiges δ aus, und in konzentrierter Lösung bildet sich schon nach wenigen Stunden stabiles Hydroxyd.

Wird die Übersättigung an Zinkhydroxyd durch Zufügen von Lauge herabgesetzt, so erfolgt die Ausscheidung langsamer. Bei grosser Alkalikonzentration bildet sich dann direkt stabiles Hydroxyd, bei geringerer (0,5-n.), vor allem in Nitratlösung, unterbleibt die Bildung von δ und als zweite Fraktion krystallisiert feinteiliges γ aus.

Die Ausscheidungsprodukte aus Chloridlösung unterscheiden sich von denen aus Nitratlösung gleicher Konzentration (0,75-n.) durch den grössern Gehalt an δ -Hydroxyd. Bei sulfathaltiger Lösung tritt bei entsprechender Konzentration an Stelle des δ -Hydroxyds Oxyd in kleinen stark aggregierten Sphärolithen auf.

Wird an Stelle von Natrium- Kaliumhydroxyd verwendet, so erhält man ganz ähnliche Niederschläge.

VIII. Zusammenfassende Bemerkungen.

1. Zinkhydroxyd kann in fünf krystallisierten und einer amorphen Modifikation auftreten; zudem kann es unter den gleichen Bedingungen Wasser abgeben und in Oxyd übergehen. In dem System Zinkoxyd-

Wasser sind demnach bei gewöhnlicher Temperatur sieben verschiedene feste Phasen möglich.

2. Nach den unter II. erwähnten energetischen Untersuchungen ist im System Zinkoxyd-Wasser bei gewöhnlicher Temperatur der Unterschied der freien Energie zwischen rhombischem Hydroxyd und Oxyd sehr gering; sie stellen die beiden stabilsten Formen dar. Bei den andern Modifikationen dürfte der Energieinhalt in der Reihenfolge: β -, γ -, δ -, α -, amorphes Hydroxyd zunehmen. Die drei ersten zeigen keine grossen Unterschiede, die Reihenfolge ist deshalb nicht ganz sicher und muss erst durch weitere Versuche bestätigt werden. Beträchtlich energiereicher sind die dispersen Formen α - und amorphes Hydroxyd, doch ist hier ein Teil der Energie der grossen Oberflächenentwicklung zuzuschreiben.

Es ist wahrscheinlich, dass diese verschiedenen Modifikationen des Zinkhydroxyds im Verhältnis der Monotropie zu einander stehen.

3. Jede dieser Modifikationen kann unter bestimmten reproduzierbaren Bildungsbedingungen erhalten werden. Die verschiedenen Bildungsvorgänge führen zu ganz bestimmten charakteristischen Formen: Einzelkrystalle, Aggregationen, Somatoide, Gele. Die Ausbildungsform ist ein Produkt der spezifischen Eigenschaften der vorliegenden Modifikation und der äussern Bildungsbedingungen¹⁾.

4. Zinkoxyd scheidet sich in Form von Sphärolithen neben verschiedenen Hydroxydmodifikationen aus alkalischen Lösungen mittlerer Konzentration (0,5—0,05-n.) aus. Von den verschiedenen Hydroxyden gehen nur die aktiven α - und amorphen Formen unter Wasser oder in verdünnter alkalischer Lösung in Oxyd über; in diesem Fall tritt es meistens sehr hochdispers, zuweilen auch als kleine ovale Somatoide auf. Als wohlausgebildete Einzelkrystalle wird es unter diesen Bedingungen nie erhalten, ebenso wenig in amorpher Form.

5. Das stabilste Hydroxyd, das rhombische, ist die einzige Modifikation, die häufig in grossen gut ausgebildeten Krystallen auftritt. Primär scheidet es sich aus konzentrierten übersättigten Zinkatlösungen (bis zu einer Alkalikonzentration von ca. 1-n.) als meist unregelmässig aggregierte Doppelpyramiden aus. Aus verdünntern Lösungen bildet es sich primär nur, wenn die Übersättigung gering ist und die Ausscheidung der instabilen Formen möglichst zurückgehalten wird. Alle instabilen Modifikationen wandeln sich unter Lauge mehr oder weniger rasch in die stabile um. Aus reinem δ bilden sich besonders schöne Doppelpyramiden. Bei γ und bei Gemischen entstehen meistens aufgerauhte prismatische Krystalle und bei gealtertem stark gestörte Formen und Somatoide.

6. Das β -Hydroxyd scheidet sich aus sehr verdünnter übersättigter Zinkatlösung (Alkalikonzentration kleiner als 0,05-n.) in Form verschieden gestalteter Somatoide aus. Bei der Umwandlung stabilisierter

¹⁾ Vgl. hierzu V. Kohlschütter, Z. El. Ch. 33, 272 (1927) und Koll. Beihefte 29, 82 (1929).

amorpher und gewisser α -Hydroxyde unter Wasser bildet es blättrige oder nadelige sternförmige Aggregate sehr verschiedener Grösse. In alkalischer Lösung (bis zu 0,5-n.) setzt sich stabilisiertes amorphes Hydroxyd zu kleinen Sphärolithen oder rundlichen Somatoidblättchen um. Die verschiedenen Bildungsformen haben kein vollkommen identisches *Debye-Scherrer*-Diagramm. Die gröber krystallinen Formen wandeln sich äusserst langsam oder überhaupt nicht in stabiles um.

7. Die eigentliche Krystallform des γ -Hydroxyds dürften die langen Nadeln sein, wie sie sich bei der Umsetzung von stabilisiertem α -Hydroxyd in Laugen mittlerer Konzentration (0,1—0,4-n.) bilden. Sie sind meistens büschelig aggregiert. Aus stark übersättigter Zinkatlösung (Alkalikonzentration ca. 0,1—0,8-n.) scheidet es sich stets in Form von Somatoiden aus, als Stäbchen mit abgerundeten Ecken und sehr verschiedener Länge, als ovale, runde oder linsenförmige, z. T. verfaserte Gebilde. Seine Bildung wird durch rasche Hydrolyse begünstigt. Die Umwandlung in stabiles Hydroxyd erfolgt sehr unregelmässig.

8. Dem δ -Hydroxyd entsprechen als Krystallform kleine Blättchen von rhombischem Habitus, doch treten diese nur äusserst selten auf. Die typischen Bildungsformen sind grosse, dichte, z. T. faserige, ganz unregelmässige Aggregate, die bei langsamer Hydrolyse aus Zinkatlösungen mittlerer Konzentration (0,35—0,75-n.) als erste Ausscheidung auftreten, und körnige Flocken, die sich erst nachträglich bilden (bei Alkalikonzentrationen von 0,35—1-n.) und rasch zu kleinen länglichen Teilchen zerfallen. Die Umwandlung in stabiles Hydroxyd erfolgt meistens rasch.

9. Das α -Hydroxyd tritt nie in wohlausgebildeten Krystallen auf, sondern immer nur in hochdispenser gallertiger Form, oder als Pseudomorphosen. Es ist das typische Auslaugungsprodukt der basischen Salze. Nebstdem bildet es sich zugleich mit amorphem beim Fällen von Zinkhalogenidlösungen mit Alkali, ferner neben Oxyd und β bei der Umsetzung gewisser amorpher Niederschläge unter Wasser. Die pseudomorphen Formen halten sich unter Wasser unbegrenzt lang und werden auch von Laugen bis zu 0,2-n. nicht vollständig umgesetzt. In hochdispenser lockerer Form ist es sehr unbeständig und wandelt sich teilweise spontan in Oxyd um, kann aber durch blosse Komprimierung stabilisiert werden. Frisches und stabilisiertes α wandeln sich in alkalischer Lösung mittlerer Konzentration (0,1—0,5-n.) in nadeliges γ , gealtertes und pseudomorphes dagegen vorwiegend in gestörte Formen von stabilem Hydroxyd um.

10. Amorphes Hydroxyd in gallertigen Flocken entsteht bei raschen Fällungen aus alkalischen und aus Zinksalzlösungen, bei den Halogeniden allerdings vermischt mit α -Hydroxyd, ferner bei der elektrolytischen Darstellung und unter gewissen Bedingungen bei der Hydrolyse kon-

zentrierter Zinkatlösungen. Als Pseudomorphose wird es bei der Umsetzung von Oxalat mit Laugen bestimmter Konzentration erhalten. Es zeigt je nach der Darstellungsart und der Weiterbehandlung sehr verschiedene Eigenschaften, so werden diese schon durch die Art des Auswaschens stark verändert. In lockerer Form wandelt es sich unter Wasser vorwiegend in Oxyd, in komprimierter in β -Hydroxyd um, in beiden Fällen kann unter Umständen noch α -Hydroxyd entstehen. In alkalischer Lösung findet ebenfalls Umsetzung in Oxyd und β -Hydroxyd statt, an Stelle des α - tritt in diesem Fall γ -Hydroxyd.

11. Die verschiedenen Zinkhydroxydmodifikationen entstehen nicht entsprechend der Stufenregel. Sie treten vielmehr als Produkt ganz bestimmter Bildungsbedingungen: der Alkalikonzentration, des Übersättigungsgrades, der Hydrolyisationsgeschwindigkeit auf. Bei der Umsetzung der verschiedenen festen Modifikationen ineinander ist das entstehende Produkt bestimmt durch das Ausgangsmaterial und die Umwandlungsbedingungen. Dies spricht sehr dafür, dass den verschiedenen festen Modifikationen auch in Lösung verschiedene Molekeln entsprechen, die allerdings leicht in einander übergehen können. So kann es sich vor allem um Unterschiede im Polymerisationsgrad handeln, wie dies *Jander* und seine Mitarbeiter¹⁾ bei den mehrwertigen amphoteren Hydroxyden festgestellt haben. Unter Umständen können aber die Unterschiede auch nur auf der verschiedenen Hydratation oder Polarisation beruhen.

Je nach der Alkalikonzentration und der Hydrolyisationsgeschwindigkeit wird die eine oder die andere Molekelgattung in überwiegender Anzahl entstehen. Wird die Keimbildung, beispielsweise durch Rühren, möglichst befördert, so werden die verschiedenen Modifikationen nach Massgabe der gebildeten Molekeln ausfallen. So scheinen bei rascher Hydrolyse und mittlerer Alkalikonzentration zunächst vorwiegend γ -Molekeln zu entstehen, während bei der gleichen Basizität und langsamer Hydrolyse mehr solche von δ .

Wird dagegen die Keimbildung möglichst zurückgehalten, z. B. indem das Rühren vermieden und die Übersättigung klein gehalten wird, so findet langsame Umlagerung in stabilere Molekeln statt, und wenn sich diese in genügender Konzentration gebildet haben, kann Ausscheidung der entsprechenden Form eintreten. Aus diesem Grund entsteht beispielsweise δ -Hydroxyd, wenn nicht gerührt wird, nur bis zu einer Alkalikonzentration von 0,5-n., während sich aus den verdünnteren Lösungen nur γ - und stabiles Hydroxyd ausscheiden; ebenso bildet sich bei genügend geringer Übersättigung und ruhigem Stehen unter allen Bedingungen nur direkt stabiles Hydroxyd.

¹⁾ Z. anorg. Ch. **177**, 345 (1929), **180**, 129 (1929); Z. physikal. Ch., Abt. A. **144**, 197 (1929).

12. Die Annahme einer Verschiedenheit der chemischen Molekeln bei den einzelnen Modifikationen muss auch die Grundlage zur Deutung des Verhaltens der hochdispersen Formen des amorphen und des α -Hydroxyds abgeben. Bei dem verdichteten amorphen, das sich unter allen Bedingungen in β umwandelt, liegt wahrscheinlich, ebenso wie natürlich beim krystallisierten α , eine bestimmte Molekelart vor. Die frischen Niederschläge dagegen sind je nach den Fällungsbedingungen wechselnde Gemische verschiedener Molekeln, was zwar nicht im *Debye-Scherrer*-Diagramm, wohl aber im chemischen Verhalten zum Ausdruck kommt.

Von besonderem Interesse ist nun die sehr leichte Beeinflussung des chemischen Verhaltens durch geringfügige äussere Eingriffe. Während in den frischgefällten Niederschlägen die Molekeln in den Micellen nur lose untereinander verbunden und deshalb sehr reaktionsfähig sind, beispielsweise unter Wasserabgabe leicht in Oxyd übergehen können (es brauchen dabei gar keine speziellen Annahmen über den Mechanismus dieser Wasserabspaltung gemacht zu werden), findet allein schon beim Reinigen durch Zentrifugieren oder Filtrieren eine Stabilisierung statt. Die dabei eintretende Verdichtung und event. Orientierung bewirkt wahrscheinlich eine Zusammenlagerung der Molekeln zu grössern festern Komplexen und schliesslich zur Ordnung zu einem Krystallgitter. Welche der beiden Krystallarten entsteht — in Betracht kommen nur α - und β -Hydroxyd — ist zum grossen Teil eine Frage der Fällungsbedingungen; aus Zinksalz, besonders aus Halogenidlösung gebildete Niederschläge neigen mehr zur Umwandlung in α , solche aus alkalischer Lösung mehr zu β , doch enthalten auch Hydroxyde aus basischen Salzen noch Anteile, die bei geeigneter äusserer Beeinflussung in β übergehen.

Bei der hochdispersen gallertigen Beschaffenheit des α -Hydroxyds erscheint eine ganz allmähliche Ordnung der Micellenmolekeln zum Krystallgitter leicht verständlich; weniger leicht einzusehen ist, wie die zum Teil recht grossen β -Aggregate entstehen sollen. In diesem Fall scheinen sich die Molekeln in den Micellen viel langsamer zu krystallisierten Keimen zu ordnen, dafür wachsen diese durch Angliederung von weiterem Material viel rascher. Die Schwerlöslichkeit des Zinkhydroxyds und die Ausbildungsform der β -Aggregate sprechen dafür, dass das Krystallwachstum nicht über eine Lösung normaler Zinkhydroxydmolekeln geht, sondern dass es vielmehr grössere Komplexe sind, die sich unter der richtenden Krystallisationskraft ins Gitter einordnen. Damit steht im Einklang, dass gerade die am meisten verdichteten Formen in alkalischer Lösung rasch und bis zu hoher Laugenkonzentration in β übergehen; auch hierbei findet wohl keine Auflösung in Einzelmolekeln statt. Dagegen dürfte bei der Umsetzung von α zu γ die molekulare Aufteilung viel weiter gehen, bildet sich γ doch auch aus ganz frischen lockeren amorphen Niederschlägen.

Dies sollen nur einige Andeutungen sein, wie die beobachteten Erscheinungen möglicherweise zu deuten sind; zu ihrer Bestätigung sind

weitere Versuche nötig, hauptsächlich über Löslichkeit, Übersättigungsgrad und Hydroxylionenkonzentration der verschiedenen Zinkatlösungen.

Die Mannigfaltigkeit der möglichen Gitteranordnungen mag spezifisch sein für das Zinkhydroxyd. Sie hat aber ihren Grund in der Komplexität der Bausteine, der Molekeln, und ähnliche Verhältnisse werden auch bei analogen Stoffen mit geringerer Krystallisationsfähigkeit vorliegen, nicht nur bei den verwandten Oxyhydraten, sondern auch bei entsprechenden organischen Verbindungen.

Bern, Anorganisches Laboratorium der Universität.

Aldehydsynthesen in der Furanreihe

von Tadeus Reichstein.

(22. III. 30.)

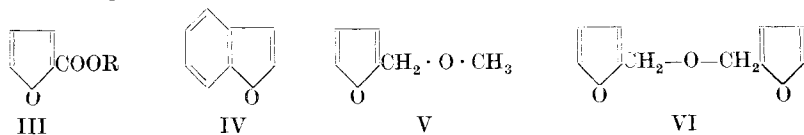
Wie vor einiger Zeit gefunden wurde, lässt sich Furan (I) nach dem *Gattermann*'schen Verfahren leicht mit wasserfreier Blausäure kondensieren und so in den zugehörigen Aldehyd, das Furfurol, überführen.



Die Reaktion wird schon in ätherischer Lösung durch Chlorwasserstoff-Gas ohne weiteres Kondensationsmittel herbeigeführt, also in derselben Form, wie sie von *H. Fischer* in der Pyrrolreihe mit so grossem Erfolg angewandt wurde. Wie in der Pyrrolreihe, ist es auch hier nur der ausserordentlichen Leichtigkeit, mit der der Formylrest in diese Heterocyclus eintritt, überhaupt zu danken, dass so säureempfindliche Körper relativ glatt zur Umsetzung gebracht werden können.

Ganz analog wie Furan selbst reagieren auch α -Methyl- und α -Äthylfuran. Es ist daher zu erwarten, dass auch höhere Homologe sich ebenso verhalten.

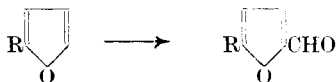
Die Reaktion versagt dagegen, wenn beide α -Stellen besetzt sind. 2,5-Dimethylfuran gab keinen Aldehyd, sondern wurde zu Acetonylaceton aufgespalten. Ferner reagiert Brenzschleimsäure-ester (III)



nicht, sondern wird unverändert zurückerhalten. Die Carbäthoxygruppe hindert hier, wie in ähnlichen Fällen, den Eintritt eines weiteren Acylrestes (vergl. das gegenteilige Verhalten des Pyrrolkernes).

Passiv verhält sich endlich auch das Cumaron (IV), das grösstenteils unverändert bleibt, obwohl es nicht ausgeschlossen scheint, dass ein geeignetes Kondensationsmittel in diesem Fall die Reaktion herbeiführen könnte. Weiter geben Furfuryl-methyläther (V), sowie Difurfuryläther (VI) keine Aldehyde, sondern verharzen vollständig. Wie sich β -substituierte Furane verhalten, konnte leider noch nicht geprüft werden, da diese nicht zur Verfügung standen.

Die Reaktion beschränkt sich somit vorläufig auf den Fall:



wobei R = Wasserstoff oder Alkyl sein kann. Ihre präparative Bedeutung dürfte gering sein und höchstens für höhere Furane in Frage kommen. Gut geeignet ist sie jedoch zum analytisch sicheren Nachweis von Furan, Sylvan, Äthyl-furan und event. höheren Homologen, sowie zu deren Reinabscheidung aus Gemischen, da die erhaltenen Aldehyde sich durch Semicarbazon usw. leicht charakterisieren lassen, während der sichere Nachweis der Furane sonst sehr schwer zu führen ist.

Um zu sehen, ob auch zweikernige Systeme zur Bildung von Dialdehyd befähigt sind, wurde Difuryl-äthan (VII) bereitet, und dieses lieferte, wenn auch in schlechter Ausbeute, einen Dialdehyd, dem die folgende Formel (VIII) zuzuerteilen ist.



Experimenteller Teil.

Furfurol aus Furan.

Eine Mischung von 4 g Furan, 6 cm³ wasserfreier Blausäure und 40 cm³ absolutem Äther wurden bei -15° mit gut getrocknetem Chlorwasserstoff-Gas gesättigt, zunächst eine Stunde bei 0° , dann über Nacht bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Hierbei stellt man den Kolben zweckmässig unter Wasserausschluss in einen Topf mit kaltem Wasser, um event. spontane Erwärmung zu vermeiden.

Nach dieser Zeit hatte sich ein dicker Honig abgesetzt, der von Krystallen durchsetzt war. Die überstehende Lösung wurde abgegossen, der Honig mit etwas Äther nachgewaschen, unter Kühlung in Wasser gelöst, mit soviel Sodalösung versetzt, dass Kongo nicht mehr gebläut, aber Lackmus noch gerötet wird und mit Wasserdampf destilliert, solange das Destillat noch Rotfärbung mit Anilinacetat zeigte.

Das Destillat wurde gründlich ausgeäthert, die Extrakte mit sehr verdünnter Natronlauge kalt gewaschen und über Sulfat getrocknet.

Die Vakuumdestillation gab 2 g Furfurol, Sdp._{14 mm} 55—56°, von den bekannten Eigenschaften.

Wichtig für die Ausbeute ist möglichster Wasserausschluss.

Methyl-furan.

Um grössere Mengen Methyl-furan nach *Wolff-Kischner*¹⁾ zu bereiten, verfährt man zweckmässig wie folgt:

In einem Destillierkolben von 500 cm³ Inhalt vermischt man 50 g Hydrazinhydrat (wasserfrei) mit 50 cm³ Methylalkohol und lässt unter Kühlung 50 g Furfurol zufließen. Dann setzt man einen gut wirkenden Kugelkühler an, und an die anschliessende Vorlage zweckmässig noch zwei weitere, die mit Kohlendioxyd-Äther gekühlt sind. Hierauf wird in die Mischung 50 g linsenförmiges Kaliumhydroxyd eingetragen. Die Reaktion setzt meist allmählich von selber ein und vollzieht sich zur Hauptsache ohne äussere Wärmezufuhr. Sonst erwärmt man sehr vorsichtig bis zur beginnenden Gasentwicklung. Sobald diese zu lebhaft wird, muss sofort gekühlt werden. Zum Schluss wird noch im Ölbad erhitzt, bis keine obenaufschwimmenden Tropfen mehr übergehen.

Das Destillat wäscht man im Scheidetrichter dreimal mit konz. Calciumchloridlösung, destilliert über Calciumchlorid und schliesslich noch über blanker Kalium-Natrium-Legierung. Ausbeute: 37 g, Sdp._{715 mm} ca. 63°.

5-Methyl-furfurol aus Methyl-furan.

Aus 2,5 g Methyl-furan, 5 cm³ wasserfreier Blausäure in 30 cm³ absolutem Äther wie oben wurden 2 g 5-Methyl-furfurol erhalten, Sdp._{12 mm} 70—71°.

Das Semicarbazon zeigte roh einen Smp. korr. 197°. Nach Mischprobe identisch mit einem Präparat, das aus Lävulose über das Chlor-methyl-furfurol bereitet worden war.

α-Äthyl-furan.

20 g Acetyl-furan²⁾ wurden mit 20 g wasserfreiem Hydrazinhydrat und 10 cm³ Alkohol 6 Stunden auf dem Wasserbade unter Rückfluss erwärmt, nach dem Abkühlen mit viel konz. Pottaschelösung versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Die Extrakte wurden über Pottasche getrocknet. Die Destillation im Vakuum gab fast quantitativ das Hydrazon. Sdp._{1 mm} ca. 100°.

Dieses wurde im geräumigen Destillierkolben mit gut wirkendem Kühler nach Zusatz von 1 g fein pulverisiertem Kaliumhydroxyd im Ölbad vorsichtig destilliert. Das Destillat wurde wieder mit konz. Calciumchloridlösung gewaschen, über Calciumchlorid, dann über blanker Kalium-Natrium-Legierung destilliert.

Ausbeute: 5 g Äthyl-furan. Sdp. 85—90°.

¹⁾ C. 1912, I, 1714; A. 394, 86 (1912).

²⁾ Sandelin, B. 33, 493 (1900).

5-Äthyl-furfurol.

5 g Äthyl-furan, 10 cm³ wasserfreie Blausäure und 50 cm³ absoluter Äther gaben wie oben behandelt:

3,4 g Äthyl-furfurol. Sdp. _{12 mm} 79—81°.

Semicarbazon aus verdünntem Alkohol. Smp. korr. 176—177°.

4,510 mg Subst. gaben 8,770 mg CO₂ und 2,41 mg H₂O

2,346 mg Subst. gaben 0,467 cm³ N₂ (23°, 765 mm)

C₈H₁₁N₃O₂ Ber. C 53,01 H 6,13 N 23,21%

Gef. „ 53,03 „ 5,95 „ 23,11%

Difuryl-äthan (Formel VII).

3 g Furfuro-stilben wurden in einem Kolben mit Rückflusskühler in 10 cm³ Alkohol heiss gelöst und 3 g Natrium zugegeben. Nach Abflauen der Hauptreaktion wurden noch weitere 25 cm³ Alkohol zutropft und bis zur Lösung des Metalls erwärmt. Nach dem Erkalten wurde mit viel Wasser versetzt und mehrmals mit Pentan ausgeschüttelt. Der Extrakt wurde mit Wasser gewaschen, dann getrocknet. Bei der Destillation im Vakuum ging die Hauptmenge unter 12 mm Druck bis 90° über. Ein kleiner Nachlauf enthielt noch etwas Furfuro-stilben. Die Hauptmenge wurde noch zweimal über Kalium destilliert. Farbloses Öl, Sdp. _{12 mm} 87—88°. Ausbeute: 2,5 g.

5,671 mg Subst. gaben 15,380 mg CO₂ und 3,23 mg H₂O

C₁₀H₁₀O₂ Ber. C 74,04 H 6,22%

Gef. „ 73,97 „ 6,33%

An der Luft färbt sich der Körper bald braun und verharzt, er muss daher eingeschmolzen aufbewahrt werden. Er konnte auch aus Desoxy-furoin durch Reduktion nach *Wolff-Kischner* gewonnen werden, doch war die Ausbeute nicht gut. Die Oxydation mit Permanganat liefert Bernsteinsäure.

Difuryl-äthan-5,5'-dialdehyd (Formel VIII).

1 g Difuryl-äthan wurde in 10 cm³ absolutem Äther gelöst, 2 cm³ wasserfreie Blausäure zugegeben und die Mischung bei —15° mit trockenem Chlorwasserstoff-Gas gesättigt. Nach dem üblichen Stehenlassen über Nacht wurde das ausgefallene Imid-chlorhydrat mit Äther gewaschen, in Wasser gelöst und nach Zusatz von Soda, bis Kongo eben nicht mehr gebläut wurde, kurze Zeit gekocht und mehrere Male mit Äther ausgeschüttelt.

Bei der Destillation im Hochvakuum ging unter 1 mm Druck bei ca. 160° der neue Körper in geringer Menge als dickes Öl über, das bald erstarrte. Es wurde mit wenig Äther angerieben und gewaschen, dann aus Benzol umkrystallisiert.

Gelbliche Krystalle, Smp. korr. 119,5—121°.

4,925 mg Subst. gaben 11,910 mg CO₂ und 2,05 mg H₂O

C₁₂H₁₀O₄ Ber. C 66,05 H 4,62%

Gef. „ 65,95 „ 4,63%

Hierdurch ist gezeigt, dass auch ein zweikerniges System zur Bildung von Dialdehyd befähigt ist.

Negative Versuche.

2,5-Dimethyl-furan. Der Körper wurde aus 14 g Methylfurfurol und je 14 g Hydrazinhydrat in Methylalkohol und Kaliumhydroxyd, wie bei Methylfuran beschrieben, hergestellt. Ausbeute: 8 g 2,5-Dimethyl-furan, das über Kalium-Natrium-Legierung destilliert war.

Die 8 g wurden mit 10 cm³ wasserfreier Blausäure und 40 cm³ absolutem Äther wie üblich behandelt. Bei der Wasserdampfdestillation konnte sowohl aus dem Destillat wie aus dem Rückstand, nach Zusatz von Pottasche, derselbe Körper ausgeschüttelt werden.

2,5 g mit Wasser mischbare, farblose Flüssigkeit. Sdp. 12 mm 72—74°, Smp. ca. —8°.

Das Semicarbazon war unlöslich in kochendem Alkohol und wurde zur Reinigung daher nur mit diesem Lösungsmittel ausgekocht.

5,332 mg Subst.	gaben	8,210 mg CO ₂	und	3,41 mg H ₂ O
2,338 mg Subst.	gaben	0,699 cm ³ N ₂	(19°, 765 mm)	
C ₈ H ₁₆ O ₂ N ₆	Ber.	C 42,11	H 7,06	N 36,84%
	Gef. „	42,00	„ 7,12	„ 35,03%

(Bei N-Bestimmungen von Disemicarbazonen werden leicht zu tiefe Werte gefunden).

Es handelt sich somit um Acetonyl-aceton.

Bei Furfuralkohol-methyläther konnte nichts Fassbares erhalten werden, ebenso bei Difurfuryläther konnten nur hochmolekulare amorphe Massen erhalten werden.

Cumaron, Brenzschleimsäure-äthylester und 2-Acetylfuran wurden unverändert zurückgewonnen.

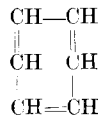
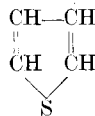
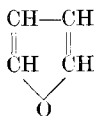
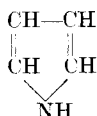
Zürich-Albisrieden, Chem. Lab. Dr. Ing. *Tadeus Reichstein.*

Aldehydsynthesen: Vergleich der drei einfachsten 5-gliedrigen Heterocyelen

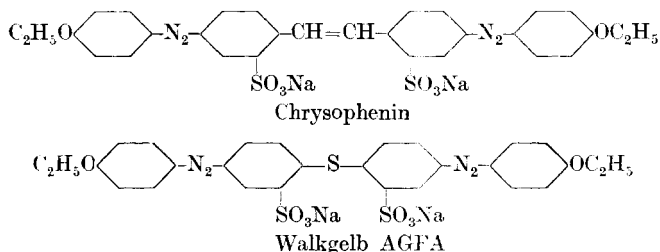
von **Tadeus Reichstein.**

(22. III. 30.)

Von den drei einfachsten heterocyclischen Grundkörpern: Pyrrol, Furan und Thiophen zeigt beim Vergleich mit Benzol nur das Thiophen



typisch aromatische Eigenschaften. Das S-Atom ist in seiner Valenzbeanspruchung bekanntlich einer —CH=CH-Gruppe weitgehend analog. Dies lässt sich auch in offenkettiger Gruppierung beobachten, so entsprechen die Farbstoffe, die sich von Stilben ableiten, in der Nuance vollkommen den analogen Derivaten des Diphenyl-sulfids (z. B. Chrysophenin und Walkgelb AGFA).



Im Gegensatz zum Thiophen tritt beim Pyrrol und Furan der ungesättigte Charakter stark in den Vordergrund. Dass Furan als cyclisches Di-en reagieren kann, wurde letzthin in besonders eindringlicher Weise dadurch gezeigt¹⁾, dass es befähigt ist, sich nach *O. Diels* und *K. Adler* in der für Di-ene charakteristischen Art mit Maleinsäureanhydrid zu kondensieren.

Die Verhältnisse können so dargestellt werden, wie wenn zwei verschiedene Tendenzen vorhanden wären:

- 1) Eine Tendenz zur Erreichung eines möglichst ausgeglichenen aromatischen Zustandes;
- 2) Eine Störung, welche die ungesättigte Natur zum Vorschein kommen lässt.

Die Störung, welche die Heteroatome hervorrufen, ist dabei vergleichbar mit ihrer Wirkung, die sie als Substituenten des Benzolkernes auf diesen ausüben. Also Pyrrol ist vergleichbar dem Anilin, das Furan dem Anisol. Ein Beispiel hierfür wäre die Kupplung mit Diazokomponenten. Glatt koppelt Pyrrol, auch wenn es am Stickstoff substituiert ist²⁾, während beim Furan wie bei Phenoläthern schon sehr reaktionsfähige Diazokomponenten zu verwenden sind, wenn eine Kupplung erreicht werden soll³⁾.

Ordnet man die vier Kerne in obiger Reihe: Pyrrol, Furan, Thiophen, Benzol, so ergibt dies die Rangfolge für die Leichtigkeit, mit der sie für viele Substitutionen zugänglich sind. Die *Gattermann'sche* Aldehydsynthese mit wasserfreier Blausäure ist ein gutes Beispiel dafür.

In der Pyrrolreihe wurde sie erstmalig von *H. Fischer*⁴⁾ angewendet und in seinen bekannten Arbeiten sehr fruchtbar benützt. Die

¹⁾ B. **62**, 554 (1929); *F. v. Bruchhausen* und *H. W. Bersch*, Arch. Pharm. **266**, 697 (1928).

²⁾ Vergl. Helv. **10**, 387 (1927).

³⁾ *K. H. Meyer*, B. **47**, 1275 (1914); **48**, 1398 (1915).

⁴⁾ B. **55**, 1942 (1922); **56**, 519 (1923); A. **444**, 238 (1925); **447**, 38, 48 (1926) usw.

Pyrrolkörper reagieren ausserordentlich leicht. — *Fischer* hat zu seinen Synthesen nur substituierte Pyrrole verwendet, und die Reaktion versagt auch beim einfachsten Vertreter, dem Pyrrol selber. Dies liegt voraussichtlich daran, dass der gebildete Aldehyd, resp. sein Imid sofort weiter reagiert unter Farbstoffbildung. Es genügt jedoch, das Pyrrol am Stickstoff zu methylieren, um daraus in glatter Reaktion den N-Methyl-pyrrol-aldehyd zu erhalten¹⁾. Es ist dies zugleich die beste Darstellungsart dieses Körpers. Ganz analog reagieren auch Pyrrole mit höheren Alkylgruppen am Stickstoff.

Der Formylrest tritt, soweit bekannt, immer in α -Stellung ein, sofern eine solche frei ist. Bei beidseitig besetzten α -Stellen werden jedoch in der Pyrrolreihe glatt β -Aldehyde erhalten.

Bemerkenswert ist ferner, dass auch Pyrrol-carbonester sehr gut zur Aldehydbildung befähigt sind. *Fischer* hat gerade solche sehr häufig benützt. Es zeigt dies, mit welcher Leichtigkeit die Aldehydgruppe in den Pyrrolkern eintritt, denn die Carbäthoxylgruppe verhindert als „negativer“ Substituent sonst meistens den Eintritt einer Aldehydgruppe. In besonderen Fällen kann sogar eine vorhandene Carboxylgruppe durch den eintretenden Formylrest verdrängt werden²⁾, wenn dieser keinen freien Platz mehr findet. Auch das einfachste α -Carbäthoxypyrrol reagiert unter Bildung des entsprechenden Aldehydes, der nach Abspaltung des Carbäthoxylrestes den bekannten Pyrrol- α -Aldehyd liefert.

Endlich ist noch zu erwähnen, dass auch Indolderivate zur Bildung von Aldehyden befähigt sind³⁾.

Furan und α -Alkyl-furane reagieren, wie in vorstehender Arbeit gezeigt wurde, ebenfalls unter denselben Bedingungen mit Blausäure noch unter Aldehydbildung. Dass der Furankern für die Formylierung jedoch beträchtlich weniger leicht zugänglich ist, als der Pyrrolkern, sieht man aus folgenden drei Tatsachen:

Die Aldehydbildung bleibt aus, wenn:

1. beide α -Stellen besetzt sind;
2. bei carbäthoxyliertem Furan;
3. bei Cumaron;

während die analogen Pyrrol-derivate, wie oben erwähnt, glatt reagieren.

Das Thiophen endlich reagiert in der für obige Körper gebräuchlichen Ausführungsform (in ätherischer Lösung ohne weiteres Kondensationsmittel als Chlorwasserstoff-Gas) überhaupt nicht mit Blausäure. Es erweist sich auch hier als „benzolähnlicher“ als die beiden

¹⁾ Formylierung mehrfach substituierter, am Stickstoff alkylierter oder arylierter Pyrrole siehe *H. Fischer* und *K. Smeykal*, B. **56**, 2368 (1923).

²⁾ *H. Fischer* und *P. Ernst*, A. **447**, 148 (1926).

³⁾ *H. Fischer* und *K. Pistor*, B. **56**, 2313 (1932).

anderen Heteroringe. In Benzollösung dagegen, bei Gegenwart von Aluminiumchlorid, kann der bekannte α -Aldehyd erhalten werden, wenn auch in schlechter Ausbeute.

Das Benzol reagiert bekanntlich auch unter diesen Bedingungen noch nicht.

Experimenteller Teil.

N-Methyl-pyrrol-aldehyd-2¹⁾ aus *N*-Methyl-pyrrol.

4 g *N*-Methylpyrrol wurden mit 20 cm³ absolutem Äther, 20 cm³ Chloroform und 6 cm³ wasserfreier Blausäure vermisch, auf -15° abgekühlt und mit Chlorwasserstoff-Gas gesättigt. Nach mehrstündigem Stehen, zunächst bei 0° , dann bei Zimmertemperatur, hatte sich eine dicke ölige Schicht gebildet, die langsam kristallisierte und die voraussichtlich das salzsaure Aldimin darstellte. Die Lösungsmittel wurden abgossen, die feste Masse mit Äther gewaschen und durch Erwärmen mit Wasser, dem etwas Soda bis zur neutralen Reaktion beigegeben worden war, zerlegt. Durch Ausziehen mit Äther wurde ein Öl gewonnen, das bei der Destillation im Vakuum völlig farblos unter 12 mm Druck bei $72-74^{\circ}$ übergang. Ausbeute 1,7 g. Semicarbazon schwer löslich in Wasser, feine Büschel aus Alkohol; Smp. korr. $207-208^{\circ}$ unter eben beginnender Zersetzung. Das Derivat von einem nach Literatur hergestellten Präparat, sowie Mischprobe schmolzen genau gleich.

N-Butyl-pyrrol-aldehyd-2.

2 g *N*-Butylpyrrol²⁾ mit der $1\frac{1}{2}$ -fachen Menge wasserfreier Blausäure und 10-facher Menge Äther wie oben behandelt und der entstandene gelbe Honig analog zerlegt gaben 1,5 g Aldehyd, farbloses Öl, Sdp._{2 mm} ca. 75° . Semicarbazon aus verdünntem Alkohol, Smp. korr. $146-147,5^{\circ}$.

2,587 mg Subst. gaben 0,609 cm³ N₂ (22° , 746 mm)
C₁₀H₁₆N₄O Ber. N 26,93 Gef. 26,74%

N-Isoamyl-pyrrol-aldehyd-2.

Aus 4 g *N*-Isoamylpyrrol²⁾ wie oben wurden erhalten: 3 g Aldehyd, Sdp._{2 mm} ca. 90° . Farbloses Öl.

Semicarbazon aus verdünntem Alkohol, Smp. korr. $155-157^{\circ}$.

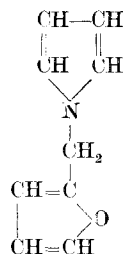
2,567 mg Subst. gaben 0,561 cm³ N₂ (21° , 746 mm)
C₁₁H₁₈N₄O Ber. N 25,22 Gef. N 24,91%

¹⁾ *E. Fischer*, B. **46**, 2508 (1913); *Angeli und Alessandri*, Atti accad. Lincei [5] **23**, II, 101 (1915) (C. **1915**, I, 608); *Alessandri*, Atti accad. Lincei [5] **24**, II, 198 (C. **1916**, I, 1072); *Angeli*, B. **57**, 834 (1924).

²⁾ *Helv.* **10**, 389 (1927).

N-Furfuryl-2-pyrrol.

Der Körper wurde analog den obigen durch trockene Destillation von Zuckersäure mit Furfurylamin hergestellt. Das neutral gewaschene Reaktionsprodukt geht bei der Vakuumdestillation über metallischem Kalium unter 1 mm Druck und 76—78° über. Ausbeute ca. 50% der Theorie auf Zuckersäure berechnet. Der Körper ist in allen üblichen organischen Lösungsmitteln, auch in Petroläther, löslich.



4,106 mg Subst. gaben 11,035 mg CO₂ und 2,33 mg H₂O
 1,830 mg Subst. gaben 1,482 cm³ N₂ (15°, 728 mm)
 C₉H₉ON Ber. C 73,43 H 6,17 N 9,53%
 Gef. „ 73,30 „ 6,32 „ 9,23%

Der p-Anisyl-azokörper destilliert unter 1 mm Druck bei ca. 205° und bildet aus Alkohol gelbe Krystalle. Smp. korr. 94—95°.

Die Trinitrobenzolverbindung des flüssigen p-Tolyl-azokörpers bildet aus Alkohol feurig orangerote Nadeln vom Smp. 97—98°.

Der β-Naphtyl-azokörper destilliert unter 1 mm bei ca. 250° und bildet aus Alkohol gelbe Krystalle vom Smp. 87—88°. Die Trinitrobenzolverbindung davon krystallisiert aus Alkohol in orangen Nadeln vom Smp. 110—111°.

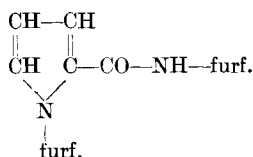
Als Nebenprodukte werden bei der Gewinnung dieses Pyrrols, wie in ähnlichen Fällen, die Carbonsäure und ihr Furfuryl-amid erhalten.

N-Furfuryl-2-pyrrol-carbonsäure-2'.

Feine farblose Nadeln aus Benzin, Smp. 120—122°.

3,618 mg Subst. gaben 8,310 mg CO₂ und 1,53 mg H₂O
 3,145 mg Subst. gaben 0,197 cm³ N₂ (17°, 729 mm)
 C₁₀H₉O₃N Ber. C 62,80 H 4,75 N 7,34%
 Gef. „ 62,64 „ 4,70 „ 7,07%

N-Furfuryl-2-pyrrol-(carbonsäure-2'-furfuryl-amid).



Dieser Neutralkörper wurde aus Petroläther umkrystallisiert. Smp. 79—80°.

3,498 mg Subst. gaben 8,570 mg CO₂ und 1,73 mg H₂O
 2,616 mg Subst. gaben 0,234 cm³ N₂ (18°, 729 mm)
 C₁₅H₁₄O₃N₂ Ber. C 66,63 H 5,23 N 10,37%
 Gef. „ 66,82 „ 5,49 „ 10,07%

N-Furfuryl-2-pyrrol-aldehyd-2'.

1,6 g *N*-Furfuryl-2-pyrrol gaben wie oben mit Blausäure usw. behandelt, 0,3 g Aldehyd; Sdp._{2 mm} ca. 100°.

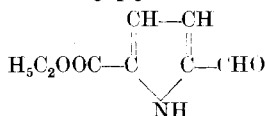
Semicarbazon aus Alkohol, Smp. korr. 174—175°.

2,679 mg Subst. gaben 0,566 cm³ N₂ (21°, 746 mm)

C₁₁H₁₂N₄O₂ Ber. N 24,14 (Gef. N 24,07%)

Hier wäre dem Formylrest die Möglichkeit geboten gewesen, auch in den Furankern einzutreten. Es ist jedoch wahrscheinlicher, dass er in den Pyrrolkern eingegriffen hat. Dies hätte durch Oxydation leicht entschieden werden können, da dadurch die obige Säure vom Smp. 120—122° hätte entstehen müssen. Leider musste wegen Materialmangel davon abgesehen werden. Die schlechte Ausbeute ist wegen des ungeschützten Furankernes leicht erklärlich.

2-Carbäthoxy-pyrrol-aldehyd-5.



Das benötigte 2-Carbäthoxy-pyrrol wurde nach *Oddo*¹⁾ bereitet, aber entsprechend älteren Literaturangaben krystallisiert erhalten.

44 g Pyrrol wurden in die äquimolare Lösung von Äthyl-magnesiumbromid eingetragen und mit Chlorameisensäure-ester behandelt. Die Aufarbeitung gab 50 g Destillat, Sdp._{1 mm} 30—120°, sowie 8 g Nachlauf. Die Hauptmenge gab bei der Fraktionierung 20 g Vorlauf, Sdp._{1 mm} 35—40°, wahrscheinlich *N*-Carbäthoxy-pyrrol, dann stieg das Thermometer rasch auf 80°. Von 80—90° gingen 22 g über, die zur Hauptsache den gesuchten Ester darstellten. Zur Reinigung wurde ausgefroren und mit sehr stark gekühltem Pentan nachgewaschen. Ausbeute 9 g krystallisierter Ester. (Aus der Mutterlauge liessen sich noch durch Verseifung 9 g reine Pyrrol-2-carbonsäure gewinnen.) Der Ester schmolz bei ca. 30°.

9 g krystallisierter Ester wurden mit dem 4-fachen Volum Äther-Chloroform gelöst und nach Zusatz von 15 cm³ wasserfreier Blausäure wie oben mit Chlorwasserstoff-Gas unter guter Kühlung behandelt. Das über Nacht ausgeschiedene Produkt wurde mit Äther gewaschen und in Eiswasser eingetragen, worin es leicht in Lösung ging. Nach eintägigem Stehen in der Kälte hatte sich eine grössere Menge Krystalle abgeschieden, die abgesaugt und aus kochendem Wasser umkrystallisiert wurden. Auch aus Benzin krystallisiert der Körper gut. Ausbeute 3 g. Smp. 72,5—73,5°.

5,129 mg Subst. gaben 10,840 mg CO₂ und 2,50 mg H₂O

3,105 mg Subst. gaben 0,235 cm³ N₂ (18°, 729 mm)

C₈H₉NO₃ Ber. C 57,46 H 5,42 N 8,38%
 Gef. „ 57,64 „ 5,42 „ 8,54%

¹⁾ G. 39, I, 658 (1909); C. 1909, II, 914.

Pyrrrol-aldehyd-5-carbonsäure-2.

Durch Verseifen obigen Aldehyd-esters mit Alkali in wenig Alkohol gewinnt man die freie Säure, die aus Wasser mit etwas Tierkohle umkrystallisiert wurde. Beim Erwärmen schwärzt sie sich bei ca. 185° und schmilzt unter Zersetzung bei ca. 212—215° korr. Im Vakuum sublimiert sie sehr hoch und nicht unzersetzt.

5,040 mg Subst. gaben 9,585 mg CO₂ und 1,56 mg H₂O

3,031 mg Subst. gaben 0,272 cm³ N₂ (20°, 724 mm)

C ₆ H ₅ NO ₂	Ber. C	51,78	H	3,62	N	10,07%
	Gef. „	51,87	„	3,45	„	9,98%

In Benzol und Äther ist sie fast unlöslich, leicht dagegen in Alkohol und Aceton. Vermischt man sie mit überschüssiger Soda und destilliert im Vakuum trocken, so wird Pyrrrol-2-aldehyd erhalten.

Negative Versuche in der Pyrrrolreihe.

Aus gewöhnlichem Pyrrrol, sowie aus Pyrrrol-carbonsäure-2 wurden mit Blausäure keine Aldehyde, sondern lediglich polymere Massen erhalten. Beim Versuch mit 2-Acetyl-pyrrrol fiel ein Krystallpulver, das aber mit Wasser das Ausgangsketon zurücklieferte. Offenbar handelt es sich um ein labiles Chlorhydrat.

Thiophenaldehyd-2¹⁾ aus Thiophen.

Bei Behandlung von Thiophen mit Blausäure und Chlorwasserstoff-Gas in ätherischer Lösung wie bei den Furanen und Pyrrrolen wird keine Spur Aldehyd gebildet, das Thiophen bleibt unverändert. Hingegen wurde der Aldehyd wie folgt erhalten, wenn auch in schlechter Ausbeute.

Die Mischung von 5 g Thiophen, 5 cm³ wasserfreier Blausäure und 25 cm³ absolutem Benzol wurde unter Kühlung allmählich mit 12 g pulverisiertem Aluminiumchlorid versetzt und unter Schütteln Chlorwasserstoff-Gas eingeleitet. Unter Rotfärbung wurde das Aluminiumchlorid schmierig und es entstand ein dicker dunkler Honig am Boden. Es wurde noch eine Stunde Chlorwasserstoff-Gas durchgeleitet und zum Schluss 3 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen.

Zur Aufarbeitung wurde das Benzol wieder abgegossen, der dicke Rückstand mit etwas Petroläther gewaschen, in Wasser gelöst und nach Zusatz von etwas Sodalösung, bis Kongo eben nicht mehr gebläut wurde, mit Dampf destilliert. Ausschütteln mit Äther ergab:

0,5 g Aldehyd, Sdp._{12 mm} 77—78°.

Semicarbazon aus viel Alkohol. Smp. korr. 227—228° Zersetzung.

¹⁾ E. Grischkewitsch-Trochimowski, C. 1911, I, 1852.

Säure. Aus dem Aldehyd durch Schütteln mit überschüssigem Silberoxyd und verdünnter Natronlauge. Aus der filtrierten Lösung durch Ansäuern rein weisse Krystalle. Ohne weitere Reinigung getrocknet, Smp. korr. 130—131°.

Thiophen- α -carbonsäure aus Jod-Thiophen und Mischprobe genau gleich.

Zürich-Albisrieden, Chem. Lab. Dr. Ing. *Tadeus Reichstein*.

Ketonsynthesen in der Furanreihe

von **Tadeus Reichstein**.

(27. III. 30.)

In den zwei vorstehenden Mitteilungen ist gezeigt worden, dass es gelingt, in den Furankern den Formylrest einzuführen und so zu Aldehyden zu gelangen. Der Furankern steht in seiner Bereitschaft für diese Reaktion zwischen dem Pyrrol und dem Thiophen.

Ähnlich liegen die Verhältnisse bei Ketonsynthesen, also bei der Einführung höherer Acylreste.

In der Pyrrolreihe sind solche Ketonsynthesen (durch Einführung von Acylresten in den Kern) häufig durchgeführt worden und gehen mit einer bemerkenswerten Leichtigkeit vor sich. So kann das 2-Acetylpyrrol nach *R. Schiff*¹⁾ schon durch blosses Kochen von Pyrrol mit Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat erhalten werden. Von *H. Fischer* und Mitarbeitern sind verschiedene Pyrrylketone sowohl nach der Methode von *Hoesch-Houben*²⁾, wo Nitrile zur Einwirkung gelangen, wie nach *Friedel-Crafts*³⁾, wo Säurechloride verwendet werden, hergestellt worden. (Die indirekten Methoden über Pyrrylmagnesium-halogenide sollen in diesem Zusammenhang nicht erwähnt werden.)

In der Thiophenreihe wurden analoge Synthesen auch öfters ausgeführt. Man bediente sich meist der *Friedel-Crafts*'schen Reaktion. Diese ist hier auch für den Nachweis und die Reinabscheidung einzelner Thiophenkörper aus Gemischen verwendet worden⁴⁾. *G. Stadnikoff* und *I. Goldfarb*⁵⁾ haben im Zinntetrachlorid ein Kondensationsmittel angegeben, das vorteilhaft an Stelle von Aluminiumchlorid verwendet wird und in einem Gemisch von Thiophenkörpern und Benzol nur die ersteren zur Reaktion mit Säurechloriden bringt.

¹⁾ B. **10**, 1501 (1877); *Ciamician, Dennstedt*, B. **16**, 2348 (1883); **17**, 2945 (1884).

²⁾ B. **55**, 2390 (1922); A. **444**, 238 (1925).

³⁾ Z. physikal. Ch. **155**, 99; C. **1926**, II, 578.

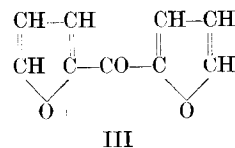
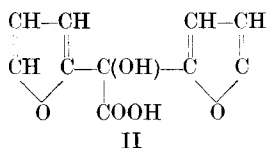
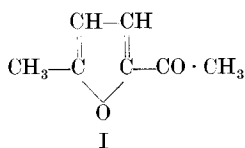
⁴⁾ *H. Scheibler*, B. **48**, 1815 (1915); Arch. Pharm. **258**, 84 (1920); C. **1921**, II, 45; B. **54**, 139 (1921).

⁵⁾ B. **61**, 2341 (1928).

Die Furankörper, bei denen ähnliche Reaktionen offenbar noch nie versucht wurden, stehen in der Leichtigkeit, mit der sie reagieren, wieder ungefähr zwischen Pyrrol und Thiophen. Hinderlich ist natürlich die grosse Säureempfindlichkeit der Furane, wodurch die Ausbeuten leiden und sehr schwankend werden.

Von den drei Methoden, die versucht wurden: nach *Hoesch*, nach *Friedel-Crafts* und nach *Stadnikoff*, gaben die beiden letzten positive Resultate, wenn auch die Ausbeuten zu wünschen übrig liessen. Es ist sehr wohl möglich, dass weniger energisch wirkende Kondensationsmittel auch bei den Furankörpern zu guten Ausbeuten führen. So hat sich wasserfreies Zinkchlorid in einem Vorversuch gut bewährt, während in einem anderen der als Lösungsmittel verwendete Äther aufgespalten wurde und sich mit dem verwendeten Säurechlorid zum Ester umgesetzt hat. Die Reaktion muss daher noch genauer verfolgt werden.

Neu hergestellt wurden auf diesem Wege bisher nur das 5-Methyl-2-acetyl-furan (I), sowie das Di-furyl-(2,2')-keton (III), ein Analogon des Benzophenons, das für weitere Reaktionen verwendet werden sollte. Als Difuryl-keton sprach *Freundler*¹⁾ ein Öl an, das in sehr geringer Menge, ca. ½%, durch trockene Destillation von brenzschleimsaurem Calcium oder Barium erhalten wird. Irgend ein Beweis für diese Behauptung ist nicht erbracht worden und es ist fraglich, ob in diesem Öl, das ein Gemisch darstellt, überhaupt grössere Mengen dieses Körpers enthalten sind. Ein eigener Versuch zur Isolierung misslang vorläufig. Ein reines Produkt, aber ebenfalls in sehr schlechter Ausbeute, konnte dagegen durch trockene Destillation des Silbersalzes der Furilsäure (II) von *E. Fischer*²⁾ erhalten werden.



Experimenteller Teil.

2-Acetyl-furan aus Furan.

5 g Furan wurden mit 10 cm³ Benzol vermischt, auf 0° abgekühlt, 5 cm³ frisch destilliertes Acetylchlorid zugegeben und unter Kühlung und Schütteln 20 g wasserfreies Zinntetrachlorid, in ebensoviel Benzol gelöst, zugetropfelt. Es tritt sofort braunschwarze Abscheidung ein.

Nach zweistündigem Stehen wurde mit Wasser zerlegt und mit Dampf destilliert. Das Destillat wurde mit fester Pottasche versetzt

¹⁾ Bl. [3] 17, 612 (1897).

²⁾ A. 211, 222 (1882).

und mehrmals mit Äther ausgeschüttelt. Die Vakuumdestillation gab: 1,2 g Acetyl-furan, Sdp._{12 mm} 60°. Das Destillat erstarrte allmählich, auf Ton abgepresst, Smp. 30—32°. Mischprobe ebenso.

5-Methyl-2-acetyl-furan (Formel I).

Bei der Herstellung dieses Ketons wurden verschiedene Kondensationsmittel versucht, um die Ausbeute kennen zu lernen. Die Reihenfolge, in der die Reagentien zusammengebracht werden, spielt ebenfalls eine Rolle.

a) In die Mischung von 5 g Methyl-furan, 5 g Acetylchlorid und 10 cm³ absolutem Benzol wurde unter Kühlung die Mischung von je 20 g Zinn-tetrachlorid und Benzol zugetropft. Aufarbeitung wie bei Acetyl-furan.

Ausbeute: 0,5 g Keton; Sdp._{12 mm} 74°, Smp. ca. —2°. Also 6,6% der Theorie. Semicarbazon aus verdünntem Alkohol, Smp. korr. 190—191°.

5,423 mg Subst. gaben 10,520 mg CO₂ und 2,81 mg H₂O

2,048 mg Subst. gaben 0,402 cm³ N₂ (20°, 765 mm)

C₈H₁₁O₂N₃ Ber. C 53,10 H 6,13 N 23,20%

Gef. „ 52,91 „ 5,76 „ 23,34%

b) Hier wurde umgekehrt verfahren. Eine Lösung von 17 g Zinn-tetrachlorid in 20 cm³ absolutem Benzol wurde in Kältemischung abgekühlt, die Mischung von 6 g frisch destilliertem Acetylchlorid in 6 g Benzol zugegeben und unter starkem Schwenken und dauernder Kühlung die Lösung von 6 g 2-Methyl-furan in 6 g Benzol zugetropft. Nach ¼ Stunde wurde mit Wasser zerlegt und mit viel Äther ausgeschüttelt (Harz scheidet sich ab). Die Auszüge wurden mit verdünnter Natronlauge gewaschen und über Sulfat getrocknet.

Die Vakuumdestillation gab 1,7 g Keton. Ausbeute: 22,4%.

c) 25 g Aluminiumchlorid wurden fein pulverisiert, mit 16 cm³ Schwefelkohlenstoff übergossen und dann langsam mit 15 cm³ Acetylchlorid versetzt. Nach dreistündigem Stehen, während dem die Mischung öfters durchgeschüttelt wurde, hatte sich ein dickes Öl am Boden gebildet. Dann wurde stark mit Kältemischung abgekühlt und eine Lösung von 14 g Methyl-furan in 14 cm³ Schwefelkohlenstoff zuge-tropft. Nach Stehen über Nacht wurde mit Wasser zerlegt, die abge-schiedenen Harze abgesaugt und alles gründlich mit Äther erschöpft.

Die Vakuumdestillation gab: 0,8 g Keton, also 3,8% der Theorie.

d) 15 g Aluminiumchlorid mit 20 cm³ Schwefelkohlenstoff über-schichtet, dazu unter Kühlung die Mischung von 5 g Methyl-furan, 5 g Acetylchlorid, 20 g Schwefelkohlenstoff. Aufarbeitung wie oben gab 0,9 g Keton = 11,9% der Theorie.

e) 8 g wasserfreies Zinkchlorid wurden fein pulverisiert, mit 30 cm³ absolutem Äther übergossen und 8 g frisch destilliertes Acetylchlorid zugesetzt. Das feste Salz löste sich zu einer öligen Schicht, die ganze

Mischung wurde während einer Viertelstunde öfters durchgeschüttelt, dann stark abgekühlt (-15°) und die Lösung von 3 g Methyl-furan in 10 cm³ absolutem Äther zugefügt. Die Mischung färbte sich gelb, dann rotbraun. Dann wurde noch eine Stunde ohne Kühlung stehen gelassen und öfters durchgeschüttelt, wobei die braune Schicht sehr zähflüssig wurde. Zur Aufarbeitung wurde mit Eiswasser zerlegt, mit Äther ausgeschüttelt und die Auszüge mit verdünnter Natronlauge gewaschen.

Vakuumdestillation gab 1,8 g Keton. Ausbeute: 34% der Theorie.

f) 16 g Zinkchlorid mit 20 cm³ Schwefelkohlenstoff überschichtet, dazu Mischung von 5 g Methyl-furan, 5 g Acetylchlorid und 20 cm³ Schwefelkohlenstoff eingetropt, gab nach der Aufarbeitung nur 0,3 g Keton. Ausbeute: 4% der Theorie.

Di-furyl-ke-ton (Formel III).

Eine Mischung von 5 g Furan, 25 cm³ absolutem Benzol und 10 g Brenzschleimsäure-chlorid wurde unter Kühlung mit Kältemischung und gutem Schwenken vorsichtig mit der Lösung von 20 g Zinntetra-chlorid in 25 g absolutem Benzol versetzt. Nach längerem Schütteln wurde 4 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Es entstand ein brauner Niederschlag.

Zur Aufarbeitung wurde vorsichtig mit Wasser zerlegt und ver-dünntes Alkali bis zur Lösung der Zinnsalze zugegeben und so lange geschüttelt, bis der Geruch des überschüssigen Brenzschleimsäure-chlorids verschwunden war. Dann wurde mit Äther ausgeschüttelt.

Die Vakuumdestillation gab 0,5 g Keton, Sdp. _{1 mm} ca. 102° .

Der Körper erstarrt beim Kühlen und Durchreiben oder sofort beim Impfen. Er wurde auf Ton abgepresst und aus Pentan umkry-stallisiert. Smp. $33-34^{\circ}$. Farblose Nadeln. Färbt sich an der Luft bald braun und zerfließt, besonders wenn nicht ganz rein. Einge-schmolzen ist er gut haltbar.

4,917 mg Subst. gaben 12,055 mg CO₂ und 1,64 mg H₂O

C ₉ H ₆ O ₃	Ber. C 66,66	H 3,74%
	Gef. „ 66,86	„ 3,71%

Semicarbazon. Das Keton reagiert sehr träge mit Semicarbazid. Nach Stehen über Nacht in Methanol ergibt die Aufarbeitung fast die gesamte Menge unverändert zurück. Zur Herstellung des Semicarba-zons wurde daher mit einem beträchtlichen Überschuss an Semicarba-zid-chlorhydrat und Natriumacetat in möglichst wenig Wasser, sowie Methanol bis zur Lösung versetzt und 14 Tage stehen gelassen. Beim nachträglichen freiwilligen Abdunsten in flacher Schale fiel eine klebrige Krystallmasse aus, die abgesaugt und mit etwas Wasser und Benzol gewaschen wurde, welches die klebrigen Teile entfernt. Durch Auf-nehmen in absolutem Alkohol wurde von geringen Mengen Hydrazo-dicarbonamid getrennt, die ungelöst blieben. Die klar filtrierte Lösung

des Semicarbazons wurde im Vakuum von Alkohol befreit und aus kochendem Wasser mit etwas Tierkohle umkrystallisiert.

Farblose Krystalle, Smp. korr. 144—145,5°.

4,916 mg Subst. gaben 9,860 mg CO₂ und 1,92 mg H₂O

2,231 mg Subst. gaben 0,372 cm³ N₂ (21,5°, 759 mm)

C ₁₀ H ₉ O ₃ N ₃	Ber. C 54,77	H 4,41	N 19,18%
	Gef. „ 54,70	„ 4,35	„ 19,30%

Mit Aluminiumchlorid wurde eine noch schlechtere Ausbeute erhalten. 20 g Aluminiumchlorid mit 20 cm³ Schwefelkohlenstoff übergossen, dazu unter Kühlung eine Lösung von 10 g Brenzschleimsäure-chlorid, 5 g Furan und 40 cm³ Schwefelkohlenstoff, gaben nur 0,1 g Keton.

Aus 6 g Aluminiumchlorid mit 5 cm³ Schwefelkohlenstoff und 7 g Brenzschleimsäure-chlorid, denen erst nach einigen Stunden 4 g Furan in 4 cm³ Schwefelkohlenstoff zugefügt wurden und das Ganze in der Schale gut verrieben, 0,2 g Keton.

Versuch mit Zinkchlorid. 25 g Zinkchlorid wurden mit 75 cm³ absolutem Äther und 25 g Brenzschleimsäure-chlorid übergossen und nach mehreren Stunden 6,8 g Furan in 25 cm³ Äther eingetragen. Aufarbeitung gab 25 g sehr reinen Brenzschleimsäure-äthylester, aber kein nachweisbares Keton.

Aus furilsaurem Silber. Da die Furilsäure sehr zersetzlich und daher schwer rein zu erhalten ist, wurde sie nicht isoliert, sondern wie folgt verfahren:

Nach *E. Fischer*¹⁾ wurden 4 g Furil (dieses wird am besten durch Behandlung von Furoin in Alkohol mit etwas mehr als der berechneten Menge Alkali und Kaliumferricyanid in Wasser sofort rein gewonnen) mit einer Lösung von 15 g Kaliumhydroxyd in 100 cm³ Wasser unter Schütteln auf ca. 80° bis zur Lösung erwärmt.

Dann wurde mit Eis gekühlt, mit Schwefelsäure stark angesäuert (Harz fällt aus) und in Gegenwart von Eisstückchen 10 mal mit Äther ausgeschüttelt.

Die Ätherlösungen der rohen Furilsäure wurden direkt in einem Destillierkolben mit feuchtem Silberoxyd aus 12 g Silbernitrat und etwas Wasser stark geschüttelt, der Äther, dann das Wasser abdestilliert und der Rückstand im reduzierten Vakuum bei 70 mm mit freier Flamme überdestilliert. Dabei geht noch etwas Wasser mit wenig Öl über. Das Destillat wurde mit Natronlauge alkalisch gemacht und mit Äther ausgeschüttelt. Die Vakuumdestillation lieferte 0,2 g Di-furylketon. Erstarrt beim Durchreiben. Smp. abgepresst 31—32,5°. Sdp._{12 mm} ca. 150°. Mischprobe schmilzt ohne Depression.

Zürich-Albisrieden, Chem. Laboratorium
Dr. Ing. *Tadeus Reichstein*.

¹⁾ A. 211, 222 (1882).

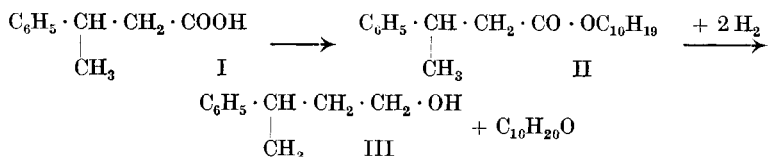
Synthetische Versuche mit dem optisch aktiven 1- γ -Phenyl-butylalkohol

von H. Rupe und Fr. van Walraven.

(29. III. 30.)

Der optisch aktive 1- γ -Phenyl-butylalkohol ist zuerst von *Cohen*¹⁾ dargestellt worden; er ging von der inaktiven Verbindung aus, die er in den sauren Nitrophtalsäure-ester überführte und durch das übliche, mühsame Umkrystallisieren des Strychninsalzes in die aktive Formen zerlegte, es gelang indessen bloss, die eine, die l-Form, rein zu erhalten.

Wir haben jetzt eine neue Variante der *Pasteur*'schen Spaltungsmethode angewandt: die inaktive β -Methyl-hydrozimtsäure I wurde in den Menthylester II verwandelt²⁾, der schon nach zweimaligem Umkrystallisieren den Ester der reinen links-Form lieferte, dieser wurde dann mit Alkohol und Natrium reduziert, er gab in sehr erfreulicher Ausbeute sogleich den reinen 1- γ -Phenyl-butylalkohol III:



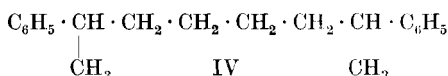
Unser Alkohol dreht sogar etwas stärker als der von *Cohen* beschriebene, und durch einen einfachen Versuch konnte bewiesen werden, dass diese Drehung nicht etwa durch Spuren von links-Menthol beeinflusst wurde. Denn bei der Reduktion des Menthylesters entsteht immer etwas optisch aktive l-Phenyl-buttersäure, ihr Äthylester wurde mit Natrium und Alkohol reduziert und lieferte einen Alkohol, der gleich, ja sogar noch ein wenig stärker drehte, als der aus dem Menthylester gewonnene. Leider gelang es uns ebensowenig, wie früher *Cohen*, die andere Antipode, die rechts-Form, rein zu erhalten. Im experimentellen Teil wird gezeigt, wie es trotz vieler Mühe nicht möglich war, das ölige Gemenge, das neben dem festen Menthylester entstand, auf reinen krystallisierenden Ester der rechts-Form zu verarbeiten.

Aus dem optisch aktiven Alkohol liess sich unschwierig ein Bromid herstellen, und wir beabsichtigten, dieses zu Synthesen optisch aktiver

¹⁾ *Cohen*, Soc. 107 901 (1915).

²⁾ *Rupe*, *Busolt* und *Häussler*, A. 369, 323 (1909).

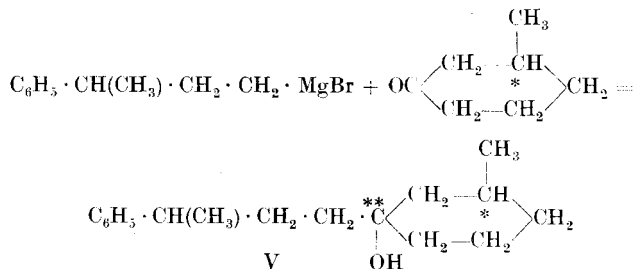
Verbindungen zu benützen, wozu in erster Linie die magnesiumorganische Verbindung dienen sollte. Vorversuche zeigten, dass bei der Einwirkung von Magnesium auf die Ätherlösung des Bromides die in einem solchen Falle, d. h. bei der Verwendung höher molekularer Halogenverbindungen stets zu befürchtende *Würtz-Fittig*-Reaktion nur in bescheidenem Masse eintritt, und dass der in kleinen Mengen entstehende Kohlenwasserstoff: 1,6-Diphenyl-1,6-dimethyl-hexan IV:



einen so hohen Siedepunkt besitzt, dass seine vollkommene Abtrennung von den hauptsächlichsten Reaktionsprodukten in keinem Falle Schwierigkeiten verursachte.

Der Zweck der vorliegenden kleinen Arbeit war letzten Endes der: einen Beitrag zu liefern zur Kenntnis der sogenannten optischen Superposition¹⁾. Es ist aber von vorneherein klar, dass dieses Ziel nicht vollkommen erreicht werden konnte, denn wir verfügten zwar über die l- und über die (l + d)-Form des Alkoholes, aber es fehlte uns noch die d-Form. Immerhin konnten einige nicht uninteressante Ergebnisse erzielt werden.

Wir vereinigten zunächst das racemische Bromid (gemeint ist dessen Magnesiumverbindung) mit optisch aktivem d-3-Methylcyclohexanon und dann das l-Bromid mit demselben optisch aktiven Keton, wobei zwei 3-Phenyl-butyl-3-methyl-cyclohexanole-1 entstanden



beide optisch aktiv. In der Verbindung: optisch aktives Keton mit racemischem Bromid ist die Rechtsdrehung bedeutend grösser als die des Ketones allein, diese letztere beträgt $[\alpha]_D = +13,54^\circ$.

γ -Phenyl-butyl-methyl-cyclohexanol, dargest. mit rac. Bromid $[\alpha]_D = +29,97^\circ$

γ -Phenyl-butyl-methyl-cyclohexanol, dargest. mit l-Bromid $[\alpha]_D = +5,12^\circ$

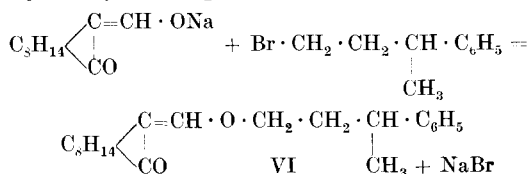
¹⁾ *Guye*, C. r. **119**, 790, 953 (1894); *Walden*, Z. physikal. Ch. **15**, 638 (1894); **17**, 720 (1895); *Tschugaeff*, B. **46**, 2752 (1913); *Patterson*, Soc. **107**, 146 (1915); **125**, 1476 (1924); *Patterson* und *Buchanan*, Soc. **125**, 2579 (1924); C. **1925**, I, 832; *Hudson*, Am. Soc. **31**, 70 (1909); **39**, 1035 (1917); C. **1909**, I, 643; **1917**, II, 601.

Bei dieser Synthese ist ein neues asymmetrisches Kohlenstoffatom bei ** entstanden, so dass dieses in zwei Formen auftreten kann, in + und -, zweifellos war es die +-Form, die sich hier bildete, die sich zur schon vorhandenen +-Form addierte, so dass auf diese Weise die starke Rechtsdrehung leicht zu erklären ist.

Betrachtet man nun die optische Drehung des Hexanols, welches mit dem aktiven l-Bromid dargestellt worden ist, so supponieren wir, sie sei entstanden aus den Drehungen des Ketones und des optisch aktiven Phenyl-butylalkoholes, $[\alpha]_D = -39,56^{\circ}$, da die alkoholische Hydroxylgruppe sich im neuen Körper wieder findet. Es müsste deshalb die Resultante aus den Kurven der Rotationsdispersion des Ketones und des Alkoholes der Kurve des neuen Körpers entsprechen. Wir können die Resultante nicht berechnen, da wir die Gleichungen der beiden Kurven nicht kennen, doch können wir sie graphisch mit annähernder Genauigkeit bestimmen.

A ist die Kurve des γ -Phenyl-butylalkoholes, B die des Ketones, C die gemessene Kurve, D die graphisch ermittelte Resultante aus A und B (Fig. 1). D und C sollten nun übereinstimmen, was aber keineswegs der Fall ist; D hat eine entgegengesetzte Drehungsrichtung als C, sie dürfte wahrscheinlich anomal verlaufen. Es ist natürlich aussichtslos, bei einem solchen komplizierten Fall, in welchem zu zwei schon vorhandenen, entgegengesetzt drehenden asymmetrischen Komplexen noch ein neuer bei der Synthese gebildet wird, die optische Superposition berechnen zu wollen, ohne die Kenntnis sämtlicher Formen.

Einfacher liegen die Verhältnisse bei der Synthese eines Äthers des optisch aktiven d-Oxymethylencamphers mit dem inaktiven einerseits und dem aktiven Phenyl-butylalkohol andererseits, dargestellt aus Natrium-oxymethylencampher und Phenyl-butylbromid.



Ein neues asymmetrisches Kohlenstoffatom wird hier nicht gebildet.

Äther aus d-Oxymethylencampher und inaktivem Bromid $[\alpha]_D = +131,05^{\circ}$

Äther aus d-Oxymethylencampher und l-Bromid $[\alpha]_D = +40,34^{\circ}$

Oxymethylencampher selbst¹⁾ hat (in 10-proz. Benzollösung) die Drehung $[\alpha]_D = +87,66^{\circ}$. Es ist hier also eine bedeutende Erhöhung

¹⁾ A. 409, 323 (1915). Diese Drehung wurde nur in Benzollösung bestimmt, leider haben wir versäumt, die Drehung des neuen Äthers in diesem Lösungsmittel zu untersuchen, aber wie aus der Tabelle in der eben zitierten Abhandlung hervorgeht, betragen die Differenzen zwischen den Drehungen der Methylencampherderivate in Substanz bestimmt und in Benzollösung im Mittel 12°.

des Drehungsvermögens festzustellen, und man könnte das so erklären, dass hier das im Phenyl-butylalkohol vorhandene asymmetrische Kohlenstoffatom jetzt in der $+$ -Form aufgetreten ist. Supponiert man die für den optisch aktiven Phenyl-butylalkohol gefundene Drehung in der $+$ -Form und addiert diese zu der bekannten Drehung des Oxymethylcamphers $[\alpha]_D = +87,66^\circ$, so erhält man Zahlen, die eine gewisse Annäherung zeigen, die Differenzen mögen auf den Einfluss des Lösungsmittels zurückzuführen sein. (Siehe Tabelle S. 365.)

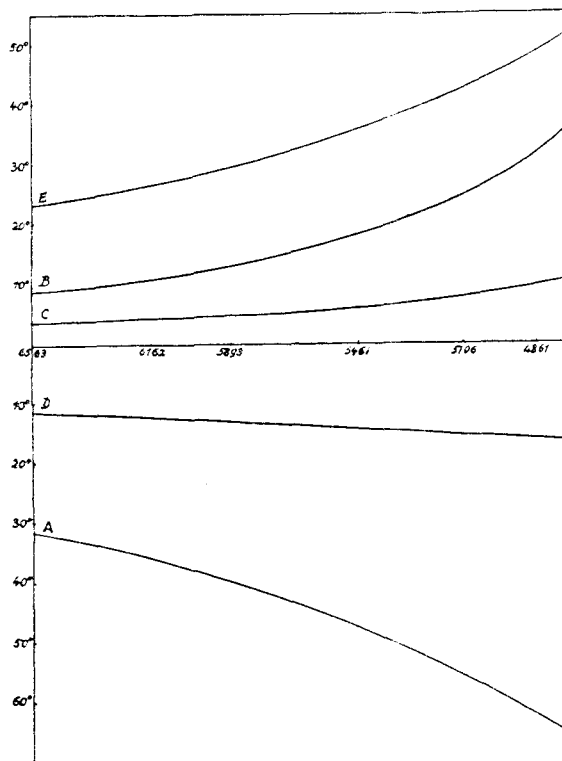


Fig. 1.

- A = γ -Phenylbutylalkohol.
- B = 1-(3-Methyl)-cyclohexanon.
- C = 1-(3-Phenylbutyl)-3-methyl-cyclohexanol 1 (aus akt. Bromid).
- D = Resultante aus A u. B.
- E = 1-(3-Phenylbutyl)-3-methyl-cyclohexanol 1 (aus inakt. Bromid).

Natürlich liegen die Dinge in anderer Beziehung nicht so einfach, da, wie das Beispiel der Derivate des Methylencamphers zeigt¹⁾, die Verbindung des Radikals dieses Körpers mit Kohlenwasserstoffresten eine Erhöhung des Drehungsvermögens mit sich führt, die im Benzylderivate

¹⁾ Vergl. Fussnote 1, Seite 363.

den Höhepunkt erreicht, um dann im Phenyl-äthylderivat zurückzugehen; die Phenyl-propylverbindung hat $[\alpha]_D = 113,33^\circ$, aber das Phenyl-butylderivat würde zweifellos noch schwächer drehen. Man kann deshalb sicher behaupten, dass im Falle dieses Phenyl-butyl-äthers eine besondere Erhöhung der optischen Drehung eintrat. Der Äther des optisch aktiven Oxymethylencamphers mit dem optisch aktiven l-Phenyl-butylderivat besitzt eine bedeutend kleinere Drehung (s. o.).

	C	D	Hg	F
γ -Phenyl-butylalkohol (inaktiv) . . .	+ 30,92	39,56	47,09	61,94
Oxymethylencampher (rechtsdrehend)	+ 66,53	87,66	108,57	153,41
Neuer { Berechnete Werte	97,45	127,22	155,66	215,35
Äther { Gefundene Werte	99,68	131,05	160,48	223,50
γ -Phenylbutylalkohol (linksdrehend) .	- 30,92	39,56	47,09	61,94
Oxymethylencampher (rechtsdrehend)	+ 66,53	87,66	108,57	153,41
Berechnete Werte	+ 35,61	48,10	61,48	91,47
Gefundene Werte	+ 30,30	40,34	50,25	71,73

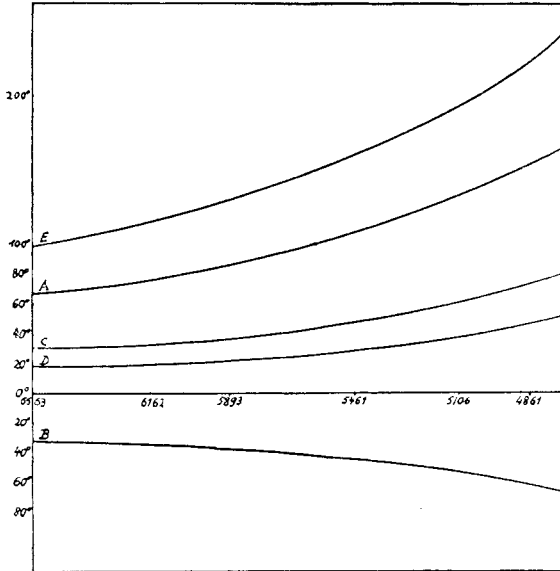


Fig. 2.

- A = Oxymethylencampher in Benzol.
- B = γ -Phenylbutylalkohol.
- C = Äther vom Oxymethylencampher mit akt. Alkohol.
- D = Resultante aus A u. B.
- E = Äther vom Oxymethylencampher mit racem. Alkohol.

Addiert man in diesem Falle die Drehungen, dann sind die Unterschiede zwischen den gemessenen und den berechneten Werten sehr grosse. Immerhin verläuft die graphisch ermittelte Kurve der Resultante D (Fig. 2) parallel der gemessenen Kurve der Rotationsdispersion C und in ihrer Nähe.

Mit dem Prinzip der optischen Superposition steht im kausalen Zusammenhange ein besonderer Typus von anomaler Rotationsdispersion, den *Tschugaeff* als „intramolekulare Dispersionsanomalie“ bezeichnet.

Es wäre hier nun möglich gewesen, solche Fälle aufzufinden, denn wenn wir durch Vereinigung verschieden drehender Körper neue darstellen, so können durch Überlagerungen der einzelnen Kurven der Rotationsdispersionen Resultanten entstehen, welche einen anomalen Verlauf nehmen. Die extramolekulare Superposition (welche eintritt, wenn verschieden drehende Körper gemischt werden) wird nach *Tschugaeff* immer in einem bestimmten Konzentrationsgebiete auftreten müssen, wogegen man bei der intramolekularen Superposition auf die stöchiometrischen Verhältnisse angewiesen ist, in welchen die die betreffende Molekel bildenden Radikale in Verbindung treten. Es ist dann Sache eines reinen Zufalles, wenn die absoluten Drehwerte und die Dispersionsverhältnisse so ausfallen, dass die beiden sich addierenden Kurven eine typische anomale Dispersionskurve geben.

Eine genaue Durchrechnung aller von uns gefundenen Daten zeigte, dass in keinem einzigen Falle eine deutlich erkennbare Anomalie auftritt; zu unserer Überraschung zeigten alle Körper eine vollkommen normale Rotationsdispersion. Dies geht hervor aus dem Vergleiche der λ_{α} , berechnet nach der Formel von *Rupe-Akermann*¹⁾, und nach der sogenannten Endglieder-Formel²⁾; die so erhaltenen Zahlen stimmen innerhalb der Fehlergrenzen vollkommen überein. Ferner stimmen auch die nach der Formel

$$[\alpha]_{\lambda} = \frac{K}{\lambda^2 - \lambda_0^2}$$

berechneten Drehungen mit den experimentell gefundenen aufs beste überein. Das heisst soviel, dass die eingliedrige Formel von *Drude* hier gilt.

Experimenteller Teil.

β -Methyl-hydrozimtsäure (Formel I).

Das Ausgangsmaterial war der Äthylester der β -Oxy- β -methylzimtsäure, der nach *Rupe* und *Busolt*³⁾ dargestellt wurde. 100 g Bromessigester lieferten 95 g des Oxyesters, entsprechend 91% der Theorie.

¹⁾ A. 420, 1 (1919).

²⁾ A. 459, 191 (1927).

³⁾ *Rupe* und *Busolt*, A. 369, 321 (1909).

Name	$[\alpha]_D$	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$	$\lambda_0^{2.1}$	$\lambda_0^{2.2}$	K	λ_a	P. R. D. ³⁾	$[\alpha]_C$ ber.	$[\alpha]_C$ gef.	$[\alpha]_F$ ber.	$[\alpha]_F$ gef.
γ -Phenyl-butylalkohol . .	-39,56	2,004	0,04261	0,04249	12,014	655,50	135,31	-30,95	-30,92	-62,06	-61,96
1-(3-Phenyl-butyl)-3-methylcyclohexanol-1 . .	+29,97	2,03	0,05071	0,04761	8,886	644,93	145,2	+23,38	+23,46	+47,88	+47,78
(aus racem. Alkohol)											
1-(3-Phenyl-butyl)-3-methylcyclohexanol-1 . .	+5,12	2,36	0,09367	0,09417	1,300	582,95	178,4	+3,85	+3,85	+9,12	+9,14
(aus 1-Alkohol)											
1-(3-Phenyl-butyl)-4-methylcyclohexanol-1 . .	-11,20	2,07	0,05214	0,05515	3,2863	638,86	145,8	-8,67	-8,59	-17,83	-17,81
3-Phenyl-butyläther des Oxymethylencampfers .	+131,75	2,242	0,08029	0,07978	34,913	601,9	170,55	+99,63	+99,68	+223,80	+223,50
(aus racem. Alkohol)											
3-Phenyl-butyläther des Oxymethylencampfers .	+40,34	2,36	0,09546	0,09407	10,144	585,55	180,30	+30,29	+30,30	+72,09	+71,73
(aus 1-Alkohol)											

¹⁾ Berechnet nach der Formel *Rupe-Alkermann*.

²⁾ Berechnet nach der Endgliederformel.

³⁾ A. 428, 188 (1921).

Die Darstellung des β -Methyl-zimtsäure-esters durch Kochen des β -Oxy-säure-esters mit Ameisensäure geschah nach *Rupe* und *Häussler*¹⁾. Hier betrug die Ausbeute an reinem Methyl-zimtsäure-ester 64%. Daneben aber konnte noch etwas β -Methyl-zimtsäure isoliert werden, welche durch die verseifende Wirkung der Ameisensäure entstanden war, und da diese wieder verwendet werden konnte, so war die Ausbeute an Methyl-zimtsäure doch eine befriedigende.

Katalytische Hydrierung.

Es zeigte sich sogleich, dass die β -Methyl-zimtsäure selbst mit Wasserstoff bei Gegenwart von Nickelkatalysator nur sehr langsam hydriert wird; das entspricht unseren langjährigen Erfahrungen auf diesem Gebiete, wonach die ungesättigten Säuren auf solche Weise in den meisten Fällen viel langsamer katalytisch reduziert werden als ihre Ester. Beim Äthylester dieser Säure verlief die Hydrierung so rasch, dass bei Verwendung von 100 g Ester, welche in der 10-fachen Menge von stark verdünntem Alkohol aufgelöst und mit 200 g Nickelkatalysator und Wasserstoff geschüttelt wurden, die Reduktion in 4 Stunden vollständig beendet war (vergl. die Hydrierungs-Kurve Fig. 3).

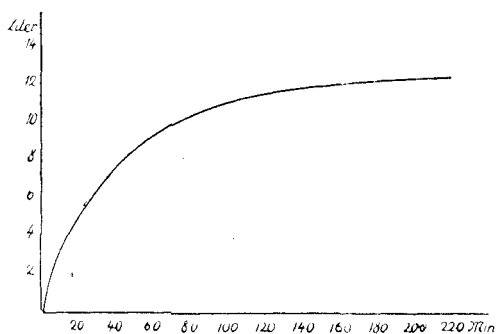


Fig. 3.

Vom Katalysator wurde abgenutzt und der Rückstand auf dem Filter einige Male mit Alkohol nachgewaschen, der Alkohol im Filtrat mit einem Birektifikator abdestilliert und der Kolbenrückstand unter Zusatz von Wasser und Kochsalz ausgeäthert. Der hydrierte Ester zeigte folgende Siedepunkte: 125—126° unter 13,5 mm, 117—123° unter 10 mm, 121° unter 11 mm, 125—128° unter 12,5 mm. 100 g β -Methyl-zimtsäure-ester lieferten 100 g β -Methyl-hydrozimtsäure-ester, ein farbloses, lichtbrechendes Öl. Die wie oben erwähnt bei der Wasserabspaltung aus dem Oxyester mit Ameisensäure entstandene β -Methyl-zimtsäure wurde vermittels Thionylechlorid in das Säurechlorid verwandelt (Sdp. 130° unter 11 mm) und mit absolutem Alkohol verestert. Dieser Ester wurde dann ebenfalls hydriert.

¹⁾ *Rupe* und *Häussler*, A. 369, 322 (1909).

Darstellung des inaktiven (racem.) γ -Phenyl-butylalkohols (Formel III).

In einen Dreihalskolben von 2 Liter Inhalt, mit Tropftrichter, Kühler und Rührvorrichtung versehen, gibt man 132 g zerschnittenes Natrium (das Dreifache der berechneten Menge) und lässt rasch eine Lösung von 90 g β -Methyl-hydrozimtsäure-äthylester in 270 g absolutem Alkohol hinzufließen. Sobald das Natrium geschmolzen ist, setzt man das Rührwerk in Betrieb, das man anfangs gelegentlich stillstellen muss, wenn das Schäumen zu heftig zu werden droht, Kühlen mit Wasser soll womöglich vermieden werden, die Reaktion soll so energisch wie möglich verlaufen. Ist alle Lösung zugeflossen, so lässt man sofort Alkohol hinzutropfen und erwärmt auf dem Wasserbade, bis alles Natrium in Lösung gegangen ist. Sobald dies der Fall ist, versetzt man mit Eis und stumpft das Alkali mit Salzsäure ab. Dann wird mit Wasserdampf destilliert. Der zunächst übergehende Alkohol wird gesondert aufgefangen und dann wird so lange destilliert, bis im Destillat auf Zusatz von Kochsalz keine Trübung mehr zu beobachten ist, was nach 3 Stunden der Fall ist. Der übergegangene Alkohol wird an der Kolonne abdestilliert und der Rückstand zusammen mit dem wässrigen Destillat nach Kochsalzzusatz ausgeäthert. Das Carbinol zeigt folgende Siedepunkte: 116—117° unter 9,5 mm, 120° unter 11 mm, 125,5—128° unter 13 mm.

90 g des Methyl-hydrozimtsäure-esters ergaben 46 g γ -Phenyl-butylalkohol. Dies entspricht 66% der Theorie. Da die bei der Reduktion in nicht unerheblicher Menge durch Verseifung des Äthylesters entstandene β -Methyl-hydrozimtsäure leicht zurückgewonnen werden und in den Äthylester zurückverwandelt werden kann, so ist die Ausbeute bei dieser Reduktion als eine recht gute zu bezeichnen. Der γ -Phenyl-butylalkohol ist ein farbloses Öl, das, frisch destilliert, etwas fischartig, nach einigem Stehen aber nach Äpfeln riecht.

Inaktives γ -Phenyl-butylbromid.

Zu 46 g des Carbinols lässt man langsam unter Kühlung 46 g Phosphortribromid zutropfen. Nach dem Stehen über Nacht erwärmt man dann noch 1½ Stunden auf dem Wasserbad, dann wird auf Eis gegossen, ausgeäthert und der Ätherextrakt mit Soda gewaschen. Das Bromid ist ein angenehm riechendes, leicht bewegliches Öl vom Sdp. 111—112° unter 11 mm und 117—119° unter 13,5 mm. Ausbeute 55 g Bromid, entsprechend 85% der Theorie.

γ -Phenylbutyl-Magnesiumbromid.

Die nötige Menge Magnesiumspäne unter Äther wurde mit etwas Jod und einigen Tropfen Äthylbromid aktiviert, dann liess man das mit dem gleichen Volumen Äther verdünnte Bromid langsam unter Umschütteln hinzufließen, der Äther soll dabei nur in leises Sieden

geraten. Zum Schluss wurde noch $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt.

Zunächst musste nun festgestellt werden, in welchem Betrage sich das wahre *Grignard*-Salz hier bildete, und wie gross der Anteil ist, welcher der *Würtz-Fittig*-Reaktion unterliegt. Die oben beschriebene, aus 10 g Bromid dargestellte *Grignard*-Lösung wurde auf Eis gegossen, mit Ammoniumchloridlösung versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen des Äthers über Magnesiumsulfat wurde fraktioniert destilliert. Zunächst ging der Kohlenwasserstoff, β -Phenylbutan über vom Sdp. 173—174° unter 11 mm Druck in einer Ausbeute von 65% der Theorie. Dann aber folgte ein zweiter Körper vom Sdp. 190 bis 191° unter gleichem Druck, das 1,6-Diphenyl-1,6-dimethylhexan, Formel IV, in einer Ausbeute von ungefähr 20—25%. Dieser Körper war entstanden aus zwei Molekeln γ -Phenylbutylbromid unter Herausnahme von zwei Bromatomen.

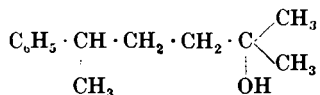
3,8 mg Subst. gaben 12,565 mg CO₂ und 3,325 mg H₂O

C ₂₀ H ₂₆	Ber. C 90,16	H 9,84%
	Gef. „ 90,18	„ 9,79%

Es lässt sich also nicht vermeiden, dass bei der Einwirkung von Magnesium auf das Phenylbutylbromid nach der *Würtz-Fittig*-Reaktion ein Kohlenwasserstoff entsteht. Doch liegt dessen Siedepunkt glücklicherweise so hoch, dass es in den meisten Fällen keine Schwierigkeiten machen wird, ihn von den normalen Reaktionsprodukten abzutrennen. Mit der auf diese Weise dargestellten magnesiumorganischen Verbindung wurde eine Anzahl von Synthesen durchgeführt.

Einwirkung von Aceton.

Inaktives 1-Dimethyl-4-methyl-4-phenylbutanol-1.



Zu der aus 10 g Bromid dargestellten Magnesiumsalzlösung fügte man unter Eiskühlung und Umschütteln tropfenweise 2,8 g Aceton, verdünnt mit dem gleichen Volumen Äther, sodann wurde noch $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem siedenden Wasserbade erwärmt. Dann zersetzte man mit eisgekühlter Ammoniumchloridlösung, ätherte aus und trocknete über Magnesiumsulfat. Bei der Destillation unter 11 mm Druck ging zuerst ein kleiner Vorlauf bei 70° über, der wahrscheinlich aus einem ungesättigten Kohlenwasserstoff bestand, der durch Wasserabspaltung aus dem tertiären Alkohol sich gebildet hatte. Die Hauptfraktion ging bei 190° über, bis dann zwischen 190—193° das Dimethyl-diphenylhexan folgte. Der reine tertiäre Alkohol bildete ein farbloses, dickflüssiges

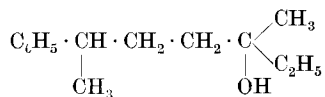
Öl vom konstanten Sdp. 127° unter 10 mm. Ausbeute: 5,1 g, entsprechend 63% der Theorie.

0,2491 g Subst. gaben 0,7409 g CO₂ und 0,2311 g H₂O

C₁₃H₂₀O Ber. C 81,18 H 10,49%
Gef. „ 81,12 „ 10,38%

Einwirkung von Methyl-äthylketon.

Inaktives 1-Methyl-äthyl-4-methyl-4-phenyl-butanol-1.



Die Synthese mit Äthyl-methylketon wurde genau auf dieselbe Weise durchgeführt wie mit Aceton. Erhalten wurde bei der Destillation unter 11 mm Druck zuerst ein kleiner Vorlauf bei 80°, dann die Hauptfraktion des tertiären Alkohols, welche bei 141—143° übergang als farbloses, zähflüssiges Öl in einer Ausbeute von 5,6 g, entsprechend 60% der Theorie.

0,1706 g Subst. gaben 0,5089 g CO₂ und 0,1645 g H₂O

C₁₄H₂₂O Ber. C 81,48 H 10,76%
Gef. „ 81,35 „ 10,79%

Synthese des aktiven d-3-Phenyl-butyl-3-methyl-cyclohexanol-1

(Formel V).

Zu dieser Synthese wurde die Magnesiumverbindung des Phenyl-butylbromides mit optisch aktivem (d)-3-Methyl-cyclohexanon in Reaktion gebracht. Da die Hauptfraktion des Reaktionsproduktes sich beim Destillieren unter 10 mm Druck, wobei sie von 170—173° übergang, gelb färbte, wurde die Destillation im Hochvakuum durchgeführt. Nach zweimaliger Fraktionierung unter einem Druck von 0,01 mm ging ein dickflüssiges, farbloses Öl bei 85° über. Ausbeute: 58%.

0,4060 g Subst. gaben 1,2310 g CO₂ und 0,3831 g H₂O

C₁₇H₂₆O Ber. C 82,86 H 10,65%
Gef. „ 82,69 „ 10,56%

Polarisation:

Rohr: 0,5 dm t = 20° d₄²⁰ = 0,9695

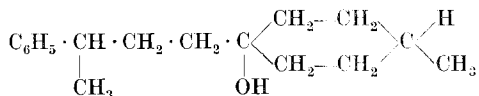
Linie ¹⁾	C	Ca	D	Hg	Cu	F
α	+ 11,37	+ 13,07	+ 14,53	+ 17,44	+ 20,52	+ 23,16
[α]	+ 23,46	+ 26,96	+ 29,97	+ 35,98	+ 42,33	+ 47,78

¹⁾ Es handelt sich hier um folgende 6 Wellenlängen:

A. E.	6563	6162	5893	5460,7	5105,6	4861
Linie:	C	Ca	D	Hg	Cu	F

Synthese mit p-Methyl-cyclohexanon.

1-(3-Phenyl-butyl)-4-methyl-cyclohexanol-I.



Die Synthese mit dem inaktiven 4-Methyl-cyclohexanon verlief ganz ähnlich und lieferte als Hauptfraktion ein farbloses, zähflüssiges Öl, das unter 10 mm Druck bei 172—173° überging.

0,1729 g Subst. gaben 0,5256 g CO₂ und 0,1627 g H₂O

C₁₇H₂₆O Ber. C 82,86 H 10,65%
Gef. „ 82,91 .. 10,53%

Synthese mit d-Oxymethylencampher.

3-Phenyl-butyläther des d-Oxymethylencamphers (Formel VI).

1,1 g Natrium wurden in absolutem Alkohol gelöst und mit einer möglichst konzentrierten alkoholischen Lösung von frisch destilliertem Oxymethylencampher versetzt. Das Natriumsalz wurde mit einem Glasstab zerdrückt, worauf 10 g inaktives γ-Phenyl-butylbromid zugefügt wurden, das Ganze wurde dann 7 Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wurde mit Wasser verdünnt und der Alkohol auf dem Wasserbade verjagt, dabei schied sich allmählich ein schweres Öl ab, das nach dem Abkühlen ausgeäthert wurde, der Äther musste zur Entfernung von kleinen Mengen Oxymethylencampher mit etwas Natronlauge ausgeschüttelt werden. Die Destillation erfolgte unter 9 mm Druck. Zuerst ging eine kleine Menge unverändertes Produkt über, dann aber wurde die Destillation unterbrochen, da bei einer Ölbadtemperatur von 230° nichts überging. Bei der Destillation im Hochvakuum unter einem Druck von 0,003 mm ging ein zähflüssiger, geruchloser Körper über vom Sdp. 110,5—111° (Temperatur des Ölbad 135—137°). Der gelbgefärbte Körper wurde noch zweimal im Hochvakuum fraktioniert; der Siedepunkt blieb derselbe, aber es gelang nicht, die Substanz ganz farblos zu erhalten.

0,2569 g Subst. gaben 0,7563 g CO₂ und 0,2114 g H₂O.

C₂₁H₂₈O Ber. C 80,45 H 9,33%
Gef. „ 80,29 .. 9,21%

Polarisation:

Rohr: 0,5 dm $t = 20^\circ$ $d_4^{20} = 1,0263$

Linie:	C	Ca	D	Hg	Cu	F
α	+ 51,15	+ 59,68	+ 67,25	+ 82,35	+ 99,30	+ 114,69
$[\alpha]$	+ 99,68	+ 116,30	+ 131,05	+ 160,68	+ 193,51	+ 223,50

*Optisch aktiver l- γ -Phenyl-butylalkohol.**Spaltung der (d + l)- β -Methyl-hydrozimtsäure durch den Menthylester.*

100 g β -Menthyl-hydrozimtsäure-äthylester wurden unter Rühren und Kochen mit 10-proz. Natronlauge verseift, was ungefähr eine Stunde erforderte. Nach dem Erkalten wurde unter Eiskühlung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, dann wieder sodaalkalisch gemacht und tropfenweise mit Kaliumpermanganatlösung versetzt, um event. vorhandene Spuren von ungesättigter Säure zu entfernen, dann wurde mit Bisulfit versetzt, stark angesäuert und mit Äther gründlich extrahiert. Die Säure destillierte unter 13 mm Druck bei 158°, unter 10 mm bei 152—154°. Ausbeute: 75 g, entsprechend 88% der Theorie. Farbloses Öl, in einer Kältemischung zu weissen Krystallen erstarrend.

Chlorid der β -Methyl-hydrozimtsäure: 75 g Säure vermischte man mit 123 g Thionylchlorid (= 2 Mol) und liess über Nacht stehen. Am folgenden Tage wurde das Thionylchlorid im Vakuum abdestilliert, das Säurechlorid ging dann als farblose oder ganz schwach gelbe Flüssigkeit über vom Sdp. 110—111° unter 11 mm Druck.

75 g Säure gaben 78 g Säurechlorid.

Menthylester (Formel II): 78 g des Säurechlorides, gelöst im gleichen Volumen reinen Benzoles, liess man langsam zu einer Lösung von 67 g Menthol in 51,5 g chemisch reinem Pyridin zutropfen; Erwärmung, Ausscheidung von Pyridinchlorhydrat. Sodann wurde noch eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, worauf Benzol, Pyridin und unverändertes Menthol mit Wasserdampf übergetrieben wurden, bis das Destillat nicht mehr nach Menthol roch, wozu 5—6 Stunden erforderlich waren¹⁾. Der Kolbenrückstand wurde ausgeäthert, der Ätherextrakt nacheinander mit verdünnter Salzsäure, Sodalösung und Wasser gewaschen, der Äther im Vakuumexsikkator in der Kälte abgedunstet. Aus dem sodaalkalischen Waschwasser konnte etwas unveränderte β -Methyl-hydrozimtsäure zurückgewonnen werden.

Der Menthylester bildete zunächst ein zähflüssiges Öl, das auch im Eisschrank keine Neigung zeigte, fest zu werden, glücklicherweise besaßen wir noch etwas Krystalle des festen Menthylesters von einer der früheren Arbeiten, welche beim Animpfen rasch vollständige Krystallisation bewirkten. Im Eisschrank wurde die Masse steinhart, deshalb liess man sie einige Tage bei Zimmertemperatur stehen, worauf die breiige Substanz über einem Platinkonus abgesaugt werden konnte. Die so gewonnene, schön krystallisierende Verbindung wurde in schwankenden Mengen von 45—60 g aus 100 g öligem Ester erhalten und schon nach zweimaligem Umkrystallisieren aus wenig Alkohol zeigen die Krystalle den Smp. 47°, welcher der reinen l-Form entspricht. Ist

¹⁾ Rupe, A. 369, 323 (1909); vgl. Häussler, Diss. Basel, 1909, S. 64.

dieser Schmelzpunkt noch nicht erreicht, so muss noch weiter umkrystallisiert werden. Die Ausbeute an ganz reiner l-Form betrug 15—20 g. Lässt man die ölige Mutterlauge an einem kalten Orte stehen und impft sie an, so erhält man noch 1—2 Krystallisationen, von denen man absaugen und die man umkrystallisieren kann, bis der Smp. 47° erreicht ist. Im ganzen gewinnt man aus 100 g Ester etwa 25 g des krystallisierten Mentylesters der l-drehenden β -Methyl-hydrozimtsäure (Formel II).

Reduktion des Mentylesters zum optisch aktiven l- γ -Phenyl-butylalkohol.

Die Reduktion des Mentylesters mit Natrium und Alkohol wurde ebenso ausgeführt wie die des Äthylesters. Auf 15 g Mentylester kamen 46 g Natrium und 100 g Alkohol. Nach dem Versetzen mit Wasser und Abstumpfen des Alkalis mit Salzsäure wurde der Alkohol mit einem Birektifikator abdestilliert, der Rückstand ausgeäthert und der Äther über Magnesiumsulfat getrocknet. Die Destillation wurde in einem *Claisen*-Kolben mit angeschmolzenem, weiterem Ansatz (einem sogen. Säbelkolben) durchgeführt, in dem einen Schenkel des Kolbens befand sich eine 10 cm hohe Kolonne mit *Faschig*-Ringen. Unter 10 mm Druck destillierte zuerst das Menthol bei 94° vollkommen über, dann folgte bei 117,5° das optisch aktive Carbinol und nach mehrfacher Wiederholung war es möglich, Menthol und Carbinol vollkommen voneinander zu trennen. 20 g Mentylester lieferten 5,7 g γ -Phenyl-butylalkohol, entsprechend 60% der Theorie.

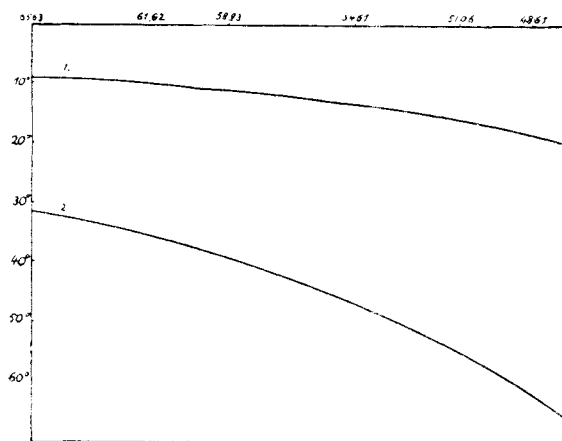


Fig. 4.

1. 1-(3 Phenyl-butyl)-4-methyl-cyclohexanol-1.
2. γ -Phenylbutylalkohol.

Polarisation (Kurve 2 auf Figur 4) :

Rohr: 0,5 dm $t = 20^{\circ}$ $d_4^{20} = 0,9858$

Linie:	C	Ca	D	Hg	Cu	F
α	- 15,24	- 17,53	- 19,50	- 23,21	- 27,14	- 30,54
$[\alpha]$	- 30,92	- 35,56	- 39,56	- 47,09	- 55,06	- 61,94

Cohen, der den Alkohol durch Umkrystallisation des Strychnin-salzes des sauren Nitro-phtalsäure-esters spaltete, fand: $[\alpha]_D^{20} = -35,2^{\circ}$. Um festzustellen, ob die von uns gefundene höhere Drehung noch auf einer Verunreinigung mit Menthol beruht, wurde folgendermassen verfahren: Wir gingen aus von der bei der Verseifung des Menthylesters entstandenen optisch aktiven β -Methyl-hydrozimtsäure, von der wir im ganzen 18 g zur Verfügung hatten. Sie zeigte den Sdp. 153° unter 10 mm Druck und die Drehung $\alpha_D = -28,78^{\circ}$ im 0,5 dm-Rohr. Sie wurde mit Thionylchlorid in das Säurechlorid verwandelt, welches einen Sdp. von $108,5$ — $109,5^{\circ}$ unter 10 mm zeigte und $\alpha_D = -10,60^{\circ}$ im 0,5-dm Rohr. Darauf wurde mit Alkohol der Äthylester dargestellt vom Sdp. $116,5$ — $117,5^{\circ}$ unter 11 mm und $\alpha_D = -16,30^{\circ}$ im 0,5 dm-Rohr. Um ganz sicher zu sein, dass bei dieser Operation keine Racemisierung eingetreten war, wurde ein Teil des Esters mit 10-proz. Natronlauge zur Säure verseift, welche dann die Drehung $\alpha_D = -28,72^{\circ}$ im 0,5 dm-Rohr besass. Die Drehung der Säure hatte sich also nicht verändert. Daraufhin wurde der gesamte Äthylester mit Natrium und Alkohol reduziert, wobei wir einen γ -Phenyl-butylalkohol erhielten, der den Sdp. $116,5$ — $117,5^{\circ}$ unter 10 mm Druck besass und im 0,5 dm-Rohr die Drehung $\alpha_D = -19,62^{\circ}$ zeigte, während diese Drehung für den Alkohol aus dem Menthylester $-19,50^{\circ}$ betrug. Damit war also bewiesen, dass die von uns gefundene, etwas höhere Drehung nicht durch eine Verunreinigung mit Menthol hervorgerufen war.

Optisch aktives l- γ -Phenyl-butylbromid.

Die Darstellung dieses Bromides geschah auf dieselbe Weise, wie oben für das inaktive Bromid beschrieben. Sdp. 111 — 112° unter 11 mm Druck, optische Drehung $\alpha_D = -50,42^{\circ}$ im 0,5 dm-Rohr. Mit diesem Bromid führten wir nun eine Anzahl von Synthesen optisch aktiver Körper durch, wobei wir im Grossen und Ganzen genau so verfahren konnten, wie bei den früher beschriebenen Umsetzungen mit dem inaktiven Bromid.

I. *Einwirkung auf das optisch aktive d-3-Methyl-cyclohexanon.*

Der hier erhaltene Körper, 3-Phenylbutyl-3-methyl-cyclohexanol-1, hatte genau dieselben Eigenschaften wie die mit dem racemischen Bromid erhaltene Verbindung, Sdp. unter 10,5 mm, 173° .

Polarisation:

Rohr: 0,5 dm $t = 20^{\circ}$ $d_4^{20} = 0,9696$

Linie:	C	Ca	D	Hg	Cu	F
α	+ 1,87	+ 2,21	+ 2,48	+ 3,07	+ 3,78	+ 4,43
$[\alpha]$	+ 3,86	+ 4,56	+ 5,12	+ 6,33	+ 7,80	+ 9,14

II. *Einwirkung auf 4-Methyl-cyclohexanon.*

Bei der Reaktion zwischen dem optisch aktiven Bromid und dem optisch inaktiven 4-Methyl-cyclohexanon wurde ein Körper erhalten vom Sdp. $172-173^{\circ}$ unter 10 mm Druck (vergl. die entsprechende inaktive Verbindung).

Polarisation (Kurve 1 auf Figur 4):

Rohr: 0,5 dm $t = 20^{\circ}$ $d_4^{20} = 0,9712$

Linie:	C	Ca	D	Hg	Cu	F
α	- 4,17	- 4,87	- 5,44	- 6,48	- 7,66	- 8,65
$[\alpha]$	- 8,59	- 10,03	- 11,20	- 13,34	- 15,77	- 17,81

l-γ-Phenyl-butyläther des d-Oxymethylenamphers.

Dieser Äther wurde auf dieselbe Weise dargestellt, wie es oben beschrieben wurde für die Gewinnung des Äthers mit dem inaktiven Bromid. Nach einem kleinen Vorlauf, der unter 11 mm Druck abdestilliert wurde, unterwarfen wir den Rest einer Destillation im Hochvakuum. Nach zweimaliger fraktionierter Destillation zeigte der Körper den Sdp. von $110,5-111^{\circ}$ unter einem Druck von $0,002-0,001$ mm.

Polarisation:

Rohr: 0,5 dm $t = 20^{\circ}$ $d_4^{20} = 1,0297$

Linie:	C	Ca	D	Hg	Cu	F
α	+ 15,60	+ 18,32	+ 20,77	+ 25,87	+ 31,64	+ 36,93
$[\alpha]$	+ 30,30	+ 35,58	+ 40,34	+ 50,25	+ 61,46	+ 71,73

Untersuchung der bei der Darstellung des Menthyl-esters der β-Methylhydrozimtsäure entstandenen Öle.

Der in grosser Menge erhaltene ölige Ester wurde mit Natrium und Alkohol reduziert, wobei ein Carbinol erhalten wurde, welches die Drehung $\alpha_D = + 8,26^{\circ}$ zeigte. Nach unserer Ansicht besteht dieses

Öl aus einer Mischung der d-Form mit ziemlich viel l-Form (denn die reine d-Form hätte $\alpha_D = +19^\circ$ zeigen sollen), event. noch mit etwas Racemat, und es wurde versucht, daraus wenn möglich die reine d-Form abzuscheiden, was uns, wie hier schon bemerkt werden soll, leider nicht gelang. Wir suchten hauptsächlich nach einem festen Ester, der durch Umkrystallisieren hätte gereinigt werden können. Der Benzoessäure-ester war ein Öl vom Sdp. 195° unter 12 mm Druck.

Saurer Phtalsäure-ester: 15 g des Carbinols wurden mit 15 g gepulvertem Phtalsäure-anhydrid 5 Stunden lang unter Rühren im Ölbad auf 130° erhitzt. Nach dem Erkalten löste sich die Schmelze klar in Soda auf, doch blieb der Ester nach dem Ansäuern immer harzartig schmierig und konnte nicht fest erhalten werden. Dagegen lieferte er ein schönes Calciumsalz, das aus einer Lösung des Natriumsalzes mit Calciumchlorid ausgefällt werden konnte. Nach dem Absaugen und Auswaschen wurde aus viel Wasser umkrystallisiert, wobei man zweckmässig das kochende Wasser auf das Salz giesst, da bei längerem Erwärmen Zersetzung eintritt. Das Calciumsalz krystallisiert in schönen weissen, asbestglänzenden Schuppen, bei $145\text{--}146^\circ$ schmilzt es unter Zersetzung. Aus der Mutterlauge wurden noch 2 weitere Krystallisationen gewonnen, welche den gleichen Zersetzungspunkt hatten.

0,3794 g Subst. gaben 0,0345 g CaO
 $C_{36}H_{34}O_8Ca$ Ber. Ca 6,32%
 (Wasserfreies Salz) Gef. „ 6,49%

Die beiden ersten Krystallisationen des Calciumsalzes wurden mit verdünnter Salzsäure zersetzt, die Phtalestersäure in Äther aufgenommen und nach dem Verjagen des Äthers aus alkalischer Lösung das Carbinol mit Wasserdampf destilliert. Die Polarisation des Carbinols aus der ersten Fraktion ergab eine Drehung von $+8,07^\circ$, das aus der zweiten Fraktion $+8,38^\circ$ (im 0,5 dm-Rohr). Irgendeine selektive Trennung scheint also mit dem Calciumsalz nicht erreicht worden zu sein. Wir nahmen an, dass beim Umkrystallisieren des Salzes die racemische Form, wenn sie vorhanden gewesen wäre, sich von der optisch aktiven hätte abtrennen lassen, so dass offenbar nur eine Mischung von d- und l-Form vorlag. Es wurde jetzt versucht, aus optisch aktiven Basen und dem sauren Phtalester krystallisierende Salze zu erhalten, indem wir das Calciumsalz mit den Sulfaten von Strychnin und Chinin umsetzten, aber es wurden auf solche Weise nur ölige Verbindungen erhalten. Den gleichen Misserfolg hatten wir bei der Verbindung aus saurem Nitrophtalsäure-ester. Spaltversuche mit Strychnin, Brucin, Chinin und Chinchonidin blieben erfolglos.

Basel, Anstalt für Organische Chemie.

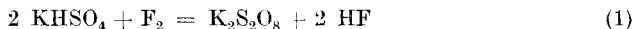
Oxydationen mit Fluor XV¹⁾. Die Rolle des labilen Peroxyds aus Schwefelsäure bei der Darstellung von Persulfat mittels Fluor

von Fr. Fichter und Aron Goldach²⁾.

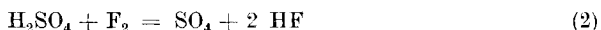
(31. III. 30.)

1. Einleitung.

Bei der Einwirkung von gasförmigem Fluor auf Lösungen von Kalium- und Ammonium-bisulfat, sowie auf Lösungen von Kalium- und Ammonium-sulfat, die infolge des mit dem Fluor eingeschleppten und des sich aus Fluor und Wasserstoffverbindungen bildenden Fluorwasserstoffs im Verlauf des Versuchs sauer werden, entsteht ausser den entsprechenden Persulfaten und den Salzen der Fluorsulfonsäure noch ein stark oxydierend wirkendes labiles Peroxyd, das wir auf Grund seiner Reaktionen als Schwefeltetroxyd, SO_4 oder S_2O_8 , betrachten³⁾, womit seine Bildung aus freier Schwefelsäure und Fluor bei tiefer Temperatur im Einklang steht. Wir kommen so zum Schluss, dass zwei Reaktionen zwischen Schwefelsäure bzw. Bisulfaten und Fluor möglich sind; einerseits die Bildung von Persulfaten nach



die am eindeutigsten verläuft bei der Einwirkung von Fluorgas auf festes Bisulfat⁴⁾, und andererseits die Bildung des Schwefeltetroxyds, bei der beide Wasserstoffatome der Schwefelsäure angegriffen werden:



Stellt man sich nun die Aufgabe, die günstigsten Bedingungen für die Darstellung von Persulfaten mit Hilfe von Fluor zu ermitteln, so kommt die Anwendung von trockenem Bisulfat nicht in Betracht; denn die Reaktion verläuft im gepulverten Salz unregelmässig, auch erwärmt sich die Masse stark und bakt zusammen. Bei Anwendung von Bisulfatlösungen aber ist stets mit der Bildung von Schwefeltetroxyd zu rechnen, namentlich wenn die Temperatur tief gehalten wird. Die Lösung der geschilderten Aufgabe verlangt demgemäss die Beantwortung folgender Fragen:

a) Unter welchen Bedingungen verläuft die Reaktion in Bisulfatlösungen möglichst vollständig nach Gleichung (1)?

¹⁾ XIV, s. Helv. **13**, 99 (1930).

²⁾ Auszug aus der handschriftlichen Diss. A. Goldach, Basel 1930.

³⁾ Fr. Fichter und K. Humpert, Helv. **9**, 602 (1926); Fr. Fichter und W. Bladergroen, Helv. **10**, 553 (1927); vgl. auch die hübsche Zusammenstellung von W. Bladergroen, Chem. Weekblad **27**, 2 (1930).

⁴⁾ Fr. Fichter und K. Humpert, Helv. **9**, 521 (1926).

b) Wie stellt sich die Ausbeute an Persulfat, bezogen auf das eingeleitete Fluorgas und bezogen auf die am Fluorapparat angewandte elektrische Stromstärke?

Für jede Ausbeutebestimmung ist grundlegend die Messung des in gegebener Zeit in die zu oxydierende Lösung eingeleiteten Fluors; wir beginnen darum mit dieser.

2. Die Bestimmung des elektrolytisch entwickelten Fluors.

Grundsätzlich haben wir wie früher¹⁾ den Gehalt des aus dem amerikanischen²⁾ Fluorapparat entströmenden Gases dadurch bestimmt, dass es während gemessener Zeit auf Kaliumjodidlösung einwirkte, worauf das freigemachte Jod mit Natriumthiosulfatlösung titriert wurde. Man kann indes schon durch den Geruch feststellen, dass trotz feinsten Verteilung der aus dem engen Platinrohr austretenden Gasbläschen durch einen rasch laufenden Platinrührer stets etwas unverbrauchtes Fluor entweicht. Namentlich bei Gelegenheit der Untersuchung der Oxydation von Zinn(II)salzen³⁾ erkannten wir, dass die mit neutraler Kaliumjodidlösung bestimmte Fluorkonzentration stets zu niedrig ausfällt. Eine Verbesserung bringt die Anwendung alkalischer Kaliumjodidlösungen (150—200 g Kaliumjodid und 50 g Kaliumhydroxyd im Liter, entsprechend 0,9- bis 1,2-n. KJ und 0,89-n. KOH). Dabei ergab sich, dass die Stromausbeute an Fluor in unserem Apparat bei einer Stromstärke von 2—3 Amp. mit ca. 60% relativ am höchsten liegt⁴⁾.

Tabelle I.

Versuchsdauer durchweg 5 Minuten

g Cu im Coulomb- meter	Strom- stärke Amp.	g F ₂ ber.	Na ₂ S ₂ O ₃ Titer 0,0915 cm ³	Na ₂ S ₂ O ₃ 0,1-n. cm ³	g F ₂ gef.	Strom- ausbeute %
0,3835	3,88	0,2292	64,0	58,56	0,1126	48,6
0,2852	2,88	0,1705	58,2	53,25	0,1017	59,6
0,1933	1,96	0,1155	41,0	37,51	0,0713	61,7

Eine unvollkommene Jodabscheidung ergibt eine zu niedrige Fluormenge und lässt darum die auf das Fluor bezogenen Ausbeuten an Oxydationsprodukten zu günstig erscheinen.

¹⁾ Fr. Fichter und Ernst Brunner, Helv. 12, 307, 574 (1929).

²⁾ Helv. 9, 460 (1926).

³⁾ Siehe spätere Mitteilung.

⁴⁾ F. Meyer und W. Sandow bestimmten das Fluor gravimetrisch als SiF₄ und fanden bis zu 77,7% Stromausbeute.

3. Die Abhängigkeit der Bildung des Schwefeltetroxyds und des Kaliumpersulfats von der Temperatur der Lösung und von der Zeitdauer der Einwirkung.

Die Einwirkung des Fluors erfolgte im Platintiegel, oder auch im paraffinierten oder blanken Glasgefäß, das durch ein Bad auf der gewünschten Temperatur gehalten wurde, während ein rasch laufender Platinrührer für feine Zerteilung der Fluorblasen sorgt.

Eine wichtige Bedingung wurde möglichst konstant und möglichst günstig bei allen Versuchen gewählt, nämlich die Konzentration, indem eine bei Zimmertemperatur gesättigte Lösung von Kaliumbisulfat zur Anwendung kam, und zwar jeweils 60 cm³.

Sie war in Beziehung auf Sulfation 3,11- bis 3,22-molar, in Beziehung auf Wasserstoffion 3,36- bis 3,46-normal, enthielt also etwas mehr Schwefelsäure als der Formel KHSO₄ entspricht.

Lösung I (Vers. 1—22):

5 cm³ Lösung gaben 3,7595 g BaSO₄, entsprechend 309,4 g SO₄'' im Lit. = 3,22-mol.
5 cm³ Lösung verbrauchten 17,30 cm³ n. NaOH = 3,46-n.

Lösung II (Vers. 23—39):

5 cm³ Lösung gaben 3,6311 g BaSO₄, entsprechend 298,84 g SO₄'' im Lit. = 3,11-mol.
5 cm³ Lösung verbrauchten 16,8 cm³ n. NaOH = 3,36-n.

Lag die Versuchstemperatur höher als Zimmertemperatur, so wurde festes Kaliumbisulfat zugegeben, um die Sättigung aufrecht zu erhalten.

Vor jedem Fluorierungsversuch wurde die Konzentration des Fluorgases frisch bestimmt, denn der Fluorapparat liefert nicht immer dieselbe Ausbeute bei gegebener Stromstärke, sondern diese schwankt namentlich bei Erneuerung der Schmelze.

Zur Bestimmung des Oxydationseffektes wurde die fertig fluorierte Bisulfatlösung auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt und dann halbiert. Die erste Hälfte wurde sofort mit einer abgemessenen Menge titrierter Eisen(II)sulfatlösung versetzt und nach etwa 20 Minuten mit Kaliumpermanganat das nicht verbrauchte Eisen(II)sulfat zurücktitriert. Der so gefundene Oxydationswert wird als Summe von Schwefeltetroxyd + Kaliumpersulfat betrachtet.

Die zweite Hälfte der Lösung wurde nach 24 Stunden, wonach das Schwefeltetroxyd unter Ozonentwicklung zerfallen ist, mit Eisen(II)sulfat versetzt und nach 20 Minuten stehen mit Kaliumpermanganat zurücktitriert; der so ermittelte, kleinere Oxydationswert entspricht dem Persulfat allein und ist für die oben geschilderte Aufgabe der wichtigste.

Aus dem umfangreichen, so gesammelten Zahlenmaterial seien folgende charakteristische Versuche herausgegriffen, wobei jeweils die erste Kolonne die Versuchsnummer, die zweite die Versuchsdauer, die dritte die Temperatur, die vierte die eingeleitete Fluormenge in

cm³ 0,1-n. Thiosulfat, die fünfte den Gesamtoxydationseffekt in cm³ 0,1-n. Eisen(II)sulfatlösung, die sechste die Ausbeute bezogen auf das eingeleitete Fluor, die siebente das nach 24 Stunden bestimmte Persulfat in cm³ 0,1-n. Eisen(II)sulfatlösung, die achte die Persulfatausbeute bezogen auf das eingeleitete Fluor und die neunte endlich den Anteil des Persulfats am Gesamtoxydationseffekt enthält.

Tabelle II.

1 No.	2 Dauer Min.	3 Temp. Grad C.	4 F ₂ cm ³	5 Gesamt- oxydat.- wert cm ³	6 Aus- beute	7 K ₂ S ₂ O ₈ cm ³	8 Aus- beute	9 Anteil K ₂ S ₂ O ₈
6	10	gewöhnl.	49,25	34,6	70%	1,98	4%	5%
15	30	0°	156,63	39,0	24%	3,12	1,9%	8%
17	30	35—36°	166,11	60,0	36%	57,24	34%	95%
18	30	40°	179,43	63,64	35%	57,36	32%	90%
19	30	42°	212,88	83,36	39%	70,20	33%	85%
23	30	40°	221,76	114,6	51%	88,04	39%	76%
24	30	40°	224,73	96,0	42%	80,76	35%	84%
26	30	40°	239,97	99,0	41%	79,96	33%	80%
27	30	38—40°	241,59	92,4	38%	79,96	33%	86%
28	30	53—55°	227,97	84,4	37%	81,56	35%	96%

Bei niedriger Temperatur und kurzer Versuchsdauer ist hauptsächlich Reaktion (2) nachweisbar, wir finden im Versuch 6 66% der Oxydationskraft des Fluors in Form von SO₄ wieder. Bei höherer Temperatur und längerer Versuchsdauer tritt (2) mehr und mehr zurück und macht im Versuch 17 5%, im Versuch 28 nur 4% der nachgewiesenen Oxydationskraft aus. Eine Temperatur um 40° ist am vorteilhaftesten für Reaktion (1).

Aus den Versuchen 17, 18, 19, 23, 24, 26, 27 und 28 ist ersichtlich, dass im günstigsten Fall sich beinahe zwei Fünftel des Fluors in Persulfat umwandeln lassen. Da die Ausbeute an Fluor auf die Strommenge am Fluorapparat bezogen, ca. 60% beträgt, so ist die Persulfatausbeute, bezogen auf jene Strommenge, bei unserer Versuchsanordnung auf etwa 24% zu treiben.

Damit sind die Fragen a) und b) der Einleitung beantwortet.

4. Die Bildung von Persulfat durch Schwefeltetroxyd.

Die beiden oben aufgestellten Gleichungen scheinen zunächst unabhängig von einander zu verlaufen, und zwar ist bei gleicher Zusammensetzung und gleicher Konzentration der Kaliumbisulfatlösung in erster Linie die Temperatur massgebend. Eiskühlung begünstigt die Bildung von Schwefeltetroxyd nach (2), Temperaturen von etwa 40° die Bildung von Persulfat nach (1).

Die Versuchsdauer ist aber ebenfalls von grosser Wichtigkeit, da Schwefeltetroxyd ausserordentlich unbeständig ist und im Verlauf jedes längeren Versuchs, auch bei tiefer Temperatur, zerfällt.

Nehmen wir als Zeit konstant 30 Minuten und tragen die Ausbeuten am gesamten aktiven Sauerstoff, an Persulfat und an Schwefeltetroxyd, als Funktion der Temperatur auf, so lässt sich unter Benützung der Versuche 15, 23 und 28 folgendes Bild (Fig. 1) entwerfen, wobei wir nicht versäumen möchten, darauf hinzuweisen, dass die Fluorierungsversuche vielen Zufälligkeiten unterworfen sind und dass man aus anderen Versuchen etwas andere Kurven erhält; der Gesamtverlauf dürfte aber durch Fig. 1 richtig zum Ausdruck kommen.

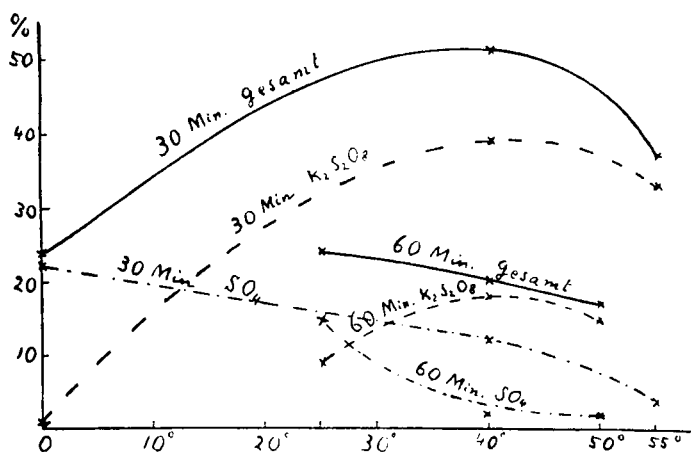


Fig. 1.

Die Figur zeigt, wie mit steigender Temperatur das Schwefeltetroxyd abnimmt, während die Gesamtausbeute an aktivem Sauerstoff und das Persulfat bis zu 40° hinauf zunehmen.

Drei Versuche von 60 Minuten Dauer, Nr. 37, 38 und 39, die in obiger Tabelle nicht aufgenommen sind, ergaben die rechts unten liegende Kurvenschar, die bei insgesamt niedrigerer Ausbeute einen ähnlichen Verlauf aufweist.

In etwas anderer Weise kommt der Einfluss der Zeit zum Ausdruck, wenn die Ausbeutekurven für jede Temperatur als Funktion der Zeit aufgetragen werden (Fig. 2).

Es ergibt sich schlagend die Unbeständigkeit des Schwefeltetroxydes, das mit steigender Versuchsdauer immer mehr zurückgeht, während die Persulfatausbeute bei niedrigerer Temperatur mit der Versuchsdauer wächst, bei 35° aber zwar an sich günstiger ist, jedoch mit der Versuchsdauer fällt. Bei 50° entsteht wieder weniger Persulfat als bei 35°.

Aus diesen wegen der Launen des Fluorapparats und der Unvollkommenheit der analytischen Methoden noch mangelhaften Bildern scheint hervorzugehen, dass die Reaktionen (1) und (2) doch nicht unabhängig von einander verlaufen. Ohne die direkte Persulfatbildung¹⁾ nach (1) in Abrede stellen zu wollen, lässt sich durch folgende Arbeitshypothese ein Zusammenhang in der Entstehung der beiden Stoffe herstellen.

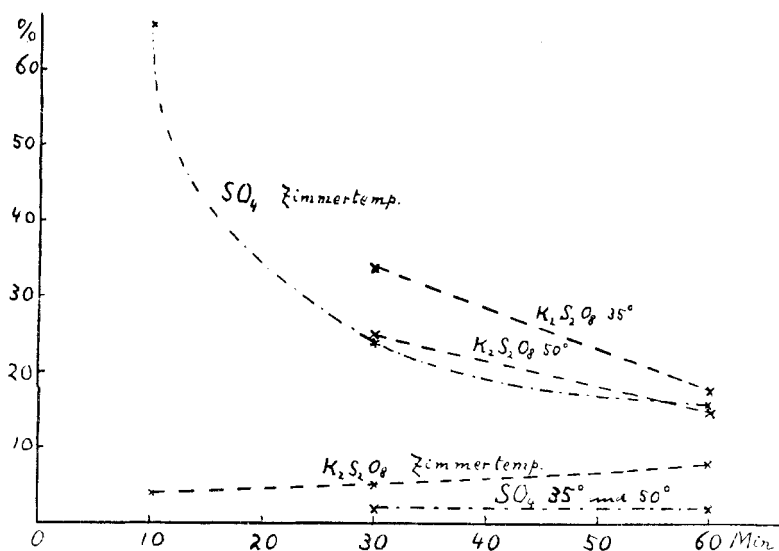
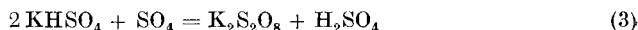


Fig. 2.

Das erste Produkt ist stets Schwefeltetroxyd. Bei seiner grossen Unbeständigkeit ist niedrige Temperatur erforderlich, um es in irgend erheblicher Konzentration darzustellen. Trifft Schwefeltetroxyd in der Lösung auf Kaliumbisulfat, das ja in grossem Überschuss vorhanden ist²⁾, so oxydiert es dieses Salz zum Persulfat, nach



Steigende Temperatur ist dieser Reaktion an sich günstig, aber Erwärmung wirkt nur soweit vorteilhaft, als nicht die zunehmende Zersetzlichkeit das Schwefeltetroxyd rasch zum Verschwinden bringt, was im Ausbeutemaximum der Fig. 1 ebenso deutlich zum Ausdruck kommt, wie in der Lage der drei Persulfat-Kurven in Fig. 2.

Eine früher³⁾ veröffentlichte Tabelle über die Ausbeute an Schwefeltetroxyd und an Persulfat hat in voller Übereinstimmung mit obiger

¹⁾ Sie ist bei Anwendung von festem Kaliumbisulfat die einzig mögliche Reaktion.

²⁾ Auch bei 60 Minuten Fluorierzeit war in den besten Versuchen kaum 3% des vorhandenen Kaliumbisulfats oxydiert.

³⁾ Helv. 9, 610 (1926), Tab. II.

Hypothese gezeigt, dass beim Stehen einer 30 Minuten lang bei 0° fluorierten Ammoniumbisulfatlösung das Schwefeltetroxyd allmählich abnimmt, während dafür die Persulfatmenge wächst, allerdings lange nicht in demselben Verhältnis, so dass die Gesamtausbeute an aktivem Sauerstoff beim Stehen stets zurückgeht.

5. Potentialmessungen an Schwefeltetroxydlösungen.

Von dem Wunsch geleitet, die überragende Oxydationskraft des Schwefeltetroxyds durch Zahlen zu belegen, haben wir einige Potentialmessungen nach bekannten Methoden¹⁾ durchgeführt, und dabei vergleichsweise das Oxydationspotential einer mit ca. 3-n. Schwefelsäure angesäuerten Persulfatlösung, einer nach *B. H. Vallance*²⁾ hergestellten Lösung von Sulfomonopersäure und einer frisch unter Eis-Kochsalz-Kühlung fluorierten ca. 3-n. Schwefelsäure an einer blanken Platinelektrode gemessen. Die drei Lösungen waren auf denselben Gehalt an aktivem Sauerstoff eingestellt worden, indem sie unmittelbar vor der Potentialmessung jodometrisch titriert wurden; ausserdem enthielten alle drei Lösungen ähnliche Konzentrationen an freier Schwefelsäure.

Man weiss durch viele Erfahrungen an den verschiedensten nicht umkehrbaren Oxydationsvorgängen, dass es im allgemeinen nicht möglich ist, konstante und reproduzierbare Potentiale mit derartigen Oxydationsmitteln zu erhalten³⁾. Für den besonderen Fall der Perschwefelsäure liegen Versuche zur Potentialmessung vor von *C. Fredenhagen*⁴⁾, von *J. Scobai*⁵⁾ (im Laboratorium von *R. Luther* ausgeführt) und von *F. J. Brislee*⁶⁾, die alle zum Ergebnis kommen, dass es sehr schwer hält, mit sauren Persulfatlösungen konstante Potentialwerte zu erhalten, und dass die Frage offen bleibt, ob die Perschwefelsäure oder die Beladung der Elektrode mit Sauerstoffbläschen das Potential bestimmt.

Unsere Messungen erheben auch nicht den Anspruch, absolute oder einwandfrei von den unzersetzten Oxydationsmitteln selbst stammende Werte zu liefern. Wir wollten nur durch einen Vergleich prüfen, ob sich die Oxydationskraft bei gleichem jodometrischem Wirkungswert abstuft. Folgendes ist das Ergebnis einer Messung von drei Lösungen, von denen je 5 cm³ 8,63 cm³ 0.1-n. Natriumthiosulfat entsprachen, die also in bezug auf den Gehalt an aktivem Sauerstoff 0,173-n. waren:

¹⁾ Vgl. *Erich Müller*, Elektrochem. Praktikum, 4. Aufl. (1924), S. 75.

²⁾ *J. Soc. chem. Ind.* **45**, T. 66 (1926).

³⁾ Vgl. *F. Förster*, Elektrochemie wässriger Lösungen, 3. Aufl. (1922), S. 222.

⁴⁾ *Z. anorg. Ch.* **29**, 448 (1902).

⁵⁾ *Z. El. Ch.* **9**, 886 (1903); es wurde mit Mischungen von Persulfat und teilweise recht starker Schwefelsäure gearbeitet, so dass der Verdacht auf gleichzeitiges Vorliegen von Sulfomonopersäure nicht abzuweisen ist.

⁶⁾ *Jahrb. d. Elektrochemie* **11**, 397 (1906).

Tabelle III.

Oxydations- mittel	Konz. der H ₂ SO ₄	Temp.	E _H Volt
SO ₄	3,11-n.	18°	+ 1,80 ¹⁾
H ₂ SO ₅	..	18°	+ 1,47
H ₂ S ₂ O ₈	..	18°	+ 1,39 ²⁾

Auch diese Potentialmessungen lassen es demnach als durchaus möglich erscheinen, dass Schwefeltetroxyd aus Bisulfat Persulfat erzeugt.

Basel, Anstalt für Anorganische Chemie, März 1930.

Photobromuration des composés organiques à double liaison éthylnique

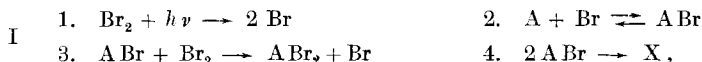
par A. Berthoud.

(1. IV. 30.)

D'après les mesures que nous avons faites avec *J. Béraneck* ³⁾, la vitesse de la photobromuration de l'acide cinnamique ou du stilbène est exprimée, quand l'absorption de la lumière est faible, par l'égalité suivante où ABr₂ représente le composé dibromé qui prend naissance:

$$a) \quad d[\text{ABr}_2] : dt = k I_0^{1/2} [\text{Br}_2]^{3/2}$$

Pour expliquer ces résultats, nous avons admis la formation d'un composé intermédiaire monobromé ABr et le processus représenté par les équations suivantes:



où X désigne le produit de la réaction entre deux molécules ABr. Les réactions 2 et 3 forment une chaîne, ce qui explique le rendement quantique relativement élevé.

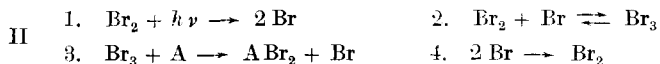
Ghosh et *Purkayastha* ⁴⁾ qui ont étudié la photobromuration de l'acide cinnamique, ont admis un autre processus, d'après lequel il y aurait formation intermédiaire de molécules Br₃ et qui est représenté par les équations:

¹⁾ Elektrode mit ozonisiertem Sauerstoff in Bläschen bedeckt.

²⁾ *Scobai* fand in einem Brei von festem Natriumpersulfat und H₂SO₄ + 1,785 Volt, und mit Sulfomonopersäure von nicht gemessener Konzentration + 1,45 bis 1,46 Volt.

³⁾ *J. chim. phys.* **24**, 213 (1927); *Helv.* **10**, 289 (1927).

⁴⁾ *J. Ind. chem. Soc.* **2**, 261 (1926); **4**, 409 (1927).



D'après ce processus qui a été admis également par *Cathala*¹⁾, la vitesse de la bromuration serait exprimée par une relation de la forme :

$$b) \quad \frac{d(\text{ABr}_2)}{dt} = kI_0^{1/2}[\text{Br}_2]^{3/2} \frac{[\text{A}]}{k_1[\text{A}] + k_2}$$

La vitesse de la réaction irait donc en croissant avec la concentration de l'accepteur. Cet accroissement que notre processus ne laisse pas prévoir a été effectivement observé par *Ghosh* et *Purkayastha* comme par nous mêmes. Il était cependant notablement plus marqué dans leurs mesures que dans les nôtres où il était de 20% environ quand la concentration de l'acide cinnamique passait de 0,005 à 0,5 mol. par litre.

Je ne pense pas que ces variations constituent un élément suffisant pour fixer le choix du processus. Il faut remarquer, en effet, que les formules a et b ne sont, ni l'une ni l'autre, une expression exacte des faits expérimentaux. En réalité, la vitesse de la réaction croît plus rapidement que $I_0^{1/2}$. Quand I_0 varie dans le rapport de 1 à 4, la vitesse devient 2,2 à 2,5 fois plus grande. Aucun des deux processus envisagés ne rend compte de ce fait dû, sans doute, à ce que, à côté des réactions admises, d'autres encore interviennent et modifient un peu l'allure du phénomène. Or, si les écarts à la proportionnalité entre la vitesse et I_0 doivent être attribués à des réactions secondaires, on peut leur imputer aussi la faible influence de la concentration de l'accepteur sur la vitesse.

D'autre part, depuis nos recherches avec *J. Béraneck*, des faits nouveaux sont venus confirmer notre manière de voir. Les résultats obtenus dans l'étude de photobromuration réversible du nitrile α -phénylcinnamique²⁾ s'expliquent très facilement dans notre schéma (il suffit d'admettre que la réaction 3 est réversible), tandis que je ne vois pas comment on pourrait en rendre compte si on admet le processus II.

Enfin, l'hypothèse d'un composé intermédiaire monohalogéné permet de rendre compte d'une manière satisfaisante des faits observés par *Eggert*³⁾ et ses élèves concernant la transformation de l'éther maléique en éther fumarique sensibilisée par le brome, ainsi que des mesures faites dans mon laboratoire sur la transformation de l'acide allocinnamique en acide cinnamique en présence de l'iode et qui seront publiées prochainement.

Il m'a paru qu'il convenait, cependant, de chercher des preuves plus directes de la formation du composé monobromé ABr. Les ex-

¹⁾ *J. chim. phys.* **24**, 663 (1927); **25**, 183 (1928).

²⁾ *Berthoud* et *Nicolet*, *J. chim. phys.* **25**, 40 (1928); *Helv.* **10**, 417 (1927).

³⁾ *Z. physikal. Ch.* **125**, 1 (1927). Voir aussi *Berthoud*, *Rapports du 3me Conseil de chimie Solvay*, Paris 1928.

périences que j'ai faites dans cette direction, ne peuvent être considérées comme terminées, mais étant empêché de les poursuivre actuellement, je crois devoir donner un aperçu des résultats obtenus.

D'après le processus I, deux molécules ABr réagissent ensemble en donnant un produit que nous avons représenté par X. L'hypothèse la plus simple est que ces deux radicaux ABr s'unissent simplement en donnant un polymère A_2Br_2 . J'ai donc cherché à mettre en évidence la formation d'un tel corps. Toutefois, il est fort possible aussi que les deux molécules ABr ne donnent pas A_2Br_2 , mais $A + ABr_2$ ou bien $2A + Br_2$. Il était donc clair, dès le début de nos recherches, qu'un résultat positif concernant la formation de A_2Br_2 constituerait un argument décisif à l'appui de notre manière de voir, tandis qu'un résultat négatif ne pourrait être invoqué ni pour ni contre¹⁾.

On voit immédiatement que si la réaction 4 du processus I donnait uniquement le composé A_2Br_2 , il devrait se former autant de molécules de ce corps qu'il y a de quanta absorbés. Dans nos premières expériences sur la bromuration de l'acide cinnamique, le rendement quantique était de 10 à 36 molécules ABr_2 . Il devrait donc se former une molécule A_2Br_2 pour 10 à 36 molécules ABr_2 . Ce rapport doit croître quand le rendement quantique, rapporté au composé ABr_2 , décroît. Nous avons donc opéré avec une forte intensité lumineuse, une faible concentration du brome et à une température peu élevée, puisque dans ces conditions le rendement relatif à ABr_2 est faible.

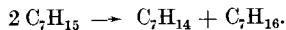
Expériences avec l'acide cinnamique. Dans un flacon plat d'un à deux centimètres d'épaisseur, contenant environ 100 cm³ de tétrachlorure de carbone et 1,48 gr. (soit 0,01 mol.), d'acide cinnamique soigneusement purifié, on laissait couler lentement une solution de brome en agitant par un courant de gaz carbonique et en éclairant par une lampe Philips de 750 w., placée tout près du flacon, refroidi constamment par un courant d'eau. La concentration du brome restait ainsi toujours très faible ($\ll 0,01$ -n.). La petite quantité d'acide cinnamique restée solide entre en solution à mesure que la réaction s'effectue. D'autre part, après quelques minutes, le dérivé dibromé ABr_2 commence à se séparer. L'opération était continuée jusqu'à ce que tout l'acide cinnamique soit transformé (coloration persistante du brome). Sa durée était d'environ une demi-heure.

L'expérience a été répétée 5 fois et toujours la quantité de brome nécessaire a été voisine de 19 cm³, tandis qu'il en aurait fallu 20, si le dibromure ABr_2 était le seul produit de la réaction. Il faut en conclure

¹⁾ Notons que la réaction:



est tout à fait analogue à celles que Bachmann et Clarke, Am. Soc. **49**, 2089 (1927), ont admises dans leur étude sur le mécanisme de la réaction de Würtz, par exemple à:



qu'il s'est formé une petite quantité d'un autre corps moins riche en brome.

D'autres expériences effectuées par M. *Béranek*¹⁾ dans des conditions différentes ont conduit à la même conclusion.

La formation d'un produit secondaire a été confirmée par des essais de solubilité. Il a été constaté que 15 cm³ de benzène à 16° dissolvent 0,122 gr. de dibromure pur. D'autre part, une petite quantité du produit de la réaction, simplement lavé avec du tétrachlorure de carbone, puis séché a été traité quatre fois successivement par 15 cm³ de benzène à 16°. Les quantités de matière qui se sont dissoutes dans ces quatre opérations ont été les suivantes :

1. 0,148 2. 0,148 3. 0,126 4. 0,124 gr.

Ces chiffres montrent que les deux premières solutions contenaient, à côté du dibromure, un produit moins soluble.

Quelques tentatives faites en vue d'isoler ce produit secondaire, en utilisant divers dissolvants (benzène, alcool, tétrachlorure de carbone), sont restées sans succès et ont été d'ailleurs rapidement abandonnées, car il était à prévoir qu'on atteindrait plus facilement le but visé en opérant avec le nitrile α -phénylcinnamique, plutôt qu'avec l'acide cinnamique.

Nos expériences indiquaient effectivement que le produit secondaire cherché prend naissance en quantité beaucoup plus faible que si les radicaux libres ABr en réagissant entre eux donnaient exclusivement le composé A₂Br₂. Il y avait donc lieu de penser qu'ils donnent aussi ABr₂ + A ou bien 2A + Br₂. S'il en est ainsi, le composé A₂Br₂ doit se former, dans une action prolongée de la lumière en quantité plus grande dans la bromuration du nitrile α -phénylcinnamique que dans celle de l'acide cinnamique. La bromuration de ce dernier étant irréversible, une molécule ABr₂ une fois formée ne peut plus intervenir dans la formation d'un complexe A₂Br₂. La bromuration du nitrile étant, au contraire, réversible, chaque molécule du dibromure finit par se décomposer, sous l'action de la lumière et par redonner le radical ABr capable de se combiner avec un autre en formant la molécule A₂Br₂. On pouvait donc s'attendre, si aucun phénomène n'intervenait, à obtenir comme seul produit final, le corps A₂Br₂.

En réalité, comme nous allons le voir, les choses ne se passent pas aussi simplement.

Expériences avec le nitrile α -phénylcinnamique. Les expériences ont porté, pour la plupart, sur des solutions contenant 20,5 gr. de nitrile (0,1 mol) et 8 gr. de brome (0,05 mol), dans un litre de tétrachlorure de carbone. Quand une telle solution est exposée à une lumière peu

¹⁾ Voir *Berthoud*, Activation et structure des molécules. Réunion internationale de chimie physique. Paris 1928.

intense, il se sépare, après un certain temps, des cristaux du nitrile dibromé. Si on l'expose directement à la lumière du soleil, il ne se sépare pas de dibromure, mais un autre produit qui forme un précipité volumineux. Il y a en même temps formation d'acide bromhydrique. La concentration de ce dernier reste cependant faible et n'a pas dépassé 0,015-n. Après quatre à six heures, suivant les conditions expérimentales, la solution ne contient plus que des traces de brome (conc. environ 0,002-n.). Le produit solide continue à se séparer dans l'obscurité. Il s'en sépare aussi quand on évapore la solution au bain-marie, bien qu'il soit insoluble dans le tétrachlorure de carbone. Enfin, si on ajoute à ce dissolvant une grande quantité d'éther de pétrole, il se précipite une matière visqueuse qui peut être obtenue aussi par évaporation de la solution et qui forme à peu près la moitié de la totalité du produit solide.

Cette matière visqueuse est très soluble dans le benzène, elle l'est notablement moins dans l'alcool. Par cristallisation répétée dans ce dissolvant nous avons obtenu une matière cristalline un peu jaunâtre, encore un peu visqueuse et qui fond entre 60° et 70°. Deux déterminations du poids moléculaire, par cryoscopie dans le benzène, ont donné les nombres 293 et 286. D'autre part, la teneur en brome, déterminée par la méthode de *Carius*, n'était que de 12,5%, tandis qu'un seul atome de brome dans une molécule pesant 290 correspond à une teneur en brome de 27,7%.

Il est donc clair que nous avons à faire non à un corps pur, mais à un mélange.

Quant au produit qui se sépare spontanément de la solution dans le tétrachlorure de carbone, il se dissout partiellement dans le benzène et de la solution benzénique chaude se séparent par refroidissement de très petits cristaux qui, filtrés et séchés donnent une masse pulvérulente qui semble amorphe et fond en se décomposant vers 225°. Ce corps est presque insoluble dans l'alcool, l'éther, l'éther de pétrole, le sulfure de carbone et le tétrachlorure de carbone. A 20°, 10 cm³ d'alcool en dissolvent 0,004 gr., 10 cm³ de tétrachlorure de carbone 0,01 gr. et 10 cm³ de benzène 0,062 gr.

Le dosage de l'azote et du brome dans ce composé a donné les résultats suivants:

	0,3679 gr. subst. ont donné 17,15 cm ³ N ₂ (0°, 760 mm.)	
	0,2936 gr. subst. ont donné 0,1152 gr. BrAg	
	0,2363 gr. subst. ont donné 0,1295 gr. BrAg	
C ₃₀ H ₂₁ N ₂ Br	Calculé N 5,75	Br 16,4%
	Trouvé „ 5,85	„ 16,7; 16,3; Moyenne 16,5%

D'autre part, des déterminations du poids moléculaire par ébullioscopie dans le benzène ont donné les résultats suivants:

Constante ébullioscopique du benzène: 2,67.

Benzène	Substance	Δt	M	
15,44 gr.	0,347 gr.	0°,128	470	Moyenne: 485
14,10	0,285	0°,108	500	

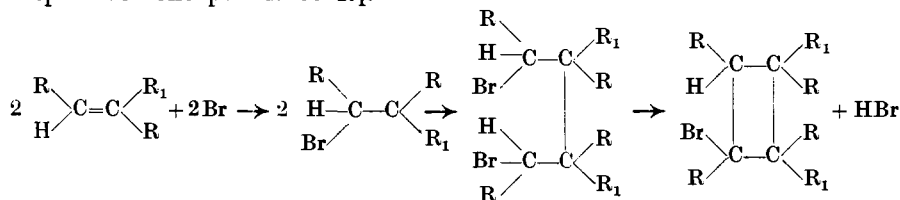
Ces dernières mesures ont été faites très soigneusement, mais ne peuvent toutefois prétendre à une grande précision, car, en raison de la faible solubilité de la substance, on ne peut opérer qu'avec des solutions diluées ne donnant qu'un faible abaissement cryoscopique. Elles ont été contrôlées par des déterminations cryoscopiques dans le camphre. Les mesures ont été faites suivant la méthode décrite par *Carlsohn*¹⁾. Les résultats ont été les suivants.

Constante cryoscopique du camphre: 40²⁾.

Camphre	Substance	Δt	M	
0,1665 gr.	0,0138 gr.	7°,3	454	Moyenne: 469
0,1109	0,0173	12°,9	484	

Calculé pour $C_{30}H_{21}N_2Br$: 489.

Ces résultats montrent que nous n'avons pas affaire au produit attendu $(C_{15}H_{11}NBr)_2$, dont le poids moléculaire serait égal à 570 et qui contiendrait 4,9% d'azote et 27,9% de brome, mais selon toute probabilité, au composé $C_{30}H_{21}N_2Br$ qui se déduit du précédent par perte d'acide bromhydrique, lequel comme nous l'avons vu, a été effectivement identifié parmi les produits. La réaction serait ainsi représentée par le schéma suivant qui laisse prévoir la formation de plusieurs isomères ou stéréoisomères et où les groupes C_5H_5 et CN sont représentés respectivement par R et R_1 .



¹⁾ B. 60, 476 (1927).

²⁾ D'après les mesures de *Rast*, B. 55, 1051 et 3727 (1922) et celles de *Carlsohn*, loc. cit., la constante cryoscopique du camphre est égale à 40. D'après celles de *Journiaux*, Bl. [4] II, 722 et 993 (1912), elle est égale à 49,5. C'est cette valeur 49,5 que *Journiaux* a cru confirmer par des calculs fondés sur la courbe des tensions des vapeurs du camphre et dans lesquels la formule de *Clapeyron* est faussement appliquée, qui figure dans les Tables critiques internationales, t. IV, p. 184. Or, cette valeur est erronée, ainsi que j'ai pu le constater moi-même en opérant avec le naphthalène comme substance dissoute. J'ai ainsi trouvé le nombre 40 comme *Rast* et *Carlsohn*.

Il serait difficile de concevoir la formation de ce corps sans admettre l'intermédiaire $(C_{15}H_{11}NBr)_2$ et ainsi, il nous paraît que les faits qui précèdent constituent un argument à l'appui de notre manière de voir. Toutefois, ce dérivé $(C_{15}H_{11}NBr)_2$ est moins stable que nous le supposions et ne représente pas le produit final.

Le produit qui se sépare spontanément de la solution dans le chlorure de carbone pendant et après l'action de la lumière contient, à côté du corps dont il vient d'être question, une substance de même aspect extérieur, qui fond aussi en se décomposant vers 225° , mais qui est insoluble même à chaud dans le benzène, ainsi que dans les autres dissolvants ordinaires. On l'obtient, comme résidu, en traitant le produit brut plusieurs fois par le benzène à chaud. Le dosage de l'azote et du brome dans ce produit a donné les résultats suivants:

0,2850 gr. subst. ont donné $13,3 \text{ cm}^3 \text{ N}_2$ (0° , 760 mm.)

0,2363 gr. subst. ont donné 0,0870 gr. BrAg

Trouvé N 5,85 Br 16,15%

Ces résultats induisaient à penser que nous avions affaire ici encore à un composé de la formule $C_{30}H_{21}N_2Br$, soit à un isomère de la substance précédente. Toutefois, les déterminations du poids moléculaire par cryoscopie dans le camphre nous ont donné des résultats inattendus. Les valeurs obtenues ont été toutes supérieures au nombre 488 correspondant à la formule $C_{30}H_{21}N_2Br$ et, en outre, elles ont été très irrégulières. Les valeurs suivantes ont été obtenues: 520, 670, 740 et 954. Ces discordances ne sont pas en rapport avec les valeurs des abaissements cryoscopiques qui étaient de $6,3^{\circ}$, $2,7^{\circ}$, $4,2^{\circ}$ et $4,7^{\circ}$, et je ne vois pas quelle en peut être la cause, car chaque mesure a été répétée plusieurs fois. De nouvelles recherches sur cette matière qui, ayant été obtenue comme résidu d'extraction par le benzène, n'est peut-être pas un corps chimique mais un mélange, seraient donc nécessaires.

Résumé et conclusions. Dans l'action prolongée de la lumière sur le mélange de brome et de nitrile α -phénylcinnamique en solution dans le tétrachlorure de carbone, il y a formation de plusieurs produits. L'un d'eux, d'après son poids moléculaire, sa teneur en brome et en azote répond à la formule $C_{30}H_{11}N_2Br$. On peut rendre compte de sa formation en admettant les produits intermédiaires $C_{15}H_{11}NBr$ et $(C_{15}H_{11}NBr)_2$, tandis qu'on ne voit pas comment il prendrait naissance si la photobromuration se faisait selon le mécanisme proposé par Ghosh et Purkayastha.

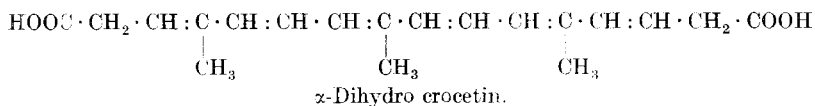
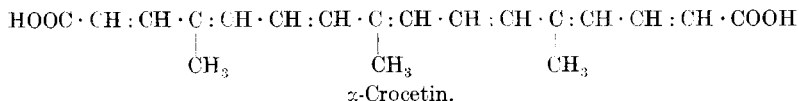
Les expériences sur la photobromuration de l'acide cinnamique indiquent, d'autre part, que les deux radicaux intermédiaires ABr ne donnent pas seulement, en réagissant entre eux, le composé A_2Br_2 , mais aussi les corps $A + ABr_2$ ou $2A + Br_2$.

Pflanzenfarbstoffe XX. Über die Safranfarbstoffe VI¹⁾

von P. Karrer und A. Helfenstein.

(3. IV. 30.)

Während die Analyse des α -Crocetins, sowie diejenige des α -Dihydrocrocetins mit den vor einiger Zeit vorgeschlagenen Formeln²⁾



gut übereinstimmen, ergaben sich beim β - und γ -Crocin, die wir als Mono- und Dimethylester des α -Crocin betrachteten, insofern Schwierigkeiten, als die Methoxylwerte stets zu tief lagen. Dies war auch die Ursache, warum früher für α -Crocin neben der Formel $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_4$ die Zusammensetzung $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{O}_5$ in Betracht gezogen worden war³⁾. Später⁴⁾ ist es dann gelungen, den Methoxylgehalt des aus α -Crocin und Diazomethan synthetisch dargestellten γ -Crocin bis auf 17,9% zu steigern, welcher Wert dem theoretisch geforderten sehr nahe liegt.

Die erneute Bearbeitung der aus Safran nach der alten Methode isolierten β - und γ -Crocin führte uns nach vielen vergeblichen Reinigungsversuchen schliesslich zu der Überzeugung, dass keine reinen Substanzen vorliegen konnten. Als wir daraufhin das durch Jodwasserstoffsäure aus β - und γ -Crocin abgespaltene Jodalkyl untersuchten, mussten wir feststellen, dass es zum grössten Teil aus Äthyljodid bestand, dem wenig Methyljodid beigelegt war (Trennung als Tetramethylammoniumjodid und Trimethyl-äthylammoniumjodid). Wir schöpften daher Verdacht, dass β - und γ -Crocin nicht primäre, im Safran vorkommende Verbindungen sind, sondern sich bei der Extraktion und Aufarbeitung des Safrans auf den Farbstoff, die wir stets in äthylalkoholischer Lösung vornahmen, sekundär gebildet hatten. Diese Annahme hat sich als richtig erwiesen.

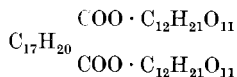
¹⁾ Vergl. die früheren Abhandl. über Safranfarbstoffe, Helv. **10**, 397 (1927); **11** 513, 711, 1201 (1928); **12**, 985 (1929).

²⁾ Helv. **11**, 713 (1928).

³⁾ Helv. **10**, 397 (1927); **11**, 513 (1928).

⁴⁾ Helv. **11**, 711 (1928).

Wie wir früher feststellten, kommt α -Crocetin im Safran grösstenteils als Di-gentiobiose-ester



den wir α -Crocicin genannt haben, vor¹⁾.

Dieses α -Crocicin verliert, worauf früher ebenfalls schon verwiesen wurde²⁾, seine Zuckerreste in alkalischer Lösung äusserst leicht; 1-proz. Kalilauge bewirkt die Verseifung bei Zimmertemperatur innerhalb einiger Minuten. Wird diese Verseifung in wässriger Lösung ausgeführt, so bildet sich dabei reines α -Crocetin. Setzt man aber der wässrigen α -Crocicidlösung etwas Äthylalkohol, z. B. ein Drittel des Gesamtvolumens, zu, und trägt hernach die Kalilauge ein, so bilden sich, wie wir jetzt feststellten, grosse Mengen des α -Crocetinmono- und diäthylesters; somit findet bereits in dieser stark verdünnten alkoholischen Lösung bei ätzalkalischer Reaktion in einigen Sekunden eine weitgehende Umesterung statt. Bewirkt man die alkalische Verseifung des α -Crocicins in wässrig-alkalischem Medium und lässt den Alkohol erst nachher zufließen, so bilden sich keine α -Crocetin-ester.

Mit verdünntem Methylalkohol an Stelle des Äthylalkohols liegen die Verhältnisse völlig analog; die Verseifung des α -Crocicins in verdünntem Methylalkohol mit Alkali ergibt grosse Mengen der α -Crocetinmono- und dimethylester; mit Propylalkohol scheinen Propylverbindungen gebildet zu werden.

Nach diesen Erfahrungen war es naheliegend, das Auftreten der „ β - und γ -Crocetine“ bei der Verarbeitung des Safrans mittels äthylalkoholischer Lauge auf sekundäre Bildung, d. h. auf Umesterung des α -Crocicins zurückzuführen. Dass dies richtig ist, ergibt sich einmal daraus, dass bei Benutzung von methylalkoholisch-wässriger Lauge keine α -Crocetin-äthylester, sondern nur Methylester erhalten werden, ferner aus der Feststellung, dass bei Extraktion des Safrans mit 70-proz. Aceton und alkalischer Verseifung dieser Acetonextrakte überhaupt keine oder äusserst geringe Mengen von Crocetin-estern auftreten. Spuren von Methylestern sind wahrscheinlich im Safran doch enthalten, da den mit äthylalkoholischer Kalilauge gewonnenen Crocetin-estern, wie wir erwähnten, neben viel Äthylestern auch eine kleinere Menge von Methylestern beigemischt war. Ferner enthält die Safrandroge etwas freies α -Crocetin; es dürfte zur Hauptsache die Farbstoffkomponente sein, die sich aus dem Safran mit Wasser nicht extrahieren lässt.

β - und γ -Crocetin kommen also, wenn überhaupt, nur in sehr kleiner Menge genuin im Safran vor. Unsere früheren Angaben sind in diesem Sinne zu berichtigen. Die beschriebenen, momentan verlaufenden Umesterungen in stark verdünnten Alkoholen bei ätzalkalischer Reaktion sind eine Erscheinung, die sich nicht voraussehen liess.

¹⁾ Helv. 11, 513 (1928); 12, 985 (1929)

²⁾ l. c.

Umesterungen von Estern in Ätzalkalien wurden zwar schon wiederholt studiert, doch waren dabei absolute, oder wenigstens ziemlich konz. Alkohole verwendet worden¹⁾.

Diese Reaktionen besitzen gewiss auch von biologischem Gesichtspunkt aus Interesse; denn so lange man in vitro Umesterungen nur mit Hilfe konzentrierter Alkohole in langer Einwirkungsdauer durchführen konnte, beruhten derartige Umsetzungen auf wesentlich anderen Reaktionsbedingungen als sie, auch im günstigsten Fall, in der pflanzlichen oder tierischen Zelle angenommen werden dürfen. Die überraschend leichte und weitgehende Umesterung des α -Crocins auch in stark verdünnten Alkoholen passt sich natürlichen Verhältnissen besser an. Der eigenartige Vorgang soll noch eingehender verfolgt werden.

Nach den vorstehenden Ausführungen ist es ohne weiteres verständlich, dass man bei der Verseifung des methylalkoholisch-wässrigen Safranextraktes (und natürlich auch des reinen α -Crocins) mit Lauge umso mehr β - und γ -Crocetin und entsprechend weniger α -Crocetin erhält, je weniger Wasser die methylalkoholische Lösung enthält. Bei Verwendung von 70-proz. Methylalkohol werden bereits bis zu zwei Drittel des gesammten Farbstoffs als γ -Crocetin (α -Crocetin-dimethylester) gewonnen; die α -Crocetinausbeute ist in diesem Falle sehr klein.

Wir geben nachstehend noch ein weiteres Bild von α -Crocetinkry stallen, wie sie bei der Krystallisation aus warmem Chloroform-Methylalkoholgemisch erhalten wurden (Fig. 1.). Von den früher²⁾ abgebildeten, fast rhomboedrisch aussehenden, in Wirklichkeit aber sechseckig umgrenzten Blättchen unterscheiden sie sich dadurch, dass hier alle sechs Seiten ungefähr gleiche Länge besitzen.

Die Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte der verschiedenen Crocetine sind stark von der Schnelligkeit des Erhitzens abhängig. Bei sehr langsamem Erhitzen schmilzt α -Crocetin bei ca. 275—276° (unkorrigiert³⁾), 283—285° korrigiert⁴⁾; bei rascherem Erhitzen kann man den Schmelzpunkt aber wesentlich höher finden (bis zu 12°). — Das reinste γ -Crocetin schmilzt etwas höher wie früher angegeben, nämlich bei 215—216° (unkorrigiert).

Die Herstellung des synthetischen γ -Crocetins aus α -Crocetin und Diazomethan wurde früher beschrieben⁵⁾. Ein synthetisches β -Crocetin — es sind zwei stellungsisomere Monomethylester möglich — haben wir durch partielle Methylierung des α -Crocetins mit Dimethylsulfat, allerdings nicht ohne Schwierigkeiten und mit schlechter Ausbeute, sowie durch Umesterung aus α -Crocetin gewonnen. Da in beiden Fällen zwei

¹⁾ R. Kremann, M. **29**, 23 (1908); R. Kremann, M. **26**, 783 (1905); Henriques, Z. angew. Ch. **11**, **1**, 339 (1898); E. Fischer, B. **52**, 848 (1919); B. **53**, 1637 (1920).

²⁾ Helv. **11**, 1205 (1928).

³⁾ P. Karrer und H. Salomon, Helv. **10**, 403 (1927).

⁴⁾ Vergl. R. Kuhn, A. Winterstein und W. Wiegand, Helv. **11**, 721 (1928).

⁵⁾ Helv. **11**, 513 (1928).

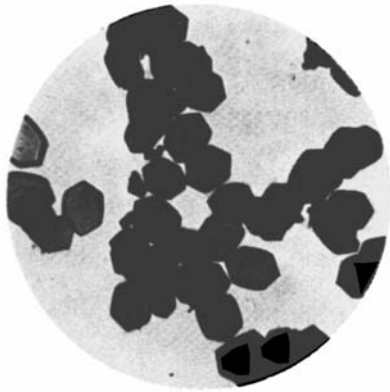


Fig. 1. γ -Crocein.

isomere Monomethylester entstehen können, ist die Einheitlichkeit der Präparate nicht sicher. Die sehr schön krystallisierte Verbindung, die ein in Wasser schwer lösliches Alkalisalz gibt, schmilzt bei 218°.

Im experimentellen Teil dieser Mitteilung beschreiben wir noch die Dimethyl- und Diäthylester des Dihydro- α -crocetins, die beide gut krystallisieren und verhältnismässig tiefe Schmelzpunkte zeigen (96° bzw. 60°).

Experimenteller Teil.

Vereinfachte Verarbeitung des Safrans auf α -Crocetin.

Die Extraktion des getrockneten und entfetteten Safrans (500 g) mit Alkohol erfolgt wie früher¹⁾ angegeben; ebenso die Verseifung der Crocetin-zuckerester durch Zusatz von Ätzkali, wobei sich ein Niederschlag, hauptsächlich aus Äthylestern des α -Crocetins bestehend, abscheidet.

Nachdem man diese alkalische Flüssigkeit über Nacht stehen gelassen hat, wird sie mit Salzsäure angesäuert. Hierauf nutschts man den dicken, gelbroten Niederschlag ab, wäscht ihn mit Wasser gut aus, trocknet ihn auf Ton und kocht ihn hierauf mit 200 cm³ 10-proz. alkoholischer Kalilauge während einer Stunde. Dadurch werden die Crocetin-ester verseift und das in Alkohol unlösliche Kaliumsalz des α -Crocetins bleibt als gelbrotes körniges Pulver ungelöst. Es wird nach dem Erkalten der Flüssigkeit abgenutschts und mit 200 cm³ Eisessig aufgekocht, wobei das Kaliumsalz zerlegt wird. Nach dem Erkalten des Eisessigs saugt man das rohe α -Crocetin ab und krystallisiert es aus Pyridin um.

Verarbeitung des Safrans auf γ -Crocetin.

Aus 220 g mit Äther entfettetem und getrocknetem Safranpulver wird durch Einlegen in 1500 cm³ 70-proz. Methylalkohol der Farbstoff extrahiert. Nach 3 Stunden nutschts man ab, und fügt zum Filtrat so viel konz. Kalilauge, dass die gesamte Lösung 1% Kaliumhydroxyd enthält. Schon nach wenigen Sekunden scheidet sich ein gelber, voluminöser Niederschlag ab, der hauptsächlich aus γ -Crocetin und etwas β -Crocetin-Kalium besteht. Nachdem die Flüssigkeit über Nacht gestanden hat, nutschts man den Niederschlag ab und extrahiert diesen noch feucht mit 500 cm³ Chloroform. Dabei löst er sich zum grössten Teil auf; eine kleine Menge von β -Crocetin-kalium und α -Crocetin-kalium bleiben ungelöst zurück und werden abfiltriert. Den Chloroformauszug engten wir nach dem Trocknen mit Natriumsulfat auf 100 cm³ ein und versetzten die noch warme Lösung mit ca. 120 cm³ warmem Methylalkohol. Dabei beginnt fast momentan die Ausscheidung des γ -Crocetins in prachttvoll flimmernden Krystallblättchen. Es ist zweckmässig, schon nach ca. 3 bis 5 Minuten die noch warme Flüssigkeit von dem ausgefallenen γ -Crocetin

¹⁾ Helv. 10, 400 (1927).

abzusaugen, da beim Erkalten Verunreinigungen mit ausfallen. Das γ -Crocetin war sofort rein. Smp. 215—216°.

Ber. OCH_3 18,1%
Gef. „ 17,8%

Aus dem Chloroform-Methylalkohol-Filtrat fällt beim Erkalten eine zweite Menge γ -Crocetin aus, die aber durch Beimengungen verunreinigt ist. Durch erneutes Umkrystallisieren aus dem warmen Chloroform-Methylalkohol-Gemisch lässt sie sich ebenfalls auf reines Produkt aufarbeiten.

Der Niederschlag von α -Crocetin-kalium und β -Crocetin-kalium wurde mit 100 cm³ Eisessig ausgekocht, die Flüssigkeit heiss filtriert. Beim Erkalten krystallisierte daraus β -Crocetin, mit wenig α -Crocetin verunreinigt, aus. Durch nochmaliges Umkrystallisieren aus wenig Chloroform wurde das β -Crocetin in länglichen, rechteckigen Blättchen analysenrein erhalten. Smp. 218°.

$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_4$ Ber. OCH_3 9,44%
Gef. „ 9,21%

Synthetischer Mono-methylester des α -Crocetins.

0,4 g α -Crocetin wurden in 50 cm³ 1-proz. Natronlauge gelöst, einige cm³ Dimethylsulfat hinzugefügt und das Gemisch geschüttelt. Schon nach einigen Minuten zeigte sich ein anwachsender Niederschlag, der aus dem Natriumsalz des Monomethylesters und wenig Dimethylester besteht. Unter tropfenweisem Hinzufügen von 20-proz. Natronlauge zu der Lösung, die infolge Verbrauch der Natronlauge neutral geworden war, und Ergänzen des verbrauchten Dimethylsulfats wurde mehrere Stunden geschüttelt, bis die Reaktion zum Stillstand kam, was daran erkannt wurde, dass der Verbrauch von Alkali aufhörte. Da sich der sehr feine Niederschlag nicht abnutschen liess, haben wir ihn abzentrifugiert. Zur Entfernung von α -Crocetin wurde er zweimal mit einigen cm³ schwach alkalischen Wassers verrieben und wieder abzentrifugiert. Durch Anrühren mit Alkohol und nochmaligem Zentrifugieren liess sich das überschüssige Dimethylsulfat daraus entfernen. Nun wurde der Niederschlag nach kurzem Trocknen im Vakuum mit Chloroform ausgekocht und die etwas γ -Crocetin enthaltende Lösung abfiltriert. Das zurückbleibende Natriumsalz des Crocetin-monomethylesters haben wir zur Überführung in die freie Säure in Wasser suspendiert, mit Salzsäure angesäuert und dann den Crocetin-monomethylester abgenutscht. Aus Alkohol umkrystallisiert hatte das Rohprodukt den Smp. 210°, nochmals aus wenig Chloroform umkrystallisiert, Smp. 218°. Zur Analyse wurde das Produkt bei 100° im Vakuum getrocknet.

0,00609 g Subst. gaben 0,00410 g AgJ
 $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_4$ Ber. OCH_3 9,44%
Gef. „ 8,89%

Dimethylester des Dihydro- α -crocetins.

1 g Dihydro- α -crocetin wurde in 300 cm³ absolutem Äther gelöst, die Lösung abgekühlt und eine ätherische Lösung von Diazomethan, bereitet aus 4 cm³ Nitroso-methylurethan im Laufe einer Viertelstunde in der Kälte hinzugefügt. Das Gemisch liessen wir dann noch eine Stunde bei Zimmertemperatur stehen, worauf die Stickstoffentwicklung aufgehört hatte. Nun wurde der Äther bis auf wenige cm³ abgedampft, worauf der Dihydro- α -crocetin-dimethylester nach kurzem Abkühlen in Kältemischung auskrystallisierte. Aus wenig absolutem Äther umkrystallisiert, zeigte er den Smp. 96°.

0,00589 g Subst. gaben 0,00814 g AgJ

C₂₁H₂₈O₄ Ber. OCH₃ 18,02%

Gef. „ 18,26%

Diäthylester des Dihydro- α -crocetins.

1 g Dihydro- α -crocetin wurde in 300 cm³ absolutem Äther gelöst, die Flüssigkeit abgekühlt und eine ätherische Lösung von Diazoäthan, bereitet aus 5 cm³ Nitroso-äthylurethan, nach und nach unter Kühlung hinzugefügt. Nach einstündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde der Äther vollständig verdampft und der Rückstand im Hochvakuum in eine Ampulle eingeschmolzen. Erst nach mehrtägigem Stehen in der Kälte krystallisierte der Diäthylester aus. Da das Produkt in allen Lösungsmitteln sehr leicht löslich ist, und sich nicht umkrystallisieren lässt, wurde es zur Reinigung, unter Kühlung mit Kohlendioxydschnee, mehrmals mit niedrigsiedendem Petroläther ausgezogen. Zur Aufbewahrung haben wir das Produkt wieder in Äther gelöst, die Lösung in einer Ampulle eingedampft und dann im Hochvakuum eingeschmolzen. Smp. 62°. Zur Analyse wurde das Produkt bei 60° im Hochvakuum getrocknet.

0,008245 g Subst. gaben 0,022340 g CO₂ und 0,00655 g H₂O

0,00592 g Subst. gaben 0,007355 g AgJ (Äthoxylbest.)

C₂₃H₃₂O₄ Ber. C 74,14 H 8,67 OC₂H₅ 24,18%

Gef. „ 73,90 „ 8,89 „ 23,83%

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

Über Silber-perphosphat.

von **Fr. Fichter** und **Charles Simon**.

(15. II. 30.)

Vor zwei Jahren beschrieben *Fr. Fichter* und *Ernst Gutzwiller*¹⁾ einen schwarzbraunen Niederschlag, der beim Zusammenbringen abgekühlter Lösungen von Kalium-perphosphat, $K_4P_2O_8$, und Silbernitrat ausfiel, sich aber ausnehmend leicht im Sinne der Gleichung



zersetzte; aus der Bestimmung der Zersetzungsprodukte wurde auf die Formel $Ag_4P_2O_8$ geschlossen. Die dunkle Farbe des Niederschlags legte indes den Verdacht nahe, dass in ihm eine gewisse Menge von Silberperoxyd stecke; die Formel wurde darum mit einem Fragezeichen versehen.

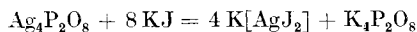
Wir haben nun die Versuche zur Isolierung von Silber-perphosphat wieder aufgenommen. Eine erste Reihe von Experimenten bezweckte, das unbeständige Salz in Form einer Komplexverbindung zu stabilisieren, in Anlehnung an die Darstellung des Silber(II)-tetrapyridinpersulfats von *G. A. Barbieri*²⁾; doch ist der Pyridinkomplex des Silberperphosphats zu leicht löslich. Darum griffen wir wieder auf die Fällung von gekühlter Kalium-perphosphatlösung mit gekühlter Silbernitratlösung zurück, aber mit der Verbesserung, dass die Temperatur auf -15° bis -18° heruntersetzt wurde, durch Anwendung einer gesättigten Ammoniumnitratlösung an Stelle von Wasser als Lösungsmittel. Kalium-perphosphat und Silbernitrat werden am besten in etwa halbnormaler Lösung angewandt; wählt man höhere Konzentrationen, etwa 2-n. bis 4-n., so fällt das Silber-perphosphat wohl rasch und hell aus, färbt sich aber nach 10—20 Sekunden schon kaffeebraun und zersetzt sich. Bei Konzentrationen unterhalb 0,25-n. andererseits kommt der Niederschlag nur langsam und unvollständig heraus. Die halbnormalen Lösungen geben einen allmählich ausfallenden, hell graubraunen Niederschlag, der sich bei etwa -9° unter Gasentwicklung nach der oben angegebenen Gleichung ohne Bildung eines braunen Zwischenproduktes zersetzt. Man bekommt den Eindruck, dass bei geeigneten mittleren Konzentrationen der Reagentien das Silberperphosphat etwas grobkörniger und darum beständiger wird, während sich aus konzentrierterer Lösung ein sehr feiner, rasch zerfallender Niederschlag ausscheidet. An Hand der neuen Versuche können wir nun fest-

¹⁾ Helv. **11**, 336 (1928).

²⁾ G. **42**, II. 10 (1912).

stellen, dass Silber-perphosphat tatsächlich nicht schwarz ist, und dass die früher beobachtete Farbe auf der Beimengung eines Silberperoxyds beruht. Die grössere Beständigkeit des bei tiefer Temperatur hergestellten Präparats erlaubte auch die Ausführung von jodometrischen Bestimmungen des Oxydationswerts.

Das Silber-perphosphat hält sich leider nur ganz kurze Zeit. Selbst wenn man nicht nur bei der Fällung, sondern auch während des Absaugens die obere Temperaturgrenze von -15° nicht überschreitet, indem der Filtertiegel in ein Bad aus Eis-Kochsalzmischung eingebettet und mit Hilfe von durchgesaugter gekühlter Ammoniumnitratlösung auch innerlich vorgekühlt wird, so genügt manchmal schon die Berührung mit dem Filtriermaterial, um eine rasche Zersetzung einzuleiten. Gewöhnliches Filtrierpapier oder Glasfiltertiegel sind darum nicht verwendbar; am besten gelang das Absaugen mit einem Goochtiegel, auf dessen Boden ein kleines, gehärtetes Filterchen lag. Der Niederschlag bleibt unter diesen Umständen etwa zwei Minuten unzersetzt; er wurde nach dem Trockensaugen einmal mit gekühlter Ammoniumnitratlösung gewaschen¹⁾ und dann mit einem gekühlten Glasspatel ungewogen in eine gesättigte Kaliumjodidlösung gebracht, wo er sich unter Komplexsalzbildung auflöste²⁾. Man muss dabei sorgfältig darauf achten, dass der Niederschlag nicht zusammenklebt, sondern dass er sich so rasch wie möglich verteilt und löst; sonst tritt im Innern der Brocken Zersetzung und Sauerstoffentwicklung ein, was sich durch Emporsteigen und Schwimmen der von Gasbläschen durchsetzten Niederschlags-teile zu erkennen gibt. Der durch die Gasentwicklung bedingte Verlust an aktivem Sauerstoff drückt den jodometrisch bestimmten Oxydationswert herab. Die erste Umsetzung mit Kaliumjodid liefert offenbar Kaliumsilberjodid und Kalium-perphosphat, wobei nur wenig Jod frei wird:



Erst beim Ansäuern oxydiert die Perphosphorsäure bezw. die daraus entstehende Phosphormonopersäure das Jodion rasch.

Nach dem Zusatz von verdünnter Schwefelsäure wird mit 0,1-n. Natriumthiosulfatlösung das freie Jod wegtitriert, und durch Verdünnen der Lösung und Aufkochen das Silberjodid ausgefällt, abfiltriert und gewogen. Aus dem Silberjodid wird das Silber berechnet, und aus dem Natriumthiosulfatverbrauch der wirksame Sauerstoff, während im Filtrat vom Silberjodid das Phosphation als Magnesium-Ammoniumphosphat gefällt wird. Aus allen diesen Bestimmungen folgt die schon früher als wahrscheinlich angenommene Formel $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_8$, wie aus der tabellarischen Zusammenstellung der Analysen hervorgeht.

¹⁾ Bei der tiefen Temperatur erfolgt die Filtration nur langsam und darum ist wiederholtes Waschen untunlich.

²⁾ Vgl. die Angaben über diese Analysenmethode Helv. **13**, 102 (1930).

	AgJ g	Ag gef.	P ₂ O ₅ '''' ber. aus Ag	Mg ₂ P ₂ O ₇ gef. g	P ₂ O ₅ '''' gef.	Verhältnis Ag : P ₂ O ₅ '''' ber. gef. ¹⁾	
1	0,7000	0,3216	0,1416	0,1675	0,1429	4 : 1	4 : 1,009
2	1,1288	0,5186	0,2284	0,2688	0,2294	..	4 : 1,005
3	0,6234	0,2864	0,1261	0,1482	0,1265	..	4 : 1,003
4	0,6819	0,3133	0,1380	0,1627	0,1389	..	4 : 1,007
5	0,4983	0,2289	0,1008	0,1182	0,1009	..	4 : 1,001

	akt. O ber. aus Ag, g	0,1-n. Na ₂ S ₂ O ₃ ²⁾ cm ³	akt. O gef. g	Verhältnis Ag : akt. O ber. gef.	
1	0,0119	13,92	0,0112	4 : 1	4 : 0,941
2	0,0192	23,23	0,0187	..	4 : 0,974
3	0,0106	12,77	0,0103	..	4 : 0,971
4	0,0116	14,20	0,0114	..	4 : 0,983
5	0,0085	10,42	0,0084	..	4 : 0,987

Basel, Anstalt für anorganische Chemie, Februar 1930.

¹⁾ Vermutlich haftet dem Präparat noch etwas Kalium-perphosphat an.

²⁾ Titer 1,0064.

Quelques remarques à propos du projet de réforme de la nomenclature de chimie organique ¹⁾

par Victor Grignard.

(26. III. 30.)

Au titre de membre de la délégation française aux Conférences annuelles de l'*Union Internationale de la Chimie*, j'ai eu l'honneur de faire partie de la Commission de Réforme de la Nomenclature de Chimie organique, et, en cette qualité, j'ai eu l'occasion de formuler des objections ou des contre-propositions à l'avant-projet du Comité de Travail, puis au projet lui-même.

Ces remarques, dont je ne revendique nullement la paternité complète, ne sont, assez souvent, sans doute, et j'en suis fort heureux, que l'expression ou le commentaire d'idées déjà formulées par d'autres chimistes²⁾; mais il n'en était pas moins utile, je crois, de les rassembler, de les coordonner, pour en permettre l'examen et la discussion au moment opportun. Elles ont paru, d'ailleurs, suffisamment dignes d'intérêt à la Commission réunie à Varsovie en 1927, pour que celle-ci m'ait fait l'honneur d'en demander l'impression à côté du Rapport du Comité de Travail³⁾.

Un certain nombre de ces propositions ont été adoptées et introduites dans le dernier Rapport du Comité de Travail, publié après la Conférence de La Haye en 1928, et que les grands périodiques chimiques viennent, à leur tour, de publier.

Il n'est pas douteux que ce Rapport suscitera de nouvelles observations et il est très désirable que les savants qui voudront bien apporter, sous cette forme, leur contribution à la tâche considérable que s'est imposée le Comité de Travail et à laquelle je tiens à rendre hommage ici, envoient leurs propositions, le plus tôt possible, à l'une des adresses indiquées dans le préambule du Rapport. La Commission de La Haye a, en effet, demandé que le vote final sur ce rapport ait lieu à la prochaine Conférence, c'est-à-dire en Septembre 1930, à Liège. Il est indispensable, pour que la nouvelle nomenclature ne reste pas lettre morte, comme l'ancienne, qu'elle puisse s'appuyer sur l'autorité du plus grand nombre possible de savants qui prendront, par cela même, l'engagement tacite de l'enseigner et de la faire respecter autour d'eux.

Je n'ai pas l'intention, ne voulant pas abuser de l'hospitalité qui m'est offerte, de rééditer, ici, l'ensemble de mes remarques. Bon nombre d'entre elles ne portent que sur des points de détail et il ne sera pas trop tard de les discuter quand les grandes lignes de la réforme auront été bien arrêtées.

Il est deux points, cependant, d'un caractère fondamental sur lesquels la Commission de La Haye n'a pas pris une position suffisamment nette pour imposer une discipline; je demande la permission de les exposer ici, avec l'espoir que de nombreux chimistes de tous pays les discuteront et apporteront leur opinion autorisée à Liège, soit directement, soit par leurs délégués nationaux.

¹⁾ La Fédération nationale des Associations de Chimie de France nous prie de publier ces remarques, comme supplément au Rapport de la Commission internationale de Réforme de la Nomenclature de Chimie organique, *Helv.* **12**, 1012 (1929). *La Réd.*

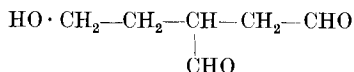
²⁾ Voir en particulier le rapport présenté par M. *Blaise* au nom de la Fédération Nationale des Associations de Chimie de France, à la Conférence Internationale de la Chimie à Lyon, en 1922.

³⁾ Les chimistes qui s'intéressent particulièrement à ces questions de nomenclature, trouveront ces documents réunis en une brochure publiée en 1928 par l'*Union Internationale de la Chimie*, secrétariat général, M. *Jean Gérard*, 49, rue des Mathurins.

C'est ainsi qu'il est indispensable d'établir, entre les groupements fonctionnels, un ordre de priorité, nécessité également, d'ailleurs, par d'autres considérations.

C'est là un classement assez délicat, en raison des exigences variées à satisfaire. Le Comité de Travail s'y est essayé dans la Règle 53; mais il semble qu'il y aurait avantage, comme je l'ai montré ailleurs (loc. cit., p. 19), à modifier l'ordre adopté, en particulier à rapprocher la fonction ammonium de la fonction amine et la fonction cétone de la fonction aldéhyde.

L'ordre de priorité permettra de choisir, en cas d'ambiguïté entre deux chaînes possibles. Mais il se présente, ici, une question importante et qu'il faudrait discuter. Considérons, par exemple, le corps suivant:



Devons-nous considérer la priorité de la fonction aldéhyde sur la fonction alcool comme absolue, c'est-à-dire prendre pour chaîne fondamentale celle qui contient les deux groupements aldéhyde (C₄), ou bien prendre la chaîne la plus longue (C₅) contenant encore deux fonctions, sans considération de priorité? Sans doute, faudrait-il examiner les diverses répercussions de ces deux alternatives. A première vue, il me semble préférable d'admettre la priorité absolue, parce qu'autrement nous serions conduits, par exemple, à considérer le dialdéhyde allyl-succinique, non comme un dérivé succinique, mais comme un hexénal (aldo).

En ce qui concerne les cycles, il est facile de constater que la règle proposée n'est nullement en contradiction avec la Règle 49 (§ 1), mais que, bien au contraire, elle la précise et l'éclaire. Si nous avons, par exemple, l'acide phényl-succinique, la Règle susdite conduirait volontiers à le considérer comme de l'acide phényl-acétique substitué; au contraire, avec la règle proposée, les groupements fonctionnels ayant la priorité, la chaîne fondamentale est, sans aucun doute, l'acide succinique.

Mais si le cycle porte plus d'une chaîne hydrocarbonée ou des groupements fonctionnels, il convient de le considérer comme l'enchaînement fondamental de la molécule et d'appliquer la Règle 49 (§ 2).

II. — La fonction « acide ».

C'est sur ce point que le Comité de Travail a le plus hardiment innové. Il a proposé (Règle 29) de ne plus compter le C de la fonction « acide » comme faisant partie de la chaîne fondamentale et de considérer le groupement « acide » comme un simple substituant. C'est, en effet, un procédé de dénomination que l'on rencontre assez fréquemment dans plusieurs littératures chimiques mais qui, s'il simplifie parfois l'expression, présente, à première vue, le très grave inconvénient de détruire la belle ordonnance établie dans la série aliphatique par le Congrès de Genève.

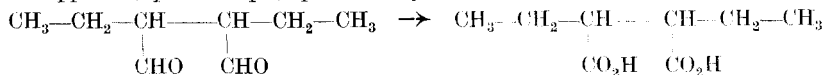
Cette proposition, que j'ai combattue dès le début, a été rejetée par la Commission de La Haye, par 19 voix contre 14¹⁾. Le Comité de Travail a enregistré cette opposition, mais le rapport primitif n'a pas été modifié en conformité avec ce vote, c'est-à-dire que la question reste posée et qu'il convient, par suite, de l'examiner avec toute l'attention qu'elle mérite.

1^o La Règle 29 (et la Règle 32 qui en découle) détruit l'harmonieuse liaison établie par le Congrès de Genève entre les fonctions d'une même chaîne, par exemple: pentane donne pentanol, pentanal, pentanoïque, pentane-nitrile, pentanamine, tandis qu'avec la Règle 29 on aurait pentane, pentanol, pentanal, butane-carboxylique, butane-carbonitrile, pentanamine. La notion d'une chaîne commune, en C₅, dans tous ces corps, a disparu.

1) Je puis indiquer aussi que M. le professeur *Mario Betti*, délégué italien au Comité de Travail, qui n'a pu assister à l'élaboration du Projet de Réforme, s'est déclaré opposé à la Règle 29.

2° Une difficulté importante apparaît dans l'application de la Règle 18 (choix de la chaîne fondamentale).

Supposons, par exemple, que nous ayons les deux corps suivants:



Le premier a, sans ambiguïté, pour chaîne fondamentale le dialdéhyde succinique; c'est le diéthyl-2,3-butane-dial. Mais si nous oxydons simplement, la fonction acide devenant un substituant, la chaîne fondamentale serait l'hexane et le diéthyl-2,3-butane-dioïque de notre actuelle nomenclature deviendrait l'hexane-3,4-dicarboxylique. Toute analogie de constitution a disparu entre les deux corps.

Considérons encore une série d'homologues d'un acide bibasique comme l'acide glutarique. Nous aurons, d'après la Règle 29:

propane-dicarboxylique-1,3
méthyl-3-pentane-dicarboxylique-2,4
éthyl-4-heptane-dicarboxylique-3,5

tandis qu'en conservant le principe de Genève, on a:

pentane-dioïque
triméthyl-2,3,4-pentane-dioïque
triéthyl-2,3,4-pentane-dioïque

L'homologie apparaît immédiatement ici, en même temps que la symétrie de la substitution. Avec la Règle 29, il est impossible de la soupçonner sans écrire les formules.

Mais il y a plus grave encore:

3° Considérons le pentane-nitrile. D'après la Règle 32, ce serait le butane-carbonitrile. Par hydrogénation ménagée, il donnera la butane-carbimine, puis la pentane-amine; première incohérence, déjà signalée.

D'autre part, partons du pentanal. Par action de NH_3 et déshydratation, il donne un corps qui, par dérivation logique, doit être appelé pentane-aldimine ou pentanimine-1, identique à butane-carbimine. Ainsi donc, suivant que nous partons de la fonction aldéhyde ou de la fonction acide (nitrile), nous arrivons, pour la fonction imine et dans le même système de nomenclature, à deux noms inconciliables.

Or, c'est précisément «butane-carbimine» qui serait seul correct d'après la Règle 32; et il est inadmissible car il ne peut s'adapter aux cétimines, isomères des aldimines. Par exemple, l'imine de la diéthylcétone est, dans la nomenclature actuelle, la pentanimine-3; l'isomérisie est évidente. Dans la nomenclature proposée, on ne peut même pas la dénommer correctement. Il faudrait la considérer comme un dérivé de substitution de l'éthane-carbimine, mais comment indiquer la place de la substitution, puisque le groupement carbiminc, considéré comme substituant, n'a pas de numéro? On n'a pas d'autre ressource que de l'appeler diéthyl-carbimine. Mais ce nom nous ramène, pour le produit d'hydrolyse, à diéthylcétone (et non à pentanone-3), c'est-à-dire à un autre système de nomenclature.

Dans une réponse à une objection (*loc. cit.*, page 25), le Comité de Travail déclare qu'il avait envisagé de considérer les autres fonctions primaires comme des substituants, mais qu'il s'est heurté à «l'obstacle de séparer complètement les alcools primaires des alcools secondaires et tertiaires». L'obstacle est exactement le même, ici, et tout aussi absolu.

Les arguments que je viens de présenter sont, je pense, suffisamment formels pour entraîner la conviction et me dispenser d'examiner jusqu'au bout, comme je l'ai fait ailleurs (*loc. cit.*), les arguments du Comité de Travail.

Il en est un cependant qui est d'ordre général et sur lequel je dirai mon sentiment pour terminer.

Le Comité déclare que la Règle de Genève, pour la fonction acide, n'a pas trouvé d'application, ce qui sous-entend que la Règle 29 a été plus généralement employée.

Outre que cette double et tendancieuse affirmation me semble fort exagérée, j'estime qu'il ne s'agit pas, pour nous, de suivre la masse et de construire sur les erreurs de nos devanciers. L'œuvre du Congrès de Genève, toute incomplète qu'elle fût, était parfaitement cohérente et logique. Avant d'en détruire une partie, il faut être bien certain d'avoir mieux à mettre à la place. Qu'un certain nombre de Maîtres n'aient pas voulu abandonner les habitudes acquises, en y mettant, peut-être même, un peu de parti-pris, c'est possible. Et ils ont pu entraîner à leur suite beaucoup de jeunes. Cela ne prouve nullement, même s'ils paraissent être en majorité (ce qui n'est nullement prouvé), que leur nomenclature soit supérieure à l'autre. Ils ont pu l'employer avec un succès apparent parce qu'ils n'ont pas eu l'occasion de rencontrer des obstacles comme ceux que je viens de signaler, obstacles qui auraient sûrement attiré leur attention et qu'en tout cas, il est du rôle des réformateurs de prévoir.

Quant à l'application, il ne faut nous faire aucune illusion; la nouvelle nomenclature ne sera pas plus employée que l'ancienne si l'on n'y tient la main. Quand les détails auront été réglés et que l'accord sera suffisamment général, il conviendra d'établir l'obligation d'employer le nom de nomenclature ou de le placer au moins une fois, en évidence, pour tout corps nouveau ou peu connu, à côté du nom préféré par l'auteur. Nous ne pouvons, en effet, avoir la prétention d'empêcher l'usage des noms triviaux ou de ceux qui, en conservant une précision suffisante, évitent d'alourdir la rédaction.

Nous comprenons fort bien que les Rédacteurs des grands périodiques chimiques ne puissent assumer le soin de faire eux-mêmes les corrections nécessaires, mais il pourrait être porté partout à la connaissance des auteurs que les mémoires ne seront pas acceptés à l'impression si la condition ci-dessus n'est pas remplie¹).

Lyon, Institut chimique, Faculté des Sciences.

Conseil de la Chimie suisse.

Séance tenue à Berne (Schweizerhof) le 13 avril 1929.

Le Conseil est au complet et la séance est ouverte par M. le Président *Pictet*; les procès-verbaux sont lus et adoptés. M. *Pictet* présente ensuite un rapport très complet sur l'activité du Conseil durant l'année 1928 et tout spécialement sur les deux réunions de La Haye auxquelles il prit part comme délégué; la première pour fêter le 25ème anniversaire de la Société de Chimie néerlandaise, séance qui fut plutôt historique que scientifique; la seconde au 9ème Congrès de la chimie pure et appliquée, séance avant tout administrative, visant à la révision des statuts.

Comme décisions importantes intervenues dans ce congrès, signalons les conférences qui ne se tiendront à l'avenir que tous les deux ans; Liège étant désigné pour la réunion de 1930, l'Espagne se réservant celle de 1932, le tour de la Suisse ne se présenterait donc qu'en 1934. Le nombre des commissions a été diminué par la réunion des différents groupes et le bureau de l'Union se composera du président et de 8 vice-présidents.

L'envoi de délégués à ce congrès devient toujours plus difficile vu les faibles allocations qui leur sont attribuées pour leurs déplacements; le bureau de l'Union s'occupe de cette question et peut-être verrons-nous un jour l'Union elle-même prendre à sa charge les frais des délégués; mais ne nous berçons pas de trop d'illusions, comme le fait remarquer très judicieusement le président.

¹) Le rapport de M. *Blaise* à Lyon (1922) appuyait également sur cette nécessité.

Pour 1929 le Conseil a reçu une invitation au 22^{ème} Congrès des chimistes polonais à Poznan, du 2 au 4 juillet; pour cette année-ci notre participation se bornera à l'envoi de remerciements et d'une dépêche.

Une demande de fonds avec invitation à participer à la commémoration du centenaire de Schützenberger nous a été adressée; les fêtes auront lieu à Paris à fin 1929 et les fonds récoltés serviront à la création de bourses destinées aux recherches scientifiques, industrielles et à des prix académiques. Mais, comme le fait très justement remarquer M. *Bosshard*, le Conseil ne dispose pas de fonds et ces demandes seront à adresser aux diverses sociétés faisant partie du groupement qui répondront individuellement à ces demandes.

M. le président *Pictet* qui, pour des raisons de santé, ne peut continuer à assumer la tâche de la présidence, demande à être relevé de ses fonctions. Après une longue discussion et de multiples tentatives de persuasion, M. *Pictet* maintient sa décision; ses collègues du Conseil, au nom de leurs sociétés respectives tiennent à le remercier pour la façon distinguée dont il a rempli ses fonctions durant de si longues années et pour tout le dévouement qu'il a apporté à notre cause en acceptant une délégation aux divers et nombreux congrès internationaux.

Malgré tous les efforts tentés auprès des différents membres du Conseil qui tous refusent la présidence pour divers motifs, le remplaçant de M. *Pictet* n'a pu être désigné. C'est dans cette atmosphère d'incertitude que M. le président sortant de charge lève cette séance.

Lausanne, le 17 juin 1929.

Le Secrétaire:
(signé) *Tschumi*.

Approuvé: Genève, le 21 juin 1929.

Le Président:
(signé) *A. Pictet*.

Conseil de la Chimie suisse.

Séance du 22 février 1930 à Zurich.

La séance est ouverte à 15 heures sous la nouvelle présidence de M. *Fichter*; sont présents: MM. *Arragon*, *Bosshard*, *Briner*, *Engl*, *Treadwell*, *Tschumi*, *Waser* (ce dernier remplaçant M. *Kreis* empêché). M. *Pictet* est retenu à Genève pour des raisons de santé.

Après quelques mots de remerciements du président à l'adresse de ses collègues qui l'ont appelé à la présidence, le procès-verbal de la séance du 13 avril 1929 est lu et adopté; à la demande du président les procès-verbaux des séances du Conseil seront publiés dans les « *Helvetica chimica acta* » après avoir été soumis aux divers membres du Conseil.

La rentrée de l'Allemagne dans l'Union internationale nous donne l'occasion d'ajouter une traduction allemande au titre de « Conseil de la chimie suisse ». Après diverses propositions le Conseil donne la préférence au titre « *Verband der schweizerischen chemischen Gesellschaften* » et laisse au président le soin d'entrer en relation avec les Sociétés cantonales de chimie qui sont comprises sous ce titre.

Diverses propositions émanant de l'Union internationale sont acceptées à l'unanimité:

- 1° Le Conseil approuve avec satisfaction l'adhésion de l'Allemagne à l'Union internationale de chimie.
- 2° Le Conseil approuve la décision de désigner le Siège de l'Union par une nouvelle votation lors de chaque congrès international de chimie.
- 3° Il accepte la simplification du titre de l'Union qui sera désormais « Union internationale de chimie ».
- 4° Il accepte également la proposition de soumettre les nouveaux statuts du « Conseil international des recherches » à l'approbation des Unions internationales qui le constituent.

L'Union internationale se réunissant tous les deux ans alternativement en conférences et en congrès, le tour de la Suisse se présenterait donc pour une conférence en 1934, celle de 1930 se faisant à Liège et le Congrès de 1932 en Espagne.

Une première tentative pour l'organisation de cette conférence a été faite auprès du Conseil fédéral, qui, pour ne pas créer de précédent, vu le grand nombre de congrès internationaux siégeant en Suisse, ne peut nous allouer de subsides. Il nous assure par la voix de M. le Conseiller fédéral *Meyer* de tout son appui moral; fort heureusement M. le Dr *Engi*, parlant au nom de l'Industrie chimique suisse, nous apporte des précisions d'un ordre plus pratique qui nous laissent entrevoir l'appui financier de la part des industriels.

La question de principe, soit d'inviter l'Union internationale à tenir en 1934 sa conférence en Suisse, est adoptée; M. le président fera les démarches nécessaires auprès de M. *Bülmann*, président de l'Union. En cas de réponse affirmative, nous demanderons également certains détails budgétaires et nous aurons ainsi quatre ans pour organiser cette conférence qui pourrait se tenir dans un de nos centres d'étrangers: Interlaken, Lucerne, Zermatt, etc.

La Suisse n'a droit qu'à un seul délégué pour la conférence de Liège en 1930; M. *Fichter* veut bien accepter cette délégation, mais il émet le vœu que d'autres collègues des trois sociétés se décident à l'accompagner afin que notre Conseil soit bien représenté au moment où il lance une invitation.

Aucune proposition individuelle n'étant faite, la séance est levée à 15 h. 45, ce qui permet ainsi aux membres du Conseil d'assister à la fin des délibérations de la Société suisse de chimie, qui tenait ce jour-même ses assises à l'Institut de chimie de l'École polytechnique fédérale de Zurich.

Lausanne, le 28 mars 1930

Approuvé: Bâle, le 29 mars 1930

Le Secrétaire:
(signé) *Tschumi*.

Le Président:
(signé) *Fr. Fichter*.

Bei der Redaktion eingelaufene Bücher:

(Die Redaktion verpflichtet sich nicht zur Besprechung der eingesandten Werke).

Liures reçus par la Rédaction:

(La rédaction ne s'engage pas à publier des analyses des ouvrages qui lui sont soumis).

Qualitative Analysis, by *C. J. Brockman*, Associate Professor of Chemistry, University of Georgia. Ginn & Company, Boston. X and 197 pages. 1929.

Trattato di Chimica organica, di *Giuseppe O'Ido*, Prof. ordinario di Chimica generale all' Università di Palermo. Edizioni Sandron. Palermo 1930. XV e 949 pag.

Über Indol-derivate des Anthracens.

(IV. Mitteilung über Anthracen-derivate¹⁾)

von Paul Ruggli und Ernst Henzi.

(11. IV. 30.)

Die vorliegende Arbeit verfolgt das Ziel, Versuche zur Angliederung stickstoffhaltiger Ringe an die 1,2-Stellung des Anthrachinons oder Anthracens auszuführen, wobei sich das Interesse hauptsächlich auf die Möglichkeit der Bildung von Indol-derivaten richtete. Als Ausgangsmaterialien dienten neben 2-Amino-anthrachinon und 2-Amino-anthracen das 1-Amino-2-methyl-anthrachinon und der 1-Amino-anthrachinon-2-aldehyd.

I. Derivate des 1-Amino-anthrachinon-2-aldehyds.

Bei der Nitrierung von 2-Methyl-anthrachinon (I) erhält man bekanntlich²⁾ das 1-Nitro-2-methyl-anthrachinon (II); wenn man die Darstellung bei genügend tiefer Temperatur vornimmt, werden hierbei keine Dinitroprodukte gebildet, und man kann geringe Mengen isomerer Mononitro-derivate nach *H. E. Fierz* und *A. Locher*³⁾ durch mehrstündiges Kochen mit Natriumsulfidlösung als wasserlösliche Sulfosäuren entfernen. So erhält man die reine 1,2-Verbindung, welche bei dem üblichen Reduktionsverfahren mit Natriumsulfidlösung in 1-Amino-2-methyl-anthrachinon (III) übergeht.

G. Kalischer in Firma *Cassella & Co.* hat die interessante Beobachtung⁴⁾ gemacht, dass gewisse Methylderivate der Anthrachinonreihe beim Erwärmen mit aromatischen Nitroverbindungen in Gegenwart von Alkalien oder Kaliumacetat in Aldehyde übergehen, wobei sich die zur Aminostufe reduzierte Nitroverbindung oder ein von Anfang an zugesetztes primäres Amin mit dem Aldehyd zu Verbindungen vom Typus eines Azomethins kondensieren. So entsteht durch mehrstündiges Kochen von 1-Amino-2-methyl-anthrachinon (III) mit Nitrobenzol und wenig Anilin in Gegenwart von wasserfreiem Kaliumacetat das rotviolette 1-Amino-2-phenylazomethin-anthrachinon⁵⁾ der Formel IV, das wir im folgenden kurz als „Azomethin“ bezeichnen wollen. Durch Verseifung mit konz. Schwefelsäure oder Salzsäure-Eisessig erhält man den freien

¹⁾ III. Mitteilung Helv. **12**, 71 (1929).

²⁾ *H. Römer* und *W. Lünck*, B. **16**, 696 (1883).

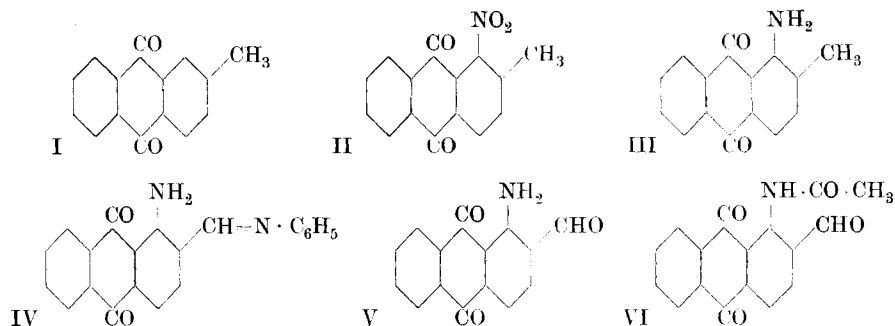
³⁾ Helv. **10**, 649 (1927); *H. E. Fierz*. D. R. P. 399741 (1924); Frdl. **14**, 859.

⁴⁾ D. R. P. 343064 (1915); D. R. P. 359138 (1916); Frdl. **13**, 396, **14**, 863.

⁵⁾ D. R. P. 343064, Beispiel 3.

1-Amino-anthrachinon-2-aldehyd¹⁾ (Formel V) in dunkelbraunen Kriställchen.

Der Aldehyd ist bereits zu einer Reihe von Kondensationen benutzt worden²⁾, z. B. mit Hydrazin, aromatischen Aminen, Aminophenolen, Aminothiophenolen, wobei meist Azomethine entstanden, die teilweise weiter in Thiazole und Oxazole übergeführt wurden. Einige Kondensationsprodukte wurden der Schwefelung unterworfen³⁾. Die meisten dieser Körper haben den Charakter von Küpenfarbstoffen.



Unsere Versuche mit dem Amino-aldehyd führten nur in einem Falle zur Angliederung eines Ringes, und zwar eines Pyridon-ringes. In der Hauptsache lieferten sie Aufschlüsse über die Frage der Reaktionsfähigkeit, insbesondere Kondensierbarkeit der in *o*-Stellung zueinander stehenden Amino- und Aldehydgruppe.

Durch Einwirkung von Essigsäure-anhydrid auf die Lösung des Amino-aldehyds in Schwefelsäure-monohydrat bei 60—70° wurde der gelbe 1-Acetamino-anthrachinon-2-aldehyd der Formel VI gewonnen. Er entsteht auch bei der Acetylierung des „Azomethins“ (IV) unter gleichen Bedingungen infolge einer Spaltung der Azomethin-gruppe, aber in weniger reiner Form. Durch Kochen mit methylalkoholischem Kaliumhydroxyd oder mässiges Erwärmen mit konz. Schwefelsäure kann er wieder zu 1-Amino-anthrachinon-2-aldehyd (V) verseift werden.

Die Acetylierung des Amino-aldehyds erfolgt etwas schwerer als beim 1-Amino-anthrachinon und entspricht etwa der des 1-Amino-2-methyl-anthrachinons.

Die Einwirkung von Benzoylchlorid auf den Amino-aldehyd in kochendem Nitrobenzol führte nicht zu einem Benzoylderivat; es wurde vielmehr aus zwei Molekeln Amino-anthrachinon-aldehyd durch Wasserabspaltung ein Kondensationsprodukt der Formel VII erhalten⁴⁾. Durch mässiges Erwärmen in konz. Schwefelsäure wird es wieder zu Amino-aldehyd aufgespalten.

1) D. R. P. 346188, Beispiel 1 und 2; Frdl. 13, 395, 396.

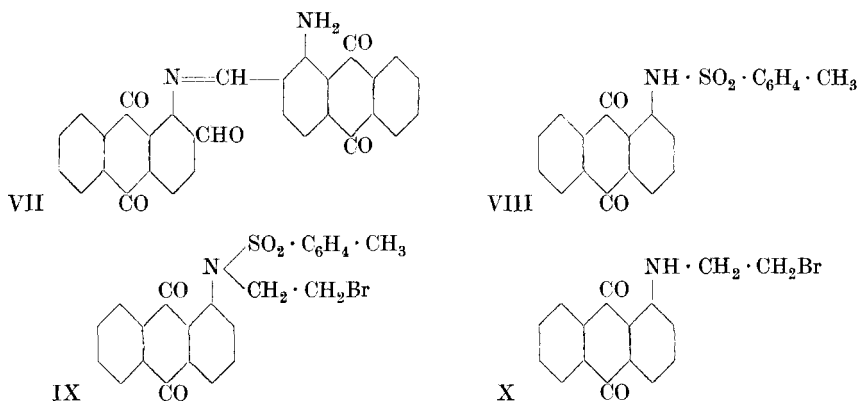
2) D. R. P. 343252, 366272, 436857; Frdl. 13, 404; 14, 863.

3) D. R. P. 376815; Frdl. 14, 865.

4) Über Anhydro-verbindungen aus *o*-Amino-benzaldehyd vergl. *Freundler*, C. r. 136, 370 (1903); *F. Seidel*, B. 59, 1894 (1926), 60, 2018 (1927); *Bamberger*, B. 60, 314 (1927).

Lässt man Nitrosylschwefelsäure auf die schwefelsaure Lösung des Amino-aldehyds einwirken, so erhält man beim Aufgiessen auf Eis gelbe Flocken, die offenbar aus einer (von uns nicht näher untersuchten) Diazoverbindung bestehen¹⁾.

Während die Acetylierung des Amino-aldehyds in der Amino-gruppe nach der oben beschriebenen Weise gelingt, verliefen die bisherigen Versuche zur Alkylierung mit Äthylenbromid negativ. Eine Alkylierung der Aminogruppe in Anthrachinon-derivaten gelingt oft besser, wenn man zunächst die saure Toluolsulfo-gruppe einführt²⁾; es gelang aber bisher nicht, den freien Amino-aldehyd oder sein Azomethin mit Toluolsulfo-chlorid in Pyridin zur Reaktion zu bringen. Offenbar ist im vorliegenden Fall die orthoständige Aldehydgruppe das Hindernis, da wir auf dem genannten Wege das 1-Amino-anthrachinon (ohne Aldehyd-gruppe) glatt in seine Toluolsulfo-verbindung (VIII) überführen konnten, die von *F. Ullmann* und *O. Fodor*³⁾ bereits auf anderem Wege erhalten wurde. Das letztgenannte 1-Toluolsulfamino-anthrachinon (VIII) liess sich durch längeres Kochen mit Äthylenbromid in alkalihaltigem Amylalkohol zu Bromäthyl-toluolsulfo-1-amino-anthrachinon (IX) alkylieren. Durch mässiges Erwärmen mit konz. Schwefelsäure wurde dann die Toluolsulfo-gruppe abgespalten und das 1-(β -Bromäthylamino)-anthrachinon (X) in schönen roten Kryställchen gewonnen. Es fand also nur einseitige Kondensation statt.



Da eine Kondensation der Amino-gruppe im Amino-aldehyd (V) mit Chloressigsäure für weitere Ringschlussversuche nützlich gewesen wäre, erhitzen wir sowohl den freien Amino-aldehyd wie sein Azomethin (IV) mit Chloressigsäure und Natriumacetat auf 160—170°, eine Methode, die im Falle des gewöhnlichen 1-Amino-anthrachinons nach *Chr. Seer* und *R. Weitzenböck*⁴⁾ ziemlich schwierig zu einem Anthrachinonyl-glycin

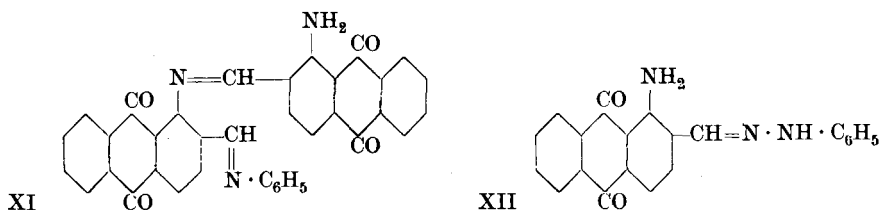
¹⁾ Nach Abschluss der Arbeit ersehen wir aus der Patentliteratur, dass dieselbe schon zu Umsetzungen benutzt worden ist.

²⁾ *F. Ullmann* und *O. Fodor*, A. 380, 317 (1911); *F. Ullmann* und *R. Medenwald*, B. 46, 1798 (1913).

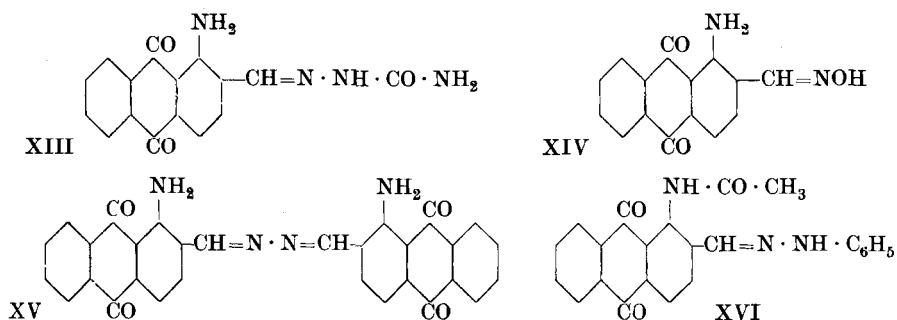
³⁾ A. 380, 317 (1911).

⁴⁾ M. 31, 379 (1910).

führt. In unserem Falle konnte keine Glycinbildung beobachtet werden, wohl aber bildete sich aus dem Azomethin (IV) ein hochschmelzender Körper, der in prächtigen roten Nadeln krystallisiert und nach Analyse und Molekulargewichtsbestimmung ein Kondensationsprodukt XI ist, das aus zwei Molekeln Azomethin unter Austritt einer Molekel Anilin gebildet ist. Entsprechend dieser Struktur lässt sich das Kondensationsprodukt durch mässiges Erwärmen mit konz. Schwefelsäure wieder zu Amino-anthrachinon-aldehyd und Anilin aufspalten.



Von den Reaktionen der Aldehydgruppe des 1-Amino-2-aldehyds sind bis jetzt nur Kondensationen mit aromatischen Aminen und Hydrazin bekannt. Sie wurden zunächst durch einige Beispiele vermehrt. Durch Kondensation mit Phenylhydrazin entsteht das Phenylhydrazon (XII), mit Semicarbazid das Semicarbazon (XIII), mit Hydroxylamin das Oxim (XIV) und mit Hydrazinsulfat das bekannte¹⁾, aber noch nicht näher beschriebene Azin (XV) des 1-Amino-anthrachinon-2-aldehyds. Auch vom 1-Acetamino-anthrachinon-2-aldehyd (VI) wurde das Phenylhydrazon (XVI) dargestellt. Alle diese Derivate sind tiefer gefärbt, schwerer löslich und höher schmelzend als die entsprechenden Abkömmlinge des gewöhnlichen Anthrachinon-2-aldehyds.



Es wurden nun weitere Versuche ausgeführt, die Aldehydgruppe mit reaktionsfähigen Methylengruppen zu kondensieren, ähnlich wie dies für den gewöhnlichen Anthrachinon-2-aldehyd bereits bekannt ist²⁾. Ein Versuch, durch Einwirkung von ω -Brom-acetophenon direkt zu einem Indolring zu gelangen, gab nur undefinierbare Körper. Ebenso

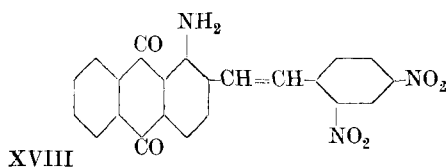
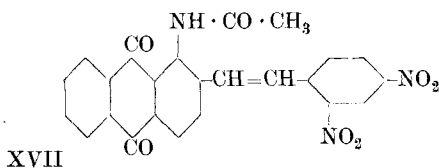
¹⁾ *L. Cassella & Co., D. R. P. 343252 (1915); Frdl. 13, 404.*

²⁾ *R. Lesser und R. Weiss, B. 46, 2657 (1912); A. Eckert, M. 35, 289 (1914); W. Jakob, Helv. 4, 782 (1921); P. Ruggli und A. Disler, Helv. 10, 938 (1927).*

gab der freie Amino-aldehyd mit Malonester, Di- und Trinitro-toluol in Gegenwart von Piperidin oder mit Natriumacetat und Essigsäure-anhydrid keine krystallisierbaren Körper. Nur mit dem Azomethin, phenylessigsaurem Natrium und Essigsäure-anhydrid konnte in schlechter Ausbeute ein Kondensationsprodukt erhalten werden, das mit dem unten beschriebenen Kondensationsprodukt aus Acetamino-aldehyd identisch war.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass die Kondensationsfähigkeit der Aldehydgruppe durch die o-ständige freie Amino-gruppe wesentlich gestört wird.

Es liess sich nun zeigen, dass diese Störung wegfällt, wenn die Amino-gruppe zuvor acetyliert wurde. Geht man nämlich vom 1-Acetamino-anthrachinon-2-aldehyd (Formel VI) aus, so lässt sich dieser leicht mit Dinitro-toluol oder Phenylessigsäure kondensieren. Die Kondensation mit der reaktionsfähigen Methylgruppe des 2,4-Dinitro-toluols in Gegenwart von etwas Piperidin verläuft mindestens so glatt wie beim gewöhnlichen Anthrachinon-2-aldehyd und führt zu einem hellgelben Produkt der Formel XVII, das als 1-Acetamino-2-(o, p-dinitro-phenäthylen)-anthrachinon bzw. als 2-Acetamino-3,4-phthaloyl-2',4'-dinitro-stilben zu bezeichnen ist.



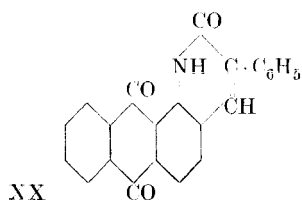
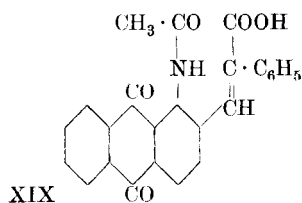
Durch Erwärmen mit konz. Schwefelsäure wird die Acetylgruppe abgespalten, und man erhält das dunkelbraunrote Dinitro-amino-phthaloyl-stilben (Formel XVIII).

Ein Versuch, durch Diazotieren der Amino-gruppe und Verkochen mit Kupferpulver ein Phenanthrederivat nach *Pschorr*¹⁾ zu erhalten, gab wohl eine gelbe Diazoverbindung, aber beim Verkochen keinen Ringschluss, sondern in kleiner Menge einen alkaliflöslichen, vielleicht phenol-artigen Körper. Auch Versuche zur Reduktion der Nitrogruppen gaben bisher keine krystallisierbaren Produkte.

Die Kondensation des 1-Acetamino-anthrachinon-2-aldehyds mit wasserfreiem Natrium-phenylacetat und Essigsäure-anhydrid wird wohl primär zum entsprechenden Phenyl-zimtsäure-derivat (XIX) führen, doch bildet die Carboxylgruppe sofort mit der Amino-gruppe ein Lactam unter gleichzeitiger Abspaltung der Acetyl-gruppe, ähnlich der Bildung von Carbostyryl aus o-Acetamino-benzaldehyd, Natriumacetat und Essigsäure-anhydrid nach *P. Friedländer*²⁾. Man erhält also unmittelbar das 3-Phenyl-7,8-phthaloyl-carbostyryl (Formel XX) in orangen Nadeln. Hier liegt ein Beispiel der noch wenig bekannten 1,2-Anthrapyridone vor.

¹⁾ B. 33, 162 (1900).

²⁾ B. 15, 2574 (1882).

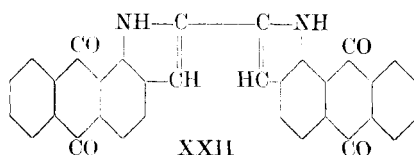
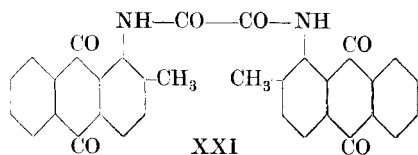


Konz. methylalkoholisches Kaliumhydroxyd fällt aus einer konz. Lösung des Carbostyryl-derivates in Pyridin das rote, schön krystallisierte Kaliumsalz der Enol-form, das aber durch Wasser wieder hydrolysiert wird.

II. Derivate des 1-Amino-2-methyl-anthrachinons.

Wie oben bemerkt, gelingt die Acylierung der Amino-anthrachinone gewöhnlich besser als die Alkylierung. Es wurde daher versucht, mit einem Acyl-derivat einen Ringschluss auszuführen.

W. Madelung¹⁾ führte bekanntlich das Oxalsäure-o-toluidid durch Erhitzen mit Natrium-amylat auf 360° im Leuchtgasstrom in Diindyl über. Wir versuchten, die Reaktion auf die Anthrachinonreihe zu übertragen. Zu diesem Zweck wurde das Oxalylderivat des 1-Amino-2-methyl-anthrachinons (Formel XXI) durch Erhitzen von Amino-methyl-anthrachinon mit Oxalylehlorid in Benzol dargestellt. Es könnte in Anbetracht seiner Ähnlichkeit mit dem Oxalsäure-o-toluidid unter Wasserabspaltung in das unbekannte Diphtaloyl-diindyl (XXII) übergehen, doch zeigte der Versuch, dass es sich unmittelbar oberhalb des Schmelzpunktes (330°) unter Verkohlungs zersetzte, sodass die geforderte Temperatur von 360° gar nicht erreicht wurde; andererseits findet unterhalb des Schmelzpunktes überhaupt keine Reaktion statt.

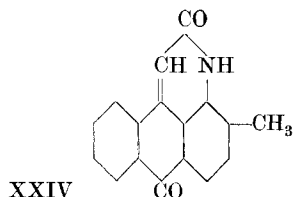
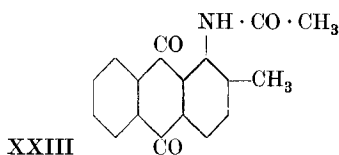


Analog der Bildung von 2-Methyl- β,γ -pyrindol aus β -Acetamino- γ -methyl-pyridin nach E. Königs²⁾ wurde das 1-Acetamino-2-methyl-anthrachinon (Formel XXIII) mit trockenem Natriumäthylat innig verrieben und bis auf 300° erhitzt. Es verkohlte dabei zum grössten Teil, daneben entstand in geringer Ausbeute ein mit tief gelber Farbe in Alkali löslicher Körper, der sich durch Oxydation mit Luft ausscheiden liess, also küpenartige Eigenschaften hatte. Die Lösung des oxydierten Produktes in konz. Schwefelsäure zeigte eine starke grüne Fluorescenz. Wir vermuten, dass die Wasserabspaltung, anstatt mit der Methylgruppe, mit der Carbonylgruppe des Anthrachinonkernes stattgefunden und zu einem 2-Methyl-anthrapyridon (XXIV) geführt hat. Solche Anthrapyridone werden ja gewöhnlich durch Erhitzen von 1-Acetamino-anthrachinonderivaten mit oder ohne Ätzalkalien dargestellt³⁾.

¹⁾ A. 405, 61 (1914).

²⁾ B. 60, 2111 (1927).

³⁾ Bayer & Co., D. R. P. 203752 (1908); Badische Anilin- und Sodafabrik, D. R. P. 212204, 216597 (1909).

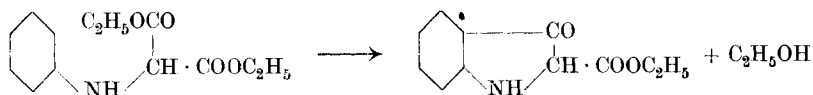


Die Ausbeute und Reinheit war so gering, dass vorläufig auf eine weitere Untersuchung verzichtet wurde.

III. Derivate des 2-Amino-anthrachinons und des 2-Anthramins.

Da die Einführung eines Kohlenstoffatoms, entweder zwischen Amino- und Aldehydgruppe des 1-Amino-anthrachinon-2-aldehyds oder zwischen Amino- und Methylgruppe des 1-Amino-2-methyl-anthrachinons unter Bildung eines indolartigen Ringes, auf Schwierigkeiten stiess, wurde die Einführung von zwei Kohlenstoffatomen an die Aminogruppe und Ringschluss mit der Orthostellung des Kernes versucht. Der in den vorherigen Versuchen anwesende Orthosubstituent musste dann natürlich wegfallen. Es sind zahlreiche ähnliche Reaktionen in der Benzol- und Naphtalin-reihe bekannt, so z. B. die Bildung von Indoxyl aus Phenylglycin oder die Bildung von Indoxyl-carbonsäure-äthylester aus Anilido-malonsäure-diäthylester nach *B. Blank*¹⁾.

Die *Blank*'sche Indigosynthese geht von primären aromatischen Aminen aus, z. B. Anilin-, p-Toluidin, β -Naphthylamin, die mit Brommalonsäure-diäthylester kondensiert werden. Diese Kondensation geht leicht, entweder beim Stehen bei Zimmertemperatur oder durch kurzes Kochen in alkoholischer Lösung, wobei nur die Hälfte des Amins die Kondensation eingeht, da die andere Hälfte zur Bindung des freiwerdenden Bromwasserstoffs verwendet wird. Diese Kondensationsprodukte spalten beim Erhitzen auf 260° spontan Alkohol ab und gehen im Falle des Anilido-malonsäure-esters nach folgendem Schema in Indoxyl-carbonsäure-ester über.

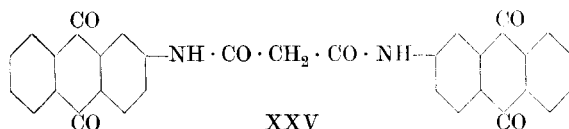


Durch Verseifung der Carbäthoxylgruppe, Abspaltung von Kohlendioxyd und Oxydation lässt sich dann der Indigo gewinnen.

Die *Blank*'sche Synthese wurde zunächst mit dem 2-Amino-anthrachinon versucht. Es konnte aber beim Erhitzen des Amins mit Brommalonsäure-ester kein bestimmtes Kondensationsprodukt gefasst werden, da die beiden Komponenten erst bei so hoher Temperatur miteinander reagieren, dass sich der Brommalonsäure-ester dabei zersetzt. Auch der Ersatz des 2-Amino-anthrachinons durch seine Toluolsulfoverbindung bzw. deren Silbersalz gab keine besseren Resultate.

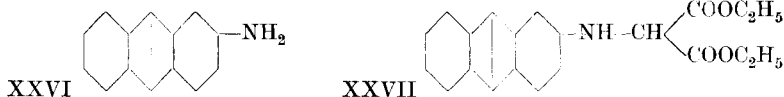
¹⁾ B. 31, 1812 (1898).

Nebenbei sei bemerkt, dass wir durch Kochen von 2-Amino-anthrachinon mit (bromfreiem) Malonester in Nitrobenzol unter Abspaltung von Alkohol ein gelbes Malonylbis-(2-amino-anthrachinon) der Formel XXV erhielten, das den bekannten Algoldfarbstoffen nahesteht.



Da die Kondensation von Brommalonsäure-ester mit 2-Amino-anthrachinon, die wieder auf eine Alkylierung eines Amino-anthrachinons hinausgeht, keine befriedigenden Resultate ergab, wurde sie an einem näheren Verwandten des Anilins und Naphtylamins wiederholt, nämlich am 2-Amino-anthracen (β -Anthramin), und dieser Schritt führte auch später zum gewünschten Indolringschluss.

Die Kondensation von 2-Anthramin (Formel XXVI¹⁾ mit Brommalonsäure-diäthylester verläuft allerdings nicht so rasch wie beim Naphtylamin oder Anilin. Erst durch 16-stündiges Kochen in Alkohol am Rückflusskühler kondensiert sich die Hälfte des Anthramins zu β -Anthramino-malonsäure-diäthylester (Formel XXVII), während die andere Hälfte durch Verbindung mit dem frei gewordenen Bromwasserstoff sich der Reaktion entzieht; aus der Mutterlange lässt sich allerdings der grösste Teil des unverbrauchten Anthramins zurückgewinnen.



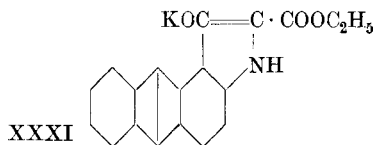
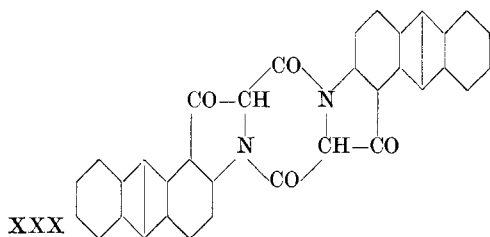
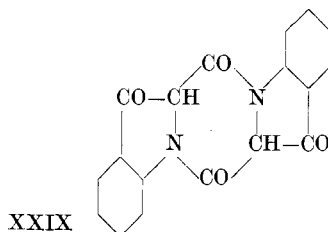
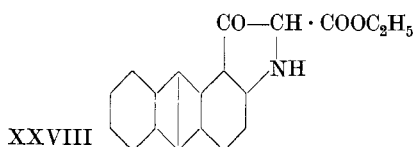
Der β -Anthramino-malonsäure-diäthylester spaltet beim Erwärmen über den Schmelzpunkt Alkohol ab (der auch isoliert wurde), und geht in einen Anthracen-indoxylsäure-äthylester über. Wir erteilen ihm die Formel XXVIII mit Ringschluss nach der 1-Stellung hin, die in Analogie zum Verhalten des entsprechenden Naphtylaminderivates und mit Rücksicht auf die grössere Reaktionsfähigkeit der 1-Stellung die wahrscheinlichere ist gegenüber dem ebenfalls denkbaren Ringschluss nach der 3-Stellung hin.

Beim Anilido-malonester gelingt dieser Ringschluss am besten bei 260°, beim Toluideo-malonsäure-ester bei etwa 250° und beim β -Naphtylamino-malonsäure-ester bei 230⁰²). In der Anthracenreihe verlief die Reaktion am besten bei 220—230°; die optimale Temperatur scheint also mit der Molekelvergrößerung zu sinken.

¹⁾ Der „Parastrich“ im mittleren Kern bei dieser und den folgenden Formeln soll natürlich nicht die alte Parabindung des Anthracens wieder zur Diskussion stellen; es soll vielmehr nur der Anthracenkern deutlicher vom Anthrachinonkern unterschieden werden, wie dies vielfach in der neueren Literatur üblich ist.

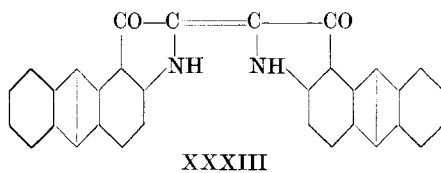
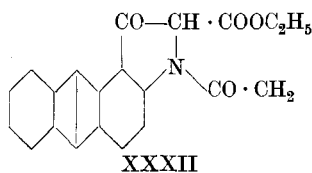
²⁾ Vergl. *R. Blank*, B. 31, 1816, 1817 (1898).

Die Bildung des Anthracen-indoxylsäure-esters verläuft mit einer Ausbeute von über 90 %. Daneben entstehen einige Prozente eines sehr hochschmelzenden Produktes, für das sich auch bei der gewöhnlichen Indoxylsäure-ester-Synthese nach *R. Blank* ein Analogon findet. Nach *M. Conrad* und *H. Reinbach*¹⁾ entsteht nämlich als Nebenprodukt ein Diaci-piperazin-derivat, das er als „Diindoxylsäure-anhydrid“ (Formel XXIX) bezeichnet. Die Ausbeute an diesem Nebenprodukt hängt von der Erhitzungstemperatur ab. Auch bei unseren Versuchen stieg die Ausbeute an einem solchen Nebenprodukt, das man analog als Di-anthracen-2,1-indoxylsäure-anhydrid (Formel XXX) bezeichnen kann, in einem Falle auf 15 %, offenbar weil die Schmelze etwas zu hoch erhitzt worden war. Im allgemeinen schwankten die Ausbeuten an diesem Nebenprodukt zwischen 3 und 7 %.



Der Anthracen-indoxylsäure-ester (XXVIII) gibt, ähnlich dem Indoxylsäure-ester²⁾, ein Kaliumsalz (XXXI), aus dem man mit Wasser oder Säuren den Anthracen-indoxylsäure-ester zurückerhält.

Durch Kochen mit Essigsäure-anhydrid erhält man eine fast farblose Mono-acetylverbindung, die wohl als N-Acetyl-anthracen-indoxylsäure-ester (Formel XXXII) anzusprechen ist, da die Substanz in Alkali etwas löslich ist³⁾.



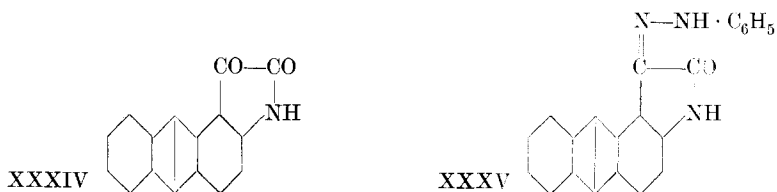
¹⁾ B. 35, 524 (1902).

²⁾ *A. v. Baeyer*, B. 14, 1742 (1881).

³⁾ In wässrigem Alkali merklich löslich, in alkoholischem Kaliumhydroxyd besser als in Alkohol allein.

Der Anthracen-indoxylsäure-ester (XXVIII) lässt sich schwer verseifen. Nach *A. v. Baeyer*¹⁾ und *C. Forrer*²⁾ wird der gewöhnliche Indoxylsäure-ester am besten durch Erhitzen in einer Natriumhydroxydschmelze bei 180—190° verseift; man erhält dann durch Verdünnen und Ansäuern die Indoxylsäure. In unserm Falle konnten wir wohl auf diese Weise den Anthracen-indoxylsäure-ester verseifen, aber weder Anthracen-indoxylsäure noch Anthracen-indoxyl in fester Form gewinnen. Wir gingen daher direkt zur Oxydation, d. h. zur Bildung des Anthracen-indigos über. Die mit Wasser verdünnte Natriumhydroxydschmelze des Anthracen-indoxylsäure-esters oder seines Acetylderivates oxydiert sich rasch an der Luft, am besten beim Einblasen von Luft in die auf 60—70° erwärmte Lösung. Es scheidet sich dabei der Anthracen-indigo in Form einer zunächst rotbraun aussehenden Haut ab. Durch Umkrystallisieren aus sehr viel Nitrobenzol wird der Farbstoff in blaustichig schwarzen Nadelchen krystallisiert erhalten. Wir formulieren ihn aus den oben genannten Gründen als 2,1-Indigo der Formel XXXIII, doch wird neben einer (weniger wahrscheinlichen) 2,3-Form weiter unten noch eine indirubin-artige Formel zu diskutieren sein.

Die Ausbeute an umkrystallisiertem Anthracen-indigo beträgt nur 38 %; denn neben dem Farbstoff entsteht ein alkalilösliches, durch Luft nicht weiter oxydierbares zweites Produkt, das mit Säure ausgefällt wird. Wir zogen für diese Substanz zunächst die Formel einer Indoxylsäure in Betracht, doch erwies sie sich durch die nähere Untersuchung als ein Anthracen-isatin, in welchem wir mit Vorbehalt ebenfalls einen Ringschluss nach der 1-Stellung, entsprechend Formel XXXIV, annehmen. Die Substanz wird aus Eisessig in dunkelblauen bis schwarzen Krystallen erhalten.

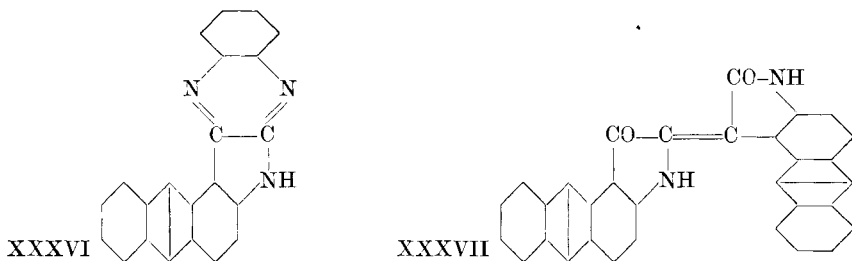


Das Anthracen-isatin kann entweder in der Natronschmelze selber oder bei der Oxydation mit Luft entstanden sein. Diese Frage ist noch nicht sicher entschieden. Bis jetzt können wir nur sagen, dass ein Versuch, in welchem sowohl die Schmelze wie ihre Auflösung im Stickstoffstrom vorgenommen wurden, ungefähr die gleichen Mengen Farbstoff und Anthracen-isatin ergab; die Oxydation eines Teils der Substanz zur Isatinstufe scheint also nicht auf einer Oxydation durch Luft in der Schmelze zu beruhen.

¹⁾ B. **14**, 1743 (1881).

²⁾ B. **17**, 976 (1884).

Das Anthracen-isatin gibt, ähnlich dem gewöhnlichen Isatin, ein Phenylhydrazon (Formel XXXV) und mit o-Phenylendiamin ein Indophenazin¹⁾ (Formel XXXVI).



Die Anwesenheit von Anthracen-isatin und Anthracen-indoxyl in der Alkalischemelze könnte auch auf die Bildung von Anthracen-indirubin (Formel XXXVII) schliessen lassen; da jedoch der Farbstoff erst bei der Oxydation mit Luft ausfällt, also in der Schmelze anscheinend noch nicht vorhanden war, halten wir diese Auffassung für weniger wahrscheinlich — es sei denn, der Farbstoff habe in der Schmelze als fertige Küpe und nicht als Indoxyl vorgelegen.

Farbe des Anthracen-indigofarbstoffs: Der Farbstoff erscheint beim Ausfällen mit Luft zunächst dunkelrot bis rotbraun; in krystallisiertem Zustand ist er fast schwarz mit einem Stich ins Blaue. In heissem Nitrobenzol ist er mit brauner bis rotbrauner Farbe, in heissem Anilin mit rotvioletter Farbe löslich. In konz. Schwefelsäure oder Schwefelsäure-monohydrat löst er sich mit rein grüner Farbe.

Eine Verkopung mit Hydrosulfit und wässrigem Alkali gelingt nicht, was insofern begreiflich ist, als ja keine Anthrachinon-, sondern nur Anthracengruppen vorliegen und die indigoide Mittelgruppe also an einen grossen indifferenten Komplex gebunden ist. Auch sind ja bei echten Anthrachinonderivaten wiederholt Beispiele von Unverküpbarkeit gefunden worden²⁾. Wenn man organische Lösungsmittel wie Alkohol oder Pyridin zur alkalisch-wässrigen Hydrosulfitlösung hinzufügt, erhält man allerdings eine rotstichig violette Lösung, die Baumwolle nach dem Verhängen in einem schwachen, unschönen und stumpfen Weinrot anfärbt, doch zeigt diese „Färbung“ eine solche Verschiedenheit von der Farbe des krystallisierten Farbstoffs, dass wir noch keineswegs von einer normalen Verküpbarkeit überzeugt sind.

Als Abkömmling des Anthracens³⁾ lässt sich der Farbstoff leicht sulfonieren. Unsere bisherigen Versuche bezweckten dabei weniger die Herstellung definierter Produkte, als vielmehr die Überführung in eine wasserlösliche Form. Die Lösung in kalter konz. Schwefelsäure ist grün und gibt beim Eingiessen in Wasser braunviolette Flocken. Beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure geht die Farbe zunächst in ein blautichiges Grün

¹⁾ Vergl. *E. Fischer*, B. **16**, 507 (1884); *E. Schunck* und *L. Marchlewski*, B. **28**, 2528 (1895).

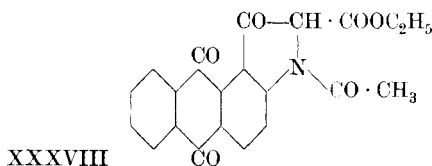
²⁾ Vergl. z. B. das ang.-Phtaloyl-anthracen, *E. Clar* und *Fr. John*, B. **62**, 3022 (1929).

³⁾ Über die Sulfonierung von Anthracen vergl. *C. Graebe* und *C. Liebermann*, B. **1**, 186 (1868); *C. Liebermann* und *G. v. Rath*, B. **8**, 246 (1875); *C. Liebermann* und *K. Boeck*, B. **11**, 1613 (1878); *Soc. St. Denis*, D. R. P. 72226, 77311 (1893); *Farbenfabriken F. Bayer & Co.*, D. R. P. 251695 (1911); *M. Battegay* und *P. Brandt*, Bl. [4] **31**, 910 (1922), **33**, 1667 (1923).

über und wird bei 120° blau; beim Eingiessen einer solchen Lösung in kaltes Wasser fallen ebenfalls nach einiger Zeit rotviolette Flocken aus. Erwärmt man dagegen die Lösung in konz. Schwefelsäure eine halbe Stunde auf 150°, so bleibt die Lösung blau, und der sulfonierte Farbstoff bleibt auch beim Verdünnen mit Wasser mit blauer Farbe gelöst. Wolle wird davon in einem dunkelbraunen Ton angefärbt. Die sulfonierte Verbindung lässt sich leicht zu einer grünen Lösung reduzieren.

Man kann auch auf einem andern Wege zu dem gleichen oder jedenfalls einem sehr ähnlichen sulfonierten Produkt gelangen. Schon *A. v. Baeyer*¹⁾ hat festgestellt, dass beim Erwärmen von Indoxyl-carbonsäure-ester in konz. Schwefelsäure Indigo-sulfosäure entsteht. Der Anthracen-indoxylsäure-ester (XXVIII) zeigt die gleiche Reaktion. Bei 100° wird er verseift und zudem noch sulfoniert; das Verseifungsprodukt lässt sich in alkalischer Lösung zu einem sulfonierten Farbstoff oxydieren, dessen Schwefelgehalt etwas unter demjenigen einer Disulfosäure liegt. Die Lösung lässt sich ähnlich verköpfen wie die des Sulfonierungsproduktes aus fertigem Farbstoff.

Es wurde weiterhin mit den in dieser Arbeit beschriebenen Anthracenderivaten eine Reihe von Oxydationsversuchen ausgeführt, um zu den entsprechenden Anthrachinonderivaten zu gelangen. Die leichter löslichen Substanzen gaben aber mit Chromsäure in Eisessig meist unerfreuliche Produkte, während die schwerer löslichen, z. B. der Farbstoff, nur in konz. Schwefelsäure gelöst werden konnten und dabei der Sulfonierung anheimfielen. Nur der Acetyl-anthracen-indoxyl-carbonsäure-ester (XXXII) ging in schlechter Ausbeute in das Acetylderivat des Anthrachinon-indoxyl-carbonsäure-esters (XXXVIII) über.



Der Direktion der *Gesellschaft für Chemische Industrie* in Basel sprechen wir für die freundliche Überlassung von Ausgangsmaterial unsern verbindlichsten Dank aus.

Experimenteller Teil.

1-Nitro-2-methyl-anthrachinon (Formel II) und *1-Amino-2-methyl-anthrachinon* (Formel III).

Die Darstellung erfolgte nach Angaben von *H. E. Fierz* und *A. Locher*²⁾ durch Nitrieren von 2-Methyl-anthrachinon in konz. Schwefelsäure mit Kaliuntnitrat, die Reinigung ebenfalls nach Angabe der genannten Autoren durch Kochen mit Natriumsulfidlösung. Durch Auskochen mit Alkohol wurden geringe Mengen von unverändertem Methyl-anthrachinon entfernt. Durch Reduktion der Nitroverbindung mit Natriumsulfid³⁾ wurde das 1-Amino-2-methyl-anthrachinon erhalten.

Azomethin des 1-Amino-anthrachinon-2-aldehyds (Formel IV).

Die Darstellung wurde nach dem D. R. P. 343064, Beispiel 3, von *L. Cassella & Co.*⁴⁾ vorgenommen und nur die Kochdauer etwas abgekürzt und die Menge des Nitrobenzols etwas vermindert.

¹⁾ B. **14**, 1742 (1881).

²⁾ Helv. **10**, 649 (1927).

³⁾ *H. E. Fierz* und *A. Locher*, Helv. **10**, 650 (1927).

⁴⁾ Frdl. **13**, 396, 397.

20 g 1-Amino-2-methyl-anthrachinon wurden in 100 cm³ Nitrobenzol unter Zusatz von 5 cm³ Anilin heiss gelöst. Zu der dunkelroten Lösung wurden 5 g geschmolzenes Kaliumacetat zugegeben und 4 Stunden gekocht. Die Lösung wurde im Verlauf der Reaktion tief blaurot. Nach 4 Stunden wurde heiss filtriert und erkalten gelassen. Das Azomethin krystallisierte in schönen rotvioletten Nadeln aus. Die Ausbeute beträgt 17,0 g = 63% der Theorie. Durch Eindampfen der Mutterlauge kann man noch etwa 3,0 g an stark verunreinigtem Azomethin gewinnen. Durch Umkrystallisieren aus Nitrobenzol oder Pyridin erhält man das reine Produkt in glänzenden rotvioletten Nadeln vom Smp. 212—213°.

1-Amino-anthrachinon-2-aldehyd (Formel V).

Die Darstellung erfolgte nach *L. Cassella & Co.*, D. R. P. 346 188, durch Verseifung des oben beschriebenen Azomethins mit konz. Schwefelsäure¹⁾.

Kondensationsprodukt aus 2 Molekeln 1-Amino-anthrachinon-2-aldehyd: Anhydro-bis-(1-amino-anthrachinon-2-aldehyd) (Formel VII).

2,51 g 1-Amino-anthrachinon-2-aldehyd werden in 10 cm³ heissem Nitrobenzol gelöst. Zu der siedenden dunkelrotbraunen Lösung werden innerhalb 15 Minuten 3,0 g Benzoylchlorid zugegeben. Die Lösung wird etwas dunkler. Man lässt 24 Stunden an einem kühlen Orte stehen und saugt dann die feinen ausgeschiedenen karminroten bis weinroten Nadelchen ab. Für die Analyse wurde das Produkt noch einigemal aus wenig Nitrobenzol umkrystallisiert. Das reine Produkt bildet dunkelkarminrote glänzende feine Nadelchen vom Smp. 380—390° (Zersetzung).

4,120 mg Subst. gaben 11,210 mg CO₂ und 1,360 mg H₂O

4,485 mg Subst. gaben 0,2308 cm³ N₂ (21°, 725 mm)

C₃₀H₁₆O₅N₂ Ber. C 74,37 H 3,30 N 5,78%

Gef. „ 74,21 „ 3,69 „ 5,70%

In Äther, Alkohol und Benzol sehr schwer löslich, schwer in Eisessig, besser in heissem Pyridin und Nitrobenzol. In kalter konz. Schwefelsäure löslich mit rotvioletter Farbe, die beim Erwärmen auf 100° in gelb übergeht.

Mit Natronlauge und Hydrosulfit bildet es eine braunrote Küpe.

1-Acetamino-anthrachinon-2-aldehyd (Formel VI).

2,51 g 1-Amino-anthrachinon-2-aldehyd werden in 25 g Schwefelsäure-monohydrat eingetragen, worin sie sich mit dunkelbrauner Farbe lösen. Darauf werden unter gutem Rühren 5 g Essigsäure-anhydrid tropfenweise zugegeben, wobei die Temperatur bis auf 60—70° steigen darf. Es wird nun weiter gerührt, bis ein Tropfen, in Wasser eingetragen, keine rotbraunen, sondern gelbe bis olivgrüne Flocken gibt. Nach einiger Zeit wird die noch lauwarmer Lösung auf die zehnfache Menge Eis gegossen. Der anfangs gelbe bis braune Niederschlag wird nach kurzer Zeit olivgrün; er wird abfiltriert, mit viel Wasser bis zur Neutralität gewaschen, auf Ton gestrichen und getrocknet.

¹⁾ Frdl. 13, 395, 396.

Das Rohprodukt ist noch stark verunreinigt; es wird ein paarmal mit je 50 cm³ siedendem Xylol ausgezogen, woraus das reine Acetylderivat als gelbes Pulver in einer Ausbeute von 1,9—2 g = 60—70 % der Theorie auskrystallisiert. Zur Analyse wurde es noch zweimal aus Nitrobenzol umkrystallisiert, mit Alkohol ausgekocht und auf dem Wasserbad getrocknet. Das reine Produkt bildet kleine dicke gelbe Krystalle, die bei 220—230° zusammensintern und bei 237—240° unscharf schmelzen.

0,2323 g Subst. gaben 0,5959 g CO₂ und 0,0803 g H₂O

0,2779 g Subst. gaben 11,62 cm³ N₂ (9,5°, 730 mm)

C₁₇H₁₁O₄N Ber. C 69,62 H 3,77 N 4,77%

Gef. „ 69,96 „ 3,86 „ 4,79%

In Äther, Alkohol und Benzol schwer löslich, mässig in heissem Eisessig und Xylol, leicht in heissem Nitrobenzol und Pyridin.

Durch kochendes, verdünntes wässriges Alkali wird die Substanz kaum angegriffen; mit heissem alkoholischem Kaliumhydroxyd dagegen wird sie schnell verseift.

In kalter konz. Schwefelsäure löst sie sich mit gelber Farbe auf.

p-Toluolsulfo-1-amino-anthrachinon (Formel VIII).

Die Substanz wurde von *F. Ullmann* und *O. Fodor*¹⁾ aus 1-Chlor-anthrachinon und *p*-Toluolsulfamid dargestellt. Wir erhielten sie auf folgendem Wege:

22,3 g 1-Amino-anthrachinon ($\frac{1}{10}$ Mol) und 21,0 g *p*-Toluolsulfochlorid (ber. 19,0 g) werden in 100 cm³ Pyridin gelöst und 15 Minuten zum Sieden erhitzt. Die noch warme tiefrote Lösung wird in 200 cm³ kalten Alkohol gegossen. Nach dem Erkalten wird der gelbe krystallisierte Niederschlag abfiltriert und mit wenig Alkohol ausgewaschen. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

Zur Reinigung wird das Rohprodukt in warmer 5-proz. methyl-alkoholischer Natronlange gelöst. Die filtrierte rote Lösung wird mit verdünnter Salzsäure gefällt und einige Minuten auf dem Wasserbad erwärmt. Die Ausbeute beträgt 34,0 g = 90,5 % der Theorie. Smp. und Verhalten stimmen mit den Angaben von *Ullmann* und *Fodor* überein.

Bromäthyl-p-toluolsulfo-1-amino-anthrachinon (Formel IX).

3,8 g *p*-Toluolsulfo-1-amino-anthrachinon ($\frac{1}{100}$ Mol) werden mit 0,56 g ($\frac{1}{100}$ Mol) Kaliumhydroxyd in 25 cm³ Amylalkohol heiss gelöst und mit 6,0 g (etwa $\frac{3}{100}$ Mol) Äthylenbromid 20 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Alle 5 Stunden werden 0,5 g Kaliumhydroxyd zugegeben, um die Lösung deutlich alkalisch zu halten. Nach dem Erkalten werden die orangeroten Krystalle abfiltriert und mit wenig Alkohol ausgewaschen.

¹⁾ A. 380, 317 (1911).

Das Rohprodukt wird mit 50 cm³ Eisessig ausgekocht. Aus der Lösung krystallisieren 1,1 g kleine gelbe rhomboedrische Blättchen von Bromäthyl-p-toluolsulfo-1-amino-anthrachinon aus. Der Schmelzpunkt liegt bei 165°. Der Rest des Rohproduktes besteht aus unverändertem Ausgangsmaterial.

21,380 mg Subst. gaben 12,820 mg BaSO₄
 $C_{23}H_{18}O_4NSBr$ Ber. S 6,61%
 Gef. „ 8,23%¹⁾

In Äther, Alkohol und Benzol schwer löslich, ziemlich leicht in heissem Eisessig, leicht in Nitrobenzol.

In konz. Schwefelsäure mit karminroter Farbe löslich, die beim Erwärmen auf 60—70° in gelb umschlägt.

1-(β-Bromäthylamino)-anthrachinon (Formel X).

2,0 g Bromäthyl-p-toluolsulfo-1-amino-anthrachinon werden in 10 cm³ kalter konz. Schwefelsäure gelöst und während einer Minute auf 50—60° erwärmt. Die ursprünglich rote Farbe schlägt dann in ein helles Gelb um. Die abgekühlte Lösung wird in 100 cm³ kaltes Wasser gegossen, der rote flockige Niederschlag abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Die Ausbeute an Rohprodukt ist quantitativ. Aus Alkohol krystallisiert das reine Produkt in schönen langen dunkelroten Nadeln, welche bei 157° schmelzen²⁾.

0,1041 g Subst. gaben 0,0571 g AgBr
 $C_{16}H_{12}O_2NBr$ Ber. Br 24,21 Gef. Br 23,34%

In Äther und Benzol ziemlich schwer löslich, mässig in heissem Alkohol und Eisessig, sehr leicht in Pyridin.

In kalter konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe löslich.

Kondensationsprodukt des Azomethins (Formel XI).

Anschliessend an einen erfolglosen Versuch, den Aminoaldehyd mit Monochloressigsäure umzusetzen, wurde derselbe Versuch auch mit dem Azomethin ausgeführt:

Ein Gemisch von 3,26 g Azomethin, 1,5 g wasserfreiem Natriumacetat und 7,0 g Monochloressigsäure werden im Ölbad auf 160—170° erwärmt, wobei sich das Azomethin zum Teil in der geschmolzenen Monochloressigsäure auflöst. Nach etwa 5 Minuten beginnt eine ziemlich heftige Kohlendioxydentwicklung. Nach einer Viertelstunde wird die Masse aus dem Ölbad herausgenommen und erkalten gelassen. Der Kolbeninhalt wird mit etwa 400 cm³ heissem Wasser ausgelaugt, um die Chloressigsäure und das Natriumacetat herauszulösen. Das Waschwasser ist gelb bis orange gefärbt und enthält 0,3—0,4 g Anilin gelöst

¹⁾ Der zu hohe Schwefelgehalt ist wahrscheinlich auf einen zu niedrigen Bromgehalt zurückzuführen, dadurch dass die lange Einwirkung von Alkali etwas Bromwasserstoff abspaltete. Vergl. die Analyse des folgenden Präparates.

²⁾ Die Ausbeute an umkrystallisiertem Produkt betrug aber nur 20—30%.

(bestimmt durch Destillation mit Dampf, Ausäthern und Überführung in Acetanilid). Der wasserunlösliche Rückstand bildet ein dunkelrotes Pulver, welches durch Auskochen mit Sodalösung von alkalilöslichen Bestandteilen befreit wird. Aus der tiefroten alkalischen Lösung fallen nach Ansäuern etwa 0,2 g ziegelrote Flocken aus. Der in Alkali unlösliche Hauptteil wird aus Pyridin umkrystallisiert, worin er sich mit dunkelroter Farbe löst und in Form von schönen roten Krystallnadeln herauskommt. Der Smp. liegt bei 334°.

In Äther unlöslich, sehr schwer in Alkohol, Benzol und Eisessig, besser in Xylol und Nitrobenzol, ziemlich leicht in Pyridin.

Die Analysenresultate gaben die besten Werte für ein Kondensationsprodukt aus einer Molekel Azomethin und einer Molekel Aminoaldehyd oder genauer ausgedrückt aus zwei Molekeln Azomethin minus einer Molekel Anilin.

0,2306 g Subst.	gaben	0,6530 g CO ₂	und 0,0858 g H ₂ O
0,0564 g Subst.	gaben	0,1589 g CO ₂	und 0,0183 g H ₂ O
0,1369 g Subst.	gaben	8,96 cm ³ N ₂	(14,5°, 743 mm)
0,2437 g Subst.	gaben	16,34 cm ³ N ₂	(14°, 742 mm)
0,1206 g Subst.	gaben	7,70 cm ³ N ₂	(16°, 748 mm)
C ₃₀ H ₂₁ O ₄ N ₃	Ber.	C 77,28	H 3,75 N 7,51%
	Gef. „	77,25; 76,83	„ 4,16; 3,65 „ 7,47; 7,64; 7,35%

Molekulargewichtsbestimmung¹⁾:

0,0118 g Subst.	gaben in	0,1987 g Kampfer	eine Depression von 4,65°
0,0097 g Subst.	gaben in	0,3190 g Kampfer	eine Depression von 2,24°
(Konstante des Kampfers = 40)			

C₃₀H₂₁O₄N₃ Mol.-gew. Ber. 559 (Gef. 511, 543).

In kalter konz. Schwefelsäure ist die Substanz mit kirschroter Farbe löslich, beim Erwärmen wird die Färbung orange, bei 100° gelb. Giesst man eine solche gelbe Lösung in kaltes Wasser, so fallen ziegelrote Flocken aus, die sich als 1-Amino-anthrachinon-2-aldehyd erwiesen.

Phenylhydrazon des 1-Amino-anthrachinon-2-aldehyds (Formel XII).

2,51 g 1-Amino-anthrachinon-2-aldehyd werden in 250 cm³ heissem Eisessig gelöst und mit einer Lösung von 1,2 g Phenylhydrazin in 20 cm³ Eisessig versetzt. Die anfangs rotbraune Lösung färbt sich augenblicklich tief violett. Man erwärmt noch etwa eine halbe Minute zum Sieden und lässt erkalten. Das Phenylhydrazon fällt in krystallviolett-ähnlichen Nadeln aus. Die Ausbeute beträgt 3,0 g = 90 % der Theorie. Zur Reinigung wird es aus viel siedendem Eisessig umkrystallisiert. Der Smp. liegt bei 266°.

4,100 mg Subst.	gaben	11,085 mg CO ₂	und 1,575 mg H ₂ O
0,1647 g Subst.	gaben	17,90 cm ³ N ₂	(11°, 731 mm)
C ₂₁ H ₁₅ O ₂ N ₃	Ber.	C 73,90	H 4,39 N 12,31%
	Gef. „	73,74	„ 4,30 „ 12,40%

¹⁾ Ausgeführt nach H. Carlsohn, B. 60, 473 (1927).

In Äther, Alkohol und Benzol unlöslich; schwer in Xylol und heissem Eisessig, etwas besser in Pyridin und Nitrobenzol. In kalter konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe löslich, die beim Erwärmen auf 100° in gelb umschlägt.

Semicarbazon des 1-Amino-anthrachinon-2-aldehyds (Formel XIII).

2,51 g 1-Amino-anthrachinon-2-aldehyd werden in 250 cm³ heissem Eisessig gelöst und mit einer Lösung von 1,2 g Semicarbazid-chlorhydrat und 1,2 g (wasserfreiem) Natriumacetat in 20 cm³ 50-proz. Essigsäure versetzt. Die rotbraune Lösung wird etwas dunkler; man erwärmt noch eine halbe Minute zum Sieden und lässt erkalten. Das Semicarbazon fällt bald in glänzenden rotbraunen Nadelchen aus, welche abfiltriert und mit heissem Alkohol ausgewaschen werden. Die Ausbeute beträgt 2,7—2,8 g = 91 % der Theorie. Der Smp. liegt bei 350—360° unter Zersetzung.

Zur Analyse wurde das Produkt aus Nitrobenzol umkrystallisiert, mit Alkohol ausgekocht und auf dem Wasserbad getrocknet.

4,200 mg Subst. gaben	9,605 mg CO ₂ und	1,410 mg H ₂ O
0,1066 g Subst. gaben	16,80 cm ³ N ₂ (12°, 741 mm)	
C ₁₆ H ₁₂ O ₃ N ₄	Ber. C 62,33	H 3,89 N 18,18%
	Gef. „ 62,37	„ 3,76 „ 18,14%

In Äther, Alkohol und Benzol unlöslich, schwer in Eisessig, ziemlich leicht in Pyridin und Nitrobenzol. In kalter konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe löslich.

Oxim des 1-Amino-anthrachinon-2-aldehyds (Formel XIV).

2,51 g 1-Amino-anthrachinon-2-aldehyd werden in 250 cm³ Eisessig gelöst. Zur siedenden Lösung wird eine heisse Lösung von 1,5 g (20 % Überschuss) Hydroxylamin-chlorhydrat und 1,8 g (wasserfreiem) Natriumacetat in 50 cm³ 50-proz. Essigsäure zugesetzt. Nach kurzem Aufkochen wird erkalten gelassen; die ursprünglich braunrote Lösung wird etwas dunkler und nach einiger Zeit scheiden sich kleine dunkelrote Nadelchen aus, die schon recht rein sind. Die Ausbeute beträgt 2,6 g = 97 % der Theorie.

Zur Analyse wurde das Produkt zweimal aus viel Eisessig umkrystallisiert und bei 120° getrocknet. Der Smp. liegt bei 282° unter Zersetzung.

4,780 mg Subst. gaben	11,800 mg CO ₂ und	1,565 mg H ₂ O
3,565 mg Subst. gaben	0,3386 cm ³ N ₂ (23°, 727 mm)	
C ₁₅ H ₁₀ O ₃ N ₂	Ber. C 67,66	H 3,75 N 10,52%
	Gef. „ 67,33	„ 3,66 „ 10,48%

Das Oxim ist in Äther unlöslich, schwer in Alkohol und Benzol, etwas leichter in siedendem Eisessig, leicht in heissem Nitrobenzol und Pyridin. In kalter konz. Schwefelsäure ist es mit gelber Farbe löslich.

Azin des 1-Amino-anthrachinon-2-aldehyds (Formel XV)¹⁾.

2,51 g ($\frac{1}{100}$ Mol) 1-Amino-anthrachinon-2-aldehyd werden in 350 cm³ Eisessig aufgelöst. Zu der fortwährend siedenden Lösung wurde langsam eine Lösung von 0,65 g ($\frac{1}{200}$ Mol) Hydrazin-sulfat und 1,0 g ($\frac{1}{100}$ Mol) (wasserfreiem) Natriumacetat in 100 cm³ 50-proz. Essigsäure zugegeben. Hält man die Lösung nicht beständig im Sieden, so fällt das Azin in fast unfiltrierbarer Form aus. Der ausgefallene Niederschlag, bestehend aus sehr feinen, schwach violett gefärbten Nadelchen, wird noch heiss filtriert, mit viel Alkohol ausgekocht und auf dem Wasserbad getrocknet. Um ihn vollständig rein zu erhalten, genügt einmaliges Umkrystallisieren aus heissem Nitrobenzol.

Das Azin bildet sehr kleine verfilzte, bordeauxrot gefärbte Nadelchen, die bei 375^o schmelzen.

4,540 mg Subst. gaben 11,990 mg CO₂ und 1,555 mg H₂O
 2,770 mg Subst. gaben 0,1176 cm³ N₂ (21^o, 723 mm)
 C₃₀H₁₉O₄N₄ Ber. C 72,28 H 3,61 N 11,24%
 Gef. „ 72,03 „ 3,83 „ 10,78%

In Äther, Alkohol, Benzol, Eisessig und Toluol unlöslich, schwer löslich in heissem Pyridin, Nitrobenzol und Anilin. In kalter konz. Schwefelsäure löst sich das Azin mit gelber Farbe auf.

Phenylhydrazon des 1-Acetamino-anthrachinon-2-aldehyds (Formel XVI).

2,9 g 1-Acetamino-anthrachinon-2-aldehyd werden in 100 cm³ heissem Eisessig gelöst und mit 1,2 g Phenylhydrazin versetzt. Die gelbbraune Lösungsfarbe wird sofort tief bordeauxrot. Man erwärmt etwa eine halbe Minute zum Sieden und lässt erkalten. Das Phenylhydrazon krystallisiert in feinen bordeauxroten Nadelchen aus. Durch Umkrystallisieren aus viel Eisessig wird es rein erhalten. Der Smp. liegt bei 254^o.

4,140 mg Subst. gaben 10,920 mg CO₂ und 1,660 mg H₂O
 4,320 mg Subst. gaben 0,4337 cm³ N₂ (22^o, 727 mm)
 C₂₃H₁₇O₃N₃ Ber. C 72,06 H 4,43 N 10,96%
 Gef. „ 71,94 „ 4,48 „ 11,11%

In Äther, Alkohol und Benzol sehr schwer löslich, mässig in Xylol und Eisessig, ziemlich leicht in Pyridin und Nitrobenzol. In kalter konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe löslich.

1-Acetamino-2-(o,p-dinitro-phenäthenyl)-anthrachinon bzw.
2-Acetamino-3,4-phtaloyl-2',4'-dinitro-stilben (Formel XVII).

2,91 g 1-Acetamino-anthrachinon-2-aldehyd und 2,0 g o,p-Dinitrotoluol werden in 10 cm³ Nitrobenzol im Ölbad bei 110—120^o gelöst. Zur gelbbraunen Lösung werden 6 Tropfen Piperidin als Kondensationsmittel zugegeben und die Temperatur langsam auf 130—140^o gesteigert. Die Lösungsfarbe wird allmählich dunkler und es beginnt bald eine Krystallabscheidung. Nach einer halben Stunde ist der Kolbeninhalt fest geworden. Man lässt erkalten, saugt von der Mutterlauge ab und kocht mit 50 cm³ Alkohol aus, um das Nitrobenzol zu entfernen. Die Ausbeute an braunen feinen Blättchen vom Smp. 240—250^o beträgt

¹⁾ Vergl. auch *L. Cassella & Co., D. R. P. 343252* (1915); *Frdl. 13, 404.*

2,9—3,0 g = 60—65 % der Theorie. Aus der Mutterlauge lassen sich noch durch Einengen 0,5—1,0 g an stark verunreinigtem Produkt gewinnen. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Nitrobenzol gewinnt man die reine Substanz in gelben feinen glänzenden Blättchen vom Smp. 268°.

0,2156 g Subst. gaben 0,4997 g CO₂ und 0,0654 g H₂O

0,1628 g Subst. gaben 12,76 cm³ N₂ (11°, 737 mm)

C₂₄H₁₅O₇N₃ Ber. C 63,02 H 3,28 N 9,18%
 Gef. „ 63,21 „ 3,39 „ 9,02%

In Äther, Alkohol und Benzol fast unlöslich, schwer in heissem Eisessig und Xylol, ziemlich leicht in heissem Pyridin und Nitrobenzol. In kalter konz. Schwefelsäure ist die Substanz mit oranger Farbe löslich.

Die Acetylgruppe lässt sich mit wässrigem Alkali kaum abspalten, besser mit methylalkoholischem Kaliumhydroxyd und am besten mit konz. Schwefelsäure durch Erwärmen auf dem Wasserbad.

1-Amino-2-(o,p-dinitro-phenäthenyl)-anthrachinon bezw.

2-Amino-3,4-phtaloyl-2',4'-dinitro-stilben (Formel XVIII).

2,0 g des Kondensationsproduktes aus 1-Acetamino-anthrachinon-2-aldehyd und o,p-Dinitro-toluol werden in 20 g kalte konz. Schwefelsäure eingetragen, worin sie sich mit dunkelbrauner Farbe lösen. Die Verseifung geschieht durch Erwärmen während einer Minute auf 80—90°. Die noch lauwarne Lösung wird in 200 cm³ Eiswasser eingetragen, wobei sich das Verseifungsprodukt in bläulich roten Flocken ausscheidet. Es wird abgesaugt, mit viel Wasser gewaschen und getrocknet. Zur Reinigung wird es aus Nitrobenzol umkrystallisiert. Das reine Amin bildet glänzende dunkelbraune, grünschillernde Nadelchen vom Smp. 286—290° unter Zersetzung.

0,2466 g Subst. gaben 0,5772 g CO₂ und 0,0762 g H₂O

0,1548 g Subst. gaben 13,50 cm³ N₂ (12°, 738 mm)

C₂₂H₁₃O₆N₃ Ber. C 63,61 H 3,13 N 10,12%
 Gef. „ 63,82 „ 3,45 „ 10,14%

In Äther unlöslich, in Alkohol sehr schwer löslich, mässig in heissem Eisessig, ziemlich leicht in Nitrobenzol und Pyridin.

In kalter konz. Schwefelsäure mit oranger Farbe löslich.

3-Phenyl-7,8-phthaloyl-carbostyryl bezw. (*Py-β-phenyl*)-anthrachinon-
1,2-(α-pyridon), Formel XX.

2,9 g 1-Acetamino-anthrachinon-2-aldehyd werden mit 1,8 g fein verriebenem Natrium-phenylacetat in 20 cm³ Essigsäure-anhydrid 3 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Die anfangs gelbbraune Lösung wird nach und nach dunkler und nach 2 Stunden beginnt eine Krystallabscheidung. Nach dem Erkalten werden die ausgeschiedenen Krystalle abgesaugt und mit wässrigem Alkohol ausgewaschen, um das überschüssige Natrium-phenylacetat zu entfernen. Die Ausbeute an braunem Rohprodukt beträgt etwa 2,2 g = 60 % der Theorie. Durch Einengen

der Mutterlauge kann man noch etwa 0,5 g an stark verunreinigtem Produkt erhalten. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus heissem Pyridin erhält man es rein in Form von kleinen gelb bis orange gefärbten Nadelchen vom Smp. 278°.

0,0792 g Subst. gaben	0,2278 g CO ₂ und	0,0240 g H ₂ O
0,3060 g Subst. gaben	10,90 cm ³ N ₂ (15°, 735 mm)	
C ₂₃ H ₁₃ O ₃ N	Ber. C 78,62	H 3,73
	Gef. „ 78,44	„ 3,40
		„ 4,01%

In Äther unlöslich, in Alkohol und Benzol schwer löslich, leichter in Eisessig, ziemlich leicht in Pyridin, Nitrobenzol und Anilin. In kalter konz. Schwefelsäure ist die Substanz mit orangeroter Farbe löslich.

In kalter verdünnter Natronlauge sind die Krystalle unlöslich; beim Erwärmen färben sie sich rot und lösen sich spurenweise auf. In heissem 10-proz. methylalkoholischem Kaliumhydroxyd sind sie leicht löslich mit roter Farbe (Kaliumsalz), die beim Verdünnen mit Wasser in gelb umschlägt unter Hydrolyse und Ausflocken des Pyridons. Das Kaliumsalz erhält man leicht in fester Form, wenn man eine konzentrierte Lösung in Pyridin mit konzentriertem methylalkoholischem Kaliumhydroxyd versetzt. Das Kaliumsalz fällt dabei in purpurroten Nadeln aus, die schon durch Wasser hydrolysiert werden.

Das Pyridon wird auch aus dem früher beschriebenen Azomethin (an Stelle von 1-Acetamino-anthrachinon-2-aldehyd) durch Kochen mit Natriumphenylacetat in Essigsäure-anhydrid erhalten; die Ausbeute ist aber viel schlechter.

Oxalylderivat des 1-Amino-2-methyl-anthrachinons (Formel XXI).

11,8 g ($\frac{1}{20}$ Mol) 1-Amino-2-methyl-anthrachinon werden in 300 cm³ siedendem Benzol gelöst. Es werden nun 3,3 g (ber. 3,17 g) Oxalychlorid tropfenweise zugegeben; das gelbe Oxalylderivat fällt unter Chlorwasserstoffentwicklung bald aus. Die Masse wird 3 Stunden am Rückflusskühler gekocht, bis fast kein Chlorwasserstoff mehr entweicht. Die Ausbeute an gelbem feinkrystallinischem Produkt beträgt 12,1 g = 92 % der Theorie.

Zur weiteren Reinigung wird das Rohprodukt mit wässrig-alkoholischer Natronlauge kurze Zeit auf dem Wasserbad erwärmt, um geringe Mengen alkalilösender Produkte zu entfernen.

Aus Nitrobenzol krystallisiert das reine Produkt in ganz feinen gelben Nadelchen vom Smp. 330—335° (Zersetzung).

4,520 mg Subst. gaben	11,875 mg CO ₂ und	1,555 mg H ₂ O
0,3251 g Subst. gaben	15,95 cm ³ N ₂ (12°, 732 mm)	
C ₃₂ H ₂₀ O ₆ N ₂	Ber. C 72,72	H 3,78
	Gef. „ 71,65	„ 3,85
		„ 5,58%

In Äther, Alkohol, Benzol unlöslich, schwer löslich in Eisessig und Xylol, ziemlich leicht in Nitrobenzol.

In kalter konz. Schwefelsäure schwer löslich, besser beim Erwärmen mit gelber Farbe.

Versuch zur Darstellung eines Diindyls der Anthrachinonreihe.
(Formel XXII)

In einem 200 cm³ fassenden Kolben mit einem dreifach durchbohrten Kork (für den Kühler, den Rührer und das Einleitungsrohr für Leuchtgas) wurden 2,0 g Natrium in siedendem trockenen Amylalkohol gelöst. Nachdem alles Natrium gelöst war, wurde der Rückflusskühler mit einem absteigenden Kühler vertauscht; man destillierte nun den grössten Teil des überschüssigen Amylalkoholes ab, bis das Natriumamylat einen dicken Brei bildete. Es wurden dann 5,2 g Oxalylderivat des 1-Amino-2-methyl-anthrachinons unter Rühren zugegeben und weiter in einem Luftbad erwärmt. Während der ganzen Operation wurde ein schwacher Leuchtgasstrom durch die Apparatur geschickt. Bei 310° (Badtemperatur) entwichen Dämpfe, die sich im Kühler zu einigen Tropfen einer gelben stechend riechenden Flüssigkeit kondensierten. Bei 330° fing das Oxalylderivat unter Schwarzfärbung zu schmelzen an. Die Temperatur wurde innerhalb 75 Minuten von 330° auf 345° gebracht, worauf alles zu einer schwarzen Masse geschmolzen war. Nach Erkalten im Gasstrom wurde mit Wasser aufgenommen und mit verdünnter Essigsäure die Natronlauge abgestumpft. Die wässrige Lösung war schwach gelb gefärbt, das zurückbleibende Produkt kohlschwarz. Mit siedendem Nitrobenzol konnte ein Teil herausgelöst werden, der als dunkelbraune Nadelchen wieder auskrystallisierte; diese Krystalle liessen sich nach nochmaliger Krystallisation aus Nitrobenzol als unverändertes Ausgangsmaterial feststellen. Der übrige Teil war vollständig verkohlt. Es war daher zwecklos, die Temperatur auf 360° zu steigern, wie dies beim Diindyl der Benzolreihe erforderlich ist.

Der Versuch soll demnächst unter Anwendung von Natriumamid wiederholt werden.

Malonyl-bis-(2-amino-anthrachinon) (Formel XXV).

2,23 g 2-Amino-anthrachinon werden in 10 cm³ heissem Nitrobenzol gelöst und mit 1,6 g (100 % Überschuss) Malonsäure-diäthyl-ester gekocht. Nach einigen Minuten beginnt die Abscheidung eines schwer löslichen Körpers. Nach 10 Minuten ist die Reaktion beendet. Man lässt erkalten und saugt den feinen gelben krystallinischen Niederschlag, der aus äusserst feinen Nadeln besteht, ab. Die Ausbeute beträgt 2,4—2,5 g = über 90 % der Theorie.

Das Produkt ist in allen gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln so schwer löslich, dass es zur Analyse durch zweimaliges Auskochen mit viel Eisessig und zweimal mit viel Alkohol gereinigt wurde. Der Schmelzpunkt liegt bei 310°.

4,415 mg Subst. gaben 11,570 mg CO₂ und 1,395 mg H₂O

0,3061 g Subst. gaben 15,40 cm³ N₂ (12°, 728,5 mm)

C ₃₁ H ₁₈ O ₆ N ₂	Ber. C	72,37	H	3,50	N	5,44%
	Gef. „	71,47	„	3,53	„	5,69%

In kalter konz. Schwefelsäure ist diese (den Algolfarbstoffen verwandte) Substanz mit gelber Farbe löslich.

β-Anthramin (Formel XXVI).

50 g 2-Amino-anthrachinon werden mit 80 g Zinkstaub in 2000 cm³ 5-proz. Natronlauge 8 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Unter Bildung von alkalilöslichen Zwischenprodukten löst sich das 2-Amino-anthrachinon zunächst mit roter Farbe auf. Bei längerem Kochen scheidet sich das β-Anthramin in gelben ganz feinen Blättchen aus. Nach 8 Stunden wird heiss abgesaugt und mit viel heissem Wasser gewaschen. Das Filtrat ist rot gefärbt und scheidet durch Oxydation mit Luft eine geringe Menge Ausgangsmaterial aus. Auf dem Filter ist ein Gemenge von Zinkstaub und β-Anthramin zurückgeblieben. Durch Aus-

ziehen mit kochendem Toluol wird das Amin daraus gewonnen. Nach einmaliger Umkrystallisation aus Toluol erhält man es in ganz reiner Form. Die Ausbeute an reinem Produkt beträgt 35 g = 81% der Theorie. Smp. 238°.

Löslichkeit in siedendem Toluol: 1 g in etwa 40 cm³.
 Löslichkeit in siedendem Alkohol: 1 g in etwa 100 cm³.

β-Anthramino-malonsäure-diäthylester (Formel XXVII).

19,3 g ($\frac{1}{10}$ Mol) *β*-Anthramin werden in 1000 cm³ Alkohol mit 15 g Brommalonsäure-diäthylester (ber. 11,95 g) 16 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Das *β*-Anthramin löst sich erst im Verlauf der Reaktion vollständig auf. Die anfangs gelbgrüne, fluorescierende Lösung ist am Ende der Reaktion dunkel olivgrün. Nach dem Erkalten saugt man die braunen oder bisweilen gelbgrünen bis dunkelgrünen Krystalle ab. Die Ausbeute beträgt 14—15 g = etwa 80% der Theorie. Durch Einengen und Verdünnen der Mutterlauge mit verdünnter Sodalösung gewinnt man den zur Bindung des Bromwasserstoffes verbrauchten Anteil an Anthramin zurück.

Das Rohprodukt des Esters wird aus 280—300 cm³ Alkohol unter Zusatz von etwas Tierkohle umkrystallisiert. Das reine Produkt bildet kleine dicke grünstichig gelbe Krystalle vom Smp. 131°, die sich bei 200° unter Abspaltung von Alkohol zersetzen.

0,0922 g Subst. gaben 0,2430 g CO₂ und 0,0472 g H₂O
 8,782 mg Subst. gaben 0,321 cm³ N₂ (17°, 729 mm)
 $C_{21}H_{21}O_4N$ Ber. C 71,79 H 5,98 N 3,99%
 Gef. „ 71,88 „ 5,73 „ 4,12%

In Äther und Benzol schwer löslich, in Alkohol ziemlich leicht löslich mit blauer Fluorescenz, leicht löslich auch in Eisessig.

In kalter konz. Schwefelsäure ist die Substanz mit gelbbrauner Farbe löslich.

Anthracen-2,1-indoxylsäure-äthylester (Formel XXVIII).

15,0 g *β*-Anthramino-malonsäure-diäthylester werden in einem kleinen Fraktionierkolben im Ölbad in 5 Minuten auf 200° gebracht und dann innerhalb 30 Minuten auf 220—230° erwärmt. Bei 131° schmilzt die Masse und beginnt sich bei 200° unter Alkoholabspaltung zu zersetzen. Es destillieren 2,4—2,6 cm³ Alkohol ab (theoretisch 2,5 cm³). Nach einer halben Stunde ist die Reaktion beendet. In der Schmelze hat sich ein geringer gelber Niederschlag gebildet. Beim Abkühlen erstarrt die Schmelze zu einem hellbraunen harten Kuchen. Mit 150 cm³ heissem Aceton wird die Hauptmenge herausgelöst und filtriert. Auf dem Filter bleiben 0,8 g eines gelben Pulvers zurück, das in allen üblichen organischen Lösungsmitteln praktisch unlöslich ist.

Man versetzt die kochende Acetonlösung mit etwa 50° warmem Wasser bis zur beginnenden Trübung und lässt erkalten; der Anthracen-

indoxy-carbonsäure-ester krystallisiert dann in kleinen dicken hellbraunen Prismen vom Smp. 203⁰ aus. Durch nochmaliges Verdünnen der Mutterlauge kann man noch 0,5—1,0 g an etwas weniger reinem Produkt gewinnen. Die Totalausbeute an einmal umkrystallisiertem Produkt beträgt etwa 12 g = 90—93 % der Theorie. Zur Analyse wurde es noch zweimal aus verdünntem Aceton umkrystallisiert.

0,1457 g Subst. gaben 0,4018 g CO₂ und 0,0620 g H₂O
 0,3316 g Subst. gaben 13,08 cm³ N₂ (13⁰, 735 mm)
 C₁₉H₁₅O₃N Ber. C 74,75 H 4,91 N 4,59%
 Gef. „ 75,21 „ 4,75 „ 4,48%

In Äther ziemlich schwer löslich, in Alkohol, Aceton, Eisessig leicht löslich mit schwacher violetter Fluoreszenz.

In kaltem wässrigem Alkali ist die Substanz kaum löslich, in heissem etwas besser; in verdünntem alkoholischem Kaliumhydroxyd ist sie ziemlich leicht löslich. In konzentriertem methylalkoholischem Kaliumhydroxyd fällt das Kaliumsalz in orangegelben Nadeln aus.

Kalte konz. Schwefelsäure nimmt den Anthracen-indoxylsäure-ester mit gelbbrauner Farbe auf.

Di-anthracen-2,1-indoxylsäure-anhydrid (Formel XXX).

Das oben erwähnte schwerlösliche Nebenprodukt (0,8 g) ist wahrscheinlich ein ringförmiges Lactam; die etwas zu grosse Menge an abgespaltenem Alkohol würde sich durch diese Nebenreaktion erklären lassen. Die maximale Ausbeute an diesem Produkt betrug 15 %¹⁾, meistens war sie aber unter 5 %.

In allen Lösungsmitteln, auch in siedendem Nitrobenzol, Anilin und Chinolin ist die Substanz praktisch unlöslich. In kalter konz. Schwefelsäure ist sie mit gelbbrauner Farbe schwer löslich.

Zur Analyse wurden 0,5 g mit 20 cm³ Nitrobenzol ausgekocht, heiss filtriert, nochmals mit viel Alkohol ausgekocht und auf dem Wasserbad getrocknet. Der Schmelzpunkt liegt über 450⁰.

4,725 mg Subst. gaben 13,630 mg CO₂ und 1,590 mg H₂O
 4,090 mg Subst. gaben 0,2088 cm³ N₂ (22⁰, 725 mm)
 C₃₄H₁₈O₄N₂ Ber. C 78,76 H 3,47 N 5,40%
 Gef. „ 78,67 „ 3,76 „ 5,63%

Kaliumsalz des Anthracen-2,1-indoxylsäure-äthylesters (Formel XXXI).

1,0 g Anthracen-indoxylsäure-ester wird in 20 cm³ Amylalkohol heiss gelöst, dazu ein erbsengrosses Stück Kaliumhydroxyd zugegeben und ein paar Sekunden gekocht. Es scheiden sich bald gelbe glänzende Nadelchen aus, die abfiltriert, mit Methylalkohol ausgewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet werden. Der Smp. liegt über 360⁰.

Mit Wasser oder Säure behandelt bildet es wieder den Anthracen-indoxylsäure-ester zurück.

0,1807 g Subst. gaben 0,0449 g K₂SO₄
 C₁₉H₁₄O₃NK Ber. K 10,87 Gef. 11,30%

¹⁾ In diesem Falle wurde die Schmelze etwas höher erhitzt.

Acetyl-anthracen-2,1-indoxylsäure-äthylester (Formel XXXII).

3,0 g Anthracen-indoxylsäure-ester werden in 20 cm³ Essigsäureanhydrid 3—4 Minuten gekocht. Beim Erkalten und Reiben mit einem Glasstab erstarrt die Lösung zu einem dicken Krystallbrei, der nach dem Erkalten abgesaugt wird. Das noch feuchte Produkt wird aus 200 cm³ siedendem Eisessig umkrystallisiert, woraus es in prächtigen langen schwach bräunlich gefärbten Nadeln erhalten wird.

Ausbeute an reinem Produkt 2,9—3,0 g. d. h. etwa 90 % der Theorie. Der Zersetzungspunkt liegt bei 265—270°.

4,575 mg Subst. gaben	12,215 mg CO ₂	und	2,020 mg H ₂ O
0,4201 g Subst. gaben	15,26 cm ³ N ₂	(14,5°, 744,5 mm)	
C ₂₁ H ₁₇ O ₄ N	Ber. C 72,62	H 4,89	N 4,05%
	Gef. „ 72,79	„ 4,94	„ 4,15%

In Äther oder Alkohol ist das Acetylderivat schwer löslich, in siedendem Eisessig mässig löslich, mit prächtiger violetter Fluorescenz; in Pyridin ist es leicht löslich.

In heissem wässrigem Alkali ist es etwas löslich; in verdünntem alkoholischem Kaliumhydroxyd löst es sich in der Kälte mässig mit gelber Farbe, besser in der Hitze, doch wird es dann verseift und geht in das vorher beschriebene Kaliumsalz des Anthracen-indoxylsäure-esters über.

Das Acetylderivat ist in kalter konz. Schwefelsäure mit brauner Farbe löslich. Beim Erwärmen einer solchen Lösung wird die Farbe bei 60° gelb, bei 100° grün, bei 120° blaugrün und bei 150° rein blau. Der nicht acetylierte Anthracen-indoxylsäure-ester gibt dieselbe Farbenreaktion. Die blaue Farbe ist die Lösungsfarbe der Anthracen-indigosulfosäure in konz. Schwefelsäure ¹⁾.

Verschiedene Verseifungsversuche mit Anthracen-indoxylsäure-ester resp. dessen Acetylderivat.

1) Ein Verseifungsversuch mit dem Acetylderivat in warmer konz. Schwefelsäure, die zu einer Anthracen-indigosulfosäure führte, wird später beschrieben.

2) Eine partielle Verseifung des Acetylderivates in konz. Schwefelsäure gelang nicht, obschon die Aufhellung der schwefelsauren Lösung bei 60° auf eine Verseifung schliessen lässt; es liess sich wenigstens kein einheitliches Verseifungsprodukt fassen, auch nicht durch einen Acetylierungsversuch.

3) Durch Kochen des Acetylderivates oder des nicht acetylierten Produktes mit alkoholischem Kaliumhydroxyd liess sich auch keine glatte Verseifung erzielen. Bemerkenswert ist jedoch, dass man als einziges fassbares Verseifungsprodukt das später beschriebene Anthracen-isatin erhalten konnte, allerdings in sehr geringer Ausbeute. Man erhält es folgendermassen:

¹⁾ Auch in der gewöhnlichen Indigoreihe hat *A. v. Baeyer* (B. 14, 1742 (1881)) gefunden, dass beim Erwärmen von Indoxyl-carbonsäure-ester in konz. Schwefelsäure Indigosulfosäure gebildet wird.

1,0 g Acetylderivat wird in 80 cm³ 5-proz. methylalkoholischem Kaliumhydroxyd 20 Minuten am Rückflusskühler gekocht; die gelbe Lösung wird dann in etwa 1½ Liter Wasser eingetragen und ein paar Stunden stehen gelassen. Es scheiden sich gelbe bis grüne Flocken aus, welche abfiltriert werden. Das gelbe Filtrat wird dann mit verdünnter Salzsäure angesäuert, wobei das Anthracen-isatin in den bekannten braunen Flocken ausfällt, die sich durch die intensiv blaue Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure und durch den Smp. von 286° identifizieren lassen.

Indigoider Farbstoff (Formel XXXIII?).

In einem nicht zu kleinen Kupfertiegel (Schäumen!) wird eine Lösung von 14 g Natriumhydroxyd in 5 cm³ Wasser in einem Ölbad auf 170—180° erwärmt. Dann werden 3,5 g ($\frac{1}{100}$ Mol) Anthracen-indoxyl-carbonsäure-äthylester¹⁾ unter beständigem Rühren langsam eingetragen und die Temperatur unter weiterem Rühren auf 200° Badtemperatur (Innentemperatur etwa 195°) gebracht. Anfangs bläht sich die Masse ziemlich stark auf, wird später ruhiger, ohne aber eine ganz klare Schmelze zu bilden. Nach dem Erkalten wird die gelbe bis braune harte Masse mit 800 cm³ heissem Wasser ausgelaugt. Die Schmelze löst sich mit gelber Farbe zum grösseren Teil auf, ein Rest bleibt in Form von gelben Flocken ungelöst²⁾. An der Oberfläche der Lösung bildet sich sofort eine rotbraune Oxydationshaut. Ohne Filtration wird diese Suspension auf schwach siedendem Wasserbad anderthalb Stunden durch einen Strom von Druckluft oxydiert, wobei man durch Zugabe von wenig Paraffin das Schäumen verhindert. Der Indigo fällt in dunkeln, rotbraunen Flocken aus. Nach Abfiltrieren von den gelben, alkalischen isatinhaltigen Mutterlauge und Auswaschen mit heissem Wasser wird das Rohprodukt nochmals mit 200 cm³ 5-proz. Natronlauge auf dem Wasserbad erwärmt, um geringe Mengen alkalilöslicher Bestandteile zu entfernen. Zur weiteren Reinigung wird der Rohfarbstoff mit 50 cm³ Eisessig ausgekocht, um etwa 0,5 g unverändertes Ausgangsmaterial zu entfernen.

Der so gereinigte Rohindigo (1,65 g) wird aus 400 cm³ kochendem Nitrobenzol³⁾ umkristallisiert, woraus er in stahlblauen bis schwarzen, metallisch glänzenden, kleinen Nadelchen ausfällt. Ausbeute 0,9 g. Der Smp. liegt bei 425—430° unter Zersetzung.

Zur Analyse wurde die Substanz zweimal aus Nitrobenzol umkristallisiert, die Krystalle mit viel Alkohol ausgekocht und auf dem Wasserbad getrocknet.

1) Die Reaktion geht auch mit dem oben beschriebenen N-Acetylanthracen-indoxylsäure-äthylester. (Formel XXXII.).

2) Das Ungelöste ist teilweise Ausgangsmaterial, enthält aber anscheinend auch Anthracen-indoxyl oder Anthracen-indoxylsäure. Ersteres wird zweckmässig erst später abgetrennt.

3) 250 cm³ würden zur Lösung genügen, doch ist die obige Menge zur Erzielung grösserer Krystalle zweckmässiger.

4,010 mg Subst. gaben 12,165 mg CO₂ und 1,345 mg H₂O
 3,875 mg Subst. gaben 0,2161 cm³ N₂ (24°, 718 mm)
 C₃₂H₁₈O₂N₂ Ber. C 83,11 H 3,89 N 6,06%
 Gef. „ 82,74 „ 3,75 „ 6,05%

Der Indigo ist in allen niedrig siedenden organischen Lösungsmitteln unlöslich. In Amylalkohol ist er spurenweise mit rötlicher Farbe löslich. Einzig aus siedendem Nitrobenzol (dunkelrotbraune Lösungsfarbe) und Anilin (bordeauxrote Lösungsfarbe) lässt er sich umkrystallisieren.

In gewöhnlicher konz. Schwefelsäure ist er in der Kälte sehr schwer löslich¹⁾, dagegen leicht mit prächtig grüner Farbe in schon ganz schwach rauchender Schwefelsäure. Die mit Wasser versetzte schwefelsaure Lösung scheidet rotviolette Flocken aus. Beim Erwärmen einer Suspension von Indigo in konz. Schwefelsäure schlägt die ursprünglich grüne Farbe allmählich in ein blautichiges Grün um, und der Indigo löst sich vollständig auf; bei 120° ist die Farbe rein blau geworden. Diese blaue Farbe ist die Lösungsfarbe der Indigosulfosäure.

Von kalter konz. Salpetersäure wird der Indigo mit roter Farbe aufgenommen, doch findet dabei wahrscheinlich Oxydation oder anderweitige Zersetzung statt.

Verküpfungsversuche mit Anthracen-indigo.

Etwa 0,1 g Anthracen-indigo werden in 150 cm³ 2-proz. Natronlauge von 60° suspendiert, hierauf werden 30 cm³ Pyridin zugegeben, ohne dass sich der Anthracen-indigo auch nur in Spuren löst. Nun werden 0,2—0,3 g Natriumhydrosulfit unter Rühren zugegeben. Der Anthracen-indigo löst sich nun zum grössten Teil ziemlich rasch mit violetter Farbe auf. Nach dem Filtrieren wird mit 300 cm³ Wasser verdünnt, wobei der verküpfte Farbstoff teilweise ausfällt. Baumwolle wird aus der Pyridinküpe gar nicht, aus der mit Wasser verdünnten in einem unschönen, stumpfen Weinrot angefärbt.

Sulfonierung des Anthracen-indigos.

0,05 g Anthracen-indigo wurden mit 1,8 g Schwefelsäure verrieben und im Ölbad während einer halben Stunde auf 145—150° erwärmt. Der Indigo löst sich vollständig mit violettstichig blauer Farbe auf. Nach Erkalten wurde die schwefelsaure Lösung in 150 cm³ kaltes Wasser gegossen, worin der sulfonierte Indigo mit blauer Farbe gelöst blieb. In dieser stark sauren Lösung wurde ein Wollstrang kalt eingebracht, dann wurde die Temperatur langsam gesteigert und eine halbe Stunde zum Kochen erhitzt. Nach dieser Zeit war der Farbstoff fast vollständig aufgezogen. Der Strang war dunkelbraun angefärbt.

Versetzt man die saure, verdünnte Lösung des sulfonierten Indigos mit überschüssiger Natronlauge, so erhält man auch zunächst eine rotbraune Lösung, aus welcher nach und nach rotbraune Flocken des Natriumsalzes ausfallen.

Der sulfonierte Indigo lässt sich in alkalischer Lösung mit Hydrosulfit leicht zu einer blaugrünen Küpe reduzieren, die Baumwolle in einem blaugrünen Ton anfärbt, der beim Verhängen an der Luft in ein stumpfes Weinrot übergeht.

¹⁾ In konz. Schwefelsäure suspendierte Kryställchen erscheinen im auffallenden Sonnenlicht bordeauxrot.

Verseifung des Acetyl-anthracen-indoxylsäure-äthylesters in konz. Schwefelsäure: Bildung einer Anthracen-indigosulfosäure.

1,0 g Acetyl-anthracen-indoxylsäure-ester wird in 20 cm³ kalte Schwefelsäure eingetragen, worin er sich mit gelbbrauner Farbe löst. Nun werden unter gutem Rühren 5,5 cm³ Wasser tropfenweise zugegeben, sodass die Temperatur auf 100° steigt. Bei 60° entweicht Kohlendioxyd unter Aufschäumen. Die noch warme Lösung wird auf 150 g Eis gegossen und sofort mit eiskalter verdünnter Natronlauge alkalisch gemacht; dabei geht fast alles in Lösung. Nach dem Filtrieren wird während 1½ Stunden mit einem Luftstrom oxydiert. Es fällt ein feiner rotbrauner Schlamm aus, der sowohl in Säuren als auch in Alkalien und Salzlösungen unlöslich ist, wohl aber in reinem Wasser in kolloider Form. Dieser feine Schlamm wird auf ein glattes Filter gebracht, mit verdünnter Salzsäure gewaschen und bei 120° getrocknet. In trockenem Zustand bildet er violettgelb schillernde Krusten.

Mit Natriumhydrosulfit lässt er sich zu einer blaugrünen Küpe reduzieren, die Baumwolle in einem blaugrünen Ton anfärbt, der beim Verhängen an der Luft in dieselbe oben erwähnte stumpfe weinrote Farbe übergeht.

Eine Schwefelbestimmung gab einen zu niedrigen Wert (8,4% S) für eine Disulfosäure (ber. 10,3% S), da der Anthracen-indigo wahrscheinlich gar nicht einheitlich sulfoniert wurde.

Anthracen-isatin (Formel XXXIV).

Das Anthracen-isatin entsteht als Nebenprodukt bei der beschriebenen Anthracen-indigosynthese, und zwar entweder schon bei der Alkalischemelze des Anthracen-indoxylsäure-esters oder, was weniger wahrscheinlich ist, bei der Oxydation der alkalischen Indoxyllösung mit Luft¹⁾. Es wird gewonnen durch Ansäuern der gelben alkalischen Mutterlauge des Rohindigos, woraus es in dunkelbraunen Flocken ausfällt. Zur Reinigung wird es nochmals in warmer 2-proz. Natronlauge gelöst, von wenig Ungelöstem abfiltriert und wiederum mit verdünnter Salzsäure gefällt.

Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Eisessig, worin es sich mit kirschroter Farbe löst, wird es analysenrein erhalten. Es bildet millimeterlange dunkelblaue bis schwarze Krystalle²⁾ vom Schmelzpunkt 286°.

3,880 mg Subst. gaben 10,980 mg CO₂ und 1,350 mg H₂O
 4,045 mg Subst. gaben 0,2161 cm³ N₂ (22°, 718 mm)
 C₁₆H₉O₂N Ber. C 77,73 H 3,64 N 5,66%
 Gef. „ 77,18 „ 3,89 „ 5,84%

In Äther und Alkohol schwer löslich, in Eisessig etwas besser, ziemlich leicht in Pyridin und Nitrobenzol.

Schwer löslich in kalter verdünnter Natronlauge, besser mit gelber Farbe beim Erwärmen.

¹⁾ Ein Versuch, die Frage durch Ausführung der Natronschmelze im Stickstoffstrom zu entscheiden, gab ungefähr denselben Reaktionsverlauf, d. h. ebenfalls eine wesentliche Menge Isatin.

²⁾ Verglichen mit dem fast schwarzen Anthracen-indigo sehen sie etwas mehr blau aus.

Kalte konz. Schwefelsäure nimmt das Isatin mit intensiv blauer Farbe auf, die beim Erwärmen in violett umschlägt.

Phenylhydrazon des Anthracen-isatins (Formel XXXV).

0,1 g Anthracen-isatin werden in 30 cm³ heissem Eisessig gelöst; zur siedenden Lösung werden 0,1—0,2 Phenylhydrazin zugegeben und ein paar Minuten gekocht. Nach Erkalten und Reiben mit dem Glasstab fällt das Phenylhydrazon als dunkelrotes Pulver aus; nach Abfiltrieren wird es aus wenig siedendem Nitrobenzol umkrystallisiert, woraus es in prächtig schönen, glänzenden dunkelroten Krystallnadeln erhalten wird. Der Smp. liegt bei 275—277⁰ unter Zersetzung.

3,550 mg Subst. gaben 0,4043 cm³ N₂ (21⁰, 725 mm)

C₂₂H₁₅ON₃ Ber. N 12,50 Gef. 12,61%

In Äther und Alkohol schwer löslich, in Eisessig mässig, in heissem Pyridin und Nitrobenzol leicht löslich.

In kalter konz. Schwefelsäure mit gelboranger Farbe löslich.

Indophenazin des Anthracen-isatins (Formel XXXVI).

0,2 g Anthracen-isatin und 0,2 g o-Phenylendiamin werden in 60 cm³ Eisessig 15 Minuten am Rückflusskühler gekocht. Die ursprünglich rote Lösung wird allmählich orange unter Ausscheidung des Phenazins. Nach dem Erkalten wird das in schönen orangen Nadeln krystallisierte Produkt abfiltriert und mit Alkohol gewaschen. Die Ausbeute beträgt 0,2 g = 90% der Theorie. Durch Umkrystallisieren aus Nitrobenzol wird es vollkommen rein gewonnen. Es bildet mehrere Millimeter lange glänzende, dunkelorange gefärbte Nadeln vom Smp. 395—400⁰.

4,210 mg Subst. gaben 12,720 mg CO₂ und 1,550 mg H₂O

4,115 mg Subst. gaben 0,4896 cm³ N₂ (23⁰, 725 mm)

C₂₂H₁₃N₃ Ber. C 82,76 H 4,07 N 13,16%

Gef. „ 82,40 „ 4,12 „ 13,09%

In Äther, Alkohol und Benzol ist das Phenazin unlöslich, in Eisessig sehr schwer, in heissem Pyridin und Nitrobenzol ziemlich leicht.

In kalter konz. Schwefelsäure mit weinroter Farbe löslich.

N-Acetyl-anthrachinon-indoxylsäure-äthylester (Formel XXXVII).

3,47 g ($\frac{1}{100}$ Mol) N-Acetyl-anthracen-indoxylsäure-äthylester werden in 40 cm³ siedenden Eisessig eingetragen, wobei nur der kleinere Teil in Lösung geht. Zu der schwachsiedenden Lösung werden in kleinen Portionen 3,0 g (50 % Überschuss) Chromtrioxyd innerhalb einer halben Stunde zugegeben. Nach jedem Zusatz von Chromtrioxyd kocht die Lösung von selber sehr stark auf, und ein Teil des ungelösten Acetyl-derivates geht in Lösung. Nach einer halben Stunde ist alles gelöst mit grünstichig dunkelbrauner Farbe. Man lässt 24 Stunden stehen und saugt die ausgeschiedenen dunkelbraunen glänzenden Krystallnadelchen

ab. Die Ausbeute beträgt 1,3 g. Durch Verdünnen der Mutterlauge mit Wasser gewinnt man noch einen weiteren Anteil, der aber stark verunreinigt ist. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Eisessig erhält man das reine Produkt in Form von dunkelgelben glänzenden feinen Nadelchen. Es zersetzt sich beim Erhitzen, daher liegt der Smp., bezw. Zersetzungspunkt unscharf bei 275—290°.

4,300 mg Subst. gaben 10,480 mg CO₂ und 1,650 mg H₂O

3,325 mg Subst. gaben 0,1176 cm³ N₂ (21°, 723 mm)

C₂₁H₁₅O₆N Ber. C 66,84 H 3,98 N 3,71%
 Gef. „ 66,47 „ 4,29 „ 3,91%

In Äther unlöslich, in Alkohol sehr schwer löslich, ziemlich leicht in Eisessig, leicht in heissem Nitrobenzol und Pyridin löslich.

In kalter konz. Schwefelsäure ist die Substanz mit braungelber Farbe löslich, die beim Erwärmen allmählich olive wird.

In wässrigem Alkali ist sie etwas löslich; mit Natriumhydrosulfit und Natronlauge bildet sie eine rotbraune Küpe.

Analog dem entsprechenden Produkt der Anthracenreihe wurde der Acetyl-anthrachinon-indoxylsäure-ester der Natronschmelze unterworfen. Es konnten jedoch bisher nur äusserst geringe Mengen Substanz gefasst werden, welche einem Indigo oder Isatin entsprechen könnten, sodass eine nähere Untersuchung vorläufig zurückgestellt werden musste.

Basel, Anstalt für Organische Chemie.

Photoisomérisation de l'acide allocinnamique sensibilisée par l'iode¹⁾

par A. Berthoud et Ch. Urech.

(25. IV. 30.)

Introduction.

Ces recherches ont été faites en vue de soumettre à un contrôle expérimental les idées émises, il y a déjà quelques années, par l'un de nous²⁾, sur le mécanisme de l'isomérisation des composés éthyléniques *cis* ou *trans*, sous l'action de la lumière et en présence du brome ou de l'iode agissant comme sensibilisateurs.

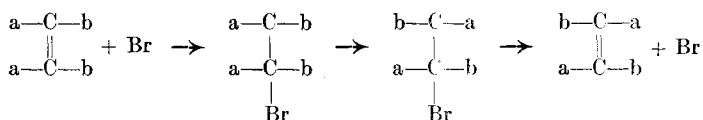
Des faits nombreux ont montré que la lumière, dans les réactions photochimiques des halogènes, a pour effet de dissocier les molécules Cl₂, Br₂ ou I₂, et que ce sont les atomes libres de ces éléments qui agissent. D'autre part, les expériences faites dans notre laboratoire³⁾ sur la photo-

¹⁾ Ces recherches font l'objet d'une publication plus complète qui paraîtra dans le Journal de chimie physique.

²⁾ Berthoud, Faraday, mars 1926; Z. physikal. Ch., **120**, 174 (1926).

³⁾ Berthoud et Bévanek. J. chim. phys., **24**, 213 (1927); Berthoud et Nicolet, idem, **25**, 40 (1928); Berthoud, Helv. **13**, 385 (1930).

bromuration de l'acide cinnamique, du stilbène et du nitrile α -phénylcinnamique ont conduit à la conclusion que la seconde phase de la réaction est l'union d'un atome de brome avec la molécule de l'accepteur A, donnant naissance à un produit intermédiaire monobromé ABr qui réagit ensuite avec une molécule Br₂ en formant le dérivé stable dibromé ABr₂ et un atome de brome. Certains faits indiquent que le composé intermédiaire ABr, comme on pouvait s'y attendre, est instable et que ses molécules, avant de réagir avec une molécule Br₂, peuvent se dissocier en A et Br, pour se reformer ensuite. Or, il est clair que, dans le complexe ABr, la double liaison étant supprimée et transformée en liaison simple, les deux atomes de carbone peuvent tourner l'un par rapport à l'autre. Il suffit donc pour qu'il y ait stéréomutation, qu'entre le moment où l'atome d'halogène se fixe à l'un des atomes de carbone et le moment où il s'en détache, les deux atomes de carbone aient tourné l'un par rapport à l'autre de 180°. La transformation *cis* \longrightarrow *trans*, sensibilisée par le brome, serait ainsi représentée par le schéma :



Il a été montré déjà¹⁾ que cette manière de voir permet une explication satisfaisante des données que nous possédons actuellement sur la cinétique de quelques phénomènes de stéréomutation sensibilisée par le brome ou par l'iode. Toutefois, ces données sont encore très insuffisantes. La seule isomérisation qui ait été étudiée de manière approfondie est la transformation de l'éther maléique en éther fumarique, en présence du brome²⁾. Il était donc nécessaire d'étudier une autre réaction et notre choix s'est porté sur la transformation de l'acide allocinnamique en acide cinnamique, en présence de l'iode. Cette transformation a été observée déjà en 1895 par *Liebermann*³⁾, mais nous n'avions jusqu'ici, sur elle, que des données qualitatives. Elle est irréversible et n'est pas accompagnée d'une addition d'iode, deux circonstances qui en facilitent l'étude.

Partie expérimentale.

On sait qu'il existe, à côté de l'acide cinnamique ordinaire qui représente la forme *trans*, trois acides cinnamiques qui, d'après les expériences de *Büilmann*⁴⁾, ne sont que des modifications polymorphes de la forme *cis*. Nos expériences ont été faites avec la variété fondant à 68° qu'on nomme ordinairement l'acide allocinnamique. Cet acide a été

¹⁾ *Berthoud*. Rapports du 3^{me} Conseil de chimie Solvay, Paris 1928, p. 119.

²⁾ *Eggert et Borinski*, *Phys. Zeit.*, **25**, 19 (1924); *Wachholtz*, *Z. physikal. Ch.* **106**, 407 (1923).

³⁾ *B.* **28**, 1446 (1895).

⁴⁾ *B.* **42**, 182 (1909).

préparé et purifié selon les indications de *Liebermann*¹⁾ et de *Claisen et Crismer*²⁾.

Les mesures de la vitesse de transformation ont été faites en solution benzénique. Le dispositif expérimental était celui qui a été décrit par *Berthoud et Bellenot*³⁾. Comme source de lumière, nous avons employé une lampe *Philips* de 750 watts et (pour la détermination du rendement quantique) une lampe à mercure. L'intensité du courant d'alimentation était maintenue constante par des résistances de réglage. Dans toutes les expériences où cela ne présentait pas d'inconvénient, soit dans les mesures relatives à l'influence de la concentration de l'acide allocinnamique, de la température ou de l'intensité lumineuse, nous avons opéré avec de la lumière blanche. Les expériences relatives au rendement quantique ou à l'influence de la concentration de l'iode ont été faites avec de la lumière monochromatique ou à peu près monochromatique, obtenue au moyen de photofiltres.

La marche de la réaction a été suivie par analyse thermique. Dans le cours d'une expérience, on prélevait, à intervalles convenables, une certaine quantité de la solution qui était évaporée dans l'obscurité. Le résidu était dissous dans le benzène, puis, après nouvelle évaporation, lavé avec de l'éther de pétrole qui était évaporé à son tour. L'iode était ainsi totalement éliminé. Finalement on déterminait le point de fusion du résidu et on en déduisait la composition en utilisant la courbe des points de fusion des mélanges des deux acides cinnamique et allocinnamique.

En raison de la forme de cette courbe qui présente une partie à peu près horizontale, cette méthode d'analyse ne peut être appliquée aux mélanges contenant plus de 35% d'acide allocinnamique. C'est pourquoi, dans nos mesures, nous ne sommes pas partis de solutions d'acide allocinnamique pur, mais de solutions de mélanges contenant environ 35% d'acide allocinnamique et 65% d'acide cinnamique.

Influence de la concentration de l'acide allocinnamique. La vitesse de l'isomérisation est proportionnelle à la concentration de l'acide allocinnamique. Pour le vérifier nous avons opéré de la manière suivante.

D'après la formule :

$$\log a - \log (a-x) = kt,$$

le terme $\log (a-x)$ est, si la réaction est monomoléculaire, une fonction linéaire de t . Nous avons constaté effectivement dans toutes nos mesures que si on porte les valeurs de $\log (a-x)$ en ordonnées et celles de t en abscisses, on obtient des points qui se placent sur une droite. Les écarts ne dépassent pas les erreurs expérimentales.

¹⁾ B. **26**, 1572 (1893).

²⁾ A. **218**, 135 (1883).

³⁾ *Berthoud et Bellenot*, J. chim. phys., **21**, 308 (1924).

Tableau I.

Concentration de l'iode 0,005-n. Temp. 35°.

1			2			3			4					
Conc. totale des acides: 0,02-n. Ac. allocinnamique: 32,5 %			0,02-n. 32,5 %			0,01-n. 32,5 %			0,01-n. 30,2 %					
Temps (heures)	P. de fusion obs.	% Ac.allo	P. de fusion obs.	% Ac.allo	P. de fusion calc.	Temps (heures)	P. de fusion obs.	% Ac.allo	P. de fusion calc.	Temps (heures)	P. de fusion obs.	% Ac.allo	P. de fusion calc.	
0	62,5 ⁰	32,5	62,5 ⁰	32,5	62,5 ⁰	0	62,5 ⁰	32,5	62,5 ⁰	0	65 ⁰	30,2	65 ⁰	
2	92,5	15,0	75	23,4	77	1	75	23,4	77	1	82	20,0	82	
2,5	98	12,4	85	19,4	85	1,5	85,5	18,0	85	2	96	13,6	96	
3	105	9,0	93	14,6	92	2	93,5	14,2	92	3	106	9,2	106	
3,5	111	7,2	110	8,0	109	3,5	110	8,0	109					
5	120	4,8	113	7,0	113	4	113	7,0	113					
6	125	3,2	119,5	5,0	119,5	5	119,5	4,0	119,5					
k = 0,17			k = 0,17			k = 0,17			k = 0,17			k = 0,17		

D'autre part, nous avons déterminé, pour chaque série de mesures, la valeur moyenne de k à partir de laquelle, connaissant a , on peut calculer $a-x$ pour chacun des instants auxquels les mesures se rapportent. Enfin, nous avons relevé sur la courbe des points de fusion, les températures de fusion correspondant à chacune des valeurs de $a-x$ ainsi trouvées. Ces points de fusion „calculés“ sont donnés, pour quelques séries de mesures, dans le tableau I. On voit qu'ils concordent avec les points de fusion mesurés. Il en était de même dans les autres expériences.

Influence de la température. Pour déterminer cette influence, la série de mesures 4 du tableau I, effectuée à 35° , a été répétée à 25° , les autres conditions restant les mêmes. La valeur de k_{25} est égale à 0,13. Le coefficient thermique pour l'intervalle de 25° à 35° est donc :

$$0,17 : 0,13 = 1,3.$$

Influence de l'intensité lumineuse. Les résultats des mesures relatives à cette influence sont résumés dans le tableau II. Ils montrent que la vitesse croît proportionnellement à la racine carrée de l'intensité lumineuse.

Tableau II.

*Temp. 35°. Conc. totale des deux acides 0,01-n.
Ac. allocinnamique: 32,5% du mélange.*

Distance de la lampe cm	Intensités relatives	k	Rapports des k
21,1	1	0,195	
42,2	$\frac{1}{4}$	0,097	2,0
84,4	$\frac{1}{16}$	0,049	2,0

Influence de la concentration de l'iode. Les mesures relatives à cette influence ont été faites dans des conditions où l'absorption de la lumière était, ou bien pratiquement totale et indépendante de la concentration de l'iode, ou bien faible et sensiblement proportionnelle à cette concentration. Pour avoir une absorption à peu près totale, nous avons employé de la lumière bleue (région spectrale 526—458), isolée au moyen d'un filtre représenté par une solution de vert S. F. et de sulfate de cuivre. Pour qu'il y ait une faible absorption, nous avons opéré avec de la lumière rouge, filtrée par une solution benzénique d'iode et une lame de verre jaune.

Les résultats réunis dans le tableau III montrent que la vitesse de la réaction est indépendante de la concentration de l'iode quand l'absorption est totale (lumière bleue), et proportionnelle à la racine carrée de cette concentration quand l'absorption est faible (lumière rouge).

Tableau III.

Temp. 35°. Conc. totale des deux acides 0,01-n.

Conc. de l'iode	Lum. bleue k	Lumière rouge	
		k_2	Rapports des k_2
0,01-n.	0,10	0,130	1,38
0,005-n.	0,10	0,095	1,40
0,0025-n.	0,10	0,068	

Rendement quantique. Ce rendement a été mesuré pour les radiations bleues 435 m μ et pour l'ensemble des radiations jaunes 546 et 577—579 m μ . Ces radiations ont été isolées du rayonnement de la lampe à mercure au moyen de filtres formés par les solutions suivantes: Pour la lumière bleue: solution de sulfate de cuivre ammoniacal, solution de sulfate ferreux et solution de sulfate de quinine et de rhodamine. Pour la lumière jaune: solution de bichromate de potassium et solution de sulfate ferreux.

Nous avons tout d'abord mesuré, dans des conditions bien définies, la quantité d'acide allocinnamique qui se transforme pendant un temps donné sous l'action de ces radiations, puis déterminé, au moyen d'une pile thermo-électrique et en prenant comme base de comparaison le rayonnement de la lampe *Hefner*, la quantité de lumière reçue et absorbée par la solution dans les mêmes conditions.

Dans les expériences avec la lumière bleue 435, il y eut, dans un centimètre cube, $1,39 \times 10^{-6}$ mol-gr. d'acide allocinnamique transformé en trois heures, par une quantité de lumière égale à 69×10^{-3} cal-gr. On en déduit un rendement quantique égal à 1,3.

Avec la lumière jaune, il y eut, en deux heures, $1,37 \times 10^{-6}$ mol-gr. d'acide transformé pour une quantité de lumière absorbée égale à 211×10^{-3} cal-gr. En prenant comme longueur d'onde moyenne 560 m μ , on déduit de ces nombres un rendement quantique égal à 0,33.

Il est à remarquer que ces résultats ne sont valables que pour les conditions dans lesquelles ils ont été obtenus. Le rendement varie notamment proportionnellement à la concentration de l'acide allocinnamique et en raison inverse de l'intensité lumineuse. On trouve ainsi que si, dans les expériences avec la lumière jaune, le nombre des quanta absorbés pendant un temps donné avait été le même que dans les expériences avec la lumière bleue, le rendement eût été 2,4 fois plus fort, soit 0,80 au lieu de 0,33.

Effet postphotochimique. Par la méthode du disque tournant¹⁾ placé entre la source lumineuse et la solution étudiée, nous avons cons-

¹⁾ *Berthoud et Bellenot, loc. cit.*

taté un effet photochimique d'une durée de quelques secondes. Comme on le voit dans le tableau IV, la réaction commence à ralentir quand la durée des interruptions de la lumière atteint environ 0,2 seconde, mais ce n'est que pour des interruptions de plusieurs secondes que la vitesse tombe à peu près à la moitié de la valeur correspondant aux interruptions très courtes.

Tableau IV.

Expériences avec disque tournant. Temp. 35°.
Conc. de l'iode 0,005-n. Conc. totale des acides 0,01-n.

Durée de l'obscurcuration:	0,035	0,051	0,187	0,804	1,73	67,5 sec.
<i>k</i>	0,13	0,13	0,12	0,10	0,09	0,07

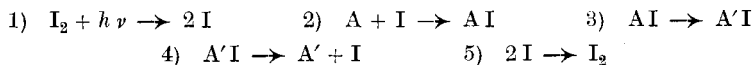
Partie théorique.

D'après ce qui précède, la vitesse de l'isomérisation de l'acide allo-cinnamique est exprimée par les relations suivantes dans lesquelles A représente l'acide allocinnamique et A' l'acide cinnamique :

$$d[A] : dt = k I_0^{1/2} [A][I_2]^{1/2} \quad (\text{faible absorption})$$

$$d[A'] : dt = k I_0^{1/2} [A] \quad (\text{absorption totale})$$

Ces résultats s'expliquent si on admet le processus représenté par les équations suivantes :



D'après ces équations la lumière a pour effet de dissocier les molécules I₂. Puis un atome d'iode s'unit à une molécule d'acide allocinnamique pour former le composé monoiodé instable AI, possédant un atome de carbone trivalent. Par rotation mutuelle des deux atomes de carbone primitivement unis par une double liaison, ce composé se transforme en un dérivé A'I de l'acide cinnamique ordinaire et les molécules de ce composé se dissocient en acide cinnamique et iode atomique. Enfin les atomes d'iode libre disparaissent en se combinant entre eux.

Sous l'action de la lumière, un état stationnaire s'établit dans lequel l'iode atomique, ainsi que les composés intermédiaires se forment et disparaissent avec des vitesses égales. Si on applique la loi de *Grotthus-Draper* à la réaction (1) et la loi d'action de masse aux réactions secondaires, on obtient, dans le cas où l'absorption de la lumière est faible, les égalités suivantes où *i* représente le coefficient d'absorption de l'iode :

$$a) \quad d[I] : dt = k_1 i I_0 [I_2] - k_2 [I][A] + k_4 [A'I] - k_5 [I]^2 = 0$$

$$b) \quad d[AI] : dt = k_2 [A][I] - k_3 [AI] = 0$$

$$c) \quad k_3 [AI] - k_4 [A'I] = 0$$

De ces égalités, on déduit aisément que la vitesse de formation de l'acide cinnamique doit être exprimée par la relation:

$$\frac{d[A']}{dt} = k_2 \sqrt{\frac{k_1 i}{k_4}} \cdot I_0^{1/2} [I_2]^{1/2} [A] = k I_0^{1/2} [I_2]^{1/2} [A]$$

Quand l'absorption est totale, le terme $k_1 i I_0 [I_2]$ de l'égalité a doit être remplacé par $k_1 [I_0]$ et le calcul conduit à la formule:

$$\frac{d[A']}{dt} = k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_4}} \cdot I_0^{1/2} [A] = k' I_0^{1/2} [A].$$

Ces deux formules sont précisément celles qui ont été trouvées empiriquement.

Ces résultats constituent donc un sérieux argument à l'appui de notre conception du mécanisme de l'isomérisation sensibilisée par les halogènes.

Neuchâtel, Institut de Chimie de l'Université, Mars 1930.

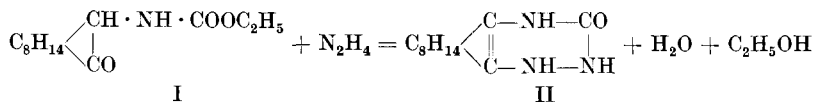
Über stickstoffhaltige, cyclische Verbindungen, die sich vom Campher ableiten

von **H. Rupe** und **Fr. Buxtorf**.

(29. IV. 30.)

Seit den Arbeiten von *Duden* und seinen Schülern¹⁾, von *Forster* und *Fierz*²⁾ und von *Forster* und *Kunz* ist das Gebiet der sich an das Skelett der Campherformel anlagernden Ringe kaum mehr bearbeitet worden. Nachdem vor kurzem *H. W. Egli*³⁾ auf Veranlassung des einen von uns Pyrrol-Campher-Derivate darstellte, bringen wir im Folgenden einen weiteren Beitrag zur Kenntnis der sich von Campher ableitenden stickstoffhaltigen Ringe.

Wir gingen entweder vom Amino-campher aus oder von der Camphoryl- und Camphoryliden-essigsäure⁴⁾. Camphorylurethan I, aus Amino-campher und Chlorkohlensäure-ester, setzt sich mit Hydrazin zum unsym. Camphan-keto-tetrahydro-triazin um (II):



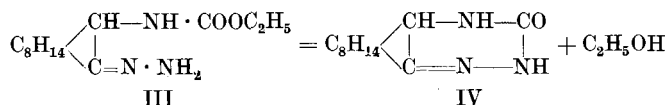
¹⁾ A. **307**, 181 (1899); **313**, 25 (1900). Vergl. auch *Knorr*, C. **1900**, I, 737; *Rupe* und *Tschopp*, Helv. **8**, 351 (1925).

²⁾ *Forster* und *Fierz*, Soc. **87**, 121 (1905); *Forster* und *Kunz*, Soc. **105**, 1727 (1914).

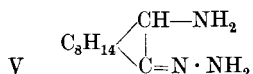
³⁾ *H. W. Egli*, Helv. **12**, 270 (1929).

⁴⁾ *Rupe*, *Werder* und *Takagi*, Helv. **1**, 309 (1918).

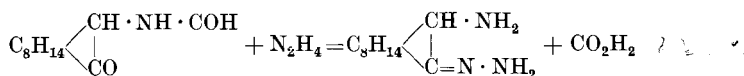
Was nun die Formel dieser Verbindung betrifft, so geben wir einer zweiten den Vorzug (IV), weil der gleiche Körper auch durch Erhitzen von Camphoryl-urethan-hydrazon III sich darstellen lässt:



Des weiteren wurde das von *Forster* und *Kunz* schon beschriebene Amino-campher-hydrazon herangezogen;

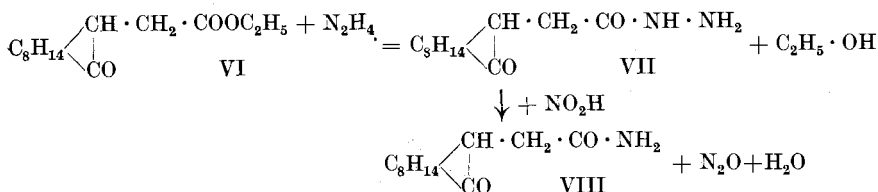


es wurde gefunden, dass dieser Körper auch aus Formyl-amino-campher beim Erwärmen mit Hydrazin unter Verdrängung der Formylgruppe entsteht,



und dass er mit Formaldehyd ein sehr schwer lösliches Kondensationsprodukt gibt, das zwar wegen seiner vermutlich nicht einheitlichen Zusammensetzung weniger für den quantitativen Nachweis von Formaldehyd, wohl aber zum qualitativen Nachweis praktisch verwendbar sein dürfte, weil Amino-campher-hydrazon im Wasser verhältnismässig leicht löslich ist, sodass diese Reaktion eventuell für biochemische Arbeiten sich eignen würde. Die Verbindung mit Acetaldehyd ist im Wasser viel leichter löslich.

Aus Camphoryl-essigsäure-äthylester VI liess sich leicht mit Hydrazin das Hydrazid der Säure VII gewinnen. Merkwürdigerweise bildet sich bei der Einwirkung von salpetriger Säure daraus nicht das zu erwartende Azid, sondern ausschliesslich das Amid der Camphoryl-essigsäure VIII.

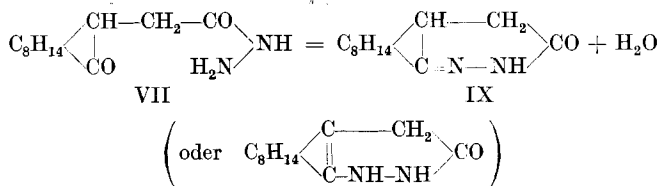


neben Stickoxydul.

Während die Einwirkung von salpetriger Säure auf Hydrazin selbst im Allgemeinen unter Stickoxydul-Bildung verläuft, scheint eine derartige Umsetzung eines Säurehydrazides bis jetzt noch nicht beobachtet

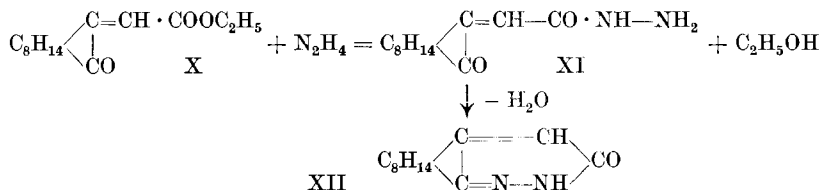
worden zu sein¹⁾. Übrigens verhält sich das Hydrazid der ungesättigten Camphoryliden-essigsäure gegenüber salpetriger Säure ganz ebenso.

Camphoryl-essigsäure-hydrazid geht unschwierig mit Zinkchlorid, Salzsäure oder Schwefelsäure unter Wasserabspaltung in Camphan-dihydro-pyridazinon über (IX):

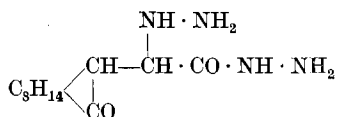


Der Körper liefert ein Monomethylderivat.

Auch aus Camphoryliden-essigsäure (aus ihrem Äthylester) X gelang es unschwer ein Hydrazid XI zu erhalten, welches mit grösster Leichtigkeit sich in einen Ring, in Camphan-pyridazinon XII, unter Wasserabspaltung, verwandeln liess:

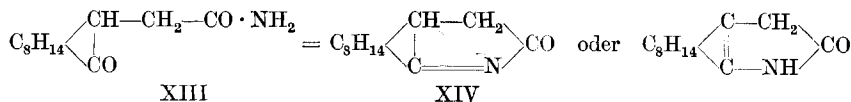


Bemerkenswert ist, dass bei der Einwirkung von Hydrazin auf den Ester der ungesättigten Säure ein Anlagerungsprodukt der Base an die Doppelbindung erfolgte, dem wir, mit Vorbehalt, die Formel:



erteilen, denn, wie die Analyse zeigt, ist die Carbonylgruppe des Camphers nicht in Reaktion getreten, die angelagerte Hydrazin-Molekel wird bei der Umwandlung in den Ring XII durch Erwärmen mit Salzsäure abgespalten. Auch dieses Pyridazinon gab ein Monomethylderivat.

Wurde das Amid der Camphoryl-essigsäure XIII. mit Zinkchlorid oder besser mit Phosphorpenoxyd behandelt, dann entstand unter Wasserabspaltung: Camphan-2-keto-pyrrolin XIV.



¹⁾ Herr Prof. Dr. H. Lindemann (Braunschweig), ein vorzüglicher Kenner des Gebietes der Azide, hat uns auf unsere Anfrage freundlichst mitgeteilt, dass diese Reaktion noch nicht bekannt sei.

In einer tabellarischen Zusammenstellung bringen wir das Verhalten dieser neuen Ringe gegenüber Säuren und Alkalien. (Am Schlusse des experimentellen Teiles.)

Experimenteller Teil.

Camphoryl-urethan (Formel I).

Camphoryl-urethan ist zuerst von *Forster* und *Fierz*¹⁾ durch längeres Stehenlassen von Camphoryl-carbimid in Äthylalkohol und nachheriges Verjagen des überschüssigen Lösungsmittels dargestellt worden. Wir haben folgendermassen gearbeitet: 10 g frisch destillierter und in einer Reibschale zerdrückter Amino-campher wurden mit 10 g Chlorkohlensäure-äthylester übergossen, worauf sich unter starker Erwärmung eine breiige Masse bildete, die dann im zugestopften Kolben noch 2 Stunden stehen blieb. Nun wurde mit Eiswasser, etwas Salzsäure und Äther durchgeschüttelt und aus der mit Magnesiumsulfat getrockneten Ätherlösung das Urethan durch Destillation unter 11 mm Druck gereinigt, wobei es bei 170° überdestillierte. Das zähflüssige Destillat erstarrte zu einer wachsartigen gelben Masse (6,3 g) und besass nach dem Umkrystallisieren aus Benzin, woraus es in kleinen, durchsichtigen Prismen sich abschied, den Smp. 88°²⁾. Die salzsaure wässrige Lösung wurde alkalisch gemacht und ausgeäthert. Aus ihr konnten 4 g Amino-campher zurückgewonnen werden. Es lag nahe, dieselbe Reaktion unter Verwendung von Pyridin auszuführen, um den Amino-campher ganz ausnützen zu können, allein es zeigte sich, dass das Urethan dann etwas schwerer zu reinigen war.

0,2705 g Subst. gaben 14,0 cm³ N₂ (10°, 734 mm)

C₁₃H₂₁O₃N Ber. N 5,85 Gef. N 5,93%

unsym. Camphan-keto-tetrahydro-triazin (Formel II oder IV).

15 g Camphoryl-urethan und 15 g Hydrazin-hydrat erhitzen wir im Bombenrohr während 3 Stunden auf 120—150°. Nach dem Erkalten befand sich in dem Rohr ein Krystallbrei von feinen, weissen Nadelchen, welche abgesogen und aus Eisessig oder aus Alkohol umkrystallisiert wurden. Weisse, feine, verfilzte Nadeln vom Smp. 314—315°.

3,990 mg Subst. gaben 9,300 mg CO₂ und 2,820 mg H₂O

0,1107 g Subst. gaben 20,2 cm³ N₂ (14°, 730 mm)

C₁₁H₁₇ON₃ Ber. C 63,77 H 8,21 N 20,29%
Gef. „ 63,59 „ 7,91 „ 20,51%

Das Triazonderivat ist in konz. Salzsäure löslich, wird aber durch Wasserzusatz daraus zum grössten Teil ausgefällt. Es ist unlöslich in wässrigem Alkali, ein wenig in alkoholischem Kali, doch wird es aus dieser Lösung durch Wasser gefällt.

¹⁾ Soc. **87**, 121 (1905).

²⁾ *Forster* und *Fierz* gaben denselben Schmelzpunkt an. Alle in der vorliegenden Arbeit ermittelten Schmelzpunkte wurden im Apparat von *Berl* gefunden.

Acetylderivat: 2 g des Triazons kochten wir während 3 Stunden rückfliessend mit 15 cm³ Essigsäure-anhydrid. Darauf wurde die Lösung in einer Schale unter Zusatz von 30 cm³ Alkohol auf dem Wasserbade eingedunstet. Zurück blieb eine weisse Krystallkruste, welche, aus Alkohol umkrystallisiert, schöne, weisse, prismatische Krystalle ergab, vom Smp. 183°.

6,398 mg Subst. gaben 0,907 cm³ N₂ (18°, 738 mm)

C₁₃H₁₉O₂N₃ Ber. N 16,86 Gef. N 16,53%

Das Acetylderivat ist in sehr wenig alkoholischem Kali in der Kälte löslich, erst auf Zusatz von viel Wasser wird der Körper ausgefällt; er ist auch in konz. Salzsäure löslich und daraus mit Wasser fällbar.

Hydrazon des Amino-camphers.

Formyl-amino-campher.

Dieser Körper wurde erstmals von *Claisen* und *Manasse*¹⁾ dargestellt. Wir erhitzen 30 g Amino-campher mit 12 g Ameisensäure 3 Stunden lang zum Sieden. Nach dem Erkalten erstarrte das Reaktionsprodukt zu einem gelben Gummi, der aber, mit Benzin angerieben, krystallinisch wurde. Zum Umkrystallisieren benützen wir eine Mischung von Benzol und Benzin oder auch Wasser. Smp. 87°.

0,1779 g Subst. gaben 10,8 cm³ N₂ (11°, 740 mm)

C₁₁H₁₇O₂N Ber. N 7,18 Gef. 7,17%

Formyl-amino-campher und Hydrazin.

5 g Formyl-amino-campher und 5 g Hydrazin-hydrat wurden in der gerade ausreichenden Menge Alkohol gelöst und während 5 Stunden zum Sieden erhitzt, beim Erkalten blieb eine schmierige, weisse Substanz zurück. Der Alkohol wurde mit Wasserdampf übergetrieben, der Rückstand in Äther aufgenommen, der Äther mit Magnesiumsulfat getrocknet und schliesslich das Lösungsmittel ohne Erwärmung abgedunstet. So wurden 4 g eines gelben krystallinischen Körpers erhalten, der nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Benzin weisse Nadeln bildete vom Smp. 105°.

0,1844 g Subst. gaben 37,6 cm³ N₂ (13°, 734 mm)

C₁₁H₁₉N₃ Ber. N 23,20 Gef. N 23,15%

Es war hier das schon von *Forster* und *Kunz*²⁾ beschriebene Amino-campher-hydrazon entstanden, das sich natürlich bequemer nach der Vorschrift dieser Forscher direkt aus Amino-campher herstellen lässt. Zur Charakterisierung dieses Körpers wurden von uns noch einige Reaktionen ausgeführt, so z. B. wird das Hydrazon durch Kochen mit verd. Salzsäure zum Amino-campher aufgespalten. Wir haben ferner versucht, das Hydrazon mit Aluminiumamalgam in Äther zu reduzieren, doch entstand dabei nur Amino-campher.

Phenyl-thioharnstoff.

Beim Zusammenbringen einer Lösung des Hydrazons in wenig Alkohol mit der berechneten Menge Phenylsenföf erwärmt sich die

¹⁾ A. 274, 93 (1893).

²⁾ Soc. 105, 1727 (1914).

Mischung etwas, und nach einiger Zeit krystallisiert der Phenyl-thioharnstoff in Form kleiner weisser Nadelchen aus, die sich aus wenig Alkohol umkrystallisieren lassen. Smp. 154°.

4,057 mg Subst. gaben 0,633 cm³ N₂ (18°, 731 mm)

C₁₇H₂₄N₄S Ber. N 17,72 Gef. N 17,63%

Amino-campher-hydrazon und Formaldehyd.

Mit Formaldehyd gibt eine wässrige Lösung von Amino-campherhydrazon einen sehr schwer löslichen Körper, der beim Zusammenbringen der Komponenten sofort als dicker, flockiger Niederschlag ausfällt. Indessen ist es nicht gelungen, ihn durch Umkrystallisation vollkommen zu reinigen, denn schon beim leichten Erwärmen wird immer Formaldehyd abgespalten. Es wurde deshalb mehrfach in Alkohol aufgelöst und mit Wasser ausgefällt; doch dass hier keine einheitliche Verbindung entstanden war, zeigten die immer wechselnden Schmelzpunkte des im Exsikkator bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Körpers. Der Smp. liegt ungefähr bei 170°.

0,2231 g Subst. gaben 37,7 cm³ N₂ (11°, 740 mm)

0,1492 g Subst. gaben 23,6 cm³ N₂ (10°, 734 mm)

0,1884 g Subst. gaben 18,65 cm³ N₂ (13°, 744 mm)

0,1774 g Subst. gaben 30,15 cm³ N₂ (13°, 732 mm)

4,675 mg Subst. gaben 0,760 cm³ N₂ (15°, 752 mm)

Produkt mit 1 CH₂O: C₁₁H₁₆N₃ Ber. N 21,75%

„ „ 2 CH₂O: C₁₂H₁₉N₃ Ber. „ 20,49%

Gef. „ 19,64; 18,21; 18,65; 19,24; 19,51%

Aus diesen Analysen muss geschlossen werden, dass ein Körper entstanden ist, in welchem sich mit einem Mol Hydrazin wenigstens zwei, wahrscheinlich aber noch mehr Mol Formaldehyd vereinigt haben. Bei einem quantitativ durchgeführten Versuche aus 2 g Amino-campherhydrazon, wobei in wässriger Lösung mit soviel Formaldehyd versetzt worden war, bis kein Niederschlag mehr erfolgte und die Lösung kräftig nach Formaldehyd roch, wurde nach 5-stündigem Stehen abgesogen und im Exsikkator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. So wurden 2,3 g der neuen Verbindung erhalten. Wenn 1 Mol Formaldehyd reagiert hätte, wären 2,15 g, wenn 2 Mol eingewirkt hätten, 2,28 g des Kondensationsproduktes entstanden.

Soweit unsere bisherigen Untersuchungen zeigen, scheint dieses Verfahren für eine quantitative Bestimmung nicht verwendbar zu sein. Immerhin aber konnte diese Reaktion zum qualitativen Nachweis von Formaldehyd mit Nutzen verwendet werden, wie die folgende kleine Tabelle zeigt:

1,00-proz. Camphoryl-hydrazonlösung	+	1-proz. CH ₂ O-Lösg.:	nach 1 Min. schöne Fällung.
0,10-proz. „	+	1-proz. „ „	nach 15 Min. Trübung. nach 1 St. flockiger Niederschlag.
0,05-proz. „	+	1-proz. „ „	nach 2 Stunden leichte Trübung.
0,01-proz. „	+	1-proz. „ „	Lösung bleibt klar.

10,000-proz. CH ₂ O-Lösung + 1-proz. Camphoryl-hydrazonlösg.	sofort gelbliche Trübng.
10,000-proz. „ „ + 10-proz. „ „	sofort dicker Niederschlag.
1,000-proz. „ „ + 1-proz. „ „	nach 1 Minute Niederschlag.
0,100-proz. „ „ + 1-proz. „ „	nach 5 Min. Niederschl.
0,010-proz. „ „ + 1-proz. „ „	nach 15 Min. Trübung.
0,0025-proz. „ „ + 1-proz. „ „	nach 1 Stunde deutlich erkennbare Trübung.
0,001-proz. „ „ + 1-proz. „ „	Lösung bleibt klar.

Ein grosser Überschuss von Formaldehyd kann, wie aus diesen Versuchen hervorgeht, eine Ausfällung verhindern, weil sich der gebildete neue Körper in überschüssigem Formaldehyd auflöst.

Amino-campher-hydrazon und Acetaldehyd.

Wurde zu einer konzentrierten Lösung von Amino-campher-hydrazon reiner Acetaldehyd gegeben, so fiel sofort unter starker Erwärmung ein brauner, schmieriger Körper aus, wurde aber vorsichtig mit einer Lösung in Eiswasser gearbeitet, so entstand eine hellbraune, flockige Fällung. Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Benzin und verdünnter Salzsäure. Dagegen haben wir sie bis jetzt nicht umkrystallisieren können. Wie die Analyse zeigt, sind hier zweifellos mehr als 2 Mol Acetaldehyd in Reaktion getreten. Weitere Versuche ergaben, dass der Körper in Wasser viel leichter löslich ist als das Formaldehydderivat, denn eine 5-proz. Lösung von Acetaldehyd vermischt mit einer 10-proz. Lösung von Amino-campher-hydrazon gab erst nach mehreren Stunden eine leichte Trübung.

5,390 mg Subst. gaben 0,764 cm ³ N ₂ (18°, 739 mm)	
Produkt mit 1 CH ₃ CHO: C ₁₂ H ₂₀ N ₃	Ber. N 20,28%
„ „ 2 CH ₃ CHO: C ₁₄ H ₂₅ N ₃	Ber. „ 18,02%
	Gef. „ 14,09%

Hydrazon des Camphoryl-urethans.

Wenn man 10 g Amino-campher-hydrazon in Äther löst und 6,5 g Chlorkohlensäure-ester dazu gibt, fällt sofort ein weisser, gelatinöser Niederschlag aus. Man lässt einige Stunden stehen und schüttelt die ätherische Emulsion mit verd. Salzsäure durch; in den Äther geht nur etwas überschüssiger Chlorkohlensäure-ester. Die salzsaure Lösung wird mit Natronlauge alkalisch gemacht und mit Äther extrahiert, nach dem Abdunsten der getrockneten Ätherlösung bleiben 12 g eines schmierigen weissen Pulvers zurück. Durch Umkrystallisation aus Benzol-Benzin (1:2) wurde der Körper als weisses, krystallines Pulver erhalten, aus welchem durch Umkrystallisation aus Alkohol kleine, farblose Prismen vom Smp. 143° erhalten werden konnten.

0,2789 g Subst. gaben 40,1 cm ³ N ₂ (11°, 744 mm)	
C ₁₃ H ₂₃ O ₂ N ₃	Ber. N 16,60 Gef. N 16,69%

Das Hydrazon ist leicht löslich in verd. Salzsäure, in Benzol und Alkohol.

Phenyl-thioharnstoff-Derivat.

1 g des Hydrazons des Camphoryl-urethans wurde in wenig Alkohol gelöst, nach dem Vermischen mit einigen Tropfen Phenylsenföl begann bald ein weisser Körper auszufallen, der, aus Alkohol umkrystallisiert, weisse, seidenglänzende Nadelchen bildete vom Smp. 208°.

0,2816 g Subst. gaben 35,55 cm³ N₂ (14°, 740 mm)

C₂₀H₂₈O₂N₄S Ber. N 14,43 Gef. N 14,35%

Kondensation zum Camphan-dihydro-triazon.

Man erhitzte 5 g des Camphoryl-urethan-hydrazons in einem Reagenzglas im Paraffinbad vorsichtig über den Smp. von 143°, wobei die Masse in leichtes Sieden geriet, um dann plötzlich zu einem Krystallkuchen zu erstarren. Der aus Alkohol umkrystallisierte Körper bildete feine, weisse Nadelchen vom Smp. 315° und erwies sich als vollkommen identisch mit der oben erwähnten, aus Camphoryl-urethan und Hydrazin dargestellten Verbindung.

Camphoryl-essigsäure-hydrazid (Formel VII).

55 g Camphoryl-essigsäure-äthylester und 40 g Hydrazin-hydrat wurden während einer Stunde in einem Kölbchen mit eingeschlifftem Kühler zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen erstarrte die Lösung zu einem schmierigen Krystallkuchen, der mit Wasser angerieben und dann abgenutscht wurde. Ausbeute an rohem Produkt: 47 g = 95 % der Theorie. Der Körper lässt sich leicht aus heissem Wasser umkrystallisieren, dies ergibt ein weisses, krystallinisches Pulver vom Smp. 136°, leicht löslich in verd. Salzsäure und in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

0,2340 g Subst. gaben 0,5533 g CO₂ und 0,1894 g H₂O

0,1585 g Subst. gaben 0,3730 g CO₂ und 0,1309 g H₂O

0,2437 g Subst. gaben 26,7 cm³ N₂ (14°, 738 mm)

C₁₂H₂₀O₂N₂ Ber. C 64,28 H 8,93 N 12,46%

Gef. „ 64,49; 64,19 „ 9,06; 9,24 „ 12,45%

Beim Erwärmen mit alkoholisch-ammoniakalischer Silbernitratlösung bildet sich ein schöner Silberspiegel.

p-Nitrobenzalderivat: Man liess 1,1 g des eben beschriebenen Hydrazides und 0,7 g p-Nitrobenzaldehyd, in Eisessig gelöst, mehrere Tage ohne Erwärmen stehen. Dann wurde mit Wasser verdünnt und der zunächst ausgefallene hellbraune Körper aus einer Mischung von Alkohol und Wasser umkrystallisiert. Schmutzig-gelbes, krystallinisches Pulver vom Smp. 143–144°.

5,952 mg Subst. gaben 0,618 cm³ N₂ (17°, 735 mm)

C₁₅H₂₃O₄N₃ Ber. N 11,76 Gef. N 11,82%

Piperonalderivat: Das ganz analog in alkoholischer Lösung dargestellte Derivat bildet, aus Benzin-Benzol (2:1) umkrystallisiert, kleine Krystalldrusen vom Smp. 147°.

6,557 mg Subst. gaben 0,458 cm³ N₂ (15°, 741 mm)

C₂₀H₂₄O₄N₂ Ber. 7,88 Gef. N 8,11%

Einwirkung von salpetriger Säure auf Camphoryl-essigsäure-hydrazid.

Wie schon oben mitgeteilt, bildet sich bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf dieses Hydrazid nicht ein Azid, sondern das Amid der Camphoryl-essigsäure.

5 g feingepulvertes Camphoryl-essigsäure-hydrazid wurden unter Kühlung mit 30 cm³ Wasser verrührt und mit 12 cm³ einer 2-n. Natriumnitritlösung versetzt, dazu wurden langsam 2,5 cm³ Eisessig getropft. Der weisse, pulvrige Körper ging zunächst in eine schmierige Substanz über, um gegen Ende der Reaktion wieder fest zu werden. Während der ganzen Operation konnte eine lebhafte Gasentwicklung beobachtet werden, und eine qualitative Untersuchung zeigte, dass das Gas Stickoxydul war. Nun wurde noch 2 Stunden gerührt, abgesogen und aus Wasser, besser noch aus Benzol, umkrystallisiert. Man erhielt schöne, weisse, spiessige Nadeln vom Smp. 125°, die sich als vollkommen identisch erwiesen mit dem direkt aus der Säure dargestellten Camphoryl-essigsäure-amid (Formel VIII).

Um nun die Menge des bei dieser Reaktion entstandenen Stickoxyduls zu ermitteln, wurde ein quantitativer Versuch ausgeführt:

Als Reaktionsgefäss diente eine kleine Saugflasche (wie sie z. B. zum Absaugen mit Nutschen gebraucht wird); sie war mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen, durch den ein Gaseinleitungsrohr in das Innere der Flasche führte und in dem ein Tropftrichter steckte. Das seitliche Ansatzrohr war mittels eines Gummischlauches und einer gebogenen Glasröhre mit einem Gasauffangrohr verbunden, das oben in ein Hahnrohr auslief und in einer pneumatischen Wanne stand; es war mit Kalilauge 1:1 angefüllt. In das Reaktionsgefäss kamen 2,24 g Camphoryl-essigsäure-hydrazid (= 0,01 Mol), 20 cm³ Wasser und 7 cm³ 2-n. Natriumnitritlösung, etwas mehr als berechnet. Zunächst wurde durch einen kräftigen Kohlendioxydstrom die Luft aus der Apparatur verdrängt; das Kohlendioxyd wurde in üblicher Weise durch Erhitzen von reinem Bicarbonat in einem eisernen Rohr hergestellt. Nun wurden 1,5 cm³ Eisessig zugetropft, worauf sofort eine lebhafte Gasentwicklung einsetzte; während dieser Zeit wurde der Kohlendioxydstrom möglichst reduziert. Nach einer halben Stunde aber wurde das bei der Reaktion entstandene Gas durch einen kräftigen Kohlendioxydstrom in das Aufgefäss getrieben.

Im Ganzen wurden erhalten 190 cm³ Gas. 21,8 cm³ wurden in der Explosionspipette mit Wasserstoff zur Explosion gebracht, das ergab eine Kontraktion von 19,2 cm³. Der Gehalt an N₂O war also 88%. Demnach waren in dem aufgefangenen Gase 167 cm³ Stickoxydul, währenddem 220 cm³ theoretisch hätten entstehen sollen. Die Gasmenge betrug also 76 % der Theorie. Dass hier nicht eine grössere Menge Stickoxydul erhalten wurde, rührt 1) von der bekannten grossen Löslichkeit des Stickoxyduls in Wasser her (unser Apparat war ja ziemlich primitiv),

und 2) verlief die Reaktion vielleicht nicht vollständig im Sinne der Gleichung. Indessen muss bemerkt werden, dass es nicht gelang, das Azid aufzufinden.

*Verseifung des bei der Einwirkung von salpetriger Säure
entstandenen Amides.*

3 g des Reaktionsproduktes erhitzte man während einer halben Stunde mit 10-proz. Natronlauge zum Sieden: starke Ammoniak-Entwicklung. Nach dem Ansäuern, Ausäthern usw. erhielt man ein gelbliches Öl, das unter 11 mm Druck bei 191° überdestillierte, in der Vorlage zu einer porzellanähnlichen Masse erstarrte und nach dem Umkrystallisieren aus Benzin weisse, kompakte Nadeln lieferte, vom Smp. 83° der Camphoryl-essigsäure.

Amid der Camphoryl-essigsäure (Formel XIII).

Camphoryl-essigsäure-chlorid¹⁾ wurde in absolutem Äther gelöst und unter guter Kühlung Ammoniak bis zur Sättigung eingeleitet. Man liess dann noch 2 Tage im Eisschrank stehen und darauf den Äther abdunsten. Weisses Pulver. Nach dem Umkrystallisieren aus Wasser wurden weisse, spießige Krystalle vom Smp. 125° erhalten.

0,1839 g Subst. gaben 10,9 cm³ N₂ (12°, 726 mm)

C₁₂H₁₆O₂N Ber. N 6,70 Gef. N 6,68%

Camphan-dihydro-pyridazinon (Formel IX).

Der Übergang des Camphoryl-essigsäure-hydrazides in das Pyridazinon unter Wasserabspaltung erfolgt so leicht, dass nach verschiedenen Methoden gearbeitet werden konnte:

1) 5 g Camphoryl-essigsäure-hydrazid, mit 20 g gepulvertem Zinkchlorid vermischt, wurden in einem Paraffinbad während einer Stunde auf 220° erhitzt. Zuerst trat lebhaftes Schäumen der Schmelze ein, welches gegen Ende der Reaktion aufhörte. Nach dem Erkalten wurde in verd. Salzsäure aufgenommen, dabei blieb ein hellbrauner Körper unlöslich zurück, der nach dem Absaugen aus Benzol umkrystallisiert werden konnte, wobei er schöne, glänzende, weisse Blättchen bildete vom Smp. 216°.

2) Das Hydrazid wurde in wenig Alkohol gelöst und mit Äther versetzt, der mit Salzsäuregas gesättigt war. Liess man noch 12 Stunden stehen und dann den Äther verdunsten, so wurde derselbe Körper vom Smp. 216° erhalten.

3) Die bequemste und rascheste Methode ist die folgende: Das Hydrazid wurde in wenig konz. Schwefelsäure gelöst und nach einer Stunde unter gutem Umrühren auf Eis gegossen. Das in weissen Blättchen ausgefallene Reaktionsprodukt zeigte sofort den Smp. 216°.

¹⁾ Helv. I, 335 (1918).

3,890 mg Subst. gaben 9,980 mg CO₂ und 3,075 mg H₂O
 0,1700 g Subst. gaben 19,95 cm³ N₂ (13°, 735 mm)
 0,1550 g Subst. gaben 19,20 cm³ N₂ (19°, 734 mm)
 0,2178 g Subst. gaben in 11,87 g Aceton eine Siedepunktserhöhung von 0,169°¹⁾
 C₁₂H₁₃ON₂ Ber. C 69,90 H 8,74 N 13,59% Mol.-Gew. 206,1
 Gef. „ 69,99 „ 8,85 „ 13,58; 13,70% „ 194,3

Der Körper ist sehr schwer löslich in Wasser und Benzin, sowie in verdünnten Säuren und verdünnten Alkalilaugen. In konz. Salzsäure ist er leicht löslich, Wasser fällt ihn aber sofort wieder aus. Kochen mit Kalilauge oder mit Acetylchlorid in Pyridinlösung lässt ihn unverändert.

Nitrosoderivat: Das Pyridazinon wurde in konz. Salzsäure gelöst und portionenweise unter Rühren mit einem Überschuss an Natriumnitritlösung versetzt. Nach 2 Stunden wurde mit Wasser verdünnt und der ausgeschiedene Körper in Äther aufgenommen, die Lösung mit Natriumcarbonat gewaschen, mit geglühtem Magnesiumsulfat getrocknet und in der Kälte abgedunstet. Der Körper liess sich nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol in feinen, strohgelben Nadeln erhalten, die sich bei 180° zersetzten.

4,683 mg Subst. gaben 0,622 cm³ N₂ (13°, 741 mm)
 C₁₂H₁₇O₂N₃ Ber. N 17,87 Gef. N 15,46%

Wie die Analyse zeigt, war der Körper nicht rein. Die Substanz ist eben sehr unbeständig. Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol wurde der Smp. 216° des Pyridazinons wieder erhalten.

Methylderivat: Eine Lösung von 5 g des Pyridazinons in Methylalkohol, 2 g Kaliumhydroxyd und 6 g Methyljodid wurden während 4 Stunden im Einschmelzrohr auf 110° erhitzt. Der Inhalt des Rohres wurde vom Kaliumjodid abfiltriert, mit Wasser verdünnt und auf dem Wasserbade eingedunstet, wobei ein hellbrauner Körper auskrystallisierte, der durch Umlösen aus Alkohol unter Zusatz von Wasser weisse, moosartig verfilzte Nadeln lieferte vom Smp. 152°.

7,339 mg Subst. gaben 0,816 cm³ N₂ (13°, 738 mm)
 C₁₃H₂₀ON₂ Ber. N 12,72 Gef. N 12,59%

Das Methylderivat ist in konz. Salzsäure löslich, wird durch Verdünnen mit Wasser ausgefällt, ist in heisser verdünnter Salzsäure aber löslich. In Natronlauge ist es etwas leichter löslich als das Ausgangsmaterial.

Einwirkung von Hydrazin auf Camphoryliden-essigsäure-ester.

Camphoryliden-essigsäure-hydrazid (Formel XI).

Zu einer Lösung von 20 g Camphoryliden-essigsäure-methylester in 50 cm³ Alkohol gab man 20 g Hydrazin-hydrat und liess einen Tag lang in verschlossenem Kolben stehen. Die leicht gelbliche Lösung wurde nunmehr in einer flachen Krystallschale zum Verdunsten hingestellt. Allmählich krystallisierte eine weisse Substanz aus, im Ganzen 12 g. Aus der Mutterlauge konnte nur noch ein ölig-schmieriger Körper erhalten werden, der sich nicht mehr weiter reinigen liess. Das rohe Hydrazid, das, unter dem Mikroskop betrachtet, farblose Tafeln mit abgeschragten Kanten bildete, wurde nach sorgfältigem Trocknen aus Chloroform oder aus Essigsäure-äthylester umkrystallisiert, und nun entstanden kleine, weisse, glänzende Blättchen vom Smp. 114°.

¹⁾ Die Bestimmung des Molekulargewichtes wurde in dem kürzlich von *Rupe* und *Wassilieff* beschriebenen Apparate ausgeführt (Helv. 41, 713 (1928)).

0,2086 g Subst. gaben 0,4336 g CO₂ und 0,1666 g H₂O

3,688 mg Subst. gaben 0,699 cm³ N₂ (18°, 735 mm)

C ₁₂ H ₂₂ O ₂ N ₄	Ber. C 56,64	H 8,73	N 22,04%
	Gef. „ 56,69	„ 8,94	„ 22,02%

Camphoryliden-essigsäure-hydrazid ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, verdünnten Säuren und in Alkalilaugen; schwer löslich in Benzol, Chloroform, Essigsäure-äthylester und in Benzin¹⁾.

Die Analyse bestätigt, dass hier ein Körper entstanden war, mit welchem an das zunächst gebildete Säurehydrazid noch ein Mol Hydrazin in Reaktion trat (vgl. die Versuche mit Salzsäure weiter unten).

Camphan-pyridazon (Formel XII).

Das Hydrazid der ungesättigten Säure geht beinahe noch leichter in einen Ring über als das der gesättigten.

1) 2 g des Hydrazides erhitzte man kurze Zeit mit 15 cm³ verd. Schwefelsäure zum Sieden. Beim Abkühlen krystallisierten kleine, weisse Nadeln aus; wir krystallisierten sie um aus einem Gemisch von 3 Tln. Alkohol und 1 Tl. Wasser und erhielten schöne, seidenglänzende, spiessige Nadeln vom Smp. 228°.

2) Aus 1 g Hydrazid, in Chloroform gelöst, mit Salzsäure gesättigtem Chloroform versetzt, fiel ein weisser Körper aus, der nach dem Umkrystallisieren aus verd. Alkohol den Smp. 228° besass.

3) Wenn 1 g des Hydrazides in 10 cm³ verd. Salzsäure eben bis zum Aufsieden erhitzt wird, so erstarrt die Lösung sofort zu einem weissen Krystallbrei des Pyridazons.

4,210 mg Subst. gaben 10,87 mg CO₂ und 3,055 mg H₂O

5,205 mg Subst. gaben 0,621 cm³ N₂ (17°, 740 mm)

C ₁₂ H ₁₆ ON ₂	Ber. C 70,54	H 7,90	N 13,72%
	Gef. „ 70,44	„ 8,12	„ 13,68%

Die Substanz ist leicht löslich in verd. Salzsäure, unlöslich in Soda-lösung oder Ammoniak, aber löslich in Natronlauge. Kühlt man eine konzentrierte Lösung in Natronlauge ab, so krystallisiert das Natrium-salz aus, welches beim Zusatz von Wasser wieder in Lösung geht.

Dass bei dieser Einwirkung von Säure 1 Mol. Hydrazin abgespalten wird, konnte folgendermassen bewiesen werden: Nach dem Auskochen mit Salzsäure wurde die Mutterlauge vom abfiltrierten Pyridazon auf dem Wasserbad stark eingeeengt, dann mit soviel Ammoniak versetzt, dass sie eben noch schwach sauer reagierte und dann mit einem Überschusse an Benzaldehyd durchgeschüttelt. Um den überschüssigen Aldehyd zu vertreiben, wurde auf dem Wasserbade etwas eingedunstet

¹⁾ Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf das Hydrazid entstand ebenfalls Stickoxydul, doch blieb das Bild der Reaktion zunächst unklar, da ja auch das zweite angelagerte Hydrazin bei dieser Umsetzung beteiligt sein konnte. Die Versuche müssen noch wiederholt werden, bevor wir darüber Mitteilung machen.

und das ausgeschiedene Benzalazin abfiltriert und getrocknet. Erhalten an aus Alkohol umkrystallisiertem Benzalazin 0,7 g vom Smp. 93° entspr. 88% der Theorie.

Das Methylderivat wurde erhalten durch 5-stündiges Erwärmen im Einschmelzrohr im Wasserbade von 2 g Pyridazon in methylalkoholischer Lösung mit 0,9 g Kaliumhydroxyd und 2 g Methyljodid. Nach dem Erkalten wurde der Rohrinhalt mit etwas Methylalkohol herausgespült, vom Kaliumjodid abfiltriert und der Alkohol vorsichtig abgedunstet. Die zurückbleibende hellbraune, krystallinische Masse lösten wir in heissem Benzin und kochten mit Tierkohle. Aus dem Filtrate krystallisiert die Methylverbindung in wasserklaren, prismatischen, zu Büscheln vereinigten Gebilden aus vom Smp. 117°.

3,762 mg Subst. gaben 0,413 cm³ N₂ (15°, 749 mm)

C₁₃H₁₈ON₂ Ber. N 12,84 Gef. N 12,83%

Die Verbindung ist leicht in Salzsäure löslich, aber nur sehr wenig in Alkalilauge.

Camphan-2-keto-pyrrolin (Formel XIV).

Das oben erwähnte Amid der Camphoryl-essigsäure (Formel XIII), das übrigens auch durch Erhitzen des Camphoryl-essigsäure-äthylesters mit konz. alkoholischem Ammoniak im Bombenrohr auf 160° leicht erhalten werden kann, wurde mit gepulvertem Zinkchlorid so lange im Paraffinbade auf 220° erwärmt, bis das leichte Schäumen aufgehört hatte. Dann wurde mit verd. Salzsäure durchgerieben und der darin unlösliche Teil mit Äther aufgenommen. Nach dem Abdunsten des Äthers entstand eine dicke, braune Schmiere, durch mehrmaliges Erwärmen mit einer Mischung von Benzol-Benzin gelang es, daraus einen krystallinischen Körper zu erhalten, der ungefähr bei 160° schmolz, aber noch sehr unrein war. Besser verliefen die Versuche, wenn auch die Ausbeuten noch sehr unbefriedigende waren, unter Verwendung von Phosphorpentoxyd. 15 g Camphoryl-essigsäure-amid erhitzte man in 60 cm³ Toluol während 4 Stunden zum Sieden, wobei portionenweise 20 g Phosphorpentoxyd zugefügt wurden. Nun wurde das Toluol mit Wasserdampf übergetrieben, der braune, schmierige Rückstand in Äther aufgenommen. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterblieb eine braune Masse, die aus einem Gemisch von gleichen Teilen Benzol und Benzin umkrystallisiert wurde. Nach und nach schied sich ein noch schmieriger krystallinischer Körper aus, der nach dem Abpressen auf Ton in Benzollösung mit Tierkohle gekocht wurde. Aus dem Filtrat krystallisierte der Körper in kleinen, hellbraunen Nadelchen vom Smp. 156°.

5,010 mg Subst. gaben 13,875 mg CO₂ und 4,00 mg H₂O

5,683 mg Subst. gaben 0,356 cm³ N₂ (14°, 741 mm)

C₁₂H₁₇ON Ber. C 75,34 H 8,97 N 7,33%

Gef. „ 75,55 „ 8,93 „ 7,27%

Die neue Verbindung ist löslich in konz. Salzsäure, wird aber durch Wasser wieder ausgefällt; unlöslich in Alkali.

Tabelle über die Löslichkeit obiger Verbindungen.

	Löslichkeit in HCl	Löslichkeit in NaOH
Camphan-keto-tetrahydro-triazin II resp. IV	in konzentrierter	wenig löslich in alkohol. Kali
Camphan-dihydro-pyridazinon IX	in konzentrierter	
Methylderivat	in heisser verdünnter	wenig löslich
Camphan-pyridazon XII	leicht in verdünnter	löslich, gibt Na-Salz
Methylderivat	leicht löslich	wenig löslich
Camphan - keto - pyrolin XIV	in konzentrierter	unlöslich

Basel, Anstalt für organische Chemie.

Über den Einfluss der Stellung bestimmter Substituenten im Benzolkern auf die katalytische Hydrierung der Cyangruppe

von H. Rupe und Feiga Bernstein.

(29. IV. 30.)

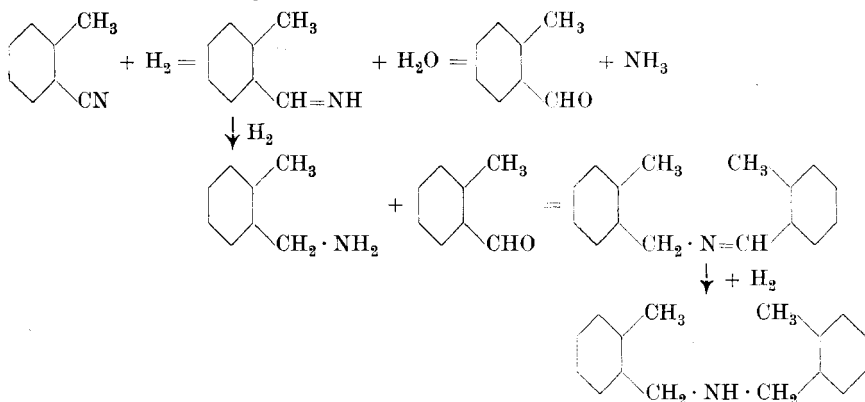
Die katalytische Reduktion der Cyanverbindungen, welche verschiedene Produkte liefern kann (Aldim oder Aldehyd, primäres und sekundäres Amin, *Schiff'sche* Base, in einigen wenigen Fällen ging die Reaktion auch bis zum Alkohol weiter) schien anfangs ganz willkürlich zu verlaufen, bis sich allmählich zeigte, dass hier doch gewisse Gesetzmässigkeiten herrschen. Eine der interessantesten Erfahrungen, welche auf diesem Gebiete gemacht wurde, ist die, dass sobald eine Nitrogruppe gleichzeitig mit einem Cyanrest sich im Benzolkern befindet, das Cyan nicht reduziert wird, sondern nur die Nitrogruppe. Es kann also die im Benzolkern befindliche Gruppe einen gewissen Einfluss ausüben auf die Hydrierbarkeit der Cyanverbindungen¹⁾.

An drei Beispielen ist jetzt von uns untersucht worden, welchen Einfluss gewisse Substituenten im Benzolkern und ihre Stellung auf die Hydrierbarkeit der Cyangruppe ausüben. Es wurden dazu herangezogen 1. die drei Tolunitrile, 2. die drei Brom-benzonitrile und 3. die drei Cyanbenzoesäuren bzw. ihre Ester.

¹⁾ Rupe und Metzger, *Helv.* **8**, 838 (1925).

I. Tolunitrile.

Bei der Reduktion dieser Verbindungen entstanden immer neben-
einander Aldehyd, primäre und sekundäre Base¹⁾, und zwar sind die



quantitativen Verhältnisse bei den drei Isomeren ganz identisch, wie die Tabelle am Schluss zeigt, so dass ein Einfluss der Stellung hier nicht in Betracht kommt. Dagegen zeigt sich ein kleiner Unterschied in der Geschwindigkeit der Wasserstoffaufnahme. p- und m-Verbindung werden sozusagen genau gleich rasch reduziert (Figur 1, Kurve 2 und 3), denn der Verlauf der beiden Kurven ist genau derselbe, sie gehen annähernd parallel²⁾. Die o-Verbindung dagegen wird etwas langsamer hydriert.

II. Brom-benzonitrile.

Hier sind die quantitativen Verhältnisse etwas anders als bei den Methylderivaten. Es wird weniger primäre Base gebildet, dafür mehr sekundäre Base. Für das m- und das p-Bromderivat sind die Ausbeuten an Aldehyd ungefähr dieselben wie bei den Methylverbindungen, währenddem das o-Bromnitril bedeutend mehr Aldehyd liefert. Auch hier werden die m- und p-Verbindung ganz genau gleich rasch reduziert, was deutlich daraus hervorgeht, wenn man die Kurven (Fig. 2) auf gleiche Mengen Substanz bezieht, und analog wie bei den Tolunitrilen wird die o-Verbindung entschieden langsamer reduziert. Der Unterschied tritt in diesem Fall noch deutlicher zu Tage als beim o-Tolunitril³⁾.

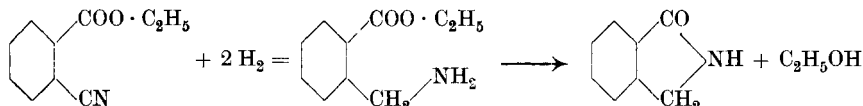
¹⁾ Vergl. die interessanten Ausführungen von *Skita* und *Keil*, M. 53 und 54 (*Wegscheider-Festschrift*), 753 (1930).

²⁾ Wir haben davon abgesehen, den Wasserstoffverbrauch auf gleiche Mengen Substanz zu reduzieren, um die Übersichtlichkeit der Kurven nicht zu stören, obgleich im allgemeinen der Verbrauch an Wasserstoff, d. h. die Geschwindigkeit der Hydrierung ziemlich genau proportional der angewandten Menge Substanz verläuft, was auch, wie man sich leicht überzeugen kann, in unserm Falle zutrifft.

³⁾ *J. R. Sampey* (*Am. Soc.* 52, 93 (1930); *C.* 1930, I. 1612) machte kürzlich bei der quantitativen Reduktion von Nitroderivaten des Benzols mit Stannochlorid und Salzsäure dieselbe Beobachtung, dass nämlich im allgemeinen die ortho-Verbindungen am langsamsten reduziert werden (ausser bei den 3 Nitrobenzoesäuren).

III. Cyanbenzoesäure-ester.

Hier bildet nur die m-Verbindung Aldehyd, während bei der o- und p-Verbindung nur Spuren eines solchen auftreten. Bei der m- und p-Verbindung wird überwiegend sekundäre Base gebildet. Die Geschwindigkeit der Hydrierung ist bei der m- und p-Verbindung wieder fast dieselbe. Ganz anders verhält sich die o-Verbindung. Die Hydrierungskurve bietet darum ein ganz anderes Bild (Figur 3, No. 1), weil hier wenigstens 90 % einer ringförmigen Verbindung, nämlich des Phthalimidins entstehen.



Es hat sich schon längst aus unseren Arbeiten die Regel herausgebildet, dass bei den Hydrierungen der Cyanverbindungen immer diejenige Form entsteht, welche am günstigsten ist für die Ringbildung, sofern eine solche in Betracht kommt. In diesem Falle ist es das primäre Amin, welches sofort unter Alkoholabspaltung mit der Carbäthoxylgruppe reagiert.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass der Einfluss der Substituenten im Benzolkern auf die Hydrierung der Cyangruppe ein um so viel stärkerer ist, je ausgeprägter die polare Natur der Substituenten ist.

Katalytische Hydrierung von o-Tolunitril.

o-Tolunitril wurde aus o-Toluidin nach *Sandmeyer* dargestellt. Die beste Ausbeute (60 % der Theorie) an reinem Nitril wurde erhalten, als die berechnete Menge der diazotierten Lösung von o-Toluidin allmählich zu einer heissen Kupfer(I)cyanidlösung gegeben wurde. Destillation mit Wasserdampf und unter vermindertem Druck: Sdp._{11 mm} 82—83°.

Katalytische Hydrierung.

30 g reines Nitril, gelöst in einer Mischung von 100 cm³ Alkohol, 50 cm³ Essigester und 100 cm³ Wasser, wurden mit 60 g frischem Nickelkatalysator versetzt und mit Wasserstoff geschüttelt. Die Aufnahme war eine sehr rasche (Kurve 1, Figur 1) und war nach 5 Stunden praktisch schon beendet. In den nächsten 5 Stunden wurde fast nichts mehr aufgenommen. Nach 10 Stunden wurde die Hydrierung unterbrochen, es waren dann 11,13 Liter Wasserstoff aufgenommen, berechnet 12,3 Liter, somit wurden 90 % der Theorie angelagert¹⁾. Nach beendigter Hydrie-

¹⁾ Diese Berechnung ist keine absolut genaue, sondern sie beruht auf dem Ansatz, dass 1 Mol H₂ bei Raumtemperatur und mittlerem Barometerstande ein Volumen von 24 Liter einnimmt. Gewöhnlich wird schon während des Verjagens des Kohlendioxyds, mit welchem die Schüttelflasche angefüllt war behufs Einfüllung des frischen Katalysators, reichlich Wasserstoff aufgenommen, so dass in den meisten Fällen 100% Wasserstoff verbraucht werden.

rung zeigte sich starker Ammoniakgeruch in der Flasche. Der Katalysator wurde abgenutzt und darauf mehrere Male mit Alkohol ausgekocht, das Filtrat und die alkoholische Lösung wurden sodann mit Wasserdampf destilliert. Zuerst gingen Alkohol und Essigester über, dann folgte ein weisses Öl, das sich in Salzsäure klar auflöste. Diese Lösung wurde ausgeäthert zwecks Entfernung der nicht-basischen Bestandteile.

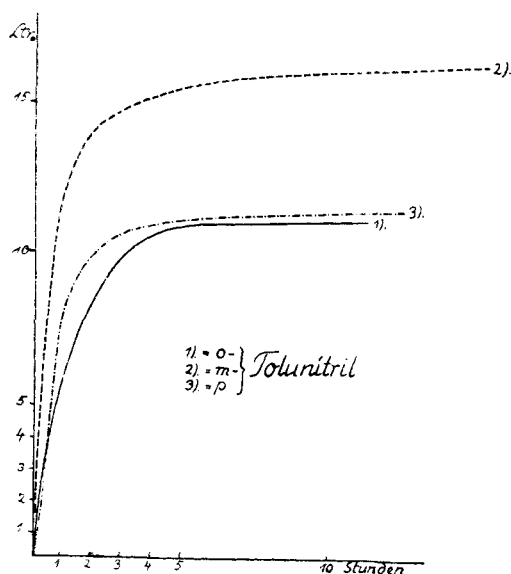


Fig. 1.

A. Ätherlösung: Nach Trocknung über geglühtem Magnesiumsulfat wurde der Äther abdestilliert. Als Rückstand hinterblieb ein wenig eines hellgelben Öles von angenehmem, benzaldehydartigem Geruch. Ammoniakalische Silberoxydlösung wurde unter Spiegelbildung reduziert. Das Semicarbazon des o-Tolylaldehydes, in üblicher Weise dargestellt, wurde nach 12-stündigem Stehen mit Wasser als krystallinischer Niederschlag ausgefällt. Nach dem Umkrystallisieren aus heissem Alkohol zeigte der Körper den Smp. 209°, was mit den Angaben von *Fournier*¹⁾ übereinstimmt. Die Analyse stimmt ebenfalls auf das Semicarbazon des o-Tolylaldehydes.

0,1676 g Subst. gaben 35,0 cm³ N₂ (14°, 739 mm)
 $C_9H_{11}ON_3$ Ber. N 23,72 Gef. N 23,79%

B. Salzsäure Lösung: Sie wurde auf dem Wasserbade bis zur Trockne eingedampft und mit heissem absolutem Alkohol ausgezogen, wobei 18 g reines alkohollösliches Chlorhydrat erhalten wurden. Wir

¹⁾ *Fournier*, C. r. **137**, 717 (1903); *Law, Perkin*, C. **1905**, I, 359; *Blaise, Courtot*, Bl. [3] **35**, 373 (1906).

zersetzten mit Natronlauge, ätherten aus und trockneten über Magnesiumsulfat. Unter 12 mm Druck destillierte die Base als wasserhelle, stark basisch riechende Flüssigkeit, welche an der Luft unter Kohlen-säureaufnahme bald fest wurde. Diese Eigenschaften stimmen voll-kommen überein mit denen des o-Tolubenzylamins (o-Xylylamins), welches von Kröber¹⁾ durch Reduktion von o-Tolunitril mit Natrium in schlechter Ausbeute dargestellt worden war und schon vorher von Strassmann²⁾ aus o-Xylylbromid und Phtalimid-Kalium.

18 g Chlorhydrat entsprechen 14,3 g der freien Base, d. h. 48 % vom angewandten Nitril.

Chlorhydrat: krystallisiert aus Alkohol in glänzenden, weissen Blättchen, aus Wasser beim langsamen Verdunsten in grossen, durchsichtigen Krystallen.

o-Di-tolubenzyl-thioharnstoff: entsteht beim 10-stündigen Erhitzen der Base mit Schwefelkohlenstoff, aus verdünntem Alkohol in glänzenden Kryställchen vom Smp. 188° krystallisierend (Kröber gibt den Smp. 186—187° an).

Phenyl-thioharnstoffderivat: bildet aus Alkohol kleine glänzende Nadeln vom Smp. 105°.

0,1645 g Subst. gaben 15,75 cm³ N₂ (12°, 732 mm)

C₁₅H₁₆N₂S Ber. N 10,93 Gef. 10,88%

C. Mit Wasserdampf nicht flüchtiger Teil: Der Rückstand im Kolben wurde erschöpfend ausgeäthert, wobei ein gelbes Öl erhalten wurde, das sich nicht destillieren liess, das aber mit Salzsäure ein Chlorhydrat lieferte, welches sich aus heissem Wasser umkrystallisieren liess und ein weisses Krystallpulver bildete. Der Körper ist das salzsaure Salz des sekundären o-Di-xyl-amins.

0,1000 g Subst. gaben 0,2699 g CO₂ und 0,0706 g H₂O

0,2161 g Subst. gaben 10,5 cm³ N₂ (16°, 726 mm)

C₁₆H₂₀NCI Ber. C 73,39 H 7,71 N 5,35%
Gef. „ 73,61 „ 7,90 „ 5,48%

Die Ausbeute entspricht 17 % an sekundärer Base, berechnet auf die angewandte Menge Nitril.

Nitrosamin: Als eine Lösung der freien Base in Eisessig mit einem Tropfen Salzsäure und eiper Lösung von Natriumnitrit versetzt wurde, fiel das Nitrosamin aus, das aus heissem Alkohol umkrystallisiert werden konnte: weisse, glänzende kleine Kry-stalle vom Smp. 46—47°.

m-Tolunitril.

45 g frisch destilliertes m-Tolunitril gelangten in einer Lösung von 200 cm³ Alkohol, 200 cm³ Essigester und 150 cm³ Wasser zur Hydrie-rung, wobei 90 g Nickelkatalysator verwendet wurden (Kurve 2, Figur 1), schon nach 2 Stunden waren 80 % Wasserstoff aufgenommen und bei längerer Fortsetzung der Hydrierung wurde dann wenig mehr absorbiert. Aufgenommen wurden im Ganzen 16,29 Liter, berechnet 18,48 Liter, dies entspricht 88 % der Theorie, die Aufnahme betrug aber sicher mehr (siehe Fussnote 1 auf Seite 459), weil kein unverändertes

¹⁾ Th. Kröber, B. 23, 1026 (1890).

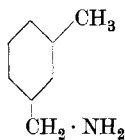
²⁾ Strassmann, B. 21, 577 (1888).

Tolunitril aufgefunden werden konnte. Das stark nach Ammoniak riechende Produkt wurde genau in der gleichen Weise aufgearbeitet wie vorhin beschrieben. Aus dem mit Wasserdampf flüchtigen Teil konnte eine kleine Menge m-Tolylaldehyd isoliert werden, welcher ein Semicarbazon lieferte. Kleine, weisse Nadelchen aus heissem Alkohol vom Smp. 206^o 1).

0,0830 g Subst. gaben 17,1 cm³ N₂ (14^o, 752 mm)

C₉H₁₁ON₃ Ber. N 23,72 Gef. N 23,86%

Aus dem Semicarbazon berechnet sich eine Aldehydausbeute von 4 %. Die primäre Base, das m-Tolubenzylamin (m-Xylylamin) konnte aus dem mit Wasserdampf flüchtigen Teil als Chlorhydrat isoliert werden. Ausbeute: 30 g entsprechen 23,1 g der freien Base = 52 % vom angewandten Nitril. Der Sdp. der Base liegt unter 13 mm Druck bei 87^o. *Brömme*²⁾, der sie aus m-Xylylbromid und Phtalimid-Kalium dargestellt hatte, gibt 201—202^o unter 753 mm an.



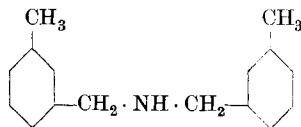
m-Di-tolubenzyl-thioharnstoff entstand nach 2- bis 3-stündigem Kochen der freien Base in alkoholischer Lösung mit Schwefelkohlenstoff. Aus heissem Alkohol krystallisiert der Körper in Nadeln vom Smp. 97^o. *Brömme* gibt dieselbe Zahl an.

Benzoylderivat: dargestellt durch direktes Erwärmen der Base mit Benzoylchlorid auf dem Wasserbad. Weisse glänzende Blättchen aus Alkohol vom Smp. 70^o (*Brömme* 69^o).

0,1244 g Subst. gaben 7,0 cm³ N₂ (12^o, 733 mm)

C₁₅H₁₅ON Ber. N 6,22 Gef. N 6,40%

C. Nicht flüchtiger Teil des Hydrierungsproduktes: Aus dem Rückstand im Kolben konnten 10 g des Chlorhydrates isoliert werden, das entsprach 8,6 g freier Base. Das Salz der sekundären Base, das Di-m-tolubenzylamins (m-Di-xylylamins) konnte nach



dem Umkrystallisieren aus Wasser in weissen Krystallnadeln erhalten werden.

0,1437 g Subst. gaben 0,3878 g CO₂ und 0,0978 g H₂O

0,1830 g Subst. gaben 8,4 cm³ N₂ (13^o, 739 mm)

C₁₆H₂₀NCl Ber. C 73,39 H 7,71 N 5,35%
Gef. „ 73,60 „ 7,62 „ 5,52%

Die freie Base ist ein hellgelbes Öl, das sich aber nicht destillieren lässt. Man kann damit ein öliges Nitrosamin erhalten, welches deutlich die *Liebermann'sche* Reaktion zeigt. Mit einer konzentrierten alkoholi-

¹⁾ *Law* und *Perkin* gaben 203^o an.

²⁾ *Brömme*, B. 21, 2700 (1888).

schen Oxalsäurelösung bildet sich das saure Oxalat, aus Alkohol umkrystallisiert, weisse, glänzende Krystalle vom Smp. 235°.

4,095 g Subst. gaben 2,540 mg H₂O und 10,305 mg CO₂

0,0992 g Subst. gaben 4 cm³ N₂ (12°, 736 mm)

C₁₈H₂₁O₄N Ber. C 68,53 H 6,72 N 4,44%
Gef. „ 68,60 „ 6,92 „ 4,67%

p-Tolunitril.

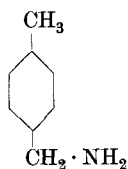
30 g reines Nitril (Smp. 29°, weisse Nadeln), gelöst in 300 cm³ Alkohol, 500 cm³ Essigester und 100 cm³ Wasser, dazu kamen 60 g Nickelkatalysator. Die Hydrierung verlief sehr ähnlich derjenigen der *o*-Verbindung (Kurve 3, Figur 1). Nach 5 Stunden war die berechnete Menge Wasserstoff fast vollständig aufgenommen, doch wurde im ganzen während 12 Stunden geschüttelt. Der gemessene Wasserstoffverbrauch entsprach 97 % der Theorie. Die Aufarbeitung der Hydrierungsflüssigkeit geschah auf dieselbe Weise wie bei den isomeren Nitrilen.

In dem mit Wasserdampf flüchtigen Teil konnte ein Aldehyd festgestellt werden, dessen Semicarbazon nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol kleine weisse glänzende Nadeln bildete vom Smp. 217°. Für das Semicarbazon des *p*-Tolylaldehydes gibt *Fournier*¹⁾ den Smp. mit 215° an, *Law* und *Perkin* auch 215°. Ausbeute 2 g, was 1,4 g Aldehyd entspricht.

0,1252 g Subst. gaben 26,1 cm³ N₂ (11°, 736 mm)

C₉H₁₁ON₃ Ber. 23,72 Gef. N 23,95%

B. Salzsaurer Lösung: Es war hier eine flüchtige Base entstanden, deren Chlorhydrat 20 g wog, das entspricht 50 % des angewandten Nitrils. Die freie Base selbst destilliert unter 10 mm Druck bei 80°. Wasserhelle Flüssigkeit von basischem Geruch, aus der Luft rasch Kohlensäure anziehend. Der Körper erwies sich als das *p*-Tolubenzylamin (*p*-Xylylamin). *Kröber*²⁾, der die Base aus dem Nitril mit Natrium und Alkohol dargestellt hatte, gibt den Sdp. 195—196° an. Die oben genannte Menge Chlorhydrat entspricht 15,1 g freier Base.



Pikrat: aus heissem Wasser umkrystallisiert, gelbe Blättchen. Smp. unter Zersetzung 194—198°. *Kröber* gibt denselben Zersetzungspunkt an.

Phenyl-thioharnstoffderivat: Auf die übliche Weise dargestellt, bildet es weisse, glänzende Nadeln vom Smp. 147°, aus Alkohol umkrystallisiert.

0,2288 g Subst. gaben 21,7 cm³ N₂ (11°, 738 mm)

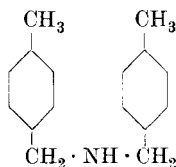
C₁₅H₁₆N₂S Ber. N 10,93 Gef. N 11,07%

C. Mit Wasserdampf nicht flüchtiger Teil: Der Rückstand im Kolben wurde mit Äther im Extraktionsapparat extrahiert. Man erhielt 5 g einer festen krystallinen Masse, schwerlöslich in Wasser und in wässrigem Alkohol, aus absolutem Alkohol kommt sie

¹⁾ *Fournier*, C. r. **137**, 717 (1903); *Law* und *Perkin*, C. **1905**, I, 359.

²⁾ *Kröber*, B. **23**, 1026 (1890).

in kleinen, glänzenden Nadeln heraus. Der Körper ist das sekundäre Di-p-tolubenzylamin (p-Di-xylyl-amin).



0,1384 g Subst. gaben 0,4336 g CO₂ und 0,1066 g H₂O
 $C_{16}H_{19}N$ Ber. C 85,27 H 8,50%
 Gef. „ 85,44 .. 8,62%

Das Chlorhydrat, in kaltem Wasser schwer löslich, bildet, aus kochendem Wasser umkrystallisiert, weisse, glänzende Schuppen.

0,0786 g Subst. gaben 3,8 cm³ N₂ (12°, 738 mm)
 $C_{16}H_{20}NCl$ Ber. N 5,35 Gef. N 5,62%

Nitrosamin: aus Alkohol weisse glänzende Krystalle. Smp. 52°.

Hydrierung der Brom-benzonitrile.

I. o-Brom-benzonitril.

Zur Gewinnung des reinen o-Derivates gingen wir vom o-Nitro-anilin aus, das nach *Sandmeyer* in o-Nitro-brombenzol übergeführt wurde. Das Letztere reduziert man mit Zinn und Salzsäure und behandelt das o-Bromanilin wiederum nach der *Sandmeyer*'schen Methode. Das mit Wasserdampf überdestillierte und aus Alkohol umkrystallisierte Nitril zeigte der Smp. 51°.

30 g Nitril wurden in einer Mischung von 200 cm³ Alkohol, 100 cm³ Essigester und 100 cm³ Wasser mit 60 g Nickelkatalysator und Wasserstoff geschüttelt. Die Hydrierung verlief rasch und glatt (Kurve 1, Figur 2). Nach 5 Stunden war schon der grösste Teil des Wasserstoffs absorbiert. Im ganzen wurden 7,6 Liter, d. h. 95 % der Theorie aufgenommen. Auch bei der Hydrierung dieser Nitrile geschah die Aufarbeitung so, dass in einen mit Wasserdampf flüchtigen und einen nichtflüchtigen Teil getrennt wurde. Die flüchtige Base wurde in Salzsäure aufgenommen und der Aldehyd mit Äther extrahiert.

A. Aldehyd: Der o-Brom-benzaldehyd destillierte unter 12 mm Druck bei 118—119° als farblose, angenehm riechende Flüssigkeit. Ausbeute: 5 g. *Jackson* und *White*¹⁾ geben für diesen Körper den Sdp. 230° an und den Smp. 21—22°. Unser Aldehyd erstarrte in einer Kältemischung, wurde aber bei Zimmertemperatur flüssig. Das Semicarbazon bildet weisse, glänzende Blättchen vom Smp. 214°.

0,1604 g Subst. gaben 24,2 cm³ N₂ (11,5°, 740 mm)
 $C_8H_8ON_3Br$ Ber. N 17,36 Gef. N 17,46%

¹⁾ *Jackson* und *White*, Am. **3**, 32 (1881).

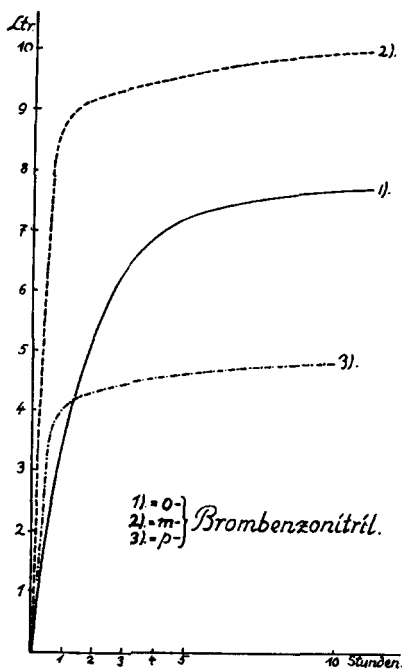
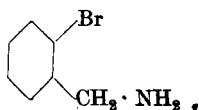


Fig. 2.



B. Flüchtige Base: Sie lieferte 12,5 g Chlorhydrat, was 10,5 g der freien Base entspricht oder 35 % vom Nitril. Die freie Base selbst, das o-Brombenzylamin siedet bei 118° unter 9 mm Druck. Wasserhelle Flüssigkeit, mit Begierde Kohlensäure aus der Luft anziehend.

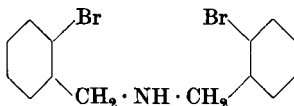
Chlorhydrat: ist in Wasser so leicht löslich, dass es durch Einleiten von Salzsäure in die stark getrocknete ätherische Lösung der Base unter Eiskühlung dargestellt wurde. Smp. 241—242° (*Jackson und White*¹⁾) geben den Smp. 208° an.)

0,1400 g Subst. gaben 7,6 cm³ N₂ (12°, 743 mm)
 C₇H₉NCIBr Ber. N 6,29 Gef. N 6,27%

Phenyl-thioharnstoffderivat: aus Alkohol umkrystallisiert, kleine, weisse Krystalle vom Smp. 175°.

0,2063 g Subst. gaben 15,7 cm³ N₂ (12°, 739 mm)
 C₁₄H₁₃N₂BrS Ber. N 8,72 Gef. N 8,86%

C. Mit Wasserdampf nicht flüchtiger Teil: Die mit Äther extrahierte sekundäre Base, das Di-o-brom-benzylamin,



wurde in einer Menge von 7 g erhalten. Krystalle vom Smp. 36°.

¹⁾ *Jackson und White*, Am. 2, 317 (1880).

Das Chlorhydrat ist in kaltem Wasser und in Alkohol ziemlich schwer löslich und kann aus heissem Wasser umkrystallisiert werden.

0,2055 g Subst. gaben 6,7 cm³ N₂ (12°, 742 mm)

C₁₄H₁₄NBr₂Cl Ber. N 3,58 Gef. N 3,76%

Neutrales Oxalat: fällt krystallinisch aus beim Vermischen einer alkoholischen Lösung der Base mit einer kalt gesättigten alkoholischen Oxalsäurelösung. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, aus heissem Alkohol krystallisiert es in glänzenden Schuppen vom Smp. 220°.

4,460 mg Subst. gaben 7,445 mg CO₂ und 1,530 mg H₂O

4,210 mg Subst. gaben 0,137 cm³ N₂ (19°, 719 mm)

C₃₀H₂₈O₄N₂Br₄ Ber. C 45,01 H 3,53 N 3,50%

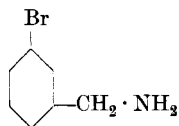
Gef. „ 45,53 „ 3,84 „ 3,60%

m-Brom-benzonitril.

Das Nitril wurde aus *m*-Nitro-anilin gerade so dargestellt wie die *o*-Verbindung. Smp. 38°.

40 g Nitril, 300 cm³ Alkohol, 100 cm³ Essigester und 150 cm³ Wasser wurden mit 80 g Nickelkatalysator und Wasserstoff geschüttelt, nach einer Stunde war die Wasserstoffaufnahme beinahe beendet. In 10 Stunden wurden 9,84 Liter Wasserstoff verschluckt, das entspricht 98 % der theoretisch berechneten Menge.

A. Aldehyd: Der *m*-Brom-benzaldehyd wurde über seine Bisulfitverbindung gereinigt. Davon wurden 4,3 g erhalten, was 3,1 g Aldehyd entspricht. Das Semicarbazon bildet hellgelbe, glänzende Nadelchen vom Smp. 205°.



B. Flüchtige Base: *m*-Brom-benzylamin:

Das erhaltene Chlorhydrat wog 23 g, was 19 g freier Base entspricht. Diese letztere destilliert unter einem Druck von 14 mm konstant bei 84°. Wasserhelle Flüssigkeit, die aus der Luft rasch Kohlensäure anzieht.

Das Chlorhydrat kann aus Benzol umkrystallisiert werden. Weisse, glänzende Blättchen vom Smp. 212°.

0,1874 g Substanz gaben 10,8 cm³ N₂ (15°, 737 mm)

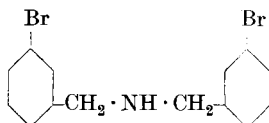
C₇H₉NBrCl Ber. N 6,29 Gef. N 6,50%

Phenyl-thioharnstoffderivat: kann aus siedendem Alkohol umkrystallisiert werden. Kleine, glänzende Nadeln vom Smp. 151°.

0,1713 g Subst. gaben 13,4 cm³ N₂ (13°, 738 mm)

C₁₄H₁₃N₂BrS Ber. N 8,72 Gef. N 8,93%

C. Mit Wasserdampf nichtflüchtiger Teil: Die sekundäre Base, das Di-*m*-brom-benzylamin bildet ein gelbes, nicht destil-



lierbares Öl. Ausbeute: 10 g. Charakteristisch für diese Base ist die verhältnismässig grosse Schwerlöslichkeit der meisten Salze mit anor-

ganischen Säuren. Das Chlorhydrat, das Nitrat, das Phosphat, auch das Acetat sind auch in heissem Wasser ziemlich schwer löslich, nur das Sulfat ist in heissem Wasser leicht löslich.

Chlorhydrat: aus viel heissem Wasser umkrystallisiert, kleine, weisse Krystalle.

0,2883 g Subst. gaben 0,4518 g CO₂ und 0,1002 g H₂O

0,3538 g Subst. gaben 11,5 cm³ N₂ (14°, 743 mm)

C₁₄H₁₄NBr₂Cl Ber. C 42,92 H 3,61 N 3,58%
Gef. „ 42,74 „ 3,89 „ 3,72%

Das Acetat scheidet sich beim Verrühren der Base in Eisessig ab. Aus heissem Wasser umkrystallisiert, bildet es kleine, weisse Krystalle.

0,1221 g Subst. gaben 4 cm³ N₂ (13°, 732 mm)

C₁₀H₁₇O₂NBr Ber. N 3,39 Gef. N 3,73%

Das Nitrat zeichnet sich durch eine derartig grosse Schwerlöslichkeit aus, dass es an das von *Rupe* und *Becherer*¹⁾ s. Zt. gefundene Di- α -naphthomethylamin-nitrat erinnert. Es löst sich erst nach längerem Kochen in viel heissem Wasser, woraus es beim Abkühlen sofort als weisse, krystalline Masse ausfällt.

0,1130 g Subst. gaben 6,4 cm³ N₂ (12°, 731 mm)

C₁₄H₁₄O₃N₂Br₂ Ber. N 6,70 Gef. N 6,75%

Eine Löslichkeitsbestimmung gab folgendes Resultat:

0,8040 g Substanz wurden in 300 cm³ Wasser ca. 2 Stunden bei Raumtemperatur geschüttelt, wobei sich 0,0940 g auflösten; in 100 cm³ Wasser lösen sich also 0,0313 g Nitrat.

Das oben genannte Nitrat ist immerhin etwa 100 mal schwerer löslich.

p-Brom-benzonitril.

Das Ausgangsmaterial wurde aus *p*-Bromanilin dargestellt. Es zeigt, aus Alkohol umkrystallisiert, den Smp. 113°.

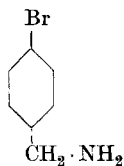
Die Reduktion wurde mit 20 g Nitril, gelöst in einer Mischung von 200 cm³ Alkohol, 100 cm³ Essigester und 100 cm³ Wasser mit 40 g Nickelkatalysator durchgeführt. Wie die Kurve 3 auf Figur 2 zeigt, verläuft die Reduktion fast genau so wie die der *m*-Verbindung. Nach 4 Stunden waren schon 4,5 Liter Wasserstoff aufgenommen, was 87% der Theorie entspricht. Im ganzen wurden 89% Wasserstoff aufgenommen (Ber. 5,27 Liter).

A. Mit Wasserdampf flüchtiger Teil: Als in Salzsäure unlöslich konnten 0,8 g einer hellgelben Flüssigkeit mit Äther extrahiert werden, welche bald zu Krystallen erstarrte, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol kleine, glänzende Blättchen vom Smp. 57° bildeten. Der Körper reduziert beim Kochen ammoniakalische Silbernitratlösung und ist identisch mit dem von *Jackson* und *White*²⁾ aus *p*-Brom-benzylbromid dargestellten *p*-Brom-benzaldehyd.

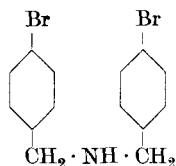
¹⁾ *H. Rupe* und *F. Becherer*, *Helv.* **6**, 674 (1923).

²⁾ *Jackson* und *White*, *B.* **11**, 1043 (1878).

B. Von der mit Wasserdampf flüchtigen Base wurden 9,5 g Chlorhydrat erhalten, das entspricht 8 g der freien Base des p-Brombenzylamins. Diese destilliert unter 12 mm Druck bei 102°; wasserhelle Flüssigkeit, geht an der Luft rasch in das Carbonat über. *Jackson* und *Lowery*¹⁾, die den Körper aus p-Brom-benzylbromid dargestellt haben, gaben dieselben Eigenschaften an. So z. B. liegt der Schmelzpunkt des Chlorhydrates, das wir aus der scharf getrockneten ätherischen Lösung der Base mit trockenem Salzsäuregas ausfällten, weisse Nadeln, bei 260° unter Zersetzung. Das Carbonat erhielten wir aus der ätherischen Lösung durch Einleiten von Kohlendioxyd. Es zeigte nach dem Umkrystallisieren aus wenig Wasser den Smp. 130°, während *Jackson* und *Lowery* 131—133° angaben.



C. Mit Wasserdampf nichtflüchtiger Teil: Das sekundäre Di-p-brom-benzylamin erhielten wir zuerst als ein gelbes Öl,



welches bald zu Krystallen erstarrte, die den Smp. 50° zeigten. *Jackson* und *Lowery* geben den gleichen Schmelzpunkt an. Die Ausbeute betrug 6 g. Die Base, die in Alkohol und Äther leicht löslich ist, gibt ein schwerlösliches Chlorhydrat, welches aus viel heissem Wasser umkrystallisiert weisse Schuppen bildete vom Smp. 284°. *Jackson* und *Lowery* fanden für das Salz 283°. Das Nitrosamin krystallisiert aus Alkohol in weissen Nadeln vom Smp. 105°.

0,2294 g Subst. gaben 15,2 cm³ N₂ (13,5°, 720 mm)
 C₁₄H₁₂ON₂Br₂ Ber. N 7,30 Gef. N 7,48%

Hydrierung der Cyanbenzoesäure-ester.

o-Cyanbenzoesäure-methylester.

Das Ausgangsmaterial wurde aus Anthranilsäure-ester nach *Sandmeyer* dargestellt. Zur vollkommenen Reinigung wurde unter vermindertem Druck destilliert. Sdp. 147° unter 11 mm. Klare Flüssigkeit, die sofort in der Vorlage zu weissen Nadeln vom Smp. 50—51° erstarrte. Ausbeute: 65—70 % der Theorie.

Hydriert wurden 25 g Nitril, gelöst in 150 cm³ Alkohol, 50 cm³ Essigester und 150 cm³ Wasser, mit 50 g Nickelkatalysator. Die Hydrierungskurve No. 1, Fig. 3, sieht ganz anders aus als die der übrigen Hydrierungen. Wir haben hier keinen plötzlichen raschen Verbrauch

¹⁾ *Jackson* und *Lowery*, Am. 3, 251 (1881).

des Wasserstoffs in kurzer Zeit, sondern eine ganz allmähliche Absorption, die erst nach ungefähr 24 Stunden ihr Maximum erreicht. Aufgenommen wurden 6,98 Liter Wasserstoff (ber. 7,45 Liter), was 93 % der Theorie entspricht. Bei der Aufarbeitung zeigte es sich, dass mit Wasserdampf

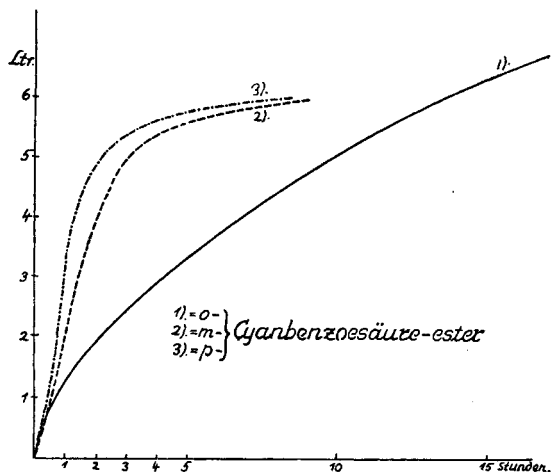


Fig. 3.

nur sehr wenig übergang. Es wurde nur eine Spur einer aldehydartig riechenden Flüssigkeit erhalten, welche ammoniakalische Silberoxydlösung reduzierte. Eine flüchtige Base war nicht entstanden. Beim Abkühlen des Rückstandes im Kolben krystallisierten lange, weisse Nadeln aus (12 g), von denen abgesogen wurde. Aus dem Filtrat konnten durch Ausäthern noch weitere 10 g desselben Körpers erhalten werden, im ganzen also 22 g, was einer Ausbeute von 90 % der Theorie entspricht. Der Körper liess sich leicht aus heissem Wasser umkrystallisieren; weisse, verfilzte Nadeln vom Smp. 150°. Er erwies sich als vollkommen identisch mit dem schon von *Graebe* durch Reduktion von Phtalimid mit Zinn und Salzsäure erhaltenen Phtalimidin, dem Lactam der Benzylamino-o-carbonsäure¹⁾.

Das Pikrat scheidet sich beim Vermischen der alkoholischen Lösung des Körpers und Pikrinsäure aus. Es bildet, aus heissem Wasser umkrystallisiert, hellgelbe Tafeln vom Smp. 140°.

Das Nitrosamin, aus der salzsauren Lösung mit Natriumnitrit ausgefällt, bildet gelbe Nadeln (aus heissem Alkohol) und schmilzt bei 156°. Diese Schmelzpunkte stimmen vollkommen mit den von *Graebe* angegebenen überein.

m-Cyanbenzoesäure-äthylester.

Das Nitril wurde dargestellt aus *m*-Aminobenzoesäure-ester nach der *Sandmeyer*'schen Reaktion (die Aminoverbindung wurde aus dem

¹⁾ *Graebe*, A. **247**, 297 (1888).

Nitrokörper durch katalytische Reduktion mit Nickel und Wasserstoff leicht und bequem erhalten). Der Ester der Nitrilosäure selbst ging als farblose Flüssigkeit unter 10 mm Druck bei 140—141° über, erstarrte rasch in der Vorlage und schmolz dann bei 56°.

25 g Nitril, 200 cm³ Alkohol, 50 cm³ Wasser und 50 g Nickelkatalysator. Die Wasserstoffaufnahme verlief ziemlich rasch, doch steigt die Kurve No. 2, Fig. 3, nicht so steil an wie bei den entsprechenden Tolunitrilen und Brom-benzonitrilen, nach 8 Stunden waren 5,91 Liter Wasserstoff aufgenommen (ber. 6,85 Liter), entsprechend 86% der theoretischen Menge.

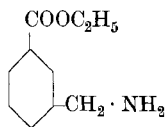
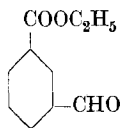
Aufarbeitung: mit Wasserdampf flüchtige Hydrierungsprodukte sind nicht entstanden.

Aus der sauren Lösung konnten 3 g eines Aldehydes mit Äther extrahiert werden, der unter 11 mm Druck von 128—129° überging. Von angenehmem aldehydartigem Geruch, zeigt er alle Aldehydreaktionen. Das Semicarbazon, auf die übliche Weise dargestellt, bildete, aus Alkohol umkrystallisiert, kleine weisse Kryställchen vom Smp. 202°.

0,2046 g Subst. gaben 32,3 cm³ N₂ (12°, 734 mm)

C₁₁H₁₃N₃O₃ Ber. N 17,86 Gef. N 18,00%

Die Analyse stimmt auf die Formel des Halbaldehydes des Isophthalsäure-esters. Eine weitere Untersuchung war wegen der kleinen Substanzmenge unmöglich, doch darf man wohl in Analogie annehmen, dass dieser Körper entstanden ist. Neben dem Aldehyd wurden aus der salzsaurer Lösung nach dem Versetzen mit Natronlauge und Ausäthern ein Gemisch einer primären und sekundären Base erhalten, aus welchem die primäre Base durch Destillation leicht abzutrennen war, denn sie destillierte unter 10 mm Druck bei 150° vollständig über. Farbloses Öl, das aus der Luft rasch Kohlensäure anzog und zum Carbonat erstarrte. Von diesem m-Benzylaminocarbonsäure-äthylester konnte eine Anzahl von wohlcharakterisierten Derivaten dargestellt werden.



Chlorhydrat: wurde aus der scharf getrockneten ätherischen Lösung durch Einleiten von Salzsäuregas ausgefällt. Weisse Krystalle vom Smp. 158—159°.

0,1528 g Subst. gaben 0,3128 g CO₂ und 0,0908 g H₂O

0,1260 g Subst. gaben 7,2 cm³ N₂ (12°, 742 mm)

C₁₀H₁₄NO₂Cl Ber. C 55,67 H 6,54 N 6,50%

Gef. „ 55,80 „ 6,65 „ 6,59%

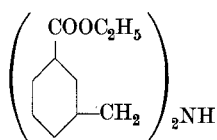
Phenyl-thioharnstoffderivat: aus heissem Alkohol kleine, weisse Krystalle vom Smp. 112°.

0,2240 g Subst. gaben 18,0 cm³ N₂ (12°, 731 mm)

C₁₇H₁₈O₂N₂S Ber. N 8,91 Gef. N 9,12%

Pikrat: krystallisiert aus wenig Alkohol in kleinen, glänzenden gelben Nadeln, welche bei 179° schmelzen. Ziemlich leicht löslich in Wasser und in Alkohol.

Die Ausbeute an diesem primären Amino-ester betrug 7 gr.



Die sekundäre Base, der sekundäre Di-benzyl-amin-*m*-dicarbonsäure-äthylester, ein dickes, gelbes Öl, lieferte folgende Salze:

Chlorhydrat, aus wenig Wasser umkrystallisiert, lange, verfilzte Nadeln vom Smp. 147°.

0,1822 g Subst. gaben 0,4229 g CO₂ und 0,1082 g H₂O

0,1214 g Subst. gaben 4,0 cm³ N₂ (11°, 738 mm)

C₂₀H₂₄O₄NCl Ber. C 63,55 H 6,41 N 3,71%
Gef. „ 63,30 „ 6,65 „ „ 3,78%

2. Oxalat: in konzentrierter alkoholischer Lösung dargestellt, feine, weisse Krystalle, die sich leicht aus heissem Alkohol umkrystallisieren liessen und den Smp. 212° zeigten. Die Analyse stimmt auf das saure Oxalat.

0,2530 g Subst. gaben 7,9 cm³ N₂ (10°, 732 mm)

C₂₂H₂₅O₈N Ber. N 3,42 Gef. N 3,62%

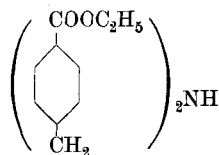
3. Nitrosamin: konnte als gelbes Öl erhalten werden, welches deutlich die Liebermann'sche Reaktion zeigte.

Im ganzen wurden 10 g der sekundären Base erhalten.

p-Cyanbenzoesäure-äthylester.

Als Ausgangsmaterial diente das käufliche Anästhesin, der ganze reine *p*-Amino-benzoesäure-äthylester. Der daraus dargestellte Nitril-ester wurde unter 11 mm bei 139—140° überdestilliert, das Destillat erstarrte rasch zu weissen Nadeln vom Smp. 54°.

Hydriert wurden 25 g Nitril, gelöst in 250 cm³ Alkohol, 100 cm³ Wasser und 50 cm³ Essigester mit 50 g Nickelkatalysator. Die Hydrierungskurve der *p*-Verbindung verläuft sehr ähnlich wie die des *m*-Derivates. Nach 7 Stunden waren 7,9 Liter Wasserstoff aufgenommen, ber.: 6,8 Liter. Mit Wasserdampf konnte eine kleine Spur eines Aldehydes übergetrieben werden. Eine mit Wasserdampf flüchtige Base war nicht entstanden. Der salzsaure Rückstand wurde mit Äther erschöpfend extrahiert, wobei 5 g einer schmierigen Masse erhalten wurden, welche weder Stickstoff enthielt noch die Eigenschaften eines Aldehydes besass. In der salzsauren Lösung lag ein Gemisch der Chlorhydrate einer primären und einer sekundären Base vor. Nach öfters wiederholtem



Umkristallisieren aus heissem Wasser konnte das schwerer lösliche Chlorhydrat der sekundären Base, des sekundären Di-benzyl-amin-*p*-dicarbonsäure-esters vollkommen rein erhalten werden in einer Ausbeute von 12 g, entspr. 11 g der freien Base.

0,2310 g Subst. gaben 0,5365 g CO₂ und 0,1340 g H₂O

0,1758 g Subst. gaben 5,9 cm³ N₂ (11°, 745 mm)

C₂₀H₂₄O₄NCl Ber. C 63,55 H 6,41 N 3,71%
Gef. „ 63,34 „ 6,49 „ „ 3,94%

Die Base selbst ist ein gelbes, nicht destillierbares Öl, welches relativ schwer lösliche Salze bildet. So ist z. B. das Acetat in kaltem Wasser fast unlöslich.

Das Nitrat, das aus einer heissen wässrigen Lösung des Acetates mit Salpetersäure ausgefällt wurde, musste aus viel heissem Wasser umkrystallisiert werden. Kleine, glänzende Nadeln vom Smp. 205°.

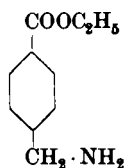
0,2210 g Subst. gaben 13,3 cm³ N₂ (10°, 748 mm)
C₂₀H₂₄O₇N₂ Ber. N 6,92 Gef. N 7,06%

Eine Löslichkeitsbestimmung ergab, dass 100 cm³ Wasser bei Raumtemperatur 0,15 g Nitrat auflösen.

Das Pikrat, in Wasser und kaltem Alkohol schwer löslich, wurde aus heissem Alkohol umkrystallisiert. Gelbe Nadeln vom Smp. 170°.

0,2100 g Subst. gaben 17,8 cm³ N₂ (11°, 739 mm)
C₂₈H₂₆O₁₁N₄ Ber. N 9,83 Gef. N 9,77%

Primäre Base: Das leicht lösliche Chlorhydrat wurde mit Alkali zersetzt und die Base ausgeäthert. Sie destillierte unter 10 mm Druck bei 149—150°, dünnflüssiges, farbloses Öl. Ausbeute: 4 g. An der Luft wird sie rasch fest unter Carbonatbildung. Das Chlorhydrat des prim. p-Benzyl-aminocarbon-säure-äthylesters liess sich aus wenig Wasser umkrystallisieren; weisse, glänzende Schuppen.



0,1243 g Subst. gaben 0,2562 g CO₂ und 0,0736 g H₂O
0,1592 g Subst. gaben 9,2 cm³ N₂ (11°, 736 mm)
C₁₀H₁₄O₂NCl Ber. C 55,67 H 6,54 N 6,50%
Gef. „ 55,76 „ 6,57 „ 6,64%

Das Phenyl-thioharnstoffderivat besteht, aus heissem Alkohol umkrystallisiert, aus glänzenden Krystallen vom Smp. 117°.

0,2350 g Subst. gaben 18,3 cm³ N₂ (11°, 746 mm)
C₁₇H₁₈O₂N₂S Ber. N 8,91 Gef. N 9,06%

Die quantitativen Ergebnisse der Reduktionen.

	Bezogen auf die angewandte Menge Nitril	Bezogen auf die erhaltene Menge des Reakt.-Prod.
Tolunitrile		
30 g o-Tolunitril gaben:		
Aldehyd 1,4 g . .	5%	7%
prim. Base 14,3 g . .	48%	68%
sekund. Base 5 g . . .	17%	25%
45 g m-Tolunitril gaben:		
Aldehyd 2,0 g . .	4%	6%
prim. Base 23,1 g . .	52%	69%
sekund. Base 8,6 g . .	19%	25%
30 g p-Tolunitril gaben:		
Aldehyd 1,4 g . .	5%	7%
prim. Base 15,1 g . .	50%	70%
sekund. Base 5,0 g . .	17%	23%

	Bezogen auf die angewandte Menge Nitril	Bezogen auf die erhaltene Menge des Reakt.-Prod.
Brom-nitrile		
30 g o-Brom-benzonitril gaben:		
Aldehyd 5,0 g . .	17%	22%
prim. Base 10,5 g . .	35%	47%
sekund. Base 7,0 g . .	23%	31%
40 g m-Brom-benzonitril gaben:		
Aldehyd 3,1 g . .	8%	10%
prim. Base 19,0 g . .	47%	59%
sekund. Base 10,0 g . .	25%	31%
20 g p-Brom-benzonitril gaben:		
Aldehyd 0,8 g . .	4%	5%
prim. Base 8,0 g . .	40%	54%
sekund. Base 6,0 g . .	30%	41%
Cyanbenzoesäure-ester		
25 g o-Cyanbenzoesäure-methylester gaben :		
Aldehyd Spuren . .	—	—
prim. Base —	—	—
Phtalimidin 22 g . . .	90%	—
sekund. Base —	—	—
25 g m-Cyanbenzoesäure-äthylester gaben:		
Aldehyd 3 g . . .	12%	15%
prim. Base 7 g . . .	28%	35%
sekund. Base 10 g . . .	40%	50%
25 g p-Cyanbenzoesäure-äthylester gaben:		
Aldehyd Spuren . .	—	—
prim. Base 4 g . . .	16%	27%
sekund. Base 11 g . . .	44%	73%

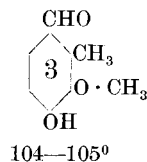
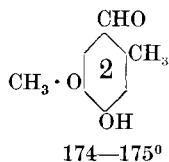
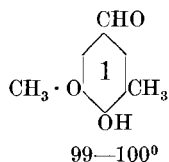
Basel, Anstalt für Organische Chemie.

Étude sur le pouvoir odorant des homovanillines

par J. et P. Koetschet.

(5. V. 30.)

Désireux d'étudier l'influence sur le pouvoir odorant, du groupe méthyle et de sa position dans la série de la vanilline, nous avons préparé les trois homovanillines possibles:



Nous y sommes arrivés en appliquant la réaction de *Reimer-Tiemann* aux trois créosols correspondants. Nous avons ainsi obtenu sans difficulté spéciale les trois corps cherchés, dont seul le N° 2 avait jusqu'ici été préparé, à l'état très impur il est vrai, comme en témoigne le point de fusion indiqué par le brevet *Heyden*¹⁾ dans lequel il est décrit.

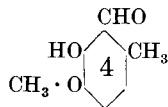
Tous trois sont des corps cristallisant facilement en aiguilles jaunâtres, peu solubles dans l'eau froide, facilement dans l'alcool et l'éther. Ils sont également facilement solubles dans les alcalis et leurs combinaisons bisulfuriques sont solubles dans l'eau.

Ils donnent facilement des phénylhydrazones et des semi-carbazones incolores bien cristallisées. Les premières sont assez instables et brunissent facilement à l'air.

Les points de fusion sont ceux donnés ci-dessus.

Celui indiqué pour le N° 2 dans le brevet de *Heyden* (165°) est donc de 10° trop bas.

Nous avons en outre réussi à isoler l'isomère ortho de l'homovanilline N° 2.



Ce corps cristallise en paillettes verdâtres et fond à 61—62°.

Il se forme en petite quantité (5—10%) par rapport au dérivé para. Il semblerait donc que la quantité de dérivé ortho formé diminue à mesure que le poids moléculaire du phénol augmente (phénol, gayacol, créosol).

L'odeur des trois dérivés obtenus est très faible, quasi nulle, et seule celle du N° 2 rappelle la vanille, 1 et 3 ont plutôt une faible odeur phénolique.

¹⁾ D. R. P. 91170; Frdl. 4, 1290.

Désireux de déterminer d'une façon un peu moins approximative l'intensité de l'odeur des corps de ce groupe, nous avons utilisé le fait qu'elle est aisément perçue lorsqu'on goûte une solution de vanilline ou d'un corps analogue dans l'eau. Qu'il s'agisse d'une odeur et non d'un goût est aisément prouvé par le fait que si l'on se bouche le nez, les solutions, mêmes les plus parfumées, paraissent absolument insipides. Pour obtenir des chiffres comparatifs, nous avons cherché quelle était la limite de perceptibilité du parfum en solution dans l'eau. Nous nous sommes servi pour ces essais de l'eau potable ordinaire insipide, pour éliminer le goût fade bien connu de l'eau distillée.

Comme types de comparaison, nous avons choisi la vanilline et l'aldéhyde 4-oxy-3-éthoxy-benzoïque, ce dernier corps étant un isomère des trois homovanillines.

Nous sommes arrivés ainsi au tableau suivant :

Corps	Formule	Limite de perceptibilité en solution aqueuse	Remarques
(1) Vanilline	$\begin{array}{c} \text{CHO} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{O} \cdot \text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	1 : 12,000,000 ^e	odeur de vanille pure
(2) Aldéhyde 4-oxy-3-éthoxy-benzoïque	$\begin{array}{c} \text{CHO} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	1 : 25,000,000 ^e	odeur de vanille pure
(3) Homovanilline N° 1 99°	$\begin{array}{c} \text{CHO} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2 \\ \\ \text{O} \cdot \text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$		pas d'odeur de vanille. Goût désagréable de goudron avec la sol. 1/2500
(4) Homovanilline N° 2 175°	$\begin{array}{c} \text{CHO} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) \\ \\ \text{O} \cdot \text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	1 : 5,000,000 ^e	Odeur de vanille, mais moins agréable que pour 1 et 2, arrière-goût âcre
(5) Homovanilline N° 3 105°	$\begin{array}{c} \text{CHO} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2 \\ \\ \text{O} \cdot \text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$		Très faible goût un peu âcre avec la sol. 1,2500

Ces résultats sont des moyennes entre ceux obtenus par six observateurs différents. En général, les variations sont faibles d'un observateur à l'autre. L'un des observateurs avait une sensibilité olfactive très inférieure aux autres. Cependant les pouvoirs odorants comparatifs sont restés les mêmes, c'est-à-dire que si l'on prend comme unité celui de la vanilline, on obtient les chiffres suivants :

Vanilline	1
Aldéhyde 4-oxy-3-éthoxy-benzoïque	2
Homovanilline 99° (N° 1)	0
do. 175° (N° 2)	0,4
do. 104° (N° 3)	0

Les conclusions que l'on peut tirer de ce travail sont les suivantes :

1° L'introduction d'un groupe méthyle dans le noyau de la vanilline, diminue considérablement ou annihile complètement le pouvoir odorant de ce corps.

2° Lorsque le méthyle introduit dans le noyau n'est pas voisin de l'un des deux groupes hydroxyles (Homo N° 2) le pouvoir odorant est diminué de plus de moitié.

3° Lorsque au contraire, il en est voisin (Nos 1 et 3), le pouvoir odorant est supprimé.

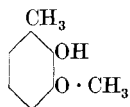
4° Lorsque le groupe méthyle est introduit dans le groupe méthoxy, le pouvoir odorant de la vanilline est doublé.

Il serait intéressant de vérifier ces conclusions sur les homopipéronals. D'un autre côté il est remarquable que la seule homovanilline odorante soit celle qui a un point de fusion anormalement élevé.

Partie expérimentale.

HOMOVANILLINE N° 1 (99°). — Ce corps a nécessité la préparation des matières premières suivantes :

2-Oxy-3-méthoxy-toluène.



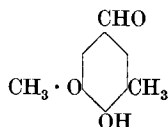
Ce corps a été préparé pour la première fois en 1916 par *Riko Majima*¹⁾, par réduction de l'ortho-vanilline au moyen du zinc amalgamé et de l'acide chlorhydrique avec un rendement de 45%. Nous indiquons ci-dessous une modification de sa méthode, qui donne un rendement au moins équivalent, mais est beaucoup plus rapide et donne un produit plus pur.

Dans un ballon à distiller surmonté d'une colonne de *Hempel* vide, reliée à un réfrigérant descendant, on introduit : 150 gr. de zinc amalgamé et un mélange de 180 cm³ d'acide chlorhydrique concentré, et

¹⁾ B. 49, 1488 (1916).

90 cm³ d'eau, et chauffe à l'ébullition. Lorsque la distillation commence, on ajoute par petites portions, au moyen d'une ampoule à brome, en continuant à distiller: 45 gr. ortho-vanilline finement pulvérisée en suspension dans un mélange de 300 cm³ acide chlorhydrique concentré et 150 cm³ d'eau. Le créosol passe rapidement avec le distillat en huile incolore qui cristallise par refroidissement. Quand plus rien ne passe (durée 3 h 30 environ), le distillat est fortement refroidi et filtré, et le créosol séché à l'exsiccateur. Poids 20 gr. Par extraction des eaux-mères à l'éther, on peut récupérer encore 0,5 gr. environ. Le créosol ainsi obtenu est légèrement grisâtre et souillé de particules métalliques entraînées mécaniquement. Pour le purifier, il suffit de dissoudre le tout dans l'éther, de filtrer et d'évaporer l'éther. On l'obtient ainsi parfaitement blanc.

Aldéhyde 4-oxy-5-méthoxy-3-méthyle-benzoïque. — (Homovanilline N° 1, 99°.)

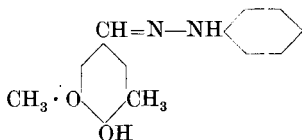


Dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux, on chauffe une solution de 14 gr. de 2-oxy-3-méthoxy-toluène dans 1200 cm³ de soude à 5,8%, par un bain d'eau maintenu à 55—60°. On ajoute alors par portions, dans l'espace d'environ une heure, 41 cm³ (= 60 gr.) de chloroforme en continuant à chauffer à la même température et en agitant souvent et énergiquement. Peu à peu la solution fonce et passe au brun. Au bout de 4 heures environ la réaction est terminée et le chloroforme a disparu. La solution alcaline est refroidie et saturée d'anhydride sulfureux. On ajoute encore 15 gr. bisulfite de sodium et extrait la solution à l'éther. On décompose ensuite la combinaison bisulfitique restée en solution par de l'acide sulfurique au bain-marie. Par refroidissement, l'aldéhyde cristallise en longues aiguilles généralement encore jaunâtres ou rosâtres. Poids 3,3 gr. Par extraction des eaux-mères à l'éther, on peut encore récupérer 1,1 gr. de produit. Rendement brut total: 26% de la théorie. Par évaporation de la première solution éthérée, on obtient une huile brune. On ajoute environ 200 cm³ d'eau et distille le tout. Le créosol non entré en réaction est très facilement entraîné par la vapeur d'eau et passe en huile incolore, cristallisant par refroidissement. Poids 5 gr. On obtient ainsi un produit plus pur qu'en distillant directement l'huile dans un courant de vapeur, ce qui entraîne quelques impuretés plus difficilement volatiles. Le rendement net en aldéhyde par rapport au créosol utilisé est donc de 40% de la théorie. Par une ou deux recristallisations dans l'eau bouillante et traitement au noir animal, on obtient l'homovanilline sous forme de longues aiguilles

très faiblement jaunâtres, de point de fusion constant 99°. Solubilité dans l'eau: à l'ébullition env. 1%, à froid 1/100.

5,241 mgr. subst. ont donné 12,490 mgr. CO₂ et 2,83 mgr. H₂O
 C₉H₁₀O₃ P. M. = 166 Calculé C 65,1 H 6,0%
 Trouvé „ 64,97 „ 6,04%

La phénylhydrazone de cet aldéhyde:

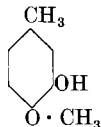


se présente sous forme de paillettes incolores très peu solubles dans l'eau, assez solubles dans l'alcool, assez peu stables, brunissant à l'air. Elle fond à 125°.

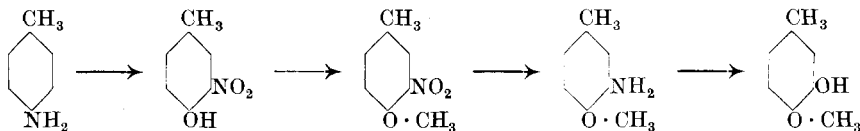
5,131 mgr. subst. ont donné 13,160 mgr. CO₂ et 2,93 mgr. H₂O
 3,308 mgr. subst. ont donné 0,316 cm³ N₂ (21°, 721 mm)
 C₁₅H₁₆O₂N₂ P. M. = 256 Calculé C 70,3 H 6,2 N 10,9%
 Trouvé „ 69,95 „ 6,39 „ 11,1%

HOMOVANILLINE N° 2 (174°). — Sa préparation a nécessité les matières premières suivantes:

3-Oxy-4-méthoxy-toluène (Isocréosol).



Pour préparer ce corps à partir de la p-toluidine, nous avons suivi exactement les indications de *de Vries*¹⁾ qui a travaillé d'après le schéma suivant:



Dans la transformation de la p-toluidine en 3-nitro-4-oxy-toluène, nous avons obtenu un rendement moyen d'environ 60% de la théorie, soit 10—15% inférieur à celui de *de Vries*.

La méthylation nous a donné un rendement moyen net de 85 à 90% calculé sur le nitro-crésol disparu.

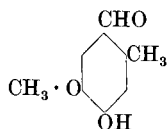
La réduction a donné un rendement de 85—90%, et nous avons trouvé que les rendements sont meilleurs si l'on travaille avec de plus grosses quantités que celles indiquées par *de Vries*, par exemple 50 gr. de 3-nitro-4-méthoxy-toluène et plus.

¹⁾ R. 28, 285 (1909).

La transformation du 3-amino-4-méthoxy-toluène en isocréosol, nous a donné un rendement de 80%. Avec la même quantité d'acide sulfurique, on peut décomposer des quantités de diazoïque plus considérables que celles indiquées par *de Vries*, sans que le rendement en soit affecté.

Enfin, la distillation de l'isocréosol brut sous pression réduite, nous a fourni 80% de produit pur, ce qui donne au total un rendement d'environ 30% en isocréosol par rapport à la p-toluidine utilisée.

Aldéhyde 4-oxy-5-méthoxy-2-méthyle-benzoïque. — Homovanilline N° 2 (174°).



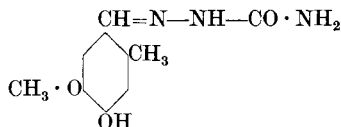
Ce corps avait déjà été obtenu par *Heyden*¹⁾. Nous l'avons préparé à partir de l'iso-créosol, dans les mêmes conditions que son isomère fondant à 99%. La réaction est cependant un peu plus longue et le rendement meilleur (7—8 gr. d'homovanilline au lieu de 4—5 gr.). Par une seule cristallisation dans l'eau bouillante, on obtient le corps à l'état pur sous forme de petites aiguilles légèrement crème, fondant à 174—175°. (Il est à remarquer que *Heyden* indique un point de fusion de 165° seulement.)

Solubilité approximative dans l'eau: à l'ébullition 0,5%, à froid 0,33‰.

4,700 mgr. subst. ont donné 11,205 mgr. CO₂ et 2,58 mgr. H₂O

C₉H₁₀O₃ P. M. = 166 Calculé C 65,1 H 6,0%
 Trouvé „ 65,18 „ 6,16%

Semicarbazone de l'homovanilline 174°.



Ce corps a été obtenu en ajoutant une solution aqueuse chaude de l'aldéhyde à une solution aqueuse d'acétate de semicarbazine. Il forme des paillettes argentées.

Solubilité dans l'eau: environ 1%. Point de fusion 207°.

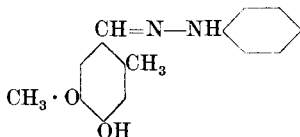
4,579 mgr. subst. ont donné 9,09 mgr. CO₂ et 2,42 mgr. H₂O

3,242 mgr. subst. ont donné 0,530 cm³ N₂ (25°, 756 mm.)

C₁₀H₁₃O₃N₃ P. M. = 223 Calculé C 53,8 H 5,8 N 18,8%
 Trouvé „ 54,14 „ 5,91 „ 18,63%

1) D. R. P. 91170. — Frdl. 4, (1290).

Phénylhydrazone de l'homovanilline 174^o.



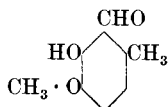
Préparation identique à celle de la semicarbazone.

Ce corps forme des paillettes incolores brunissant facilement. Peu soluble dans l'eau. Assez facilement soluble dans l'alcool. Point de fusion: 143—144^o.

3,005 mgr. subst. ont donné 0,291 cm³ N₂ (24^o, 756 mm.)

C₁₅H₁₆O₂N₂ P. M. = 256 Calculé N 11,0% Trouvé N 11,07%

Aldéhyde 6-oxy-5-méthoxy-2-méthyle-benzoïque.



Les eaux de précipitation de l'homovanilline 174^o, extraites à l'éther, ont donné une certaine quantité d'aldéhyde impur. Nous avons réuni les produits de plusieurs extractions, en tout 8,8 gr. Ces derniers ont été cristallisés dans 800 cm³ d'eau. Par refroidissement à 25^o, on a obtenu 3,9 gr. de produit fondant à 137—150^o, formé en majeure partie d'homovanilline 174^o. Les eaux-mères refroidies à 0^o ont donné 0,85 gr. d'un nouvel aldéhyde, fondant à 60,5—62^o. Ce corps était un produit déjà presque pur, car une seule cristallisation l'a amené au point de fusion constant de 61—62^o.

Il possède une odeur analogue à celle de l'aldéhyde salicylique, et teint fortement la peau en jaune. C'est évidemment l'isomère ortho de l'homovanilline 174^o.

4,620 mgr. subst. ont donné 11,080 mgr. CO₂ et 2,53 mgr. H₂O

C₉H₁₀O₃ P. M. = 166 Calculé C 65,1 H 6,0%

Trouvé „ 65,45 „ 6,13%

Sa semi-carbazone cristallise facilement de sa solution aqueuse en aiguilles incolores. Ce corps brunit sans fondre à partir de 210^o.

HOMOVANILLINE N^o 3 (105^o). — Sa préparation a nécessité les matières premières suivantes:

2-Oxy-3-nitro-toluène. — Nous avons tout d'abord essayé de préparer ce corps à partir de l'ortho-toluidine, de la même façon que l'isomère para, mais le rendement est très médiocre (30—35%) et le produit très impur. Nous avons essayé alors la nitration directe de l'ortho-crésol en solution acétique¹⁾. Ce procédé ne nous a également donné que de mauvais rendements en 2-oxy-3-nitro-toluène (30 à 38%), mais le produit obtenu est directement pur, fondant à 69—70^o.

¹⁾ Hoffmann et v. Miller, B. 14, 568 (1881), et Hirsch, B. 18, 1512 (1885).

2-Méthoxy-3-nitro-toluène. — La préparation de ce corps au moyen du sulfate de méthyle n'avait pas encore été réalisée, et s'est révélée assez difficile. Après plusieurs essais, nous sommes arrivés au procédé suivant: 125 gr. de crésolate de sodium sec sont mélangés à 50 cm³ de sulfate de méthyle, et chauffés au bain-marie en agitant. La masse d'abord assez liquide, devient peu à peu pâteuse. Au bout d'une demi-heure, on ajoute 50 cm³ d'eau, et continue à chauffer au bain-marie. Au bout de quelques temps, la solution devient acide, et vire du rouge au jaune. On refroidit, et ajoute peu à peu, en refroidissant au début, assez d'une solution de soude caustique à 25% pour que la masse se maintienne alcaline à chaud. On refroidit et extrait la solution à l'éther. La solution étherée est lavée avec une solution de soude caustique, puis à l'eau, ensuite séchée sur du sulfate de sodium calciné. L'éther évaporé, le 2-méthoxy-3-nitro-toluène reste sous forme d'une huile brun-rouge, se prenant en masse cristalline par refroidissement dans la glace. Poids 107 gr. Rendement: 90% de la théorie.

Par acidification de la solution extraite à l'éther, on peut précipiter 3,5 gr. de 2-oxy-3-nitro-toluène, ce qui porte le rendement net de la méthylation à 93%.

2-Méthoxy-3-amino-toluène. — Dans un ballon de 2,5 litres muni d'un réfrigérant à reflux, on mélange 100 gr. 2-méthoxy-3-nitro-toluène, à 120 gr. acide acétique glacial, ajoute 500 cm³ d'eau, 100 gr. de poudre de fer, et chauffe très prudemment. Dès que la réaction s'amorce, elle devient très vive, et il faut refroidir. Au bout d'une demi-heure environ, la réaction est sensiblement terminée, et on l'achève en chauffant le tout à reflux pendant encore une demi-heure environ. La solution est alors refroidie. On ajoute une solution concentrée de 100 gr. de soude caustique et entraîne la masse à la vapeur. L'amine passe en huile incolore ou faiblement jaunâtre. Le distillat est extrait à l'éther, la solution séchée et évaporée.

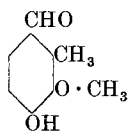
Le 2-méthoxy-3-amino-toluène reste sous forme d'une huile brun-clair. Poids 74 gr. Rendement: 90% de la théorie.

3-Oxy-2-méthoxy-toluène. 10 gr. de l'amine précédente sont dissous dans une solution de 6 cm³ d'acide sulfurique conc., dans 64 cm³ d'eau. On refroidit la solution à 0°, ajoute par portions une solution de 5,2 gr. de nitrite de sodium, en maintenant au-dessous de 10°. On fait alors passer un courant de vapeur d'eau, le diazo se décompose et le créosol passe avec la vapeur en huile brune au début, puis incolore. Il se forme simultanément des goudrons foncés, non entraînés à la vapeur d'eau. Au bout de deux heures, l'entraînement est terminé. On ajoute au distillat 200 gr. de chlorure de sodium et extrait la solution à l'éther. On enlève le créosol de la solution étherée en l'extrayant par une solution aqueuse de potasse caustique, acidifie cette solution alcaline, et réextrait à l'éther. Le créosol reste sous forme d'une huile brun-

rouge, tendant à cristalliser par repos à l'air par fixation d'une demi molécule d'eau¹). Poids 6 gr. Rendement: 60% de la théorie.

On purifie par distillation sous pression réduite, et recueille la fraction passant entre 100 et 110° (21 mm. Hg). Rendement 83%. Rendement total en créosol sur le créosol utilisé: 14,8%.

Aldéhyde 4-oxy-3-méthoxy-2-méthyle-benzoïque. — Homovanilline N° 3 (105°).



Ce corps se prépare à partir du créosol précédent, de la même façon que les autres homovanillines. Cependant, il ne cristallise pas par décomposition de la solution bisulfite. Il faut l'extraire à l'éther. Rendement sur le créosol employé: 40% de la théorie, sur le créosol disparu: 50%.

On purifie par recristallisation dans l'eau bouillante. Deux cristallisations l'amènent au point de fusion constant de 104,5—105,5°.

Solubilité approximative dans l'eau: à l'ébullition 4%, à froid 0,7%. Odeur à peine perceptible.

4,628 mgr. subst. ont donné 11,010 mgr. CO₂ et 2,57 mgr. H₂O
 C₉H₁₀O₃ P. M. = 166 Calculé C 65,1 H 6,0%
 Trouvé „ 64,93 „ 6,22%

Zürich — Organisch-Technisches Laboratorium
 der Eidg. Techn. Hochschule;

London — Imperial College of Science and Technology.

Sur le 4-oxy-5-méthoxy-isophtalaldéhyde

par J. et P. Koetschet.

(5. V. 30.)

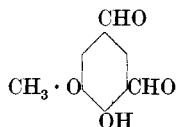
Par l'action du chloroforme sur le gayacol, d'après le procédé *Reimer* et *Tiemann*, on obtient un mélange de vanilline et de 2-oxy-3-méthoxy-benzaldéhyde, ce dernier communément nommé ortho-vanilline.

A côté de ces deux corps, il se forme un troisième aldéhyde, en quantité beaucoup moindre, qui n'a pas encore été décrit jusqu'à présent, et dont l'étude fait l'objet du présent travail. L'analyse de ce

¹) *Riko Majima*, B. 49, 1488 (1916).

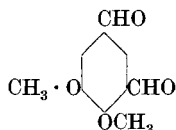
corps¹⁾ et l'étude de ses propriétés montra qu'il s'agissait d'un dialdéhyde analogue à celui obtenu par *Tiemann* et *Léwy* avec la résorcine²⁾, ou par *Vosswinkel* avec l'aldéhyde salicylique³⁾.

D'après ce qu'on sait de la réaction de *Reimer* et *Tiemann*, on peut attribuer à notre corps, avec une grande probabilité, la formule suivante :



Il fond à 121°. Il possède une très faible odeur rappelant à la fois celle de l'orthovanilline et celle de la vanille elle-même.

Avec la phénylhydrazine, la p-nitro-phénylhydrazine, l'hydroxylamine, nous avons obtenu des dérivés disubstitués. Avec l'hydroxylamine, nous avons en outre pu obtenir un dérivé monosubstitué. Avec la soude, il forme un sel jaune, relativement peu soluble dans l'eau. Par l'action sur ce sel du sulfate de méthyle⁴⁾ à chaud, nous avons obtenu un dérivé méthylé insoluble dans la soude et répondant à la formule suivante :



Tandis que le dialdéhyde ne possédant qu'un groupe méthoxy a une couleur gris-jaunâtre rappelant celle de l'ortho-vanilline, le dérivé complètement méthylé est parfaitement blanc.

Nous avons enfin essayé de nitrer notre produit. Cette opération s'est montrée assez difficile; cependant nous avons fini par y parvenir en traitant à froid par du nitrate de potassium anhydre une solution de dialdéhyde 121° dans l'acide sulfurique concentré (66° Bé.). Au cours de l'opération, il se fait un important dégagement gazeux. Nous avons ainsi obtenu un mélange d'où nous avons pu isoler trois produits différents.

Le premier (corps 280°) est insoluble dans l'eau, l'alcool et le benzène. Pour le recristalliser, nous avons dû faire appel au nitrobenzène, dans lequel il est assez soluble à chaud. Ce corps est insoluble dans les alcalis et le fait qu'il est absolument insoluble dans une solution de bisulfite de sodium, semblerait prouver qu'il ne possède plus de

1) C'est grâce à l'amabilité de la *Sté. des Usines Chim. Rhône-Poulenc* que nous avons pu étudier cet aldéhyde qu'elle nous a fourni à titre gracieux.

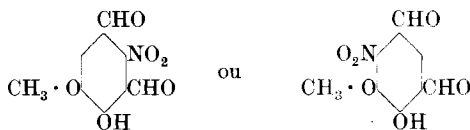
2) *B.* 10, 2211 (1877); voir aussi *Tiemann* et *Panisius*, *B.* 13, 2369 (1880).

3) *B.* 15, 2023 (1882).

4) Ce corps avait déjà été préparé dans les lab. de la *Sté. des Us. Chim. Rhône-Poulenc*.

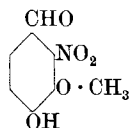
fonction aldéhydique. Sa constitution reste pour le moment totalement obscure.

Le second (corps 192^o) est, d'après son analyse et ses propriétés, un dérivé mononitré de notre aldéhyde, correspondant donc à une des deux formules :

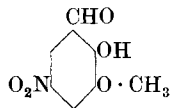


Comme l'aldéhyde primitif, il donne avec la phénylhydrazine et l'hydroxylamine des didérivés.

Le troisième fondait à 136,5—137,5^o et s'est révélé par son analyse être un dérivé mononitré d'un monoaldéhyde. Il y avait donc eu départ d'un groupe CO au cours de la nitration (probablement sous forme de CO₂), ce qui correspondrait bien au dégagement gazeux observé. Une telle réaction a d'ailleurs déjà été observée, en particulier par *Menke et Bentley*¹⁾, au cours de la nitration de la vanilline. Nous devons donc avoir à faire à un dérivé mononitré de la vanilline ou de l'orthovanilline, et ceux-ci sont déjà connus. Nous avons naturellement immédiatement pensé à la 2-nitrovanilline de *Pschorr et Sumuléanu*²⁾ qui fond à 137^o.



Pour vérifier cette hypothèse, nous avons préparé la phénylhydrazone de notre aldéhyde, mais au lieu de 161—162^o, le produit obtenu fondait à 199,5—200,5^o. Parmi les autres isomères possibles, le seul pouvant entrer en ligne de compte était le suivant, fondant à 140—141^o :



Ce corps avait déjà été préparé par *Rupp et Luick*³⁾ et par *Davies*⁴⁾, mais sa phénylhydrazone n'avait pas encore été faite. Nous avons préparé ce corps qui s'obtient très aisément en suivant les données de *Davies* par nitration de l'orthovanilline, et fond à 140—141^o. Nous avons fait sa phénylhydrazone qui s'est révélée absolument identique à celle obtenue avec notre produit. Celui-ci est donc bien la 5-nitro-

1) *Am. Soc.* **20**, 316 (1898).

2) *B.* **32**, 3408 (1899).

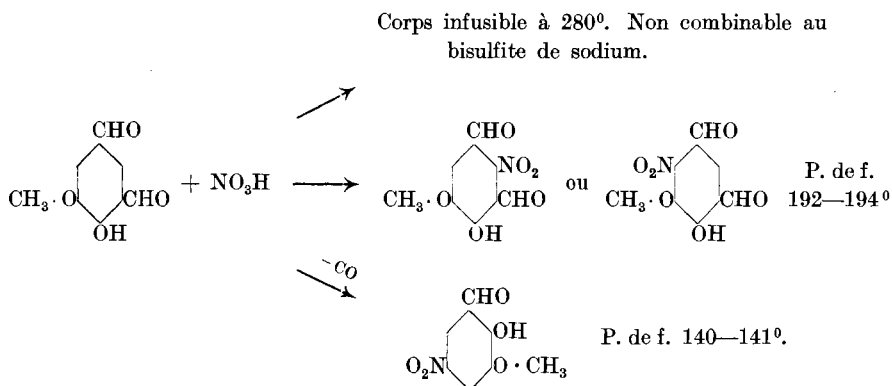
3) *Arch. Pharm.* **253**, 33—41 (1915); *C.* **1915**, I, 530.

4) *Soc.* **123**, 1575 (1923).

orthovanilline, probablement encore souillée de traces d'un autre isomère, difficile à séparer.

Ceci prouve en tous cas l'existence d'un groupe aldéhydique en position ortho par rapport à l'hydroxyle libre dans le corps initial.

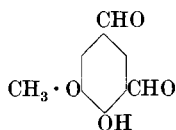
Notre nitration du corps 121⁰ peut donc être résumée par le schéma suivant :



Nous n'avons pas eu le temps de pousser plus loin cette étude que nous avons l'intention de terminer plus tard.

Partie expérimentale.

4-Oxy-5-méthoxy-isophthalaldéhyde.



Petites aiguilles jaunâtres, point de fusion 119—121°.

Solubilité approximative	à l'ébullition	à froid
Dans l'eau	6,6%	1,5‰
Dans l'alcool	20%	5%

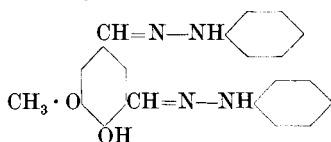
Une goutte d'une solution de chlorure ferrique dans une solution aqueuse de ce corps donne une intense coloration violette persistante qui, par chauffage, passe au brun clair. Un excès de chlorure donne une coloration brun-verdâtre sale, devenant nettement brune par chauffage.

Le produit fut cristallisé dans l'alcool et séché à 90°.

4,519 mgr. subst. ont donné 9,885 mgr. CO₂ et 1,78 mgr. H₂O, résidu 0,005 mgr.

C₉H₈O₄ P. M. = 180 Calculé C 60,00 H 4,44%
 Trouvé „ 59,71 „ 4,41%

Diphénylhydrazone.



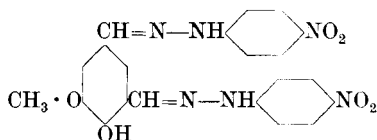
On obtient ce corps par l'action d'un excès de phénylhydrazine sur l'aldéhyde en solution alcoolique chaude. Le produit cristallise par refroidissement directement à l'état pur. Poudre blanc-jaunâtre. P. de f. 188—191°.

Le produit fut recristallisé dans l'alcool et séché à 90°.

5,019 mgr. subst. ont donné 12,880 mgr. CO₂ et 2,33 mgr. H₂O
3,114 mgr. subst. ont donné 0,438 cm³ N₂ (22,5°, 730 mm.)

C₂₁H₂₀O₂N₄ P. M. = 360 Calculé C 70,00 H 5,55 N 15,55%
Trouvé „ 69,99 „ 5,20 „ 15,61%

Di-p-nitro-phénylhydrazone.



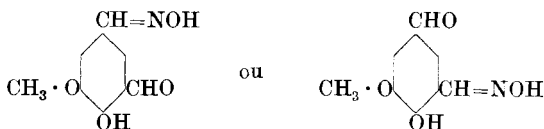
Ce corps est préparé comme le précédent. Il est insoluble dans l'alcool et cristallise facilement dans le nitrobenzène. Petites aiguilles rouges à reflets violacés. P. de f. 286,5—287°, avec décomposition.

Le produit fut recristallisé dans le nitrobenzène, lavé à l'alcool et séché à 90°.

5,110 mgr. subst. ont donné 10,490 mgr. CO₂ et 1,75 mgr. H₂O. Résidu 0,042 mgr.
2,974 mgr. subst. ont donné 0,477 cm³ N₂ (21°, 734 mm)

C₂₁H₁₈O₆N₆ P. M. = 450 Calculé C 56,00 H 4,00 N 18,66%
Trouvé „ 56,59 „ 3,87 „ 17,98%

Mono-oxime.



On dissout au bain-marie 3,6 gr. d'aldéhyde dans 200 cm³ d'eau et ajoute par portions en continuant à chauffer, une solution de 1,4 gr. de chlorhydrate d'hydroxylamine et 2 gr. d'acétate de sodium dans 50 cm³ d'eau. Après une demi-heure, on filtre des traces de produit solide à chaud et laisse refroidir. Après une nuit de repos, on filtre 3 gr. d'une poudre blanc-jaunâtre fondant à 147—160°. Par recristallisation dans l'eau, le point de fusion est monté à 160—165°, mais

s'y est maintenu. Nous avons alors épuisé le produit au benzène en faisant quatre fractions.

Des deux premières a recristallisé un produit encore jaunâtre et fondant encore assez mal, mais des deux dernières ont recristallisé de belles aiguilles incolores, fondant à 166,5—167°. Le point de fusion est resté constant après nouvelle recristallisation dans le benzène. Aiguilles incolores soyeuses à reflet argenté.

Solubilité dans l'eau . . . à l'ébullition env. 2,5% à froid 0,6%

Solubilité dans le benzène „ 0,5%

Le produit fut recristallisé dans le benzène et séché à 90°

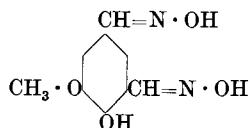
4,608 mgr. subst. ont donné 4,300 mgr. CO₂ et 1,86 mgr. H₂O

2,698 mgr. subst. ont donné 0,172 cm³ N₂ (21,5°, 767 mm.)

C₉H₉O₄N P. M. = 195 Calculé C 55,38 H 4,61 N 7,18%

Trouvé „ 55,06 „ 4,52 „ 7,43%

Dioxime.



0,9 gr. d'aldéhyde sont dissous à chaud dans 50 cm³ d'eau. On ajoute alors une solution de 1 gr. de chlorhydrate d'hydroxylamine et 1,5 gr. acétate de sodium dans 10 cm³ d'eau; on chauffe 5 minutes à l'ébullition, puis 15 minutes au bain-marie. L'oxime commence déjà à précipiter à chaud. Laisser refroidir et reposer une nuit. L'oxime cristallise quantitativement en poudre blanc-jaunâtre. Recristallise dans l'alcool.

Poudre cristalline incolore, peu soluble dans l'eau, assez facilement dans l'alcool. P. de f. 185—186°. Jaunit dès 175°.

Le produit fut cristallisé dans l'alcool et séché à 90°.

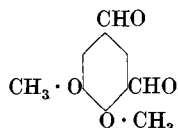
5,109 mgr subst. ont donné 9,660 mgr CO₂ et 2,14 mgr H₂O

2,810 mgr. subst. ont donné 0,325 cm³ N₂ (21°, 739 mm.)

C₉H₁₀O₄N₂ P. M. = 210 Calculé C 51,43 H 4,76 N 13,33%

Trouvé „ 51,56 „ 4,69 „ 13,06%

4,5-Diméthoxy-isophtalaldéhyde.



La méthylation au sulfate de méthyle se fait difficilement et avec de mauvais rendements. 1,8 gr. de dialdéhyde 121° sont bien mélangés à 2 cm³ d'eau. On ajoute 1,5 cm³ d'une solution de soude caustique à 33% et broie bien le tout. Il se forme une pâte jaune très épaisse.

On ajoute alors 1,5 cm³ de sulfate de méthyle et broie encore. On obtient ainsi une pâte épaisse que l'on chauffe au bain-marie. La pâte fond, puis se prend en masse cristalline grisâtre. Au bout d'une heure, on dilue avec un peu d'eau et refroidit. La réaction est devenue acide. On ajoute alors peu à peu de la soude caustique à 33% (4 cm³) jusqu'à réaction alcaline persistante. On filtre. Le résidu encore très jaune est repris par 20 cm³ d'eau bouillante. Presque tout se dissout. On ajoute juste assez de soude pour que la réaction soit alcaline à la phénolphtaléine et refroidit. Le dérivé méthylé cristallise presque incolore. Poids 0,5 gr., soit 26% de la théorie. P. de f. 121—123°.

Par acidification des eaux-mères à l'acide chlorhydrique, on précipite 1,3 gr. de dialdéhyde non modifié (P. de f. 118—121°), ce qui porte le rendement à 95% sur le produit disparu.

Par deux cristallisations dans l'eau bouillante avec un peu de noir animal, on amène le produit au point de fusion constant de 123,5 à 124°. Aiguilles blanches très fines, ressemblant à des fibres de coton.

Solubilité approximative dans l'eau: à l'ébullition: 1%, à froid: très peu soluble.

Le corps fut cristallisé dans l'eau et séché à 90°.

4,741 mgr. subst. ont donné 10,730 mgr. CO₂ et 2,14 mgr. H₂O

C ₁₀ H ₁₀ O ₄	P. M. = 194	Calculé C	61,85	H	5,15%
		Trouvé „	61,74	„	5,02%

Nitration du dialdéhyde 121°.

Le dialdéhyde est un corps se laissant assez difficilement nitrer. Nous avons tout d'abord essayé la nitration dans l'acide acétique glacial, selon le procédé de *Davies*¹⁾. La première difficulté réside dans le fait que le dialdéhyde est relativement peu soluble dans l'acide acétique glacial à froid, ce qui oblige à travailler en solution assez diluée (7%). Il ne se produit aucune réaction à froid, celle-ci ne semblant commencer que vers 70—80°. Au bain-marie, on a une réaction assez vive, caractérisée par un important dégagement de gaz, mais par refroidissement, rien ne cristallise de la solution acétique et par dilution à l'eau, nous n'avons obtenu que des produits gommeux que nous n'avons pas réussi à purifier. Nous avons alors essayé la nitration par le nitrate de potassium en solution d'acide sulfurique concentré, ce qui nous a donné des résultats intéressants.

Mode opératoire. — 15 gr. dialdéhyde 121° sont dissous à froid dans 250 cm³ d'acide sulfurique (solution brune). On refroidit à -10°, et tout en agitant énergiquement, on ajoute par petites portions 9,5 gr. de nitrate de potassium anhydre en veillant à ce que la température ne dépasse pas 0°. Dès la première addition, la solution vire au rouge et il se fait un dégagement gazeux qui dure pendant toute l'opération.

¹⁾ Soc. **123**, 1575 (1923). — C. **1923**, III, 751.

Au bout d'environ 1 h. 30, l'addition de nitrate est terminée et presque aussitôt le dégagement gazeux cesse à son tour. On continue à agiter pendant une demi-heure encore, puis coule la solution rouge sur 2 kg. de glace pilée. Il se forme un abondant précipité brun-clair. Après une nuit de repos, le précipité est filtré. Le résidu est délayé avec 150 cm³ d'eau et on ajoute peu à peu de la soude caustique jusqu'à réaction alcaline. La plus grande partie se dissout, mais il reste 1,5 gr. de produit brun insoluble, non fusible, et se décomposant à partir de 250° (produit A). Par acidification de la solution alcaline, nous avons obtenu un précipité jaune-clair fondant à 110—165° (poids 5,2 gr.).

En traitant ce produit par épuisement à l'eau bouillante, nous avons pu en séparer 2,2 gr. d'un corps très peu soluble dans l'eau, fondant vers 190° (Produit B). Les portions les plus solubles cristallisent de leurs solutions bouillantes. Pour les purifier, nous les avons dissoutes dans la soude caustique aqueuse et précipitées par fractions par l'acide sulfurique. Nous avons ainsi eu deux premières fractions fondant identiquement à 128—131° (Produit C) et une troisième fondant à 174—181°, qui est du produit B impur. Le reste du produit demeure en solution et n'a pas été isolé.

Purification.

Produit A. — Insoluble dans les alcalis. Insoluble dans l'eau et l'alcool, mais cristallise aisément dans le nitrobenzène. On l'obtient alors en jolies petites aiguilles brun-clair, infusibles, fonçant dès 280° et noircissant vers 300°. Nous avons essayé d'en traiter un échantillon par une solution de bisulfite de sodium, mais il s'est montré insoluble et nous avons récupéré quantitativement notre corps absolument intact. Il semblerait donc que cette substance ne possède pas de fonction aldéhydique.

Le corps a été recristallisé trois fois dans le nitrobenzène.

5,023 mgr. subst. ont donné 9,310 mgr. CO₂ et 1,29 mgr. H₂O

2,848 mgr. subst. ont donné 0,155 cm³ N₂ (22°, 769 mm.)

Trouvé C 50,55 H 2,87 N 6,37%

Un essai de détermination du poids moléculaire par la méthode de *Rast* n'a pas donné de résultats, le produit n'étant pas soluble dans le camphre. La constitution de ce corps reste pour l'instant complètement obscure.

Produit B. — *Aldéhyde 2-ou 6-nitro-4-oxy-5-méthoxy-isophthalique.* Soluble dans les alcalis caustiques et dans le bisulfite de sodium. Très peu soluble dans l'eau. Ce corps se dissout facilement à chaud dans l'alcool à 50%, d'où il recristallise en petites paillettes d'un brun clair. Une seule recristallisation l'amène au point de fusion constant de 192—194°. Il a les propriétés d'un aldéhyde.

Le produit fut recristallisé dans l'alcool aqueux et séché à l'étuve à 90° et au vide.

5,139 mgr. subst. ont donné 9,030 mgr. CO₂ et 1,50 mgr. H₂O
 2,928 mgr. subst. ont donné 0,158 cm³ N₂ (22°, 767 mm)
 0,203 mgr. subst. dans 2,288 mgr. camphre donnent un abaissement de 16,5
 correspondant au poids mol. de 215
 0,216 mgr. subst. dans 2,094 mgr. camphre donnent un abaissement de 19,0
 correspondant au poids mol. de 218
 C₉H₇O₆N Calculé C 48,00 H 3,11 N 6,22% Poids mol. 225
 Trouvé „ 47,98 „ 3,26 „ 6,24% „ „ 216,5

Di-phénylhydrazone du produit B. — 0,4 gr. de produit B sont dissous à chaud dans 30 cm³ d'alcool. On ajoute 1 cm³ de phénylhydrazine, et chauffe à l'ébullition. La solution devient rouge et bientôt se trouble et précipite abondamment. Après refroidissement, on filtre le précipité formé de petits cristaux violets se dissolvant en rouge dans l'alcool. Poids 0,6 gr. P. de f. 227—228°. Par une recristallisation dans l'alcool, dans lequel il est peu soluble même à chaud, on amène le produit au point de fusion constant de 228—229°.

Le produit fut séché à l'étuve à 90°.

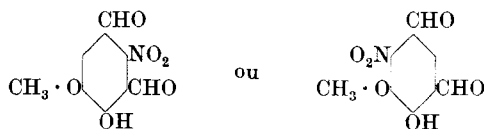
4,982 mgr. subst. ont donné 11,330 mgr. CO₂ et 2,02 mgr. H₂O
 3,077 mgr. subst. ont donné 0,442 cm³ N₂ (19°, 759 mm)
 C₂₁H₁₉O₄N₅ P. M. = 365 Calculé C 62,1 H 4,61 N 17,23%
 Trouvé „ 62,03 „ 4,54 „ 16,76%

Dioxime du produit B. — Obtenue par addition d'une solution aqueuse d'acétate d'hydroxylamine à une solution aqueuse de produit B. L'oxime ne précipite qu'après forte concentration de la solution. Par recristallisation dans l'eau bouillante, on amène le corps au point de fusion constant de 196—197°. Petites aiguilles jaune-clair, assez solubles dans l'eau bouillante, peu à froid, facilement dans l'alcool.

Le produit fut recristallisé dans l'eau et séché à l'étuve à 90°.

5,055 mgr. subst. ont donné 7,860 mgr. CO₂ et 1,64 mgr. H₂O
 2,894 mgr. subst. ont donné 0,400 cm³ N₂ (20°, 759 mm)
 C₉H₉O₆N₃ P. M. = 255 Calculé C 42,3 H 3,53 N 16,45%
 Trouvé „ 42,41 „ 3,63 „ 16,05%

D'après son analyse, le produit B serait un produit mononitré de notre dialdéhyde primitif, correspondant probablement à l'une des deux formules suivantes :



Cette manière de voir est confirmée par les analyses de sa phénylhydrazone et de son oxime, qui correspondent bien aux dérivés di-substitués correspondants.

Produit C. — *Aldéhyde 2-oxy-3-méthoxy-5-nitrobenzoïque.* Soluble dans les alcalis et le bisulfite de sodium, soluble dans l'eau bouillante. Par recristallisation répétées dans l'eau du produit fondant à 128—131°.

nous avons obtenu finalement un produit cristallisant en petites aiguilles jaunes et fondant à 136,5—137,5°.

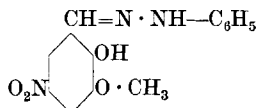
Le produit fut séché à l'étuve à 80°.

5,03 mgr. subst. ont donné 9,030 mgr. CO₂ et 1,63 mgr. H₂O
 2,735 mgr. subst. ont donné 0,161 cm³ N₂ (20,5°, 767 mm)
 0,287 mgr. subst. dans 2,556 mgr. camphre ont donné un abaissement de
 21,5 correspondant au poids mol. 209
 0,221 mgr. subst. dans 2,294 mgr. camphre ont donné un abaissement de
 21 correspondant au poids mol. 185

C ₈ H ₇ O ₅ N	Calculé C 48,73	H 3,55	N 7,10%	Poids mol. 197
	Trouvé „ 48,88	„ 3,62	„ 6,93%	„ „ 197

Ce produit a été trouvé identique au produit de la nitration de l'ortho-vanilline. (Voir la partie théorique, p. 484.)

Phénylhydrazone du produit C.



Préparée en ajoutant de la phénylhydrazine à une solution acétique du corps 136,5—137,5°. La phénylhydrazone précipite en poudre orange soluble à chaud et recristallisant par refroidissement. Par dilution à l'eau de la solution acétique après filtration, on récupère encore une quantité notable de produit. De l'alcool, il recristallise sous forme d'une poudre jaune vif tirant sur le vert. Une seule recristallisation dans ce dissolvant, dans lequel il est assez soluble, amène le produit au point de fusion constant de 199,5—200,5°. Le produit fut séché à 80°.

5,250 mgr. subst. ont donné 11,220 mgr. CO ₂ et 2,07 mgr. H ₂ O			
2,935 mgr. subst. ont donné 0,365 cm ³ N ₂ (20°, 759 mm)			
C ₁₄ H ₁₃ O ₄ N ₃ P. M. = 287	Calculé C 58,5	H 4,53	N 14,6%
	Trouvé „ 58,29	„ 4,41	„ 14,47%

Pour l'identité de ce corps avec la phénylhydrazone de l'aldéhyde 2-oxy-3-méthoxy-5-nitrobenzoïque, voir la partie théorique (p. 484).

Zurich, Org. Techn. Chem. Lab. der Eidg. Techn. Hochschule.

Über das Unverseifbare des Eieröles ¹⁾

von Sigmund Fränkel und Hermann Mathis.

I. Mitteilung ²⁾.

(12. V. 30.)

In den letzten Jahren hat es sich herausgestellt, dass bestimmte physiologisch wirksame Bestandteile tierischer und pflanzlicher Gewebe in dem unverseifbaren Teile der betreffenden Fette enthalten sind.

Schon vor vielen Jahren haben wir zeigen können, dass der physiologisch wirksame Bestandteil der lipoiden Fraktion der Placenta und des Ovars nach Abtrennung sämtlicher Phosphatide und Cholesterine im Hochvakuum ohne Zersetzung destillierbar ist³⁾.

In den letzten Jahren haben sich die Beobachtungen auf diesem Gebiete verdichtet und es konnte von verschiedenen Seiten gezeigt werden, dass sowohl Substanzen der Hormonreihe als auch solche der Vitaminreihe im Unverseifbaren von Gewebefetten vorkommen und dass einzelne von ihnen im Vakuum destillierbar sind. Dies gilt sowohl für die Stoffe aus dem Ovar und der Placenta einerseits, als auch für die Stoffe aus dem Hoden andererseits. Ebenso aber auch für den unverseifbaren Anteil des Fettes der Weizenkeimlinge, des Lebertrans usw., in denen die Vitaminreihe A, D und E enthalten ist.

Bis jetzt ist es aber nicht gelungen, auch nur eine einzige dieser Substanzen chemisch vollständig zu erfassen. Über das Unverseifbare der Fette liegen reichliche Beobachtungen vor, ohne dass aber, ausserhalb der Steringruppe, diese Substanzen näher studiert worden wären.

Man hat wohl Alkohole gefunden, welche mit den gefundenen Fettsäuren korrespondieren: wie den Cetylalkohol und den Oktadecylalkohol im Walrat, den Arachylalkohol im Ovarialdermoidcysten Fett, den Carnaubylalkohol im Wollfett. Ebenso fand man im Bienenwachs Neocerylalkohol und Melissylalkohol und schliesslich verschiedene flüssige Alkohole mit paaren oder unpaaren Kohlenstoffzahlen bei verschiedenen marinen Tieren. Bei den Alkoholen aus der Haifisch- und der Rochenleber fällt es auf, dass sie sämtlich 3 Sauerstoffe haben.

¹⁾ Vortrag, gehalten auf der Winterversammlung der Schweizerischen chemischen Gesellschaft in Zürich am 22. Februar 1930, und veröffentlicht auf den Beschluss des Redaktions-Komitees.

²⁾ Diese Untersuchungen wurden mit *Gabriele Monasterio* (Bari) begonnen und mit *Hermann Mathis* fortgesetzt.

³⁾ *E. Herrmann*, Monatshefte f. Geburtshilfe u. Gyn. **41**, 1 (1915); *S. Fränkel* und *E. Herrmann*, D.R.P. Nr. 309482 vom 14. VII. 1914 und D.R.P. Nr. 309606 vom 31. I. 1914; *S. Fränkel* und *M. Fonda*, Bioch. Z. **141**, H. 4/6, 380 (1923).

Bei Durchsicht der Literatur findet man aber, dass ausser den hier genannten Alkoholen, von denen die meisten gar nicht in einwandfreier Form und in einwandfreien Derivaten gefasst wurden, noch sehr geringe Mengen von Kohlenwasserstoffen vorkommen. Von solchen wurden das Iso-oktadekan, Tristan genannt, Sdp. 260—296°, im Haifischleberöl und ein Oktakosan, mit dem Sdp. 260,5°, im Chrysalidenfett gefunden¹⁾.

Im Öle der Elasmobranchier wurde Squalen²⁾, das bei seiner Zersetzung Produkte liefert, die für Triterpenkohlenwasserstoffe typisch sind, gefunden. Dieses Squalen ist nach den Untersuchungen von *Emil Andrè* und *Henri Canal*³⁾ ein Gemisch einer Flüssigkeit vom Sdp. 230—235° und der Jodzahl 425 und einer Flüssigkeit vom Sdp. 235—240° und der Jodzahl 430. Das Squalen soll C₃₀H₅₀ sein.

Merkwürdigerweise hat man sehr viel seltene Öle, aber ausser dem Lebertran nur sehr wenig leicht zugängliche Öle und Fette untersucht.

Wir haben daher an einem besonderen Beispiel, an einem Öle, das leicht darzustellen ist, dem Eieröle, das Unverseifbare zu untersuchen begonnen. Von diesem weiss man bekanntlich, dass ihm mindestens die Eigenschaften des Vitamins A und D zukommen. Es ist sehr merkwürdig, dass dieses Fett eines so verbreiteten Nahrungsmittels trotz seines hohen biologischen Interesses so wenig chemisch untersucht wurde, obwohl seltene Fette mariner Tiere so häufig Gegenstand der Untersuchung waren.

Wir verstehen unter Eieröl das Öl, das man aus dem Dotter der Vogeleier nach Abtrennung der Phosphatide und der Eiweisskörper erhält, also den acetonlöslichen Anteil.

Verseifung des Eieröles.

Wir sind in folgender Weise vorgegangen: wir haben Chargen von je zwei Kilogramm Eieröl mit 800 cm³ Äthylalkohol verdünnt und zu diesem, ähnlich wie bei der in den *Helvetica chim. acta* **11**, Fasc. IV, 628 (1928)⁴⁾ beschriebenen Weise unter Durchleitung eines Wasserstoffstromes, 800 g Ätzkali in 800 cm³ Wasser gelöst aus einem Scheidetrichter zugesetzt. Der Rundkolben, in dem die Reaktion sich vollziehen soll, wird auf dem Wasserbade erwärmt, bis die Reaktion in Gang kommt. Dann wird das Erwärmen unterbrochen. Wenn die Reaktion zu Ende gegangen ist, wird das Wasserbad erneut erwärmt und etwa eine Stunde hindurch erhitzt.

¹⁾ *A. Grün*, *Analyse der Fette und Wachse*, I (1925).

²⁾ *M. Tsujimoto*, *Journ. Ind. Engin. Chem.* **8**, 839 (1916); *R. Majima* und *B. Kubota*, *Japan. Joura. of Chem.* **1**, 19 (1922); *Heilbron*, *Owens* und *Simpson*, *Soc.* **1929**, 873; *Heilbron* und *Thompson*, *Soc.* **1929**, 883.

³⁾ *E. Andrè* und *H. Canal*, *Bl.* [4] **45**, 498, 511 (1929).

⁴⁾ *Helv.* **11**, 628 (1928); im wesentlichen nach *A. Grün* und *H. Schönfeld*, *Z. angew. Ch.* **29**, 38 (1916).

Wir haben auf verschiedene Weise getrachtet, aus diesen Seifen das Unverseifbare herauszubekommen. Bekanntlich schleppt man bei Verwendung von Äther und Petroläther bei Verarbeitung grosser Quanten leicht Seifen mit. Aus diesem Grunde haben in letzter Zeit amerikanische Chemiker vorgeschlagen, statt des Petroläthers Di- und Trichloräthylen und Dichloräthan zum Ausholen des Unverseifbaren zu verwenden. Wir sind dieser Anregung folgend so vorgegangen, dass wir vorerst im Wasserstoffstrom den Alkohol abdestillierten und die Seifen mit den angegebenen Lösungsmitteln schüttelten. Wir überzeugten uns aber in wiederholten Versuchen, dass diese Lösungsmittel vor dem sonst verwendeten Äther und Petroläther keine Vorteile besitzen. Wir haben daher, um zum Ziele zu kommen, folgendes Verfahren gewählt und erprobt:

Das Acetonverfahren.

Die noch warme alkalische Seife wurde in etwa die zehnfache Menge warmen Wassers gegossen und bis zur Lösung unter Erwärmen gerührt. Dann wird in einer Probe festgestellt, wieviel Salzsäure man zusetzen kann, ohne dass eine Abscheidung erfolgt. Die berechnete Menge Salzsäure wird der gesamten Seifenlösung zugesetzt und hierauf eine konzentrierte Calciumchloridlösung im Überschusse in die Seifenlösung kräftig eingerührt. Es fallen die Kalkseifen aus und reissen das wasserunlösliche Unverseifbare mit. Nachdem die Kalkseifen erstarrt sind, wird die alkalische Flüssigkeit durch Dekantieren entfernt und die Kalkseifen wiederholt mit Wasser bis zur Salzfreiheit gewaschen. Hierauf wird möglichst durch Abpressen vom Wasser befreit und die trockene Kalkseife in kaltes Aceton eingetragen. Dabei zerfallen die Seifen beim Rühren zu einem Pulver. Der abfiltrierte, kalte, acetonige Auszug wird möglichst abdestilliert und der Rückstand desselben mit siedendem reinen Aceton aufgenommen, von den ungelösten Salzen abgetrennt und die acetonige Lösung mit der Hauptmenge des acetonigen Auszuges vereinigt. Diesen acetonigen Auszug erhält man, indem man das Kalkseifenpulver erschöpfend mit heissem Aceton ausholt, bis das Aceton nichts mehr aufnimmt. Die acetonigen Extrakte werden vereinigt, konzentriert und zur Abscheidung des Cholesterins in die Kälte gestellt¹⁾.

Von dem in der Kälte ausgefallenen Cholesterin wird abgenutscht, das Aceton im Wasserstoffstrom abdestilliert und der Rückstand in Äthylalkohol gelöst. In einem aliquoten Teile wird ausgewertet, wieviel Digitonin notwendig ist, um das Cholesterin vollständig auszufällen. Hierauf wird mit einem Überschusse von Digitonin der letzte Rest des

¹⁾ Wenn man bei grossen Darstellungen Aceton sparen will, kann man das Verfahren folgendermassen ändern: man kocht die Kalkseifen, die man vorher möglichst vom Wasser befreit hat, mit Alkohol erschöpfend aus, destilliert den alkoholischen Auszug vollständig ein und nimmt den Rückstand mit heissem Aceton auf.

Cholesterins entfernt, die alkoholische Lösung im Vakuum konzentriert, mit Wasser versetzt, mit leicht siedendem Petroläther aufgenommen und die petrolätherische Lösung mit Glaubersalz getrocknet und im Vakuum auf dem Wasserbade endlich der Petroläther abdestilliert.

Wir erhielten bei einem Versuche aus 2 Kilogramm Eieröl 240 cm³ im Vakuum destillierten Öles.

Zu unserem grossen Erstaunen fanden wir also, dass das Eieröl nach Entfernung des Cholesterins noch mehr als 10 % Unverseifbares hinterlässt, während, wie bekannt, der Dorschlebertran nur 1 % Unverseifbares enthält, wovon die Hälfte noch Cholesterin ist, sodass das Eieröl rund 24 mal soviel Unverseifbares (ohne Cholesterin) enthält als der Dorschlebertran.

Destillation im Hochvakuum.

Wir unterzogen dieses so erhaltene Öl der fraktionierten Destillation im Hochvakuum im Wasserstoffstrom. Die hiezu verwendete Apparatur wird gleichzeitig in der biochemischen Zeitschrift publiziert. Bei der Destillation kommt nur ein geringfügiger Vorlauf und dann geht bei einer Badetemperatur von 220° C, einer konstanten Siedetemperatur von 192° C im Kolbeninnern, unter einem Drucke von 0,8 mm Hg die Hauptmasse in Gestalt eines klaren, fast farblosen Öles innerhalb eines Grades über.

Dieses bei 192° und 0,8 mm Hg destillierbare Öl zeigt ein spez. Gewicht von 0,9556 bei 19° C. Es dreht die Ebene des polarisierten Lichtes unverdünnt, im 1 dm Rohre + 0,5°.

Das Öl erwies sich bei der *Baeyer'schen* Reaktion mit Permanganat als stark ungesättigt.

Brom wurde in petrolätherischer Lösung reichlich aufgenommen. Die *Hübl'sche* Jodzahl war 142.

(0,5280 g Subst. verbrauchten 0,75438 g Jod, d. i. 142 Jodzahl.)

Mit konzentrierter Schwefelsäure übergossen, wird die Säure gelb. Nach leichtem Erwärmen in einer Porzellanschale wird die Probe schön rot.

Löst man eine Spur des Öles, wie bei Anstellung der Cholesterinreaktion, in Chloroform und unterschichtet konzentrierte Schwefelsäure, so erhält man einen gelben Ring. Nach Umschütteln der Probe färbt sie sich rot an, wobei die Schwefelsäure dunkler wird. Setzt man jetzt Essigsäure-anhydrid zu, so wird die obere Schicht dunkelrot, die Schwefelsäure zeigt grüne Fluoreszenz.

Eine verdünnte alkoholische Lösung des Öles mit 1-proz. alkoholischer Digitoninlösung versetzt, zeigt selbst nach dreitägigem Stehen keine Abscheidung.

Damit ist erwiesen, dass die nachstehend beschriebenen Farbenreaktionen nicht auf Cholesterin selbst beruhen

können, sondern von ähnlich gebauten oder verwandten Substanzen bedingt sind.

Die Reaktion von *Carr* und *Price*: Lösen der Substanz in Chloroform und Versetzen mit einer 30-proz. chloroformigen Lösung von trockenem Antimontrichlorid, gibt nach einiger Zeit, ohne Anwärmen, eine prachtvolle Violettfärbung.

Die Reaktionen auf Lactone zeigen folgendes Resultat: Natriumnitroprussiat in pyridiniger Lösung gibt keine Reaktion. Hingegen tritt die *Tollens*-Reaktion in pyridiniger Lösung positiv ein.

Eisen(III)chlorid zeigt keine Reaktion.

Aldehyd- und Ketonreagenzien ergaben keine Einwirkung.

Auch Pikrinsäure gibt keine Fällung.

Das Öl zeigt keine *Pettenkofer*'sche Reaktion. Die Substanz wird hierbei braun.

Sowohl Ortho- als auch Meta- und Pyrophosphorsäure bräunen das Öl beim Erhitzen, wobei die Ränder der Reaktion missfärbig grün werden.

Dasselbe zeigt die Einwirkung von Jodsäure in der Wärme.

Der Kohlenwasserstoff.

Im Nachlaufe der oben beschriebenen Destillation ging ein Öl über, das alsbald erstarrte. Die entstandenen grossen Krystalle werden scharf von dem begleitenden dickflüssigen Öle abgenutscht und dann noch auf eine Tonplatte aufgetragen und im Vakuum gehalten. Die Krystalle werden abgekratzt und in möglichst wenig Äther gelöst, filtriert und in die zwanzigfache Menge absoluten Alkohols eingetragen. Es tritt vorerst Trübung, dann eine prachtvolle Krystallisation auf. Es entstehen bis zu 5 cm lange dünne Nadeln.

Wir konnten den Schmelzpunkt der Substanz durch wiederholtes Umkrystallisieren bis auf 75° C treiben. Dann blieb er konstant.

Diese Substanz erwies sich in ätherischer Lösung untersucht als optisch aktiv und zeigte $\alpha_D = -6,33^\circ$.

1,178 g Subst. in 50 cm³ Äther gelöst, im 1 dm-Rohr bei 15° C untersucht: $-0,15^\circ$.

Sie erwies sich bei der Elementaranalyse als ein Kohlenwasserstoff.

Sie zeigte die *Rosenheim*'sche Reaktion auf Vitamin A mit 90-proz. Trichloressigsäure auf das prachtvollste; ebenso die Reaktion von *Carr* und *Price* mit chloroformiger Antimontrichloridlösung.

Der Kohlenwasserstoff gibt die typische Reaktion mit Chloroform, konz. Schwefelsäure und Essigsäure-anhydrid wie Cholesterin.

4,715 mg Subst. gaben 15,22 mg CO₂ und 5,08 mg H₂O

4,164 mg Subst. gaben 13,46 mg CO₂ und 4,42 mg H₂O

0,348 mg Subst., 3,145 mg Campher (Konst. 38), Depression 10,9°

0,360 mg Subst., 3,657 mg Campher (Konst. 38), Depression 10,0°

C ₂₈ H ₄₆	Ber. C 87,95	H 12,04	Mol.-Gew. 382
	Gef. „ 88,04, 88,16	„ 12,06, 11,88	„ 386, 374

Von Kohlenwasserstoffen der Cholesterinreihe sind bekannt: $C_{27}H_{46}$, Cholesten, in dem die Hydroxylgruppe des Cholesterins durch H ersetzt ist.

Durch Reduktion geht Cholesten in Cholestan über: $C_{27}H_{48}$.

Unser Körper kann weder mit Cholesten, das nach *Mauthner* und *Suida* ¹⁾ bei 89—90° C schmilzt und $\alpha_D = -56,29^\circ$ zeigt, noch aber mit dem Hypcholesten vom Smp. 130° C identisch sein²⁾.

Am nächsten standen unsere Zahlen dem Cholesterylen, $C_{27}H_{42}$, das bei 79,5° C schmilzt und 88,52 % C, 11,47 % H enthält.

Wir haben diese Substanz nach den Angaben von *Mauthner* ¹⁾ (vgl. auch ³⁾ ⁴⁾ ⁵⁾) durch Einwirkung von geglühtem Kupfersulfat auf wasserfreies Cholesterin dargestellt.

Es zeigte sich, dass unsere Substanz auch mit diesem Körper nicht identisch ist, denn, während der aus dem Eieröle gewonnene Kohlenwasserstoff die *Rosenheim*'sche Reaktion nahezu augenblicklich gibt, gibt sie Cholesterylen überhaupt nicht. Nach 12 Stunden war die Probe unseres Kohlenwasserstoffes eine dunkelviolette Masse, während die Probe mit Cholesterylen eine dunkelbraun missfärbige war.

Die Probe von *Carr* und *Price* mit Antimontrichlorid tritt bei dem neuen Kohlenwasserstoffe zunehmend dunkelrot auf, während sie beim Cholesterylen viel lichter bleibt. Ebenso verhalten sich die Proben nach 12-stündigem Stehen.

Eine Mischprobe der beiden Körper zeigt eine beträchtliche Depression des Schmelzpunktes. Das Gemenge sintert bei 72° C und ist bei 75° C glatt durchgeschmolzen.

Die krystallographische Untersuchung, die wir Frau Prof. Dr. *Gerhardt* verdanken, ergab folgendes Resultat:

Cholesterylen: lange, feine, Nadeln. Gemessenes Exemplar, das etwa 6 mm lang war, zeigt 2 Prismen mit den Winkeln 104° und 124°. Je nachdem die Krystalle auf der einen oder anderen Prismenfläche liegen, sieht man entweder den fast senkrechten Austritt einer optischen Achse oder Achse und Mittellinie. Der Achsenwinkel ist nahezu 90°; Achsenebene liegt quer zur Längerstreckung. Die Auslöschung ist gerade. Wir haben also einen rhombischen Krystall vorliegen (Fig. 1).

Der neue Kohlenwasserstoff besteht aus langen, farblosen Nadeln. Die dickeren bestehen anscheinend aus mehreren der Länge nach verwachsenen Individuen. Ein kleines, etwa $\frac{1}{4}$ mm dickes Exemplar zeigt ein Prisma mit dem Winkel 102°. Derselbe Krystall zeigte eine fast senkrecht austretende optische Achse und einen Achsenwinkel von ungefähr 90°. Die Achsenebene liegt quer zur Längerstreckung. Die Auslöschung ist gerade (Fig. 2).

¹⁾ *J. Mauthner* und *Suida*, B. **29**, R. 346, 906 (1896) und M. **17**, 29 (1896) und ebendort **24**, 660 (1903).

²⁾ *S. Fränkel* und *Dombacher*, B. **60**, 1484 (1927).

³⁾ *Tschugajew* und *Fomin*, A. **375**, 288 (1910).

⁴⁾ *Tschugajew* und *Gastew*, B. **42**, 4631 (1909).

⁵⁾ *A. Ch. Bose* und *W. Doran*, Soc. **1929**, 2244—48, Okt.

Cholesterylen.

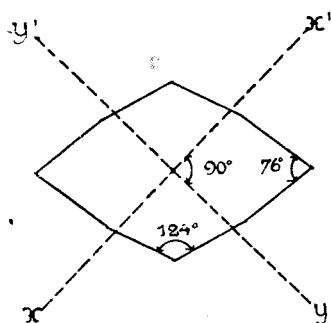


Fig. 1.

xx' und yy' sind die Richtungen der optischen Achsen.

Yolken.

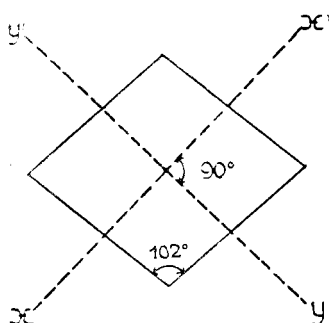


Fig. 2.

Mithin scheinen die Körper auch nach ihrem krystallographischen Verhalten nicht identisch.

Über die Derivate des Kohlenwasserstoffes, den wir Yolken benennen, werden wir alsbald weitere Mitteilung machen.

Die Hauptmenge des Eieröldestillates.

Nach der Beschreibung des aus dem Nachlaufe der Hochvakuumdestillation des Eieröles erhaltenen, krystallisierten Kohlenwasserstoffes, kehren wir zur weiteren Beschreibung der Hauptmenge des Eieröles, also des Mittellaufes der Destillation, zurück.

Das oben bereits charakterisierte Öl wurde der Redestillation unterworfen, ohne dass aber eine Veränderung der Eigenschaften eingetreten wäre.

Bezüglich der Löslichkeit ist zu erwähnen, dass sich das Öl in allen organischen Lösungsmitteln leicht löste, aber aus keinem krystallisierte.

Wir kühlten das Öl mit Kohlendioxyd und Äther. Dabei erstarrte es beim Rühren nach geraumer Zeit. Beim vorsichtigen Auftauen erhielten wir aber das Öl unverändert wieder.

Die geringe optische Aktivität, die Differenz zwischen den aus den Molekulargewichtsbestimmungen und den Elementaranalysen ermittelten Zahlen liessen den Verdacht, dass wir, trotz des konstanten Siedepunktes, in unserem Öle ein Gemenge in Händen haben, begründet erscheinen, und so suchten wir, da ja — wie erwähnt — das Öl sich weder durch Redestillation im Hochvakuum, noch durch Kälte trennen liess, nach Verfahren, um das Öl in fassbare Produkte zu verwandeln.

Wir haben zu diesem Zwecke zwei Verfahren ausgearbeitet, von denen das zweite in einer weiteren Mitteilung beschrieben werden wird. Dieses letztere scheint weitaus bessere Resultate zu zeitigen, da es uns unveränderte Verbindungen liefert.

1. Das Bromierungsverfahren.

Wir versuchten erst durch Bromierung der ungesättigten Verbindungen und Entbromen derselben zum Ziele zu gelangen.

Wir lösten das Öl in der 10-fachen Menge Eisessig und ermittelten durch eine Vorprobe diejenige Menge Brom, mit der wir gerade einen kleinen Überschuss zusetzten. Dies war der Fall, wenn wir zu 33 g einer 10-proz. Öl-Eisessiglösung 12,5 g einer Lösung von 50 g Brom in 100 g Eisessig zugaben.

Es erfolgte keine Abspaltung von Bromwasserstoff. Alsbald schied sich eine weisse Substanz ab, welche aber äusserst geringfügig war, sodass die Hauptmenge des Bromids in Eisessig gelöst blieb. Wir trennten vorerst durch Zentrifugieren und Waschen mit Eisessig die wenigen Krystalle ab und verarbeiteten auf verschiedene Weise die restierende Eisessiglösung.

Am einfachsten zeigte es sich, Brom und Eisessig im Vakuum möglichst zu entfernen, mit Äther das restierende Öl aufzunehmen, dann den Äther abzudestillieren und schliesslich das noch immer Eisessig enthaltende sirupöse Konzentrat im Vakuum bei Gegenwart von Ätznatron zu trocknen.

Nach einiger Zeit scheiden sich in dem Sirup weisse Krystalle ab, die auf einer Tonplatte abgetrennt werden. Durch mehrfaches Umschmieren auf neue Tonplatten kann man die Krystalle von dem Öle gut befreien. Die abgekratzten Krystalle werden schliesslich mehrmals aus heissem Alkohol umkrystallisiert und es gelingt uns, sie bis auf einen konstanten Smp. von 108° C zu bringen.

4,770 mg Subst. gaben 6,28 mg CO₂ und 2,21 mg H₂O

5,704 mg Subst. gaben 7,53 mg CO₂ und 2,68 mg H₂O

4,379 mg Subst. gaben 5,38 mg AgBr

3,304 mg Subst. gaben 4,06 mg AgBr

C ₁₄ H ₂₅ O ₂ Br ₃	Ber. C	36,12	H	5,37	Br	51,61%
	Gef. „	35,91; 36,00	„	5,18; 5,26	„	52,28; 52,26%

Den in die Tonplatte eingesaugten, öligen Anteil haben wir mit Äther wieder herausgelöst und nun versucht, das nicht krystallisierende Öl im Hochvakuum zu destillieren. Dabei zeigte es sich, dass das bromierte Öl bei etwa 200° C sich, ohne zu destillieren, vollständig zersetzt und eine schwarze Masse hinterbleibt. Es erwies sich also dieser Weg als ungangbar.

Bei einem anderen Bromierungsversuche haben wir die Brom-Eisessig-Ölmischung nach einigem Stehen im Kühlschranks und Abscheidung einer kleinen Menge von Krystallen in Wasser eingegossen und das ausfallende Öl mit Äther aufgenommen, den Äther mit laugehaltigem Wasser rückgeschüttelt, wobei sich dann ein wenig einer ätherunlöslichen Substanz ausschied.

Der gewaschene Äther wird über geglühtem Glaubersalz und Natriumbicarbonat gehalten, hierauf der Äther in einer Glocke im Vakuum verdunstet. Es scheiden sich aber nur minimale Mengen von Krystallen aus.

Es wird daher das bromierte Öl in Alkohol gelöst, viel Zinkstaub eingetragen und unter Rückflusskühlung auf dem Wasserbade gekocht. Die siedende Lösung wird auf dem Dampftrichter vom Zinkstaub abfiltriert und mit siedendem Alkohol nachgewaschen. In der Kälte krystallisiert eine weisse Substanz. Diese Krystalle wurden mehrfach aus siedendem Alkohol umkrystallisiert, wobei es sich zeigte, dass immer eine kleine Menge ungelöst bleibt. Das Ungelöste wird aus siedendem Aceton umkrystallisiert.

Beide Fraktionen enthalten noch Zink. Die Beschreibung dieser Produkte erfolgt in einer zweiten Mitteilung.

Wien, Laboratorium der Ludwig Spiegler-Stiftung in Wien.

Versuche zur elektrometrischen Titration von Aluminium- und Magnesiumion nebeneinander.

von **W. D. Treadwell**

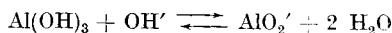
nach Versuchen von **Ed. Bernaseoni**.

(13. V. 30.)

In der Technik der Leichtmetall-Legierungen besteht das Bedürfnis nach einer Methode, welche die rasche Bestimmung von Aluminium und Magnesium nebeneinander gestattet. Versuche in dieser Richtung mit zwei elektrometrischen Titrationsmethoden sollen im folgenden beschrieben werden.

In einigen orientierenden Versuchen wurde zunächst die fraktionierte Fällung der Hydroxyde probiert, wenn auch vorausszusehen war, dass diese Methode nur unter eng begrenzten Bedingungen zum Ziele führen konnte. Frühere Versuche mit *M. Zürcher* und *W. Wieland* hatten ergeben, dass die Fällung von Aluminiumchlorid mit Natronlauge den Endpunkt etwa bei $p_H = 7,5$ aufweist.

Die Lage des Potentialsprunges, welcher die vollendete Aluminatbildung anzeigt, erweist sich deutlich etwas veränderlich mit der Konzentration der Lösung. Die Bildung des Aluminats aus dem Hydroxyd durch die Einwirkung von Lauge nach



stellt ein Gleichgewicht dar, das durch die Gleichung

$$(\text{AlO}_2')/(\text{OH}') = \text{konst. oder } (\text{AlO}_2')(\text{H}) = \text{konst.}$$

charakterisiert werden kann, solange das gleichzeitig in der Lösung vorhandene Aluminiumhydroxyd seine, bei der Bildung vorhandenen Löslichkeitseigenschaften, unverändert beibehält. Eine sorgfältig mit der Wasserstoffelektrode ausgeführte Aluminattitration zeigte bei $p_H = 11,1$ den Endpunkt, während gleichzeitig eine Konzentration des Aluminats $(AlO_2') = 10^{-1,88}$ vorhanden war. Für das Produkt der Wasserstoff- und Aluminationen folgt daraus der konstante Wert:

$$(AlO_2')(H^+) = 10^{-11,1} \cdot 10^{-1,88} = 10^{-12,98} \quad (1)$$

Der Abstand von der Mitte des Aluminiumhydroxydsprunges bis zur Mitte des Aluminatsprunges ergibt sich somit, gemessen in Zehnerpotenzen der Wasserstoffionenkonzentration, zu

$$dp_H = 12,98 + \lg(AlO_2') - 7,5 = 5,48 + \lg(AlO_2')$$

Dieser Abstand ist so beträchtlich, dass eine teilweise Überlagerung der zugrunde liegenden Titrationsreaktionen nicht in Betracht kommt.

Zwischen dem Aluminiumhydroxyd- und dem Aluminatsprung ist der Magnesiumhydroxydsprung gelegen, und zwar in nächster Nähe des Aluminatsprunges. Aus der molekularen Löslichkeit von Magnesiumhydroxyd, die bei $18^{\circ} C$ zu $1,55 \times 10^{-4}$ Mole pro Liter gefunden wird, berechnet sich, dass die Fällung des Magnesiumions mit Lauge als Hydroxyd erst bei $p_H = 10,5$ (d. i. die Hydroxylkonzentration von gesättigter Magnesiumhydroxydlösung) beendet sein kann.

Die letztgenannte Differenz, der Sprung zwischen der Bildung von Magnesiumhydroxyd und Aluminat, wiederum gemessen in Zehnerpotenzen der Wasserstoffionenkonzentration, beträgt nach den obigen Daten

$$12,98 + \lg(AlO_2') - 10,5 = 2,45 + \lg(AlO_2')$$

Am Endpunkt der Magnesiumhydroxyd-Titration müsste mit Rücksicht auf Gleichung (1) in der Lösung eine Aluminatkonzentration

$$(AlO_2') = 10^{-12,98} \cdot 10^{-10,5} = 10^{-2,48} \text{ Mole/Liter}$$

beständig sein. Da die Aluminatbildung, wie eben gezeigt wurde, unmittelbar auf die Fällung des Magnesiumhydroxyds folgt, ist ein unge störter Verlauf der letzteren bei der Titration, zumal in der Gegenwart von grössern Mengen Aluminium, nicht immer zu erwarten. Diese Befürchtung ist umsomehr begründet, als sich die Fällung des Magnesiumhydroxyds selbst bei einer langsam geführten Titration nicht ganz bis zum Gleichgewicht einstellt, sondern längere Zeit bis zum etwa dreifachen Betrag an Magnesiumhydroxyd übersättigt bleiben kann.

Bei der elektrometrischen Titration von Gemischen aus Aluminiumchlorid und Magnesiumchlorid mit Natronlauge treten zwei getrennte Potentialsprünge auf. Der erste ist sehr scharf ausgebildet und entspricht der vollendeten Fällung des Aluminiumhydroxyds. Der zweite Sprung ist wesentlich flacher und erscheint kurz vor dem Punkt, an dem

der Potentialsprung für die vollendete Bildung des Magnesiumhydroxyds zu erwarten ist. Merkwürdigerweise bleibt dann weiter der Aluminatsprung aus, sofern das Magnesium und Aluminium in ungefähr äquivalenten Mengen angewandt wurden.

Dieses Verhalten könnte erklärt werden durch die Annahme, dass die Hydroxyde der beiden Metalle in der Lösung eine Adsorptionsverbindung bilden, mit dem Aluminiumhydroxyd als negativen Bestandteil. Die Löslichkeit des Aluminiumhydroxyds würde dadurch wesentlich vermindert und dementsprechend die Aluminatbildung erschwert.

Wenn von sauren Lösungen ausgegangen wird, so erscheint natürlich noch ein dritter Potentialsprung kurz vor dem Neutralpunkt, der die vollendete Neutralisation der freien Säure anzeigt.

Versuchsanordnung: Als Titrationsgefäß diente ein Becherglas von ca. 150 cm³ Inhalt, das unten zwei seitliche Stützen besass zur Einführung der Titrationssonde und der Vergleichselektrode. Oben wurde der Becher mit einer vierfach durchbohrten Gummiplatte luftdicht verschlossen. Durch die eine Bohrung war der Hahn der Bürette eingeführt, durch die zweite ein elektrisch angetriebener Glasrührer. Die beiden übrigen Bohrungen waren mit einem Gas-Zu- und Ableitungsrohr versehen. Während der Titration wurde ein rascher Strom von reinem Stickstoff durch das Gefäß geleitet, der vor allem das Kohlendioxyd der Luft von der Lösung fernzuhalten hatte; ausserdem wurde auf diese Weise auch eine allfällige Beeinflussung der Titrationssonde durch den Luftsauerstoff vermieden. Für die rasche Einstellung der Gleichgewichte bei der Titration erwies sich die intensive Durchrührung der Lösung von grösster Wichtigkeit. Als Indikator-Elektrode wurde ein Stäbchen von reinem Antimon verwendet, das durch rasches Erhitzen in der Bunsenflamme mit der erforderlichen Oxydschicht bedeckt wurde, in ähnlicher Weise, wie wir das früher schon für die Aktivierung von Kupferoxyd- und Goldelektroden vorgeschlagen haben¹⁾. Als Vergleichselektrode diente die sehr bequeme Silberchloridelektrode, welche ein Potential von + 0,382 Volt gegen die Normalwasserstoffelektrode zeigte. Die Potentiale wurden nach der Kompensationsmethode mit einem Spiegelgalvanometer als Nullinstrument gemessen.

Zu den folgenden Titrationen wurde 0,2-n. Natronlauge verwendet, die aus Natrium hergestellt worden war und die sorgfältig vor dem Zutritt des Kohlendioxyds der Luft geschützt wurde.

Einige Beispiele von Titrationen mit reiner Magnesiumchloridlösung seien im folgenden kurz angeführt:

1. 0,2406 g Magnesiumchlorid als 1-n. Lösung (5 cm³) verbrauchten 22,45 cm³ 0,2-n. Natronlauge statt dem Sollwert 22,49 cm³. Der Potentialsprung am Endpunkt $dV/dNaOH =$ Änderung der Millivolt pro cm³ 0,2-n. NaOH betrug 60.

¹⁾ Vergl. dazu *J. Friedli*, Diss. E. T. H. Zürich 1925.

2. 0,2406 g Magnesiumchlorid in ca. 0,5-n. Lösung (10 cm³) verbrauchten 22,35 cm³ 0,2-n. Natronlauge statt dem Sollwert 22,49 cm³. Der Potentialsprung am Endpunkt $dV/dNaOH =$ Änderung der Millivolt pro cm³ 0,2-n. NaOH betrug 41.
3. 0,1498 g Magnesiumchlorid in ca. 0,2-n. Lösung (15,6 cm³) verbrauchten 13,92 cm³ 0,2-n. Natronlauge statt dem Sollwert 13,75 cm³. Der Potentialsprung am Endpunkt $dV/dNaOH =$ Änderung der Millivolt pro cm³ 0,2-n. NaOH betrug 55.

Frühere Versuche mit *J. Friedli*¹⁾ hatten schon ergeben, dass die Titration unter Verwendung einer Kupferoxydelektrode noch mit 0,01-n. Magnesiumsalzlösungen gelingt, sofern man in 80-proz. Alkohol arbeitet.

Die Grösse und Veränderlichkeit der Neigungswinkel an den oben erwähnten Titrationskurven lässt erkennen, dass die Titrationsmöglichkeit gemäss der Schwerlöslichkeit des Magnesiumhydroxyds nicht voll ausgenützt werden kann, wie z. B. aus der Titration 3) zu entnehmen ist. Hier betrug das Volumen der Lösung am Endpunkt der Titration 30 cm³. Durch weitem Zusatz von 0,25 cm³ der 0,2-n. Natronlauge musste in der Lösung eine Hydroxylkonzentration von $0,25 \times 0,2/30 = 1,66 \times 10^{-3}$ -n. entstehen. Neben dieser Alkalität ist diejenige, welche vom anwesenden Magnesiumhydroxyd herrührt, nur $1,26 \times 10^{-5}$ und kann vernachlässigt werden. Berücksichtigt man, dass die Hydroxylkonzentration in gesättigter, reiner Magnesiumhydroxydlösung $0,3 \times 10^{-3}$ -n. ist, so müsste der zugesetzte Laugenüberschuss einen Potentialsprung von

$$58 \cdot \lg 1,66 \times 10^{-3} / 0,3 \times 10^{-3} = 43 \text{ Millivolt}$$

ergeben, während nur 14 Millivolt beobachtet worden sind. Dies würde einer Löslichkeit des Magnesiumhydroxyds vom dreifachen des normalen Wertes entsprechen. Daraus wird man schliessen dürfen, dass die Lösung am Endpunkt der Titration noch nicht ins Gleichgewicht getreten, sondern vielmehr etwa dreifach mit Magnesiumhydroxyd übersättigt geblieben ist.

Zwei Aluminiumchlorid-Titrationsen, die ebenfalls mit 0,2-n. Natronlauge und der Antimonelektrode als Indikator ausgeführt worden sind, gaben die folgenden Resultate:

1. 0,1289 g Aluminiumchlorid in ca. 0,1-n. Lösung (20 cm³) verbrauchten bis zur vollendeten Fällung des Hydroxyds 12,85 cm³ 0,2-n. Natronlauge statt dem Sollwert 12,91 cm³. Der Aluminatsprung wurde bei 17,00 cm³ gefunden statt beim Sollwert 17,21 cm³. Die Mitte der beiden Potentialsprünge hatten einen Abstand von 230 Millivolt.
2. 0,536 g Aluminiumchlorid in ca. 0,1-n. Lösung (10 cm³) verbrauchten bis zur vollendeten Fällung des Hydroxyds 5,30 cm³ 0,2-n. Natronlauge statt dem Sollwert 5,37 cm³. Der Aluminatsprung wurde bei 6,95 cm³ gefunden statt beim Sollwert 6,83 cm³. Auch bei dieser Titration hatten die Mitten der beiden Potentialsprünge einen Abstand von 230 Millivolt. Beim Aluminatsprung bewirkte der erste Überschuss von Lauge eine Potentialänderung pro cm³ Lauge von $dV/dNaOH = 28$ Millivolt. Dieser Wert stimmt mit dem theoretisch zu erwartenden Wert überein, wenn man den Aluminatsprung, unseren früheren Beobachtungen gemäss, bei $p_H = 11,1$ annimmt.

¹⁾ Vergl. Diss. E. T. H. Zürich, 1925.

Zwei Titrationen mit Gemischen aus Aluminiumchlorid und Magnesiumchlorid seien im folgenden angeführt:

1. 0,0140 g Aluminiumchlorid neben 0,0216 g Magnesiumchlorid in 20 cm³ verbrauchen bis zur vollendeten Fällung des Aluminiumhydroxyds 1,35 cm³ 0,2-n. Natronlauge statt des Sollwertes 1,41 cm³. Für die Fällung des Magnesiumhydroxyds wurden weiter 2,20 cm³ Lauge verbraucht, statt des Sollwertes 2,02 cm³. Ein Aluminatsprung war nicht erkennbar.
2. 0,0523 g Aluminiumchlorid neben 0,0411 g Magnesiumchlorid in 20 cm³ verbrauchen bis zur vollendeten Fällung des Aluminiumhydroxyds 5,15 cm³ 0,2-n. Natronlauge statt des Sollwertes 5,24 cm³. Für die Fällung des Magnesiumhydroxyds wurden weitere 3,60 cm³ verbraucht statt des Sollwertes 3,85 cm³. Ein Aluminatsprung war auch bei dieser Titration nicht erkennbar. Den Potentialverlauf dieser Titration zeigt die folgende Tabelle 1.

Tabelle 1.

cm ³ 0,2-n. NaOH	Millivolt	Potential- änderung dV/dNaOH	cm ³ 0,2-n. NaOH	Millivolt	Potential- änderung dV/dNaOH
0	216	19	8,6	621	140
4	290	86	8,7	628	70
5	376	200	8,8	639	← 90
5,1	396	← 390	8,9	647	80
5,2	435	260	9,0	654	70
5,3	461	140	9,5	673	38
5,5	488	60	10,0	685	24
6,0	518	27	11,0	701	16
7,0	545	19	12,0	710	9
8,0	564	86	13,0	717	7
8,5	607				

Die Lage der Endpunkte ist durch die beiden Pfeile bezeichnet. Der Aluminatsprung hätte bei 10,83 cm³ erscheinen sollen.

Die Hydroxydtitration eignet sich zur Bestimmung des Aluminiums, in Gegenwart von Magnesium und orientiert gleichzeitig recht genau über die Menge des letzteren.

Günstigere Verhältnisse, zumal für die Bestimmung des Magnesiums waren mit einer Titration zu erwarten, welche die verschiedene Neigung der beiden Metallionen zur Komplexbildung mit Fluorion als Grundlage hat. Aluminiumion bildet hierbei den sehr stabilen Komplex AlF_6''' . Diese Bildung erfolgt bereits, wenn Natriumfluorid zu frischgefälltem Calciumfluorid gegeben wird. Magnesiumion bildet unter geeigneten

Bedingungen den weniger beständigen Komplex MgF_3' . Als Indikator für die Titration eignet sich eine Ferro-Ferri-Elektrode¹⁾.

Versuchsanordnung: Dasselbe Titrationsgefäss, welches bei den Hydroxydversuchen verwendet worden war, eignete sich auch für die Titrationsen mit Fluorion. Statt mit Stickstoff wurde jetzt die Lösung mit Kohlendioxyd durchspült, einerseits um den Luftsauerstoff von der Titrationssonde fern zu halten, andererseits um eine schwach saure Reaktion in der Lösung zu begünstigen. Als Potentialsonde diente ein blankes Platinblech von etwa 1 cm^2 Oberfläche, welches durch den einen der seitlichen Stutzen in das Titrationsgefäss eingeführt war. Um die Elektrode zum Ansprechen zu bringen, wurden der Lösung jeweils 2 Tropfen einer Ferrochloridlösung ($20\text{ g FeCl}_2 + 4\text{ H}_2\text{O}$ in 100 cm^3 Wasser) mit kleinem Ferrichloridgehalt zugefügt. Die Potentiale wurden auch bei diesen Titrationsen nach der Kompensationsmethode mit einem Spiegelgalvanometer als Nullinstrument gemessen.

Zur Ausführung der Titration wurde die Lösung, die höchstens eine Acidität von 8×10^{-3} -n. HCl haben soll, im Titrationsgefäss mit Natriumchlorid gesättigt und hierauf mit 96-proz. Alkohol auf das Doppelte verdünnt. Nachdem während 5 Minuten ein kräftiger Strom von Kohlendioxyd eingeleitet worden war, um die Luft aus dem Gefäss völlig zu verdrängen, wurden zur Aktivierung der Potentialsonde 2 Tropfen der Ferro-Ferri-Lösung zugesetzt und nun die Titration mit 0,5-n. Natriumfluorid ausgeführt. Der Kohlendioxydstrom und der Glasrührer wurden während der Titration im Gang gehalten. Da die Bildung der Fluoridkomplexe einige Zeit beansprucht, muss die Titration langsam ausgeführt werden. (Versuchsdauer einer Aluminium- und Magnesiumbestimmung ca. $\frac{3}{4}$ Stunden.)

Um die Leistungsfähigkeit der Methode voll auszunützen, ist die Messung der Potentiale nach der Kompensationsmethode oder mit Verwendung der Gitterröhre²⁾ erforderlich. Es lassen sich aber auch schon brauchbare Titrationsen so ausführen, dass man einfach die Titrationszelle durch ein Millivoltmeter von hohem Widerstand (ca. 1000 Ohm) kurzschliesst und die Ausschläge des Instruments notiert. Um die Elektroden nicht unnötig zu belasten, schaltet man dann zweckmässig das Instrument zwischen den einzelnen Ablesungen aus dem Stromkreis aus.

In der Titrationskurve treten 3 charakteristische Potentialsprünge auf. Der erste erscheint, wenn $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{4}$ des Fluorids zugefügt worden ist, welcher zur Bildung des Kryolithkomplexes benötigt wird. Dieser Potentialsprung, der noch nicht näher untersucht worden ist, tritt nur auf, wenn neben dem Aluminium auch Magnesium zugegen ist; in den magnesiumreichsten Gemischen ist der Sprung jeweils am stärksten ausgeprägt. Hierauf folgt ein zweiter sehr schroffer Sprung, welcher die vollen-

¹⁾ Vergl. Helv. **9**, 470 (1926).

²⁾ Vergl. Helv. **8**, 89 (1925).

dete Bildung des Kryolithkomplexes AlF_6''' anzeigt. Etwa 160 Millivolt weiter nach der negativen Seite verschoben folgt dann endlich der dritte Sprung, welcher die vollendete Bildung des Komplexes MgF_3' anzeigt.

In der folgenden Tabelle findet sich eine Reihe von Titrationsen zusammengestellt. Danach lässt sich das Magnesium neben der zehnfachen Menge Aluminium und dieses neben der zehnfachen Menge Magnesium noch genau genug für die meisten Bedürfnisse der praktischen Analyse bestimmen.

Tabelle 2.

	g MgCl_2 angew.	g AlCl_3 angew.	Volumen zu Beginn der Titration	cm ³ 0.5-n. NaF verbraucht		Sollwert	
				für MgCl_2	für AlCl_3	für MgCl_2	für AlCl_3
1.	0,1507	—	40	10,35	—	10,28	—
2.	—	0,1281	20	—	12,55	—	12,50
3.	0,1507	0,1281	60	10,20	12,55	10,28	12,50
4.	0,0806	0,0958	40	5,55	9,45	5,52	9,45
5.	0,0376	0,1281	30	2,55	12,55	2,57	12,50
6.	0,0188	0,1281	30	1,25	12,60	1,28	12,50
7.	0,0094	0,1281	20	0,55	12,55	0,64	12,50
8.	0,1507	0,0640	50	10,30	6,15	10,28	6,25
9.	0,1507	0,0320	40	10,33	3,05	10,28	3,12
10.	0,1507	0,0160	40	10,15	1,75	10,28	1,56
11.	0,0753	0,0640	60	5,14	6,25	5,20	6,25
12.	0,0753	0,0640	120	5,15	6,25	5,14	6,25
13.	0,0376	0,0320	120	2,70	3,15	2,57	3,12
14.	0,0188	0,0160	120	—	1,55	—	1,55

Die Äquivalentkonzentration des Magnesiumchlorids resp. Aluminiumchlorids betrug:

in Nr. 11: 0,026-n. und 0,024-n.; in Nr. 12: 0,013-n. und 0,012-n.;
in Nr. 13: 0,0069-n. und 0,0061-n.; in Nr. 14: 0,0033-n. und 0,0030-n.

Zur Veranschaulichung des Verlaufes der Titration sind die wichtigsten Beispiele der obigen Tabelle in den folgenden 4 Figuren graphisch dargestellt. Auf der Abszisse ist der Verbrauch an 0,5-n. Natriumfluoridlösung, auf der Ordinate die Spannung der Zelle in Millivolt aufgetragen.

In Figur 1 stellt Kurve I den Verlauf der Magnesiumtitration No. 1, die Kurve II den Verlauf der Aluminiumtitration No. 2 und Kurve III den Verlauf des Gemisches gemäss No. 3 von Tabelle 2 dar. In Figur 2 stellen die Kurven I, II und III die Titrationsen No. 5, 6 und 7 der Tabelle 2 dar. Durch diese Kurven soll die Bestimmbarkeit von kleinen Mengen Magnesium neben grossen Mengen Aluminium demonstriert werden. In Kurve I ist der Potentialsprung, den grössere Mengen von Magnesium veranlassen, deutlich ausgeprägt. In Fig. 3 stellen die Kurven I, II und III die Titrationsen No. 8, 9 und 10 der

Tabelle 2 dar. Sie zeigen die Bestimmbarkeit von kleinen Mengen Aluminium neben einem Überschuss von Magnesium. In Fig. 4 sind die Titrationen No. 11, 12, 13 und 14 der Tabelle durch die Kurven I, II, III und IV dargestellt. Sie zeigen den Einfluss der Verdünnung der Lösung auf den Verlauf der Titration. In allen 4 Titrationen kann der Endpunkt der Kryolithbildung genau abgelesen werden, während sich der Magnesiumsprung unter dem Einfluss der steigenden Verdünnung merklich verflacht.

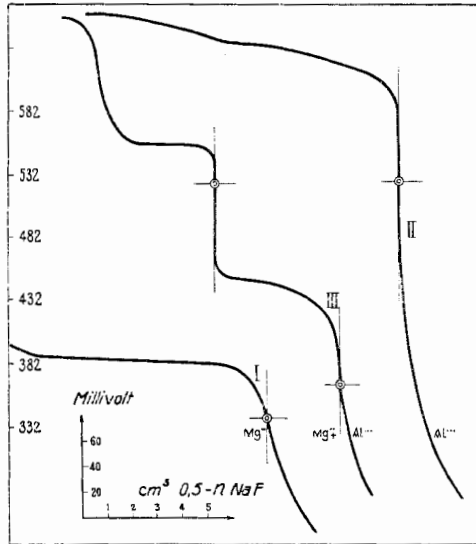


Fig. 1.

Titration von Aluminium, Magnesium und deren Gemisch mit 0,5-n. Natriumfluorid.

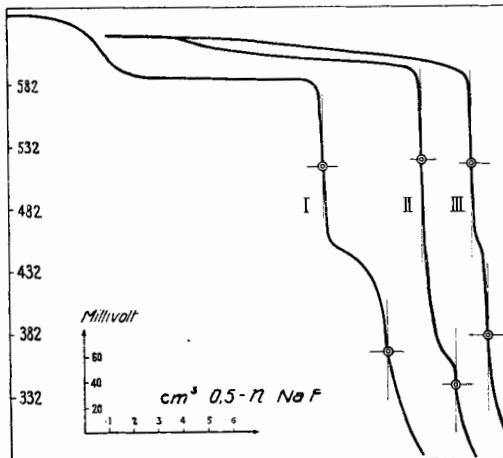


Fig. 2.

Titration von Aluminium und Magnesium mit 0,5-n. Natriumfluorid. Menge des Magnesiums variiert.

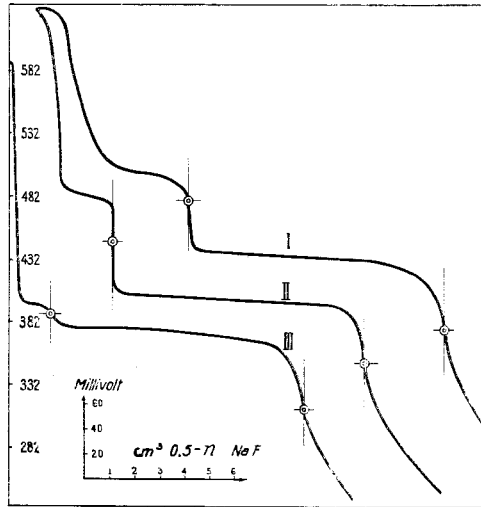


Fig. 3.

Titration von Aluminiumion und Magnesiumion mit 0,5-n. Natriumfluorid.
Menge des Aluminiumions variiert.

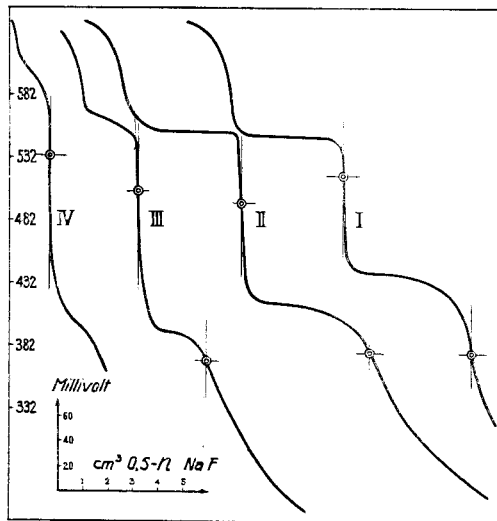


Fig. 4.

Titration von Aluminiumion und Magnesiumion mit 0,5 n. Natriumfluorid.
Einfluss der Verdünnung.

Zusammenfassung: Es wird gezeigt, dass die elektrometrische Titration von Aluminiumion neben Magnesiumion durch Fällung mit Natronlauge, unter Verwendung der Antimonelektrode als Indikator,

brauchbare Werte liefert. Der Potentialsprung, welcher der Fällung des Magnesiumhydroxyds entspricht, hat die Tendenz, etwas zu früh aufzutreten.

Durch Titration mit Natriumfluorid in einer mit Natriumchlorid gesättigten, 50-proz. alkoholischen Lösung lassen sich mit einer Ferro-Ferri-Elektrode als Indikator, Aluminiumion und Magnesiumion in Mengenverhältnissen von 1:10 bis 10:1 neben einander bestimmen.

Zürich, Laboratorium für allgem. und analyt. Chemie
der Eidg. Techn. Hochschule.

Elektrisch geheizter Schmelzpunktsapparat.

Mitgeteilt von Alfred Monsch.

(16. V. 30.)

Bei der Bestimmung der Schmelzpunkte von hochschmelzenden Substanzen wie Chlor- und Amino-anthrachinonen stösst man nach den bisherigen Methoden auf gewisse Unannehmlichkeiten.

Im gewöhnlichen Ölbad-Schmelzpunktsapparat ist es namentlich bei höheren Temperaturen auch durch energisches Rühren kaum möglich, eine durchwegs gleichmässige Temperatur des Ölbadetes zu erreichen. Wegen der grossen Wärmeausstrahlung ist es schwierig, die Temperaturerhöhung genügend langsam herbeizuführen. Das lästige Rauchen der zu verwendenden Öle setzt oft schon kurz nach 200° ein und macht sich unangenehm bemerkbar.

Die Verwendung eines Gemisches von Kalium- und Natriumnitrat als Schmelzbad weist bei höheren Temperaturen ebenfalls Temperaturdifferenzen innerhalb des Bades auf.

E. Berl und *A. Kullmann*¹⁾ haben die Verwendung eines entsprechenden Kupferblockes mit Erfolg vorgeschlagen. Bei der Bestimmung hochliegender Schmelzpunkte werden aber die Glimmerblättchen durch die Einwirkung der Gasflamme rasch undurchsichtig, und es ist auch hier die Geschwindigkeit der Temperatursteigerung oft schwierig zu regulieren, damit das Thermometer auch die wirkliche Temperatur des Schmelzproduktes anzeigt.

Diese Übelstände liessen sich durch elektrische Heizung des Kupferblockes beseitigen.

Der Apparat wurde, um zu grosse Dimensionen des Regulierwiderstandes zu vermeiden, für eine Stromstärke von 2 Ampère gebaut, bei einer Spannung von 110 Volt Wechselstrom.

¹⁾ *E. Berl* und *A. Kullmann*, B. **60**, 811 (1927); *Kempf-Kutter*, Schmelzpunktstabellen (Verlag *Fr. Vieweg u. Sohn A.-G.*, Braunschweig, 1928).

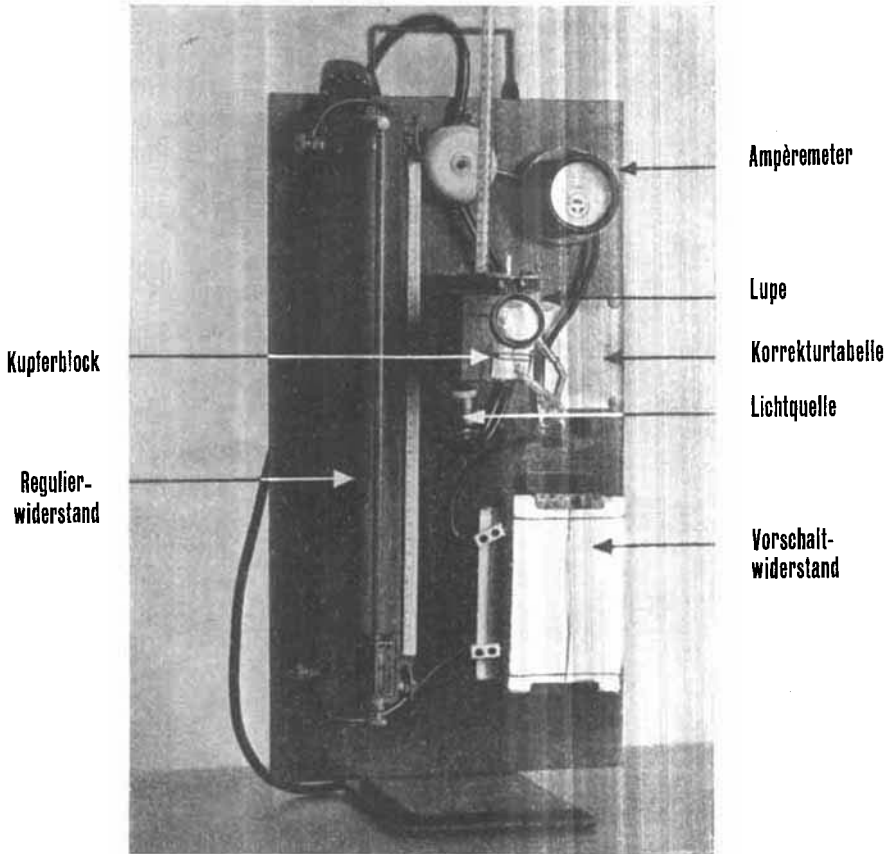


Fig. 1.

Elektrisch heizbarer Schmelzpunktsapparat. Modifikation des *Berl-Kullmann'schen* „Kupferblocks“.

Der nach dem Modell *Berl-Kullmann* angefertigte Kupferblock hat einen Durchmesser von 5 cm und eine Länge von 7 cm. Die Heizwicklung, bestehend aus 6 m asbestisoliertem Chromindraht mit einem Widerstand von 8 Ohm/m, wird durch Glimmer und Asbestunterlagen isoliert und zur Herabsetzung der Wärmestrahlung mit einigen Lagen Asbestpapier umhüllt. Durch Verwendung eines in der Zeichnung unten rechts ersichtlichen Vorschaltwiderstandes kann der Strom des Lichtnetzes auf die erforderlichen 2 Ampère herabgesetzt werden. Die Kontrolle geschieht durch das Ampèremeter. Der Regulierwiderstand hat bei einer Belastung von 2 Ampère einen Widerstand von 225 Ohm. Das Schmelzpunktsröhrchen ragt durch ein feines Loch in den durch 2 Glimmerblättchen abgeschlossenen Kanal des Kupferblockes, der

durch eine kleine mattierte Glühlampe beleuchtet wird. Zweckmässig blendet man die Lichtquelle durch einen mit einem Spalt versehenen Blechschirm ab. Die übrigen Anordnungen sind aus der Abbildung ersichtlich. Die Temperaturmessungen werden mit einem bis 360° reichenden Normalthermometer ausgeführt. Die Eichung auf direkte Ablesung von korrigierten Schmelzpunkten geschieht durch Verwendung von scharfschmelzenden Substanzen mit bekannten korrigierten Schmelzpunkten, sowie durch die Kontrolle nach der Fadenkorrekturtabelle von *Berl-Kullmann*¹⁾.

Die Temperatur von 360° wird in ca. 15 Minuten erreicht. Mit Hilfe des Widerstandes ist es leicht möglich, innerhalb des ganzen Thermometerbereiches eine langsame Temperatursteigerung zu erreichen. Nach einigen Schmelzpunktsbestimmungen merkt man sich die Stellung des Regulierwiderstandes und des Ampèremeters für den Anheizstrom, sowie für den notwendigen schwächeren Strom, um 10° unterhalb des zu erwartenden Schmelzpunktes eine Temperatursteigerung von ½° pro Minute zu erreichen (Vorschrift des Deutschen Arzneibuches). Die schmelzende Substanz wird durch eine angebrachte Lupe betrachtet.

Die ganze Apparatur kann leicht transportierbar auf eine Brett von der Grösse 26 × 48 cm mit Stativfuss montiert werden.

Zürich, Organisch-Technisches Laboratorium
der E. T. H. (Prof. Dr. H. E. Fierz-David).

Experimentelle Studien über den Einfluss der Konstitution auf die Schmelzdiagramme von Zweistoffsystemen aromatischer Verbindungen

von August L. Bernoulli und Alexander Sarasin.

(19. V. 30.)

I. Einleitung.

Wir haben für eine Anzahl bisher noch nicht untersuchter Zweistoffsysteme von rein aromatischen Verbindungen die Schmelzdiagramme bestimmt, um neue Beiträge zu liefern zu der Frage des Zusammenhangs zwischen Konstitution und Schmelzdiagramm. Die wichtigsten der bisher auf dem genannten Gebiete durchgeführten Arbeiten verdanken wir *R. Kremann*²⁾ und seinen Mitarbeitern, worüber die Monographie „Über die Anwendung der thermischen Analyse zum

¹⁾ *E. Berl* und *A. Kullmann*, *B.* **60**, 815 (1927).

²⁾ *M.* **25**, 1215 (1904); **27**, 125 (1906); **33**, 1055 (1912).

Nachweis chemischer Verbindungen“ von *R. Kremann*¹⁾ in einer zur Einführung in das Gebiet der Schmelzanalyse vorzüglich geeigneten Weise orientiert.

Uns interessierten vor allem die folgenden zwei auch schon von *Kremann* berührten speziellen Fragen:

1. Welchen Einfluss übt die Stellungsisomerie gleicher Substituenten am Benzolkern eines Körpers A, der jeweils im gleichen Körper B gelöst wird, auf das Schmelzdiagramm aus, und

2. Wie wirken verschiedene Substituenten im Körper A auf dessen Schmelzdiagramm mit dem Körper B, insbesondere welche Verschiebungen der Lage des eutektischen Punktes bewirken dieselben?

Wir haben unsere Beispiele so gewählt, dass speziell diese beiden genannten Fragen an konkreten, möglichst einfachen und typischen Beispielen studiert werden konnten.

Als Beispiel zur Frage der Einwirkung der Stellungs-Isomerie wählten wir die drei isomeren zweiwertigen Phenole, also *o*-Dioxybenzol (Brenzcatechin), *m*-Dioxybenzol (Resorcin) und *p*-Dioxybenzol (Hydrochinon), jeweils kombiniert mit dem möglichst schwer ionisierbaren Partner Phenanthren als „Lösungsmittel“.

Zum Studium der zweiten Frage, derjenigen nach dem Einfluss spezifischer Substituenten, wählten wir Benzoesäure, *o*-Oxybenzoesäure (Salicylsäure), Benzoesäure-phenylester, Benzoin, Benzil und Benzilsäure, jeweils gelöst in dem indifferenten aromatischen Kohlenwasserstoff Naphtalin. Den fünf ersten Körpern ist die Benzoylgruppe gemeinsam, und Benzilsäure steht ihnen genetisch sehr nahe.

Da die sechs letztgenannten Zweistoffsysteme nach unsern nachfolgend beschriebenen Versuchen sämtlich scharf ausgeprägte eutektische Punkte zeigen, haben wir versucht, die Lage dieser Punkte in quantitative Beziehung zu dem Schmelzpunkt und der Schmelzwärme des gemeinsamen Lösungspartners zu setzen.

Dabei zeigte sich überraschenderweise, dass bei den von uns untersuchten Benzoesäurederivaten kombiniert mit Naphtalin, das *Raoult-van t'Hoff'sche* Gesetz der Schmelzpunktsdepression entgegen aller Erwartung bis zu beliebig hohen Konzentrationen mit bemerkenswert guter Annäherung gültig bleibt.

2. Ein neuer Apparat zur Bestimmung der Schmelz- und Erstarrungspunkte von Gemischen.

Um eine Korrektur der Temperaturablesungen wegen des herausragenden Quecksilberfadens zu vermeiden, zogen wir vor, unsere Schmelzversuche in einem Heizgefäß auszuführen, dessen Flüssigkeit die ganze Länge des Thermometers einschliesst. Die nachträglichen

¹⁾ *R. Kremann*, Thermische Analyse zum Nachweis chem. Verbindungen, Stuttgart 1909, *F. Enke*.

Umrechnungen scheinen uns darum nicht völlig einwandfrei, weil die wirkliche Temperatur des herausragenden Fadens niemals absolut genau bestimmt werden kann. Das Heizgefäß, das direkt über dem elektrischen Kocher oder der Gasflamme steht, strahlt Wärme aus, deren Wirkung auf das Thermometer wir nicht kennen, so dass die Annahme, der über die Proberöhre herausragende Faden besitze Zimmertemperatur, nicht immer zutreffen wird.

Aus diesem Grunde liessen wir uns einen röhrenförmigen, unten kugelförmig erweiterten Heizkolben bauen, dessen Grösse sich nach der Länge der Thermometer richtete. Für die Messung einiger Körper, deren Schmelzpunkt unterhalb 100° lag, benützten wir ein ca. 45 cm langes, in $\frac{1}{10}^{\circ}$ eingeteiltes Präzisions-Quecksilber-Thermometer. Damit die Temperatur im ganzen, mit Wasser gefüllten Behälter gleichförmig sei, brachten wir zunächst einen Drahrührer an. Dessen Rührwirkung genügte nicht, und so kamen wir auf den Ausweg, das Gesetz der Konvektion anzuwenden, das ja z. B. bei Warmwasserheizungen und Motorenkühlung eine wichtige Rolle spielt. Wir stellten eine Glasröhre, die unten etwas wellig aufgebogen worden war, in den Heizkolben. Diese Röhre war gerade so lang, dass das Wasser über dem obern Rand zusammenfliessen konnte. Wurde von unten erwärmt, so strömte das Wasser in der Glasröhre aufwärts, umspülte dabei die Proberöhre, und sank aussen hinab, da es durch die Berührung mit der Aussenwand gekühlt und folglich spezifisch schwerer wurde.

Zur Probe führten wir vier Heizversuche mit und ohne Glaseinsatz durch. Das Thermometer wurde eingetaucht:

1. Direkt in das mit Wasser gefüllte Gefäss.
2. In eine Proberöhre, die mit etwa 5 cm^3 Wasser gefüllt in das mit Wasser gefüllte Gefäss eintauchte.
3. Frei in das mit Einsatz versehene Gefäss.
4. In die Proberöhre in das mit Einsatz versehene Heizgefäss.

Versuche 3) und 4) wurden unter gleichen Verhältnissen durchgeführt wie 1) und 2), jedoch ist bei 3) und 4) noch der Glaseinsatz eingesetzt worden. Aus den aufgezeichneten Erwärmungskurven ist der Vorteil unserer Neukonstruktion deutlich zu ersehen (Fig. 1).

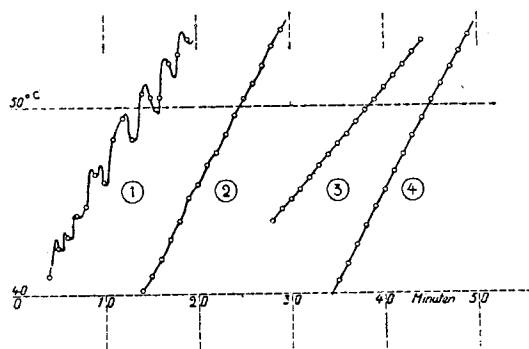


Fig. 1. Heizversuche mit dem Warmwasserapparat.

Kurve 1) zeigt auffallende Schwankungen. Die Temperaturen schnellen bald um 2—3° hinauf, bleiben dann längere Zeit auf demselben Punkte, sinken wieder ab, kurz, die Erwärmung ist eine höchst unregelmässige.

Kurve 2) zeigt verschiedene Knicke. Das starke Schwanken tritt zwar nicht mehr auf, da hier die Proberöhre ausgleichend wirkt. Dagegen würde der Gebrauch des Heizkolbens in diesem Zustand immer noch erhebliche Messfehler bedingen.

Kurve 3) entspricht bezüglich der Stellung des Thermometers genau der Kurve 1), d. h. das Thermometer taucht direkt ins Wasserbad. Trotzdem sind die Unregelmässigkeiten gering. Wir erkennen die erfolgreiche Wirkung der Wasserströmung.

Kurve 4) endlich verläuft in einer kontinuierlich gekrümmten Linie. Die Krümmung rührt daher, dass die Abkühlung der Heizflüssigkeit bei hohen Temperaturen zunimmt. Kontrollversuche zeigten, dass sie keinen Einfluss auf die Genauigkeit der Messung hat.

Für Temperaturen über 100° verwendeten wir kürzere Quecksilber-Thermometer, die bei einer Gesamtlänge von bloss 16 cm in $\frac{1}{5}^{\circ}$ eingeteilt waren. Nun konnten wir auch kürzere Proberöhren und Heizgefässe anwenden. Ähnlich dem mit Wasser gefüllten Heizkolben konstruierten wir aus Jenenser Glas ein 19 cm hohes Heizgefäss für Paraffinöl. Wie in der Skizze angegeben, hängten bzw. stellten wir zwei Führungsrohre ein, welche ähnlich wirken sollten wie die Einsatzröhre des oben beschriebenen Apparates (Fig. 2).

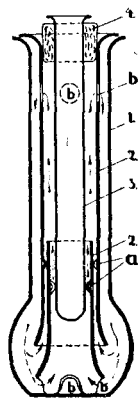


Fig. 2.

Apparat zur Bestimmung der Schmelz- und Erstarrungstemperaturen.

1. Heizgefäss. 2. Führungsrohre mit a) Zentrierwarzen,
- b) Durchflussöffnungen. 3. Reagenzglas. 4. Korkstopfen.

Erwärmten wir das Gefäss nur an der Standfläche, so musste die axiale Ölmasse wärmer, also leichter werden und denselben Kreislauf ausführen, wie das Wasser beim ursprünghchen Heizgefäss. Wir brachten zwei Führungsrohre an, erstens, damit die Führung des Öls eine bessere sei, zweitens erwarteten wir dadurch eine gleichmässiger Wärmezufuhr zur Wandung des Reagenzglases, wenn dieses von verhältnissmässig grossen und gleichmässig erwärmten Glasmassen umgeben ist.

Dass wir den Rührer vermeiden konnten, brachte ausser den oben erwähnten Vorteilen noch die Annehmlichkeit grösserer Reinlichkeit. Das Öl war durch Glaseinsatz und Stopfen völlig von der Aussenluft abgeschlossen. Es konnte also auch bei höheren Temperaturen (über 150°) nicht allzuviel verdampfen, und doch war eine Explosionsgefahr durch den nur lose aufsitzenden Einsatz, wo sich allfällig bildende Überdrucke ausgleichen konnten, ausgeschlossen.

Brauchten wir eine intensivere Heizung, so wurde der Kolben in den elektrischen Kocher tiefer hineingesenkt. Dadurch wurden neben der Standfläche auch die Kolbenwandungen erwärmt.

3. Die Thermometer und deren Eichung.

Die Versuchsreihe Naphtalin-Benzoesäure-phenylester führten wir im langen Wasserkolben mit einem in $\frac{1}{10}^{\circ}$ eingeteilten Thermometer durch. Ebenso benützten wir dieses Thermometer zur Bestimmung der Schmelzpunkte unter 100° bei den Systemen Naphtalin-Benzoesäure und Naphtalin-Benzil. Die übrigen Beobachtungen erfolgten im oben beschriebenen und skizzierten Ölkolben mit verschiedenen Normalthermometern. Diese Thermometer haben einen Skalenbereich von ca. 70 bis 80° . Die Ablesung geschah mit Hilfe einer Lupe bis $\frac{1}{20}^{\circ}$ genau.

Gewisse Schmelzen erforderten jedoch einen grösseren Skalenbereich, wenn mit demselben Thermometer der untere und der obere Haltepunkt bestimmt werden sollte. (Beispiele: 5% Phenanthren— 95% Hydrochinon; 15% Naphtalin— 85% Benzilsäure u. a.) In diesem Fall verwendeten wir ein in ganze Grad eingeteiltes Thermometer.

Um die genauen Abweichungen der Thermometer kennen zu lernen, bestimmten wir öfters ihre Einstellung bei 100° . Zu diesem Zweck benützten wir einen Apparat nach *G. W. A. Kahlbaum*, der es ermöglicht, das Thermometer bis zu 40 cm Länge ganz in den Dampf siedenden Wassers zu hängen. Mit Hilfe des Barometerstandes konnte die jeweilige Dampftemperatur bestimmt werden. Die Versuche zeigten, dass alle verwendeten Thermometer mit kleinen konstanten Fehlern von $\frac{1}{20}^{\circ}$ bis $\frac{2}{5}^{\circ}$ behaftet waren. Diese Fehler wurden bei der Bestimmung der Haltepunkte berücksichtigt.

4. Durchführung der Versuche.

Die fein zerriebene Masse von bekanntem prozentualem Gehalt wird in ein Reagenzglas gegeben und im Kolben erwärmt. Zuerst muss das Gemisch völlig schmelzen, damit sich der Gleichgewichtszustand einstellen kann. Ist es so weit, so kann durch Abkühlen der erste

Haltepunkt ungefähr bestimmt werden. Nähert sich die Temperatur dem vermutlichen Erstarrungspunkt, so wird mit dem Thermometer kräftig gerührt. Meistens lässt sich eine Unterkühlung nicht vermeiden, jedoch erhöht die dann frei werdende Krystallisationswärme die Temperatur des Gemisches bis zum Haltepunkt. So gibt das eintretende Temperaturmaximum einen ausgezeichnet scharfen Erstarrungspunkt.

Auf diese Abkühlung folgt die erste Erwärmung mit Ablesung. Auch diese geht verhältnismässig rasch vor sich. Sie dient dazu, die Erhitzungskurve nach Haltepunkten abzutasten. Haben wir beispielsweise 3 Haltepunkte wie bei 5% Benzil—95% Naphtalin, so kann dem System in keiner Weise angesehen werden, wann es einen der untern Haltepunkte überschreitet. An Hand der Erwärmungskurve aber kann festgestellt werden, wo eine Unregelmässigkeit eintritt. Diese Stelle wird durch mehrfaches langsames Erwärmen auf die genaue Lage des Haltepunktes überprüft. Erste Bedingung für einwandfreies Arbeiten dieser Methode ist wieder, dass die Erwärmung der Schmelze einen streng kontinuierlichen Verlauf nimmt, da sonst zufällige Knicke entstehen, die auf falsche Fahrte führen können.

Die Haltepunkte schmelzender Gemische werden nach folgender Überlegung gefunden: Während des Erwärmens nimmt die Temperatur einer Schmelze in ihrem Schmelzpunkt nicht zu, solange noch ein bei dieser Temperatur schmelzbarer Anteil da ist. Das Heizgefäss aber wird kontinuierlich wärmer, so dass die Schmelze immer mehr Wärme empfängt. Theoretisch müsste die Temperatur längere Zeit konstant bleiben, um dann rapid anzusteigen, bis die Schmelze gleich warm wie die Umgebung ist. In einzelnen Fällen haben wir Kurven, die sich dem Idealfall nähern, gefunden. Meist bildet sich aber nur ein Knick aus. Durch tangenciales Verlängern der untern und obern Kurvenstrecke erhalten wir dann den gesuchten Haltepunkt.

Z. B.: Das Gemisch 69,9% Naphtalin—30,1% Benzil wird nach erfolgter Verflüssigung abgekühlt und zeigt einen Erstarrungspunkt bei 66,7°. Beachten wir, dass das benützte Thermometer 0,15° zu hoch zeigt, so haben wir als genauen Punkt **66,55°**. Wir kühlen ab, bis die Masse vollständig fest ist. Ein dem Eutektikum entsprechender Haltepunkt ist bei diesem Beispiel nicht gefunden worden, wiewohl in andern Fällen meist beide Punkte sehr scharf hervortreten. Nun beginnen wir mit der Erwärmung. Alle Minuten wird eine Ablesung gemacht, bei wichtigen Stellen — Ende des Schmelzens — jede halbe Minute. Es zeigen sich Haltepunkte bei 52,3° und 66,5° (eff. 52,15° und 66,35°). Ein zweites Abkühlen bringt einen Haltepunkt bei 66,6° (eff. 66,45°). Nun wird zum zweitenmal sorgfältig erwärmt. Die neuen Haltepunkte liegen bei 52,0° und 66,3° (eff. 51,85° und 66,15°). (Fig. 3.)

Bei Festsetzen des endgültigen Wertes muss das Erhitzungstempo bei der Durchführung eines Versuchs berücksichtigt werden. In diesem Fall haben wegen gleich langsamer Erwärmung alle Ablesungen ungefähr denselben Genauigkeitsgrad, so dass wir das arithmetische Mittel als Endwert wählen dürfen. Für den untern Haltepunkt ergibt sich so **52,0° C**, für den obern **66,4° C**.

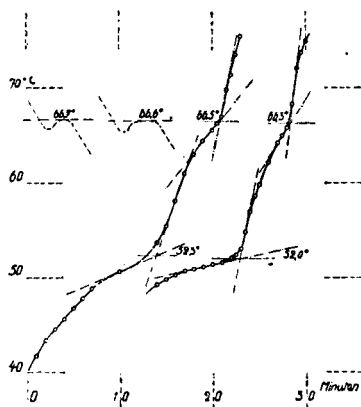


Fig. 3.

Schmelz- und Erstarrungskurven
von 69,9% Naphtalin und 30,1% Benzil.

5. Beschreibung einer Versuchsreihe.

Setzen wir uns das Ziel, mit möglichst wenig Punkten ein möglichst genaues Bild der Gleichgewichtskurve zu erhalten, so müssen wir zunächst einige Gemische im Abstand von 20 bis 30% messen und dann die interessanten Gebiete genauer durchprüfen.

So untersuchten wir im System Naphtalin-Benzil zunächst die Gemische mit 0%, 70%, 90% und 30% Naphtalin. Schon diese vier Messungen gaben eine Idee vom Verlauf der Kurve, zeigten jedenfalls deutlich, dass bei ca. 52° ein Eutektikum liegt, und dass sich der eutektische Punkt zwischen 40 und 50% Naphtalin befinden muss (Fig. 18).

Weitere Messungen mit Gemischen von 10%, 40%, 45%, 50% und 95% Naphtalin gaben dann einwandfrei den genauen Verlauf der Kurve an.

6. Kritik der Messresultate.

Ernstliche Schwierigkeiten zeigten sich bezüglich der erreichbaren Genauigkeit der Bestimmung der Haltepunkte beim System Benzilsäure-Naphtalin, weil sich die Benzilsäure bereits unterhalb ihres Schmelzpunktes zu zersetzen beginnt. Die Haltepunktsbestimmungen zeigen deshalb bei diesem System Schwankungen bis zu 2°. Die Absolutwerte der Haltepunkte sind daher bei diesem System weniger sicher, als bei den übrigen von uns untersuchten binären Systemen. Der allgemeine Verlauf der Umwandlungslinien und der Prozentgehalt des Eutektikums werden dadurch nicht berührt, wenn auch infolge späterer ergänzender Bestimmungen sich die Ordinatenwerte noch um Beträge von der Grössenordnung eines Grades verschieben sollten.

Für alle andern von uns durchgemessenen Systeme mit Naphtalin und mit Phenanthren als „Lösungsmittel“ betragen jedoch die Abweichungen der konstruierten Schmelz- und Erstarrungstemperaturen von den in die Tabellen und Kurven eingetragenen Werten nicht mehr als $0,1^{\circ}$ bis $0,3^{\circ}$. Wir dürfen daraus schliessen, dass die betreffenden Haltepunkte bis auf $0,2^{\circ}$ richtig sein werden.

7. Die Schmelzdiagramme der drei Dioxybenzole Brenzcatechin, Resorcin und Hydrochinon mit Phenanthren.

Nach der in den vorhergehenden Abschnitten beschriebenen Methode wurden die Schmelzdiagramme der drei Dioxybenzole, also der zweiwertigen Phenole, mit Phenanthren als Partner durchgemessen. Die aus den Knickpunkten der direkt bestimmten Temperatur-Zeit-Diagramme abgelesenen, also beobachteten Kurvenpunkte sind für jedes System getrennt zunächst in je ein Temperatur-Gewichtsprozent-Diagramm eingetragen worden, welche in den Figuren 4, 6 und 8 wiedergegeben sind. Diese gleichen Daten sind ziffernmässig in den nachstehenden Tabellen 1, 2 und 3 zugleich mit den hieraus berechneten Molprozenten niedergelegt. Aus den Molprozenten und den beobachteten Schmelz- und Umwandlungstemperaturen sind dann weiter die beigegebenen Molprozent-Schmelzdiagramme Figur 5, 7 und 9 konstruiert worden. Auch hier entspricht jeder Kreis einem beobachteten Temperatur-Konzentrationspunkt.

Das Brenzkatechin, also die Orthoverbindung, zeigt einen scharfen eutektischen Punkt bei 61 Molprozent Phenanthren; ihm entspricht eine eutektische Gerade, welche im Molprozentdiagramm Fig. 5 von 7% Phenanthren bis 93% Phenanthren experimentell festgelegt werden konnte. Wir schliessen daraus, dass die beiden Komponenten im festen Zustand in dem genannten Bereich unlöslich ineinander sind, und dass wir im Kurvenzweig a—b zu tun haben mit einer kontinuierlichen Reihe von Gleichgewichten der Schmelze Brenzcatechin + Phenanthren gegen sich abscheidendes festes Brenzcatechin und entsprechend mit der Abscheidung von festem Phenanthren längs der Kurve c—b. Chemische Verbindungen zwischen Brenzcatechin und Phenanthren lassen sich nicht nachweisen. Im flüssigen Zustand müssen Phenanthren und Brenzcatechin in jedem beliebigen Verhältnis miteinander mischbar sein, weil sich weder aus dem Diagramm noch aus der visuellen Beobachtung das Auftreten getrennter Flüssigkeitsschichten erkennen lässt. Dass die Verlängerung der eutektischen Linie unterhalb 7 Molprozent Phenanthren abfällt, lässt die Möglichkeit offen, dass auch im festen Zustand das Brenzcatechin in geringem Masse in Phenanthren löslich sei. Da es uns aber nicht gelungen ist, Haltepunkte für diese niederen Konzentrationen im Temperaturbereich zwischen den Kurven a—b und

d—e festzustellen, halten wir uns trotzdem für berechtigt, längs des Kurvenzugs a—b die Abscheidung von reinem Brenzcatechin und nicht von Mischkrystallen vorauszusetzen. Das System Brenzcatechin-Phenanthren entspricht somit dem Typus Va von *Roozeboom*.

Die folgenden Diagramme Fig. 6 und 7 veranschaulichen die Schmelzlinien im System Resorcin-Phenanthren. Auch hier beim m-Dioxybenzol begegnen wir einem stark ausgeprägten eutektischen Punkt d in Fig. 7 bei 13 Molprozent Resorcin. Die zugehörige eutektische Gerade ist belegt von 7 bis 95 Molprozent Phenanthren. Wir sehen zunächst, dass durch die Verschiebung des einen gleichen Substituenten OH aus der Ortho- in die Meta-Stellung, der eutektische Punkt von 39 Molprozent auf 13 Molprozent verschoben wird. Ferner fällt auf, dass die Schmelzlinie a—b—c—d in ihrem mittleren Abschnitt von b—c, also von 14—71 Molprozent Phenanthren sehr nahe horizontal verläuft und ferner, dass bei der Konzentration von 7 Molprozent Phenanthren nicht bloss 2, sondern 3 Haltepunkte auftreten, deren mittlerer innert der Fehlergrenzen der Beobachtung dieselbe Temperatur hat wie der erwähnte horizontale Abschnitt b—c der Schmelzlinie a—b—c—d. Diese Form von Schmelzlinie lässt zunächst erwarten, dass wir im Konzentrationsbereich zwischen b und c zwei getrennte Flüssigkeitsschichten, also zwei flüssige Phasen vor uns hätten. Unter den Systemen der binären Metallegierungen entsprechen die Beispiele Blei/Zink, Wismuth/Zink, Natrium/Aluminium und Kupfer/Thallium diesem Fall.

Tabelle 1.

*Phenanthren und o-Dioxybenzol*¹⁾ (Brenzcatechin).

Gewichts-%	t_1^0	t_2^0	Mol-%
100,0	97,0	—	100,0
95,0	92	84,4	92,2
89,9	89,1	84,4	84,6
82,0	87,4	85,2	73,8
74,9	85,7	—	64,8
69,8	86,4	85,0	58,8
50,1	93	85,1	38,3
30,0	96	84,7	20,9
10,0	101	84,6	6,4
5,1	102,3	83,2	3,2
2,9	102,8	83,5	1,8
0,0	103,6	—	0,0

¹⁾ Die Prozentzahlen aller Tabellen beziehen sich auf den Anteil des Lösungsmittels (Phenanthren bzw. Naphtalin) an der Mischung.

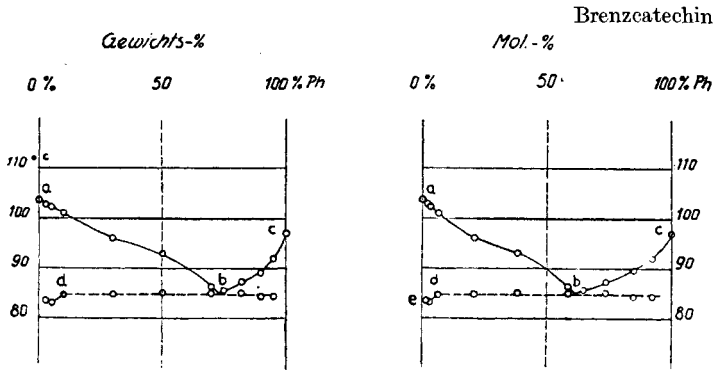


Fig. 4.

Fig. 5.

A. Systeme mit Phenanthren.

Tabelle 2.

Phenanthren und *m*-Dioxybenzol (Resorcin).

Gewichts-%	t_1^0	t_2^0	Mol-%
100,0	97,0	—	100,0
96,8	94,9	91,8	94,9
94,9	94,7	91,6	92,0
93,1	92,2	—	89,3
90,0	97,5	92,6	84,8
80,1	102,7	92,5	71,3
70,0	102,8	92,6	59,1
59,9	102,2	92,4	48,0
50,0	102,5	92,2	38,2
40,0	103	92,9	29,2
29,7	102,8	92,35	20,7
20,0	103	92,3	13,4
9,8	106,5	(102,3) 92,1	6,3
0,0	110,0	—	0,0

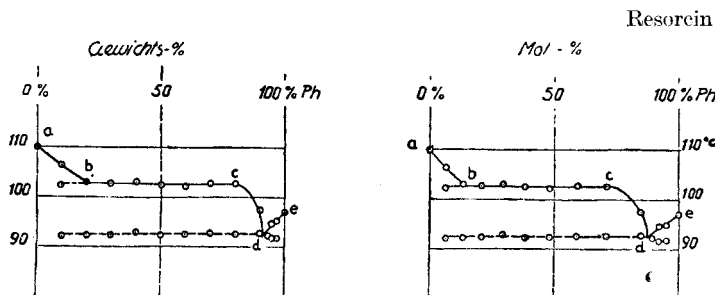


Fig. 6.

Fig. 7.

A. Systeme mit Phenanthren.

Tabelle 3.

Phenanthren und p-Dioxybenzol (Hydrochinon).

Gewichts-%	t_1^0	t_2^0	Mol-%
100,0	97,0	—	100,0
97,0	121,5	96,4	95,2
95,0	134,3	96,25	92,2
90,1	143,5	96,0	84,9
80,0	157	96,1	71,2
64,8	163	96,4	53,2
49,9	164	95,9	38,1
25,4	165	94,6	17,4
10,0	170	93,0	6,4
5,0	171	93	3,2
0,0	173,1	—	0,0

Hydrochinon

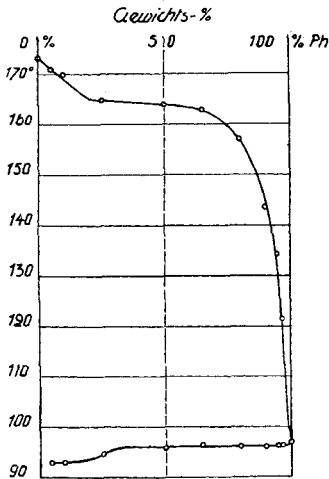


Fig. 8.

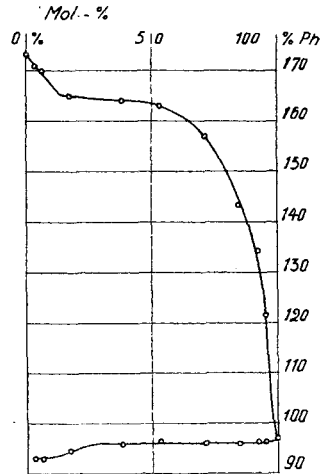


Fig. 9.

A. Systeme mit Phenanthren.

Um die Richtigkeit dieser Auffassung im vorliegenden Fall zu prüfen, haben wir die sämtlichen Mischkonzentrationen zwischen b und c, die uns zur Bestimmung der Haltepunkte gedient hatten, nachträglich während zwanzig Stunden in einen elektrisch geheizten Thermostaten bei 98° eingestellt. Da sich trotz des relativ langen Zeitraumes bei keiner der verwendeten Proben eine Entmischung der Schmelzen in zwei getrennte Flüssigkeitsschichten nachweisen liess, gehört das vorliegende System sicher nicht zu dem erwähnten Typus und es muss das Auftreten dieses angenähert horizontalen Kurvenstücks und das

Auftreten jenes 3. Haltepunkts bei der Konzentration von 7 Molprozent Phenanthren einen anderen Grund haben. Längs des ersten geradlinigen und steilabfallenden Abschnitts a—b der Schmelzlinie haben wir Abscheidung von festem Resorcin vor uns. Der Punkt b, der einen scharfen Knick in der Schmelzlinie bedingt, fällt zwischen 14—15 Molprozent Phenanthren. Er entspricht also einer Unterteilung der Molkonzentrationslinie in einem Verhältnis gleich 14,3% zu 85,7%. Dies sind aber genau die Konzentrationsverhältnisse für eine Molekelverbindung von einer Molekel Phenanthren mit sechs Molekeln Resorcin. Nehmen wir an, dass eine solche Verbindung bei Konzentrationen von Phenanthren, die höher sind als die dem Punkte b entsprechende, aus der Schmelze auskristallisiere, so wird wegen des ausserordentlich hohen Resorcingehalts von 6 Molen Resorcin auf ein Mol Phenanthren in der Schmelze das Konzentrationsverhältnis auch schon bei ganz geringer Temperatursenkung sehr viel rascher zu Gunsten des Phenanthrens sich verschieben, als wenn gleichviel Molekel reines Resorcin anstatt der Verbindung auskristallisiert wären, wodurch sich der horizontale Verlauf längs der Strecke c—b, angenähert konstant auf der Schmelztemperatur jener Verbindung, erklärt. Auch bei der unterhalb der Konzentration b liegenden Konzentration von 7 Molprozent muss dann, sobald der Erstarrungspunkt der chemischen Verbindung von der Zusammensetzung des Punktes b erreicht ist, ein dem Schmelzpunkt jener Verbindung entsprechender Haltepunkt auftreten.

Nach dem Gesagten ergibt sich somit im Punkte d ein Eutektikum, zusammengesetzt aus den reinen Komponenten, denn weil die eutektische Gerade durch das ganze System durchläuft, kann die erwähnte chemische Verbindung im festen Zustand nicht auftreten, sondern nur in der Schmelze. Sie muss also mit sinkender Temperatur mehr und mehr zerfallen. Längs des Kurvenstücks d—e wird sich bei der Abkühlung reines Phenanthren abscheiden. Das System entspricht somit dem Typus Va von *Roozeboom* mit einer chemischen Verbindung, die jedoch nur in der Schmelze vorkommt.

Wir haben ferner das System Hydrochinon, also p-Dioxybenzol, kombiniert mit Phenanthren durchgemessen. Das betreffende Mol-
diagramm Fig. 9 verläuft bei reinem Hydrochinon beginnend zunächst linear steil abfallend. Auch hier zeigt sich bei derselben Konzentration an Phenanthren, also zwischen 14—15 Molprozent, ein Knick in der Molprozent-Kurve, die dann nach rechts hin bei steigendem Phenanthrengehalt bis zu 53 Molprozent wieder nahezu horizontal verläuft. Wir schliessen daraus, dass auch beim System Hydrochinon-Phenanthren im flüssigen Zustand eine ganz analoge Molekelverbindung wie beim System Resorcin-Phenanthren vorliegt, der die Zusammensetzung 6 Molekel Hydrochinon auf eine Molekel Phenanthren zukommt wegen

der dieser Molkonzentration entsprechenden Lage des Punktes b. Dagegen zeigt dieses Diagramm zwar eine sehr deutlich ausgesprochene eutektische Linie, aber die Existenz des eutektischen Punktes konnten wir experimentell nicht genau festlegen, weil die eutektische Temperatur nur um etwa 1° tiefer als der Schmelzpunkt des reinen Phenanthrens liegt und die eutektische Konzentration wesentlich höher als 95% Phenanthren, schätzungsweise bei 99% Phenanthren liegen muss.

Zusammenfassend kann man also bezüglich der drei untersuchten Systeme sagen, dass beim Übergang von der Ortho- zur Meta- und zur Paraverbindung die eutektische Konzentration von 39 nach 13 und schliesslich bis 1 Molprozent Dioxybenzol verschoben wird und ferner, dass bei der Meta- und der Paraverbindung je eine Molekelverbindung von 1 Mol Phenanthren zu 6 Mol Dioxybenzol auftritt, was dagegen bei der Orthoverbindung Brenzcatechin nicht der Fall ist. *Kremann* und *Rodinis* haben auf Grund ihrer Untersuchungen über die Schmelzdiagramme der 3 isomeren Dinitrobenzole, kombiniert mit Anilin und mit Nitroso-dimethylanilin, ebenso bei vergleichenden Studien mit den drei isomeren Nitrotoluolen die Regel gefunden, dass in solchen Fällen jeweils nur die Para- und die Metaverbindung eine Molekelverbindung mit dem fremden Partner, also z. B. mit dem Anilin, bildet, die Orthoverbindung aber nie.

Kremann und *Janitzky*¹⁾ haben die Schmelzdiagramme der drei Dioxybenzole mit Naphthalin untersucht. Aus ihren Diagrammen schliessen sie beim Resorcin und bei Hydrochinon auf die Existenz einer Molekelverbindung, die jedoch nur in der Schmelze beständig ist, während bei Brenzcatechin keine Molekelverbindung auftritt. Über die Zusammensetzung der gefundenen Molekelverbindungen machen jene Autoren keine nähern Angaben. Sie schliessen aus ihrem Befund, dass auch hier die Regel von *Kremann* und *Rodinis* gilt.

Bei unsern Messungen an Systemen mit Phenanthren und den drei zweiwertigen Phenolen fanden wir, wie bereits geschildert, bei Resorcin und Hydrochinon gegen Phenanthren die Molekelverbindungen $(\text{Resorcin})_6 \cdot (\text{Phenanthren})_1$ und $(\text{Hydrochinon})_6 \cdot (\text{Phenanthren})_1$. Speziell beim Resorcin liess sich sogar für eine unterhalb des stöchiometrischen Verhältnisses liegende Phenanthrenkonzentration ein dritter, dem Schmelzpunkt jener Verbindung exakt entsprechender Haltepunkt messen, wodurch zum erstenmal eine einem Dioxybenzol entsprechende Molekelverbindung auch im breiigen Gebiet der Schmelze, also zwischen Schmelzlinie und eutektischer Linie, hier nachgewiesen werden konnte.

Was endlich die Sechszähligkeit der Molekelverbindung betrifft, so darf uns dieselbe bei der Dreizahl der das Phenanthren bildenden Benzolkern keineswegs überraschen. Es liegt nahe zu denken, dass sich räumlich auf und unter jeden Benzolkern des Phenanthrens je ein

¹⁾ *Kremann* und *Janitzky*, M. 33, 1055 (1912).

Benzolkern des betreffenden Dioxybenzols durch Nebervalenzbindung festheftet, wodurch wir ohne jede weitere spezielle Hypothese auf die aus dem Diagramm folgende Formel mit sechs Dioxybenzolmolekeln auf je eine Phenanthrenmolekel kommen.

8. Die Schmelzdiagramme von Benzoesäure, Salicylsäure, Benzoesäurephenylester, Benzoin, Benzil und Benzilsäure mit Naphtalin.

Wir haben die Schmelzdiagramme der genannten 6 Körper mit Naphtalin durchgemessen. Die beobachteten Haltepunkte sind zusammengestellt in den nachstehenden Tabellen Nr. 4—9. Auf Grund dieser Daten konstruierten wir für jedes der genannten Systeme einerseits das Schmelzdiagramm in Gewichtsprozenten und andererseits in Molprozenten, letzteres unter der provisorischen Annahme, dass alle Komponenten in der Schmelze im unimolekularen Zustande sich befinden. Aus den Diagrammen ergibt sich, dass sämtliche 6 untersuchten Systeme je einen scharfen eutektischen Punkt und eine nahezu durch den ganzen Konzentrationsbereich verlaufende eutektische Linie besitzen. Ferner fällt auf, dass in der Mehrzahl der Fälle die Schmelzlinien nur schwach gekrümmt sind und in keinem einzigen Fall in den Schmelzlinien Wendepunkte oder Knicke vorkommen, im Gegensatz zu unsern Beobachtungen an den Systemen der Dioxybenzole mit Phenanthren. Wir dürfen daher mit Sicherheit annehmen, dass hier keinerlei chemische Verbindungen zwischen den beiden Komponenten der betreffenden Systeme vorkommen und dass sich im wesentlichen auch keine Mischkrystalle, sondern nur die reinen Komponenten längs der Schmelzlinien bei der Abkühlung im festen Zustande ausscheiden. Sämtliche Systeme gehören dem Typus Va von Roozeboom an.

Die Systeme Naphtalin-Benzoesäure und Naphtalin-Salicylsäure sind schon früher von *Buguet*¹⁾ untersucht worden. Da jedoch in dessen Publikation keinerlei zahlenmässige Angaben über die beobachteten Haltepunkte gemacht worden sind und der Autor nur mitteilt, dass er bei den beiden genannten Systemen V-förmige Kurven mit eutektischen Punkten, jedoch keinerlei Anzeichen für das Auftreten von chemischen Verbindungen gefunden hat, so ist ein zahlenmässiger Vergleich zwischen unsern Resultaten und denjenigen von *Buguet* für die beiden erwähnten Systeme nicht möglich. Das von *Buguet* ermittelte Auftreten eines Eutektikums und die von ihm festgestellte Abwesenheit chemischer Verbindungen konnten wir bestätigen. Schon vorher hatten *Ferratini* und *Garelli*²⁾ die Haltepunkte verdünnter Schmelzen von Benzoesäure in Naphtalin im Bereich von 0—10 Gewichtsprozent Benzoesäure untersucht.

¹⁾ *Buguet*, C. r. **149**, 857 (1909).

²⁾ *Ferratini* und *Garelli*, G. **22**, II, 245 (1892).

Tabelle 4.
Naphtalin und Benzoesäure.

Gewichts-%	t_1^0	t_2^0	Mol-%
100,0	79,8	—	100,0
89,3	76,5	68,1	88,8
80,1	73,1	68,5	79,3
70,0	69,0	68,0	69,0
67,0	68,3	—	65,9
64,9	68,4	—	63,8
60,0	73,8	68,3	58,8
44,9	88,5	68,5	43,7
30,0	99,5	—	29,0
10,2	115,1	67,35	9,8
0,0	122,5	—	0,0

Benzoessäure

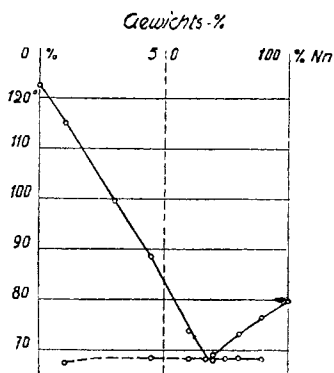


Fig. 10.

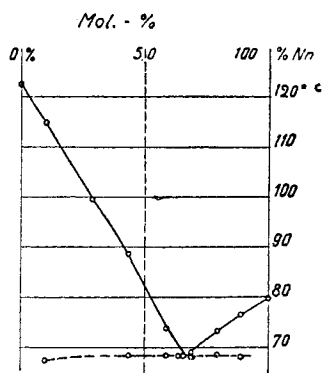


Fig. 11.

B. Systeme mit Naphtalin.

Tabelle 5.
Naphtalin und Salicylsäure.

Gewichts-%	t_1^0	t_2^0	Mol-%
100,0	79,8	—	100,0
95,0	78,3	77,3	95,4
90,0	78,0	76,7	90,7
87,0	83,4	76,7	87,8
80,0	97	77,5	81,2
60,0	116,6	77,3	61,8
39,6	134,5	77,4	41,4
29,9	138,9	77,4	31,5
20,0	146,8	76,9	21,2
0,0	158,0	—	0,0

Salicylsäure

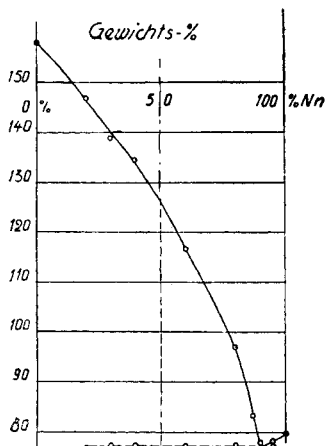


Fig. 12.

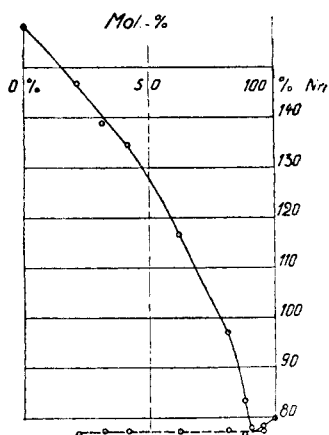


Fig. 13.

B. Systeme mit Naphtalin.

Tabelle 6.

Naphtalin und Benzoesäure-phenylester.

Gewichts-%	t_1^0	t_2^0	Mol-%
100,0	79,8	—	100,0
79,9	71,7	40	86,0
60,0	59,9	—	69,9
50,0	54,5	—	60,7
40,0	46,9	—	50,8
30,0	39,7	—	39,9
28,0	39,9	39,5	37,6
20,0	47,7	39,7	27,9
0,0	61,7	—	0,0

Benzoesäure-phenylester

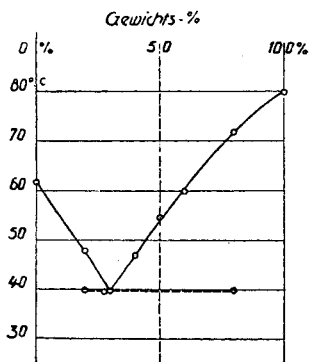


Fig. 14.

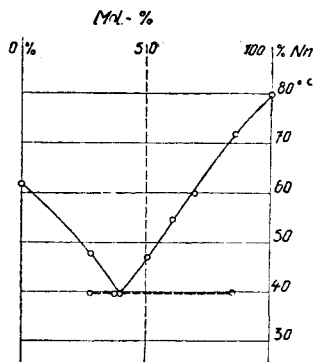


Fig. 15.

B. Systeme mit Naphtalin.

Tabelle 7.
Naphtalin und Benzoin.

Gewichts-%	t_1^0	t_2^0	Mol-%
100,0	79,8	—	100,0
83,9	76,8	74,0	93,6
81,0	74,1	73,9	87,6
70,0	86,5	74,5	79,4
49,8	103,5	74,3	62,2
35,1	113	74,5	47,3
20,5	124	73,9	29,9
0,0	132	—	0,0

Benzoin

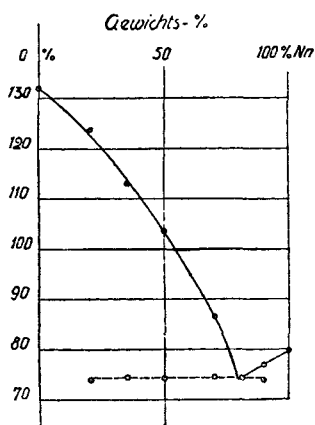


Fig. 16.

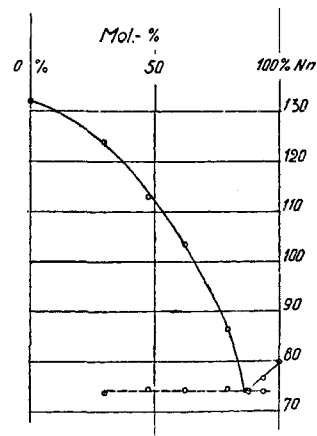


Fig. 17.

B. Systeme mit Naphtalin.

Tabelle 8.
Naphtalin und Benzil.

Gewichts-%	t_1^0	t_2^0	Mol-%
100,0	79,8	—	100,0
95,1	78,2	59,5 (50,1)	97,0
90,1	76,2	51,7	93,7
69,9	66,4	52,0	79,2
49,8	53,6	51,9	61,9
45,1	53	51,9	57,4
39,9	57,0	52,3	52,1
30,0	66,0	52,05	41,3
9,9	86	52,25	15,3
0,0	94,4	—	0,0

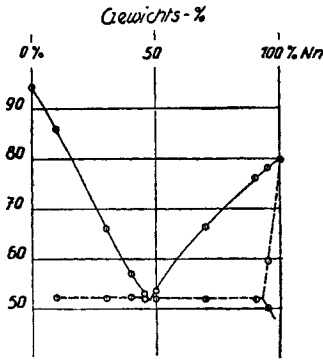


Fig. 18.

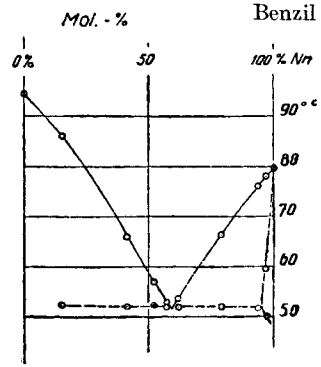


Fig. 19.

B. Systeme mit Naphtalin.

Tabelle 9.
Naphtalin und Benzilsäure.

Gewichts-%	t_1^0	t_2^0	Mol.-%
100,0	79,8	—	100,0
95,0	78,5	78,1	97,1
89,9	79,5	78,0	94,1
85,0	84,5	78,0	91,0
80,1	87	78,0	87,8
70,1	102	78,3	80,7
50,0	113,0	77,5	64,1
29,9	123	77	43,2
14,7	136	73	23,5
9,8	139	—	16,2
0,0	148	—	0,0

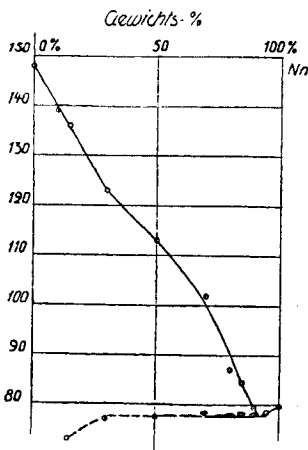


Fig. 20.

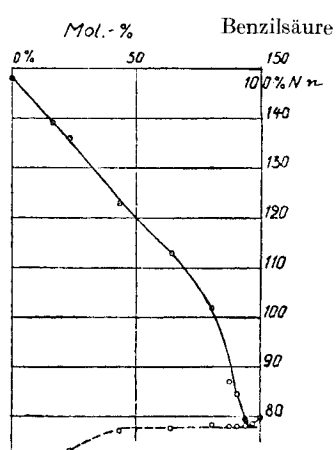


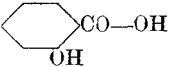
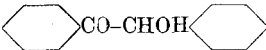
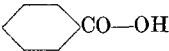
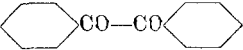
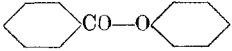
Fig. 21.

B. Systeme mit Naphtalin.

9. Der spezifische Einfluss verschiedener Substituenten am Benzoyl-Rest auf die Verschiebung der eutektischen Konzentration der betreffenden Systeme.

Mit Ausnahme der Benzilsäure können wir uns alle untersuchten 5 Körper in Analogie mit der Benzoesäure schematisch aufgebaut denken als hetero-polare Verbindungen des Benzoyl-Rests mit einem zweiten Partner, wozu noch Substitutionen am Benzolkern des Benzoyl-Rests hinzutreten können. In der folgenden Tabelle 10 sind die genannten Körper geordnet nach steigenden Werten ihrer eutektischen Konzentration an Benzoylderivat in Molprozenten. Neben dem in der ersten Kolonne enthaltenen wissenschaftlichen Namen der betreffenden Verbindung findet sich jeweils diejenige Bezeichnung, welche sich auf Grund der bekannten Konstitution ergibt, wenn man die betreffende Verbindung als hetero-polare Verbindung des Benzoyl-Restes interpretiert. Die Benzoesäure nimmt mit einer eutektischen Konzentration von 32 Molprozent eine mittlere Stellung ein.

Tabelle 10.

		Eutektische Konzentration
Salicylsäure	 = o-Oxy-benzoyl-hydrol	9 Mol-%
Benzoin	 = Oxy-benzyl-benzoyl	14 Mol-%
Benzoesäure	 = Benzoyl-hydrol	32 Mol-%
Benzil	 = Benzoyl-benzoyl	41 Mol-%
Benzoesäure-phenylester	 Phenyl-benzoat	61 Mol-%

Beim Übergang von Benzoesäure zu Salicylsäure durch Eintritt einer OH-Gruppe verschiebt sich die eutektische Molkonzentration von 32 auf 9%, also um 23% im Diagramm nach rechts. Substituiert man dagegen die Hydrolgruppe der Benzoesäure durch die Oxy-benzyl-Gruppe, um zum Benzoin zu gelangen, so verschiebt sich die eutektische Konzentration ebenfalls stark nach rechts auf rund 14 Molprozent. In beiden Fällen hat somit der Eintritt elektro-negativer

Gruppen eine Konzentrationsverschiebung nach kleineren Werten verursacht, aber entsprechend dem ungleich stärker elektro-negativen Charakter der OH-Gruppe gegenüber der Oxy-benzyl-Gruppe ist auch im ersteren Fall die Verschiebung noch erheblich grösser. Sind diese Überlegungen richtig, so muss der Eintritt positiver Gruppen an Stelle des Säurewasserstoffs eine gegenseitige Verschiebung nach steigender eutektischer Konzentration bewirken. Der Übergang von Benzoesäure zu dem daraus abgeleiteten Diketon Benzil bewirkt tatsächlich eine Verschiebung in dem erwarteten Sinne von 32 auf 41 Molprozent. Geht endlich die Benzoesäure in einen Ester, z. B. in den Phenylester über, so verliert sie nicht nur alle sauren Eigenschaften, sondern es tritt auch hier die postulierte Verschiebung nach steigender eutektischer Konzentration ein, und zwar in so ausgesprochenem Masse, dass die Konzentration im eutektischen Punkt sich von 32 auf 61 Molprozent, also nahezu auf den doppelten Wert erhöht. Zusammenfassend kann also gesagt werden, dass für die vorliegenden Systeme durch elektro-negative Substituenten die eutektische Konzentration graduell heruntergedrückt wird, um so stärker je ausgesprochener der elektro-negative Charakter des betreffenden Substituenten ausgeprägt ist. Dagegen wirken die elektro-positiven Substituenten graduell im antagonistischen Sinn durch Verschiebung des eutektischen Punkts nach steigenden Konzentrationen.

Auch das in obiger Übersicht nicht aufgeführte sechste System, nämlich Benzilsäure mit Naphtalin, fügt sich durchaus der eben ausgesprochenen Regel. Die Benzilsäure als Diphenyl-oxy-essigsäure kann man sich aus der Benzoesäure entstanden denken, indem die Phenylgruppe im Benzoylrest ersetzt wird durch eine Diphenyl-oxy-methylgruppe oder anders ausgedrückt durch eine Phenyl-oxy-benzyl-Gruppe. Auch diese Gruppe wird der Stammsubstanz Benzoesäure elektro-negative Momente neu zuführen und wie demnach zu erwarten, verschiebt sich die eutektische Molkonzentration gegenüber dem Wert 32% bei Benzoesäure bei der Benzilsäure nach dem viel niedrigeren Wert von nur 4%, dem kleinsten von uns beobachteten Wert unter den sechs untersuchten Systemen überhaupt. Die geschilderten Verhältnisse sind aus den Figuren 10—21 ersichtlich.

10. Der thermische Nachweis, dass Benzoesäure, Salicylsäure und Benzoin in Naphtalin als Doppel-Molekel in Lösung gehen im Gegensatz zu den drei andern untersuchten Körpern.

Wenn das Gesetz der molekularen Schmelzpunkt-Depressionen nicht nur für verdünnte Lösungen gültig sein soll, dann müssten in allen sechs von uns untersuchten Systemen mit Naphtalin als Lösungsmittel derjenige Kurvenast, welcher den eutektischen Punkt mit dem Schmelzpunkt des Naphtalins verbindet, eine Gerade sein und gleiche Steigung gegenüber der Abszissenachse aufweisen. Betrachten wir die Molprozent-

Diagramme der sechs verschiedenen Benzoyl-Derivate mit Naphtalin als Lösungsmittel, so dürfen wir mit grosser Annäherung den ersten Teil unserer Behauptung, nämlich, dass die Verbindungsstrecken zwischen Naphtalin-Schmelzpunkt und eutektischem Punkt gerade Strecken seien, als erfüllt ansehen. Ferner zeigt sich, dass für die drei Systeme Benzilsäure, Benzil und Benzoessäure-phenylester die Steilheit der Strecken gleich gross ist. Für die drei anderen Systeme verläuft jener Kurvenast, der die Gefrierpunkts-Depression in Naphtalin wiedergibt, viel weniger steil. Rechnet man nun bei den drei letztgenannten Systemen unter der neuen Voraussetzung, dass Benzoessäure, Benzoin und Salicylsäure in konzentrierten Schmelzen, insbesondere in der Nähe des eutektischen Punkts, zu Doppel-Molekeln in der Schmelze assoziiert seien, so verschieben sich die eutektischen Konzentrationen nach niedrigeren Werten und die Kurve wird entsprechend steiler. Die neuen Werte sind für Salicylsäure 4,39 Molprozent anstatt 8,40; für Benzoin 7,43 Molprozent anstatt 13,9; und für Benzoessäure 19,9 Molprozent anstatt 32,0. Wir haben in dem Diagramm Fig. 22 für die genannten

Lage der eutektischen Punkte.

v in Gew.-%. x in Mol.-%. o in Di-Mol-% in bezug auf das Benzoylderivat.

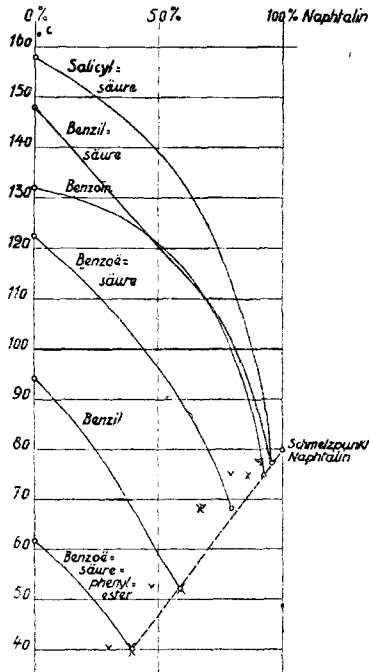


Fig. 22.

Bei Naphtalin immer einfache Molekel vorausgesetzt.
Doppelmolekel bei: Salicylsäure, Benzoessäure, Benzoin.

sechs Körper eingetragen ihre eutektischen Konzentrationen sowohl in Gewichts- wie auch in Molprozenten. Man sieht, dass die drei Punkte für Benzilsäure, Benzil und Benzoessäure-phenylester mit dem Naphtalin-Schmelzpunkt auf derselben geraden Linie liegen; trägt man jetzt ergänzend noch für die drei anderen Körper die auf Doppel-Molekel umgerechneten eutektischen Konzentrationen ein, so fallen nunmehr auch diese drei Punkte auf dieselbe Gerade durch den Naphtalin-Schmelzpunkt und die unimolaren eutektischen Punkte der drei anderen Körper. Sonach gilt das Gesetz der molaren Schmelzpunkt-Depression für alle sechs genannten Körper, gelöst in Naphtalin, auch noch bei hohen Konzentrationen bis zum eutektischen Punkt, und ferner ist damit bewiesen, dass Salicylsäure, Benzoessäure und Benzoin in Naphtalin Doppelmolekeln bilden. Bekanntlich lässt sich mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes zeigen¹⁾, dass die Benzoessäure in Benzol ebenfalls Doppelmolekeln bildet, in Äther und in Wasser dagegen unimolekular sich löst²⁾. Sieht man näher zu, welche von den sechs untersuchten Körpern keine Doppelmolekeln bilden, so sind darunter das Diketon Benzil und der Benzoessäure-phenylester weitgehend abgesättigt und demzufolge chemisch indifferent, dagegen sind Benzoessäure, Salicylsäure und Benzoin ungleich reaktionsfähiger, denn zwei davon sind Säuren und der dritte Körper, das Benzoin, enthält die sehr reaktionsfähige Keton-Alkohol-Gruppe und bildet demzufolge ein Osazon und reduziert *Fehling'sche* Lösung; dass also diese elektrisch nicht ausgeglichenen Körper in einem Lösungsmittel von kleiner Dielektrizitätskonstante Doppelmolekeln bilden, im Gegensatz zu einem Keton und einem Ester, darf nicht überraschen.

11. *Über die Gültigkeit des Raoult-van t'Hoff'schen Gesetzes der konstanten molaren Schmelzpunktsdepression für konzentrierte Schmelzen mit Naphtalin als Lösungsmittel.*

Um die vermutete Gültigkeit des erwähnten Gesetzes zu prüfen, wählen wir die Reihe der durch steigende hohe Konzentrationen von Benzoessäure-phenylester hervorgebrachten Depressionen des Naphtalin-Schmelzpunktes. Wir dividieren die Depressionen durch hundert, multiplizieren mit den zugehörigen Molprozentzahlen und erhalten so die Depression des Schmelzpunktes von 1 Mol in hundert Mol Lösung. In der folgenden Tabelle 11 ist t die Temperatur beginnender Erstarrung für die zugehörige Molkonzentration x an Fremdkörper und z die durch Subtraktionen des t vom Schmelzpunkt des Naphtalins $79,8^\circ$ errechnete (Tab. 11) Schmelzpunktsdepression für Konzentrationen von 14 Molprozent bis 61 Molprozent Ester, gelöst in Naphtalin. Wie man aus der Zusammenstellung in Tabelle 11 erkennt, ist nicht nur — abgesehen vom ersten Wert — die Konstanz der Molardepression innert der Fehler-

¹⁾ W. Nernst, Z. physikal. Ch. **8**, 110 (1891).

²⁾ C. Knaus, Diss. Basel 1923, S. 38.

grenzen der Messung erwiesen, sondern darüber hinaus ergibt sich gerade für die höchsten Konzentrationen eine sehr gute zahlenmässige Übereinstimmung mit den an ganz verdünnten Lösungen mit 68 bis 69 beobachteten Werten¹⁾ (vgl. *Landolt-Boernstein*, Tabelle 180 B, IV. Auflage).

Tabelle 11.

Molare Schmelzpunktsdepression für Benzoesäure-phenylester in Naphtalin.

$$E = \frac{(t_0 - t) \cdot 100}{x \text{ Mol-}\%}$$

Mol-% x	t°	(t ₀ - t)°	E
0,0	79,8	—	—
14,0	71,7	8,1	57,1
31,1	59,9	19,9	64,0
39,3	54,5	25,3	64,4
49,2	46,9	32,9	66,9
61,0	39,7	40,1	66,7

Tabelle 12.

Molekulare Schmelzpunktsdepression E in Naphtalin aus den eutektischen Punkten berechnet ohne Doppelmolekeln.

	Mol-% x im eutektischen Punkt	$E = \frac{(\vartheta - \vartheta_0) \cdot 100}{x}$
Salicylsäure	9,0	29,1
Benzoin	13,9	35,6
Benzoesäure	32	37,2
Benzil	41	67,8
Benzoesäure-phenylester	61	66,7

Aus *Landolt-Boernstein*, IV, Tabelle 180 B: $\frac{R \cdot \vartheta^2}{w \cdot 100} = 69,7$ $\vartheta = 273^0 + 80^0 = 353^0$
 $w = 35,50$

w = Schmelzwärme pro Gramm; ϑ = Schmelzpunkt; ϑ_0 = eutektische Temperatur.

Tabelle 13.

Molekulare Schmelzpunktsdepression E in Naphtalin aus den eutektischen Punkten berechnet mit einfachen Molekeln für Benzil und Benzoesäure-phenylester und Doppelmolekeln für die drei andern Körper.

	Mol-%	E
Salicylsäure (Doppelmolekel)	4,39	59,3
Benzoin (Doppelmolekel) . .	7,43	66,6
Benzoesäure (Doppelmolekel)	19,91	60,3
Benzil	41	67,8
Benzoesäure-phenylester . .	61	66,7

¹⁾ Die Zahlen bei *Landolt-Börnstein* sind 10 mal kleiner, weil sie sich auf 1000 g Lösungsmittel beziehen, also 6,8 und 6,9 statt 68 und 69.

Wir haben ferner für die eutektischen Konzentrationen der fünf Systeme mit Benzoylderivaten, gelöst in Naphtalin, die molaren Depressionen des Schmelzpunkts in gleicher Weise berechnet, zunächst unter der Voraussetzung, dass alle Benzoylderivate einfache Molekel bilden (Tab. 12) und hierauf, weil für Benzoesäure, Salicylsäure und Benzoin die Werte zu klein und wenig übereinstimmend sich ergaben, nochmals für die letztgenannten drei Körper unter der Voraussetzung, dass sich Doppelmolekel in der Schmelze gebildet hätten (Tab. 13).

Der Vergleich der Werte für die molaren Depressionen beweist die Richtigkeit unserer Annahme bezüglich der Doppelmolekel schlagend und überdies ist bei allen 5 Körpern nunmehr die Koinzidenz einerseits mit dem Wert der beobachteten Depression an sehr verdünnten Lösungen und andererseits auch mit dem aus *van t'Hoff's* Formel aus Schmelzwärme w und Schmelzpunkt ϑ in absoluter Zählung ermittelten Werte in guter Übereinstimmung.

Berechnen wir endlich die Schmelzwärme des Naphtalins aus den in Tabelle 13 niedergelegten Werten der molaren Depression E , wie sie sich aus unsern Bestimmungen für die betreffenden eutektischen Konzentrationen ergibt, so folgt für die Schmelzwärme des Naphtalins aus Benzoin der Wert 37,4, aus Phenyl-benzoat 37,36, und aus Benzil 36,75, während die kalorimetrische Bestimmung durch *Eykman*¹⁾ den Wert 36,04 Kalorien Schmelzwärme pro Gramm ergeben hat.

Basel, Physikalisch-chemische Anstalt der Universität.

Vergleichende Untersuchungen über Quellung und Acetylierung von Cellulose

von August L. Bernoulli, Max Schenk und Werner Hagenbuch.

(21. V. 30.)

Inhaltsverzeichnis.

Theoretischer Teil.

A. Allgemeiner Teil. 1. Über den Aufbau der Cellulose 535; 2. Die Hydroxylgruppen der Cellulose 537.

B. Spezieller Teil. 1. Die Additionsverbindungen der Cellulose 538; 2. Die Veresterung der Cellulose 539; 3. Beziehungen zwischen Laugeneinwirkung und Veresterung 541.

Experimenteller Teil.

A. Einwirkung von Natronlauge auf Viskose. 1. Die Quellung von Viskose 546; 2. Die Verbindungen der Viskose mit Natriumhydroxyd 548.

B. Die Veresterung der nativen Cellulose. 1. Einwirkung von Eisessig 550; 2. Einwirkung von Essigsäure-anhydrid 551; 3. Vorbehandlung mit Natronlauge 553.

¹⁾ Z. physikal. Ch. 3, 113 (1889).

C. Die Veresterung von regenerierter Cellulose. 1. Einwirkung von Eisessig 557; 2. Einwirkung von Essigsäure-anhydrid 559; 3. Acetylierung durch Eisessig und Essigsäure-anhydrid 561; 4. Wirkung der Vorbehandlung durch Natronlauge auf die Acetylierung 562; 5. Veresterung bei Gegenwart von Katalysatoren 566.

D. Die Kinetik der Veresterung 569. Zusammenfassung der Resultate 569.

Theoretischer Teil.

Die grosse Bedeutung, die die Acetyl-cellulose in den letzten Jahren erlangt hat, lässt es wünschenswert erscheinen, den Mechanismus der Acetylierung genau zu kennen.

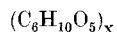
Der Zweck vorliegender Untersuchung ist es, die Quellung und Acetylierung, einerseits von nativer Cellulose wie Baumwolle, und andererseits von regenerierter Cellulose wie Viskose oder Kupferoxydammoniakseide, bei systematisch abgeänderten Versuchsbedingungen, in ihrem zeitlichen Verlaufe zu verfolgen. Dabei soll insbesondere die Frage nach der Existenz von wohl definierten Acetatstufen, die bestimmten ganzzahligen stöchiometrischen Verhältnissen entsprechen, kritisch untersucht werden.

Um unsere Problemstellung richtig zu erfassen, ist es nötig, über die von anderen Forschern gewonnenen Hauptresultate und die daraus von ihnen gezogenen Schlussfolgerungen einen kurzen Überblick zu geben.

A. Allgemeiner Teil.

1. Über den Aufbau der Cellulose.

Die gewöhnliche Auffassung der Cellulose als hochmolekularer Stoff, entstanden durch den Zusammenschluss einer unbekanntenen Anzahl niedrig molekularer Grundkörper, wird gegeben durch die Formulierung



Diese sagt uns jedoch nichts über die Grösse von x , und sagt uns auch nichts aus über die Kräfte, die den Zusammenhalt des Grundkörpers zu einem komplizierten höheren Gebilde bewerkstelligen.

Entweder verbindet sich der Grundkörper, der seinerseits aus einem oder mehreren Glucoseresten bestehen kann, nach Art der Atome in der Molekel durch chemische Hauptvalenzen zu einem Polymeren. Es ist also die Polymerisation, die hier als Hauptmerkmal in den Vordergrund tritt. Oder aber man erklärt sich den Zusammenhalt durch Assoziation des Grundkörpers, indem man annimmt, dass Nebenvalezen oder Gitterkräfte, wie sie in einem Krystall wirken, die Ursache seien. Dadurch gibt man die Selbständigkeit der Molekeln auf; es sind keine Makromolekeln, sondern nur Atomkomplexe in einem Raumgitter vorhanden.

In den letzten Jahren hat die Polymerisationstheorie durch die Arbeiten von *Staudinger*¹⁾ und seiner Schule und ganz besonders durch die neuesten Veröffentlichungen von *K. H. Meyer* und *Mark*²⁾ an Bedeutung stark zugenommen. Weil diese Arbeiten die Gesamtheit der Resultate der Celluloseforschung am besten und vollständigsten zu deuten vermögen, seien sie hier kurz zusammengefasst wiedergegeben.

Cellbiosereste, als Grundbausteine angenommen, werden durch Sauerstoffbrücken, also Hauptvalenzen, zu langen Ketten, die in Richtung der Faserachse verlaufen, aneinandergelagert. Die Länge einer solchen Kette, die sich als digonale Schraubenachse ergibt, mag etwa 30—50 Glucoseresite betragen. 40—60 solcher Ketten werden nun durch Nebervalenzkräfte, die senkrecht zur Faserachse wirken und hervorgerufen werden durch die Zusammenwirkung der Hydroxylgruppen einerseits und der Sauerstoffbrücken andererseits, zu einem Krystalliten oder Micell zusammengehalten. Dieses hätte die Form eines Ellipsoides oder wäre, wie *Katz* und *Samwel*³⁾ aus Messungen dünner Acetylcelluloseschichten auf Wasser schlossen, draht- oder blattförmig.

Es herrscht also die Kombination: Hauptvalenzkräfte in der Faserrichtung (*b*-Achse) und Gitterkräfte in den beiden übrigen (*a*- und *c*-Achsen) senkrecht zur ersten stehenden. Das röntgenographisch bestimmte Elementarparallelepiped ist von monoklin quadratischer Form und enthält 4 Glucoseresite mit 24 C- und 20 O-Atomen (Fig. 1). Zudem ist ein zweites genau gleiches Gitter so in das erste gestellt, dass dessen Ketten parallel zur *b*-Achse durch das Zentrum des Elementarparallelepipedes des ersteren und umgekehrt gehen. Es kommt somit in das Zentrum jedes Elementarwürfels ein Glucose-anhydridrest.

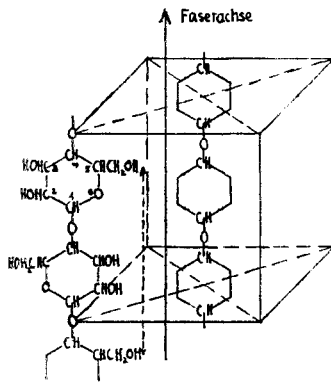


Fig. 1.

Die Röntgenuntersuchung, auf Grund deren eine krystalline raumgitterartige Struktur für die Cellulose festgestellt wurde, sagt jedoch nichts über die Kräfte aus, die zwischen den Atomkomplexen herrschen. Es ist deshalb begreiflich, dass noch vor nicht langer Zeit und gerade auf Grund dieses Nachweises nicht auf eine neue Gitterart mit Hauptvalenzketten in einer Faserrichtung geschlossen wurde, sondern dass man einfach die üblichen Molekelgitter mit den in ihnen wirkenden Kräften auf die Cellulose übertrug.

Wir kommen damit zu der zweiten Klasse von Forschern, die eine Assoziation eines Elementarkörpers von konstantem Polymerisationsgrad, deren Grad von äusseren Bedingungen abhängig ist, annehmen. Wesentlich ist für diese Auffassung, dass es bis heute noch nicht gelungen ist, Zwischenstufen zwischen hoch- und niedermolekularen

¹⁾ *Staudinger*, 2. Mitt. *Helv.* **7**, 23 (1924), bis 31. Mitt. **12**, 1107 (1929); **B.** **53**, 1073 (1920), bis 33. Mitt. **B.** **63**, 222 (1930).

²⁾ *K. H. Meyer* und *Mark*: **B.** **61**, 593 (1928); *Z. physikal. Ch.* [B] **2**, 115 (1929).

³⁾ *Katz* und *Samwel*, *Naturwissenschaften* **16**, 562 (1928).

Stoffen, etwa Ester oder Äther, von Octasacchariden zu isolieren. Molekularvalenzen sind also hier ausschliesslich für die Unfähigkeit dieser hochmolekularen Stoffe, zu verdampfen oder in Lösung zu gehen, verantwortlich. Es besteht demnach kein prinzipieller Unterschied zwischen gewöhnlichen Krystallen und krystallisierter Cellulose. Der molekulare Affinitätsausgleich¹⁾, also die Festigkeit des Molekelaggregates ist einerseits abhängig von der Bildung von Sauerstoffbrücken und andererseits von der An- oder Abwesenheit der Hydroxylgruppen.

Von den Ansichten über die Grösse des Grundbausteines, die sich meistens auf Abbauprobe stützen, seien nur einige wenige hervorgehoben. *Pringsheim*²⁾ glaubt, dass das Cellosan, wie er das Glucose-anhydrid nennt, befähigt sei, zu assoziierten Gebilden zusammen zu treten. *Karrer*³⁾ dagegen sieht den Cellobioserest als Elementarkörper der Cellulose an und glaubt aus vergleichenden Untersuchungen den Polymerisationsgrad mit 2 annehmen zu dürfen. Wir erhalten so eine dimere Anhydro-cellobiose. *Irvine*⁴⁾ beschränkt die Zahl der Glucosereste auf drei.

Unter den Vorschlägen, die eine beschränkte Anzahl von Glucoseresten in der Cellulosemolekel annehmen, spielt die Zahl Vier eine besonders grosse Rolle, sie kehrt am häufigsten wieder. Schon *Herzog* und *Jancke*⁵⁾ leiten aus ihren Röntgendiagrammen ab, dass die Cellulosemolekel eventuell identisch mit dem Elementarparallelepiped sein könnte, dass ihr demnach also 24 C- und 20 O-Atome zukämen. Auch die dimere Anhydro-cellobiose von *Karrer* lässt sich schliesslich als ein aus vier Glucoseresten aufgebauter Körper denken. In Verbindungen der Cellulose mit andern Stoffen findet man ebenfalls ähnliche Verhältnisse. Bei der Reifung der Viskose entsteht nach längerer Zeit ein Xanthogenat, also ein Ester der Dithiokohlensäure, der einen Xanthogensäurerest auf ein $(C_6H_{10}O_5)_4$ enthält. Wir legen besonderen Wert auf die Annahme dieses Polymerisationsgrades. *Malm* und *Clark*⁶⁾ haben auf Grund allerdings wenig gut fundierter Versuche über die Acetylierfähigkeit der Cellulose mit Essigsäure behauptet, die Cellulose sei ein Vielfaches eines Grundkörpers bestehend aus vier Glucoseresten — $(C_6H_{10}O_5)_4$ —. Inwiefern diese Schlussfolgerung unrichtig ist, ergibt sich aus unseren Untersuchungen, die im speziellen theoretischen Teil interpretiert werden.

Die Anhänger der Assoziationstheorie verfügen also im allgemeinen über weniger übereinstimmende Forschungsergebnisse als diejenigen, welche die Polymerisation zu langen Ketten befürworten.

2. Die Hydroxylgruppen der Cellulose.

Da wir es bei der Einwirkung von Lauge auf Cellulose und bei deren Veresterung hauptsächlich mit den Hydroxylgruppen zu tun haben, rechtfertigt es sich, noch etwas ausführlicher auf diese Gruppen einzugehen.

Schon *Green*⁷⁾ stellte die Forderung auf, dass die Cellulose entsprechend ihrer Fähigkeit, ein Trinitrat und ein Triacetat zu bilden, drei Hydroxylgruppen enthalten müsse. Darüber sind sich auch heute noch die meisten Forscher einig. Es ist deshalb auch nicht verwunderlich, dass alle aufgestellten Strukturformeln darin übereinstimmen, dass sie zwei sekundäre und eine primäre OH-Gruppe enthalten. Sie sind es also, die die Möglichkeit der Alkoholatbildung, der Veresterung

¹⁾ *Bergmann*, A. **445**, 1 (1925).

³⁾ *Karrer*, Cellulosechemie **2**, 127 (1921).

²⁾ *Pringsheim*, A. **448**, 163 (1926).

⁴⁾ *Irvine*, Soc. **121**, 1585 (1922).

⁵⁾ *Herzog* und *Jancke*, Z. angew. Ch. **34**, 386 (1921).

⁶⁾ *Malm* und *Clark*, Am. Soc. **51**, 274 (1929).

⁷⁾ *Green*, Soc. **81**, 811 (1906).

und Verätherung usw. schaffen. Aber nicht nur diese rein chemischen Betätigungen ermöglichen die Hydroxylgruppen, sondern sie sind auch verantwortlich für die Adsorption von Feuchtigkeit und Farbstoffen und für die Nebervalenzkräfte, welche die Ketten zu den Micellen zusammenhalten. Sie zeigen also eine polare Bindungskraft, wie sie in den erhöhten Siedepunkten der Alkohole und in verstärktem Masse beim Wasser infolge Assoziation zum Ausdruck kommt. Das gleiche gilt für die elektrostatische Quellung, als einer Anziehung der Dipole des Wassers an die Hydroxylgruppen. Diese ziehen sich im Krystallit an mit einer Kraft, die proportional mit der Zahl der aneinander gereihten Glucosereste zunimmt.

B. Spezieller Teil.

1. Die Additionsverbindungen der Cellulose.

Von der Cellulose mit Alkoholcharakter können wir erwarten, dass sie befähigt sei, eine Verbindung von der Form $C_6H_9O_4 \cdot ONa$ zu bilden.

Jedoch Untersuchungen, wie sie schon vor längerer Zeit von *Vieweg*¹⁾ durchgeführt wurden, zeigen, dass wir es bei der Einwirkung von Natronlauge auf Cellulose nicht mit einem eigentlichen Alkoholat zu tun haben, sondern dass eine Addition der Natriumhydroxymolekeln an die Hydroxylgruppen vorliegt.

Bis in allerjüngster Zeit sind diese Versuche immer wieder bestätigt, aber auch angegriffen worden. Kürzlich haben wieder *Rassow* und *Wolf*²⁾ unter Anwendung aller erdenklichen Vorsichtsmaßnahmen den Beweis erbracht, dass eine additive Doppelverbindung oder eine komplexe Base vorliegt. *Vieweg* berechnete aus seiner Treppenkurve folgende Verhältnisse:

$(C_6H_{10}O_5)_2NaOH$ mit 10,98% NaOH. und

$(C_6H_{10}O_5)NaOH$ mit 19,61% NaOH.

Daraus den Schluss zu ziehen, die Cellulose bestünde aus Cellobioseresten, war natürlich verfrüht. Er bemerkte dann auch später³⁾ an Untersuchungen von Crinol (gefälltes Kupferoxydammoniak), dass dieses nach der Aufnahme von 6% Natriumhydroxyd einen Knickpunkt zeigt, was einer Molekel NaOH auf vier Glucosereste entspricht. Einen ähnlichen Wendepunkt konnte er bei der Baumwolle nur undeutlich feststellen.

Wenig bekannt war bis jetzt darüber, ob regenerierte Cellulose — in unseren Untersuchungen wurde Viskose gewählt — genau gleiche oder andere Additionsverbindungen mit Natronlauge ergibt. Da nämlich eine Molekel NaOH sich mit verschiedenen Alkoholmolekeln verbinden kann, wäre es gut denkbar, dass ein anderer physikalischer Zustand der Micellen auch neue Kombinationen an Molekelverbindungen zulassen könnte.

Als sehr charakteristisch und scharf ausgeprägt kann die Quellung der Viskose in Natronlauge angesehen werden. Wie zu erwarten, zeigt es sich, dass den dabei auftretenden Maxima genaue Additionsverbindungen entsprechen. Sie lassen sich durch die Formeln:

$(C_6H_{10}O_5)_6NaOH$ mit 3,95% NaOH.

$(C_6H_{10}O_5)_4NaOH$ mit 5,81% NaOH. und

$(C_6H_{10}O_5)_2NaOH$ mit 10,98% NaOH

¹⁾ *Vieweg*, B. **40**, 3876 (1907).

²⁾ *Rassow* und *Wolf*, B. **62**, 2949 (1929).

³⁾ *Vieweg*, B. **41**, 3269 (1908).

ausdrücken. Es sind also in der Tat die Additionsverbindungen veränderlich, je nach dem wir native oder regenerierte Cellulose vor uns haben. Diese Resultate zeigen, dass es nicht angängig ist, daraus ohne weiteres Schlüsse auf die Konstitution zu ziehen. Sie können nur dazu dienen, das komplizierte System von Nebenvalenzen und ihre spezifische Natur aufzuklären.

2. Die Veresterung der Cellulose.

Bis in die allerneueste Zeit hat man sich wenig oder gar nicht mit dem Mechanismus der Veresterung der Cellulose befasst. Man nahm einfach an, dass bei der Bildung des Triacetates in jedem Zeitpunkt des Reaktionsablaufes ein Gemisch von mehr oder weniger acetylierten Produkten vorhanden sei. Eine Trennung in Mono-, Di- und Triacetate, wie man etwa aus einer verschiedenen Veresterungsgeschwindigkeit der primären und sekundären Hydroxylgruppen hätte erwarten können, gelang nicht.

*Nakashima*¹⁾ nimmt auf Grund von Verätherungen und Veresterungen von Alkali-cellulose an, dass die Hydroxylgruppen auf folgende drei Arten reagieren können: 1. eine Hydroxylgruppe ist reaktionsfähig und höhere Derivate sind schwer zu erreichen; 2. zwei Hydroxylgruppen sind reaktionsfähig und der Rest wenig; 3. alle drei Hydroxylgruppen sind reaktionsfähig. Aus Mangel an Versuchsmaterial lässt sich die Richtigkeit dieser Annahmen schwer beurteilen. Mit den durch unsere Arbeit erhaltenen Resultaten lässt sich nur eine teilweise Übereinstimmung nachweisen.

Die üblichen Acetylierungsverfahren der Technik, die zur Hauptsache nur in Patentschriften²⁾ niedergelegt sind, verwenden zur Beschleunigung der Veresterung saure Katalysatoren. Da solche jedoch neben der Überwindung von Molekularkräften stark hydrolysierend wirken, sind sie zum Studium des Reaktionsverlaufes nicht geeignet. Zudem ist es besser, die Faser im Faserverbände so zu acetylieren, dass keine Lösung eintritt. Die Veresterung wird dann in eine topochemische Reaktion übergeführt und so den morphologischen Eigenschaften der Struktur der gewachsenen oder im Streckspinnverfahren hergestellten Faser genau angepasst. Arbeitet man mit möglichst weitgehender Ausschaltung von irgendwelcher Acetolyse, so wird ein beträchtlicher Essigsäuregehalt erreicht, bevor sich die Faser in den üblichen Lösungsmitteln zu lösen beginnt. Um die Hydrolyse und den ihr schon bei kleinstem Acetylgehalt nachfolgenden Zerfall der Faser tunlichst zu vermeiden, bestehen bis jetzt nur einige wenige Methoden. Man behandelt z. B. Alkalicellulose mit Säurechloriden unter Pyridinzugabe³⁾, oder aber man wäscht Alkalicellulose mit Wasser alkali-frei und verestert nachher in einem Gemisch von Essigsäure-anhydrid und Pyridin, wie das *Hess*⁴⁾ erstmals durchgeführt hat. Beide Verfahren verlangen jedoch eine Vorbehandlung der Cellulose, um im einen Fall sofort und im anderen bei erhöhter Temperatur nach einigen Wochen das Triacetat zu erreichen.

Um den genauen Reaktionsverlauf der Veresterung zu studieren, bleibt deshalb nichts anderes übrig, als sich der auch bei höherer Temperatur ausserordentlich langsamen Einwirkung von Eisessig oder Essigsäure-anhydrid zu bedienen.

Malm und *Clark*⁵⁾ haben nun gezeigt, dass beim Behandeln von Baumwolle bei erhöhter Temperatur mit Eisessig oder homologen Fettsäuren nach sehr langer Zeit ein Grenzwert erreicht wird, der dem Acetat ($C_{24}H_{39}O_{20}$)(COR) entspricht. Daraus glaubten

¹⁾ *Nakashima*, J. Soc. Chem. Ind. Japan **32**, 83 (1929).

²⁾ *Wohl*, D.R.P. 139669 (1899). — *Miles* U.S.P. 733729 (1903); U.S.P. 834340 (1904); U.S.P. 809935 (1906); U.S.P. 1645915 (1927); E.P. 279796 (1927).

³⁾ E.P. 297766 (1928).

⁴⁾ *Hess*, B. **61**, 1461 (1928).

⁵⁾ *Malm* und *Clark*, loc. cit.; U.S.P. 1687059 (1928).

die beiden Forscher den Schluss ziehen zu dürfen, dass die Cellulose als ein Vielfaches des Grundkörpers $(C_6H_{10}O_5)_4$ zu formulieren sei. Mit allen mercerisierten und regenerierten (gefällten) Cellulosen, wie Kupferseide und Viskose, erhielten sie wiederum nach langer Zeit einen Grenzwert, der eine Verbindung darstellt, die einen Acetylrest auf einen Glucoserest $(C_6H_5O_5)(COR)$ enthält.

Eine Erklärung für dieses Verhalten wird nicht gegeben.

Über den Verlauf der Acetylierung gibt die Untersuchung ebenfalls keinen Aufschluss und vermag auch nicht den Unterschied des Veresterungsgrades von nativer und mercerisierter Baumwolle einerseits und nativer und regenerierter Cellulose andererseits zu deuten.

Unsere Versuche, die mit Hilfe von Essigsäure-anhydrid als dem wenigst hydrolysierenden Agens durchgeführt wurden, haben nun gezeigt, dass sowohl Baumwolle wie auch Viskose in drei von einander unabhängigen, zeitlich aufeinanderfolgenden Stufen in das Triacetat übergeführt werden. Dass dabei die beiden von *Malm* und *Clark* festgestellten Grenzwerte nicht ganz erreicht werden, spricht weder gegen die Richtigkeit ihrer Feststellungen, noch gegen die Annahme, dass sie erreicht würden, wenn nicht eine gewisse Überlagerung der verschiedenen Stufen stattfände.

Wie lassen sich nun diese Stufen deuten? Sie erklären sich aus einer langsamen Überwindung der Nebervalenzkräfte. Es ist dies die erste bekannte Reaktion der Cellulose, die etwas genauer zeigt, von wie ausserordentlichem Einfluss diese Molekularkräfte sind und dass diese in der Viskose sowohl, wie auch in der Baumwolle quantitativ genau gleich lokalisiert und von gleicher spezifischer Wirksamkeit sind, also genau so präzisiert wie Hauptvalenzen. Weshalb Eisessig und Essigsäure-anhydrid diese Kräfte so ausserordentlich schwer im Gegensatz zu der momentanen Wirkung der Natronlauge zu überwinden vermögen, dafür fehlt bis jetzt noch eine Erklärung. Versuchen wir diese Erscheinungen für die Konstitutionsermittlung der Cellulose auszuwerten, so kommen wir ebenfalls nicht sehr weit. Denn auf den durch Hauptvalenzen gebildeten Atomkomplex dürfen natürlich aus Reaktionen, die nur ein Abbild der Gitterkräfte zu geben vermögen, keine Schlüsse gezogen werden. Es ist deshalb kaum zulässig, mit *Malm* und *Clark* einen Grundkörper von der Konstitution $(C_6H_{10}O_5)_4$ anzunehmen. Denn dass die Reaktion nicht weiter verläuft, liegt nur an der Unfähigkeit des Eisessigs, auf weitere Nebervalenzkräfte spaltend zu wirken. Wir hätten ja demnach auch einen chemischen Unterschied zwischen nativer und regenerierter Cellulose. Dies ist jedoch zur Genüge widerlegt worden. Eines steht fest, dass viele Eigenschaften, die diesen „hochmolekularen“ Stoffen eigen sind, aus solchen Nebervalenzkräften erklärt werden können, und dazu nicht die polymeren Glucoserestketten herbeigezogen werden müssen.

Eine quantitative Zergliederung der Gitterkräfte ist nur in bezug auf die Hydroxylgruppen möglich. Es wäre der Verlauf der Veresterungsreaktion demnach etwa von folgendem Schema: Vorerst sind

keine Hydroxylgruppen für die Einwirkung der Essigsäure frei, dann eine auf vier Glucosereste, später eine auf einen Glucoserest und zuletzt drei auf einen Glucoserest. Eine scharfe Trennung ist jedoch nicht möglich.

3. Beziehungen zwischen Laugeneinwirkung und Veresterung.

Durch die Vorbehandlung von Baumwolle oder regenerierter Cellulose mit Natronlauge wird die Reaktionsfähigkeit gegenüber Essigsäureanhydrid wesentlich gesteigert. Irgendwelche genaueren Zusammenhänge zwischen Laugenkonzentration, Temperatur und Einwirkungsdauer einerseits und Veresterungsgeschwindigkeit und Verlauf andererseits sind bis jetzt noch nicht bekannt.

Schon öfters wurde versucht, eine Alkali-Cellulose von bestimmtem Alkaligehalt mit Säurechloriden so umzusetzen, dass das Natriumhydroxyd quantitativ durch den Säurerest ersetzt wird. Befriedigende eindeutige Resultate konnten begreiflicherweise nicht gefunden werden, da ein solch einfacher Zusammenhang zwischen Additionsverbindung und Hauptvalenzbetätigung nicht zu erwarten ist.

*Kita*¹⁾ findet, dass Fettsäure-chloride mit Alkalicellulose von Konzentrationen 15—35 Vol.-%, die der *Vieweg*'schen Verbindung $(C_6H_{10}O_5)_2NaOH$ entsprechen, ein Produkt von 1 Mol. Fettsäure auf 3 oder 4 Mol. $C_6H_{10}O_5$ liefern; für Laugen von der Konzentration 35 Vol.-%, wo $(C_6H_{10}O_5)NaOH$ angenommen ist, dagegen 1 Mol. Fettsäure auf 2 Mol. $C_6H_{10}O_5$. Mit Benzoyl-chlorid konnte er weder die Stufen der konstanten Verbindungen noch ein Anzeichen für ein Ansteigen bei 35 Vol.-% beobachten. Naphtoesäure-chlorid gibt für Alkalilauge von 20—45 Vol.-% eine konstante Verbindung mit 1 Mol. Säure auf 4 Mol. $C_6H_{10}O_5$. Zum Unterschied gegenüber den Fettsäure-chloriden wird hier keine zweite Verbindung beobachtet. *Hauser* und *Muschner*²⁾ fanden, dass die Konzentration der Natronlauge nicht bestimmend ist für den Wertgrad der Benzoylierung, sondern nur für mehr oder weniger vollständige Bildung des Mono-esters der Cellulose. *Nakashima*³⁾ wandelt mit 40—50 Vol.-proz. Natronlauge hergestellte Alkalicellulose mit Benzylchlorid quantitativ zu einem Diäther um. Alkalicellulose mit 10—20 Vol.-proz. Natronlauge hergestellt, ergibt Äther, die weniger als $\frac{1}{2}$ Mol. Benzyl auf 1 Mol. $C_6H_{10}O_5$ enthalten.

Ohne die einzelnen Resultate zu diskutieren, soll diese ihrerseits unvollständige Aufzählung nur zeigen, dass bis jetzt auf dem Wege der Veresterung und Verätherung von Alkalicellulose keine übereinstimmenden Resultate erzielt werden konnten. Der Grund zu diesem Misserfolg mag wohl darin liegen, dass man sich weder quantitativ noch qualitativ über die Wirkungen des Alkalis im klaren war. Die Fragestellung ist also so: 1. Wie wirkt die Vorbehandlung mit Natronlauge auf Cellulose ein und 2. Wie wirkt erstere ein auf den Gang und die Geschwindigkeit der Veresterung?

Waschen wir Alkalicellulose mit Wasser völlig frei von Natronlauge, so werden diejenigen Nebervalenzen, die durch die Natriumhydroxydmolekeln abgesättigt worden sind, nicht sofort wieder zur

1) *Kita*, The Artificial Silk World, Nov. 1928.

2) *Hauser* und *Muschner*, Z. angew. Ch. **26**, 137 (1913).

3) *Nakashima*, J. Soc. Chem. Ind. Japan (Suppl.) **32**, 8 B (1929).

Gitterkräftebetätigung von Cellulosemolekel zu Cellulosemolekel verwendet, sondern kompensieren sich, wenn wahrscheinlich auch nicht völlig, mit den Dipolen des Wassers. Im nassen Zustande werden nun erst nach längerer Zeit, ähnlich der Xanthogensäurerest-Abspaltung während der Viskosereifung, die Wassermolekeln verdrängt; es tritt wieder die Molekularkräftebetätigung zwischen den Cellulosekomplexen direkt in den Vordergrund. Viel schneller geht dieser Prozess beim Trocknen. Die Restbestände ungesättigter Nebenvalenzen, die als Mercerisierungseffekt zurückbleiben, sind gegenüber der gesamten Kräfteverschiebung sehr klein. Wieviel Hydroxylgruppen nach der Behandlung mit Natronlauge „befreit“ oder aktiviert worden sind, ist eine Funktion der Konzentration der Natronlauge, und neben der Dauer der Einwirkung ganz besonders abhängig von der Temperatur. Alle Hydroxylgruppen, die also nach der Alkalisierung nicht mehr ihre Nebenvalenzen gegenüber dem Cellulosemolekelkomplex, sondern gegen das Wasser betätigen, werden leicht bei tiefer Temperatur von Essigsäure-anhydrid verestert.

Aus unseren Untersuchungen haben sich nun folgende Zusammenhänge zwischen der Vorbehandlung von Baumwolle und regenerierter Cellulose ergeben. Bei beiden wurden nur Konzentrationen der Natronlauge angewendet, die einerseits dem Beginn der beiden Verbindungen in der *Vieweg'schen* Kurve und andererseits den beiden ersten Maxima der Quellungskurve der Viskose entsprechen.

Mercerisieren wir native Cellulose mit 18-proz. Natronlauge, waschen sie dann alkalifrei und acetylieren mit Essigsäure-anhydrid, so finden wir, dass ungefähr eine Hydroxylgruppe auf vier Glucosereste frei gemacht worden ist. Die erste Stufe, die die Veresterung ohne Vorbehandlung zeigt, fällt also weg.

Mit 40-proz. Lauge erhalten wir eine Aktivierung von etwa einer Hydroxylgruppe auf ein $C_6H_{10}O_5$. Ähnliche Effekte zeigt Viskose, bei der durch die Vorbehandlung mit 2-proz. Natronlauge die erste und mit 10-proz. die zweite Stufe zum Verschwinden gebracht werden kann. Mitunter geht die Wirkung auch etwas weiter. Aber alle drei Hydroxyl-Gruppen mit Natronlauge zu aktivieren, wie das etwa *Hess*¹⁾ bei der Acetylierung von Stärke durch die tagelange Vorquellung mit wasserhaltigem Pyridin erreicht hat, gelingt nicht. Möglicherweise stellt die in wässriger Lauge gelöste Cellulose ein solches Produkt mit drei aktiven Hydroxylgruppen pro Glucoserest dar.

Experimenteller Teil.

Ausgangsmaterialien.

Als Beispiel einer nativen Cellulose wurde gewöhnliche käufliche Verbandwatte gewählt und als ein solches für regenerierte Cellulose die

¹⁾ *Hess*, B. **62**, 1619 (1929).

Viskose-Seide. Letztere wurde in Form von sogenannten Titrier-Strängchen von 150 Deniers¹⁾ verwendet.

Zur Acetylierung diente ein Eisessig von 99,4 bis 99,8% und ferner Essigsäure-anhydrid rein von *Merck*. Die Acetylierungen wurden unter Erhitzung in einem Thermostaten von folgender Konstruktion durchgeführt (Fig. 2).

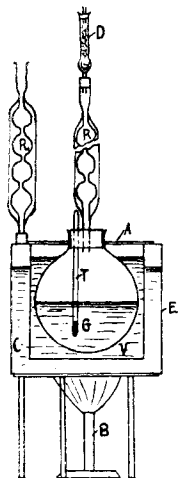


Fig. 2.

Derselbe bestand aus einem doppelwandigen zylindrischen Gefäß (*E*) aus Schwarzblech, dessen zentraler Innenraum mit Vaselineöl (*V*) gefüllt war. Als Erhitzungsflüssigkeit diente Calciumchloridlösung (*C*), welche am Rückflusskühler (*R*₁) im Mantelraum des Thermostaten durch Gasheizung im Sieden erhalten wurde. Die Acetylierungen selbst wurden in einem Rundkolben von 2 l Inhalt, der im Ölbad des Thermostaten durch eine Klammer fixiert und ebenfalls mit Rückflusskühler (*R*) versehen war, durchgeführt.

Der Gang eines Versuchs war folgender: Eine abgewogene, lufttrockene Probe von Verbandwatte (native Cellulose) wurde mit dem 20- bis 30-fachen Gewicht der Acetylierungsflüssigkeit in den erwähnten Rundkolben gegeben, worauf letzterer durch einen Kork mit Calciumchloridrohr *D* zur Fernhaltung der Luftfeuchtigkeit, verschlossen und in den Thermostaten gebracht wurde. Die Konzentration der Calciumchloridlösung im Thermostatenmantel wurde je nach der Siedetemperatur der Acetylierungsflüssigkeit so gewählt, dass letztere dauernd auf der gewünschten konstanten Temperatur bis maximal 125° C gehalten werden konnte. Nach gleichen Zeitintervallen wurden dem Kolben Cellulose-Proben entnommen, dann säurefrei gewaschen und bei 40° in einem elektrisch beheizten Trockenschrank getrocknet. Zur Acetylierung dienten, wie weiter unten näher beschrieben, entweder Eisessig

¹⁾ Die Einheit des Titers heisst Denier. Der Titer gibt an, wieviel g 9000 m Seide wiegen, z. B. Kunstseide von 150 Den. ist eine solche, bei der 9000 m 150 g wiegen.

oder Essigsäure-anhydrid oder Gemische beider von bekannter Zusammensetzung. Bei der Beurteilung der Resultate mit Baumwolle ist zu berücksichtigen, dass diese auch im lufttrockenen Zustande 5—8% Feuchtigkeitsgehalt aufweist. Auch die Versuche mit Viskose als Beispiel einer regenerierten Cellulose wurden in gleicher Weise durchgeführt. Der normale Feuchtigkeitsgehalt unserer lufttrockenen Viskose wurde zu 10% bestimmt. Zum Auswaschen der entnommenen Proben dienten, bei den in Essigsäure-anhydrid oder einem Gemisch von Eisessig und dessen Anhydrid acetylierten Cellulosen, zuerst Eisessig und dann Wasser, während bei den nur in Essigsäure acetylierten ausschliesslich mit Wasser bis zur Säurefreiheit gewaschen wurde.

Verseifungsmethoden.

Da wir uns in erster Linie die Aufgabe gestellt hatten, den zeitlichen Verlauf des Acetylierungsprozesses an verschiedenen Materialien und mit verschiedenen Acetylierungsmitteln messend zu verfolgen, so kam es uns vor allem darauf an, eine präzise und dennoch rasch durchführbare Bestimmungsmethode des jeweils erreichten Acetatsgehaltes der Proben ausfindig zu machen.

Alle bisher verwendeten Bestimmungsmethoden beruhen auf der Verseifung der gebildeten Cellulose-ester. Dabei war zu berücksichtigen, dass, wie namentlich von *Frey*¹⁾ nachgewiesen worden ist, die alkalische Verseifung je nach Zeit, Temperatur und Luftzutritt deutlich variierende Resultate ergibt, wenn nicht ganz bestimmte Versuchsbedingungen peinlich genau eingehalten werden. Doch ist bei der Bewertung der Fehlergrenzen zu berücksichtigen, dass die in der Technik verwendete Methode der sauren Verseifung mittelst Mineralsäuren nach *Ost*²⁾ auch nur mit einer Genauigkeit von $\pm 0,5\%$ arbeitet. Die ungleich genauere Methode von *Hess*³⁾ ist wegen der Verwendung einer Apparatur zur Destillation der Essigsäure mit Wasserdampf im Vakuum apparativ sehr unbequem und konnte deshalb als rasche Bestimmungsmethode sowieso nicht in Frage kommen.

Es bleiben somit für unsere Untersuchungen nur die Methoden der alkalischen Verseifung, von welchen bisher drei verschiedene beschrieben worden sind: 1. Diejenige von *Leigh* und *Barnett*⁴⁾, 2. diejenige von *Battegay* und *Penche*⁵⁾ und 3. diejenige von *Torii* in ihrer Modifikation nach *Yarsley*.

Wir haben diese drei Methoden der alkalischen Verseifung auf ihre Brauchbarkeit geprüft. Dazu wurde technische feinst gepulverte Acetyl-cellulose (der *Lonza Elektrizitätswerke und chemischen Fabrik A.-G.*) mit einem nach der *Ost*'schen Methode bestimmten Acetylgehalt von $54\% \pm 0,5\%$ verwendet. Wir prüften erstens diejenige von *Leigh* und *Barnett*, die insofern ein beschränktes Anwendungsgebiet hat, als sie nur für die acetonalösen Ester verwendet werden kann. Sie besteht darin, dass in Aceton gelöste Acetyl-cellulose mit 0,1-n. Natronlauge während 24 Stunden verseift wird.

Eine Probe von 0,4802 g Acetyl-cellulose *Lonza A.-G.* verbraucht 44,00 cm³ 0,1-n. NaOH entsprechend 54,98% Essigsäure, also gegenüber dem Normalwert von $54\% \pm 0,5\%$ nur unwesentlich zu hoch. Trotzdem war diese Methode für uns nicht brauchbar, weil sie nur auf in Aceton lösliche Produkte anwendbar ist.

1) *Frey*, „Über die Konstitution der Polysaccharide“, Diss. Zürich, 1926.

2) *Ost*, Z. angew. Ch. **32**, 66, 76 und 82 (1919).

3) *Hess*, A. **435**, 65 (1924).

4) *Leigh* und *Barnett*, Chemistry and Industry, **40**, 8T—10T (1921).

5) *Battegay* und *Penche*, Rev. gén. mat. color. **33**, 62 (1929).

Ebenfalls auf dem Prinzip der Lösung besteht die Methode von *Battegay* und *Penche*, die jedoch an Stelle von Aceton Pyridin und anstatt 0,1-n. Natronlauge 0,5-n. Natronlauge während nur kurzer Einwirkungszeit verwenden. 0,4770 g wasserfreie, gepulverte Acetylcellulose wird in 30 cm³ Pyridin bei 40° C gelöst, auf 25° C abgekühlt und 50 cm³ 0,5-n. NaOH hinzugegeben. Nach 30 Minuten langem Schütteln sind 43,40 cm³ 0,1-n. NaOH verbraucht worden, was einem Essigsäuregehalt von 54,6% entspricht. Man darf dieses Resultat wohl praktisch als übereinstimmend mit demjenigen der sauren Verseifung setzen.

Die besten Resultate gibt jedoch die von *Yarsley*¹⁾ modifizierte Methode²⁾ *Torii*'s:

0,5 g getrocknete Subst. werden mit 2 cm³ absolutem Alkohol angefeuchtet und nachher mit 10 cm³ n. NaOH überschüttet. Die Verseifung dauert genau 75 Minuten bei Raumtemperatur. Die unverbrauchte Lauge wird zuerst mit n. H₂SO₄ und zuletzt zur wesentlichen Erhöhung der Genauigkeit mit 0,1-n. H₂SO₄ unter Anwendung von Phenolphthalein zurücktitriert. Vorher verdünnt man jedoch zweckmässig mit Wasser auf ca. 100 cm³. Zwei mit der technischen Acetyl-cellulose nach dieser Methode durchgeführte Verseifungen ergaben folgende Werte.

Gewicht der getrockneten Acetyl-cellulose in g	Verbrauchte cm ³ NaOH	Essigsäuregehalt in %
0,4845	4,40	54,49
0,4841	4,38	54,32

Die Resultate können als sehr gut übereinstimmend bezeichnet werden. Wir haben alle unsere Essigsäuregehaltsbestimmungen nach der Methode von *Torii* durchgeführt. Im Laufe der vielen Bestimmungen hat sich nun gezeigt, dass es nicht nötig ist, die mehr oder weniger veresterten Baumwoll- und Viskosefasern vor der Verseifung zu pulverisieren, da auch im Faserverband durch die Lauge leicht eine völlige Durchdringung und Esterspaltung stattfindet. Es ist jedoch nötig, das Reaktionsgemisch während der Einwirkungsdauer mehrmals umzuschütteln.

In allen Angaben des Essigsäuregehaltes ist entsprechend der in Europa üblichen Gewohnheit der Acetylgehalt auf Essigsäure umgerechnet. Man erhält so folgende Werte für verschieden stark veresterte Cellulosen.

	Acetylrest in %	Essigsäure in %
(C ₂₄ H ₃₉ O ₂₀)(COCH ₃) . .	6,23	8,70
(C ₆ H ₉ O ₅)(COCH ₃) . . .	21,08	29,41
(C ₆ H ₈ O ₅)(COCH ₃) ₂ . . .	34,94	48,80
(C ₆ H ₇ O ₅)(COCH ₃) ₃ . . .	44,80	62,51

¹⁾ *Yarsley*, Celluloseacetate, S. 29; *Springer* (1927).

²⁾ *Torii*, J. Soc. Chem. Ind. Japan **25**, 110 (1922)

Nur die Versuche von *Malm* und *Clark* enthalten in ihren Angaben den Acetylgehalt des Triacetates in Prozenten angegeben.

Dass überhaupt die Bestimmung des Essigsäuregehaltes zur Ermittlung des Reaktionsverlaufes verwendet werden kann, setzt natürlich voraus, dass der Acetylgehalt nicht nur ein Mittelwert ist und uns also nicht nur statistisch über den Veresterungsgrad Aufschluss gibt. Der Verlauf der Veresterungsreaktion, wie er sich aus unseren Untersuchungen ergibt, ist jedoch gerade ein Beweis dafür, dass die einzelnen Proben nicht ein Gemisch von mehr oder weniger stark acetylierten Produkten darstellen. Auch haben *McNally* und *Godbout*¹⁾ gezeigt, dass aus einer Acetonlösung von technischer Acetyl-cellulose durch langsames Zugeben von Wasser Fraktionen gefällt werden, die den gleichen Essigsäuregehalt, also denselben chemischen Charakter haben, die aber Unterschiede in den physikalischen Eigenschaften, wie Viskosität, Schmelzpunkt usw. zeigen. Sie führen dieses Verhalten auf einen Unterschied im Grad der Assoziation der Glucose-anhydridreste zurück.

Dass die Annahme, die Acetylgehaltbestimmung gebe nur einen statistischen Mittelwert, seit Beginn der Kenntnisse von den Veresterungsmöglichkeiten der Cellulose bis heute immer noch sehr verbreitet ist, zeigt die neueste Literatur. *Werner* und *Engelmann*²⁾ glauben auf Grund des Auftretens und Verschwindens bestimmter Löslichkeiten usw. obiger Auffassung beistimmen zu müssen und bezeichnen deshalb Schlüsse aus dem Acetylgehalt auf die molekularen Zustände der Cellulose als abwegig.

Die Verseifung wird von *Sakurada*³⁾ als bimolekulare Reaktion aufgefasst. Er gibt an, dass nicht alle Acetylgruppen auf einmal abgespalten werden, sondern dass die Regenerierung stufenweise nach dem Schema Triester \rightarrow Diester \rightarrow Monoester \rightarrow regenerierte Cellulose erfolgt. Ein ähnliches stufenweises Reagieren, wie wir es bei der Veresterung kennen gelernt haben, kommt für die Verseifung nicht in Frage, da ja die Acetylreste keine Nebenvalezen betätigen, die nacheinander überwunden werden müssen, damit die Lauge einwirken kann. Im Gegensatz zu *Sakurada* schliesst *Krüger*⁴⁾ aus seinen Versuchen, dass bei konstant gehaltener Laugenkonzentration drei monomolekulare Reaktionen nebeneinander verlaufen.

A. Einwirkung von Natronlauge auf Viskose.

1. Die Quellung von Viskose.

Die Quellung der Viskose als Zunahme des Faserdurchmessers wurde von uns mit Hilfe eines Stufenokularmikrometers bei 360-facher linearer Vergrößerung gemessen. Dabei wurde so vorgegangen, dass von sehr fein zerschnittenen Viskosehärchen auf einem Objektträger gleichmässig verteilt, willkürlich 75 Messungen und mit einer zweiten Probe ebenso viele gemacht wurden. Die Dauer der Laugeneinwirkung betrug bei Raumtemperatur ungefähr 5 Minuten (Fig. 3, auf Tafel I: a, b, c und d zeigt als Beispiel einige Mikroaufnahmen).

¹⁾ *McNally* und *Godbout*, Am. Soc. **51**, 3095 (1929).

²⁾ *Werner* und *Engelmann*, Z. angew. Ch. **42**, 438 (1929).

³⁾ *Sakurada*, Scient. Papers Instr. Physical. Chem. Res. **8**, 21 (1928).

⁴⁾ *Krüger*, Melland's Textilberichte **10**, 208 (1929).

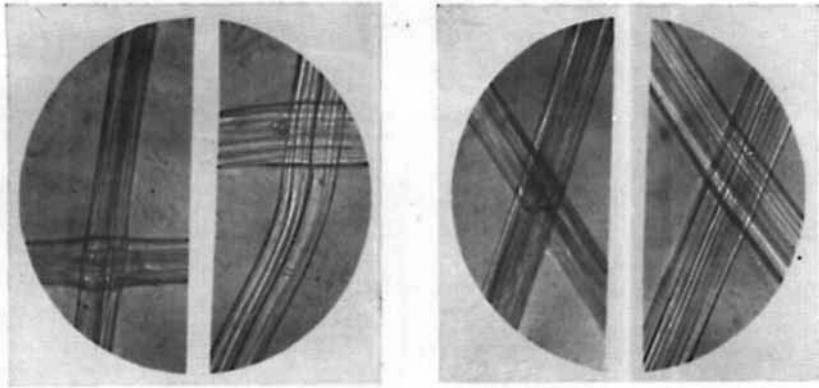


Fig. 3.

a) Links Viskoseseide in Luft. Rechts in Wasser; lineare Quellung 25%. Vergr. 215.

b) Links Viskoseseide in Luft. Rechts in 1-proz. Natronlauge; lineare Quellung 35%. Vergr. 215.

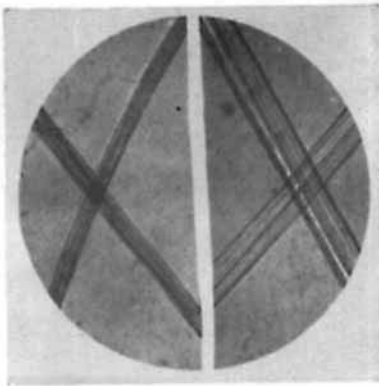


Fig. 3.

c) Links Viskoseseide in Luft. Rechts in 6-proz. Natronlauge; lineare Quellung 81%. Vergr. 150.

d) Links Viskoseseide in Luft. Rechts in 2-proz. Natronlauge; lineare Quellung 47%. Vergr. 215.

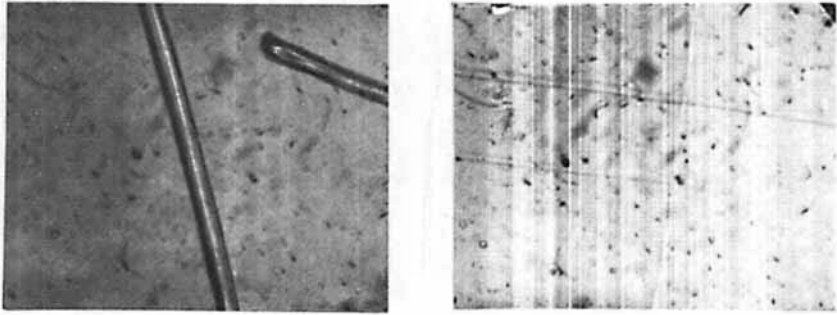


Fig. 6.

Lineare Quellung der Kupferseide in Natronlauge.

a) Faser in Luft.
Vergr. 220.

b) Faser in 11-proz. NaOH.
Lineare Quellung 380%. Vergr. 220.

Wir erhalten so als Mittel auffallend konstante Werte. Die beiden Durchschnitte der je 75 Messungen variieren nicht mehr als 0,05—0,3 Teilstriche des Okularmikrometers, was einer Schwankung von 0,59 bis 1,09% entspricht.

Man erhält so folgende Werte (Fig. 4, Tab. 1): Der Durchmesser der lufttrockenen Faser beträgt 17,23 Okularmikrometerteilstriche.

Tabelle 1.

Normalität der Lauge	Fadendurchmesser in Okularmikrometerteilstrichen	Normalität der Lauge	Fadendurchmesser in Okularmikrometerteilstrichen
0	25,86	2,75-n.	44,42
0,25-n.	26,83	3-n.	43,34
0,5-n.	29,11	3,25-n.	42,38
0,75-n.	29,00	4-n.	40,19
1-n.	28,46	4,5-n.	38,83
1,25-n.	30,25	5-n.	35,90
1,50-n.	33,01	5,33-n.	35,94
1,75-n.	35,39	5,75-n.	36,48
2-n.	36,44	6-n.	39,01
2,25-n.	39,48	7-n.	37,08
2,5-n.	40,58	8-n.	35,87
		11-n.	29,29

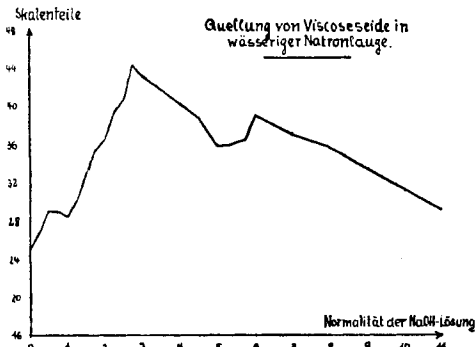


Fig. 4.

Die Kurve zeigt drei Maxima, nämlich bei 0,5-n., 2,75-n. und 6-n. Natronlauge, und die höchste Quellung liegt, wie bekannt¹⁾, in der 2,75-n. wässrigen Lauge.

Die zum Vergleich herangezogene Adlerseide (Kupferoxydammoniakseide) zeigt in noch ausgeprägterem Masse ein ähnliches Bild (Fig. 5, Tab. 2).

¹⁾ Mitteil. d. Textilforschungsanstalt Krefeld, Bd. I, S. 1. — Melliand's Textilberichte 1926, Nr. 4, S. 31, 132.

Tabelle 2.

Normalität der Lauge	Quellung in %	Normalität der Lauge	Quellung in %
0	56	3,85-n.	224
0,5-n.	91	5-n.	186
1-n.	60	5,5-n.	168
2,25-n.	300	6,5-n.	136
2,50-n.	370	8-n.	133
3-n.	354	11-n.	104

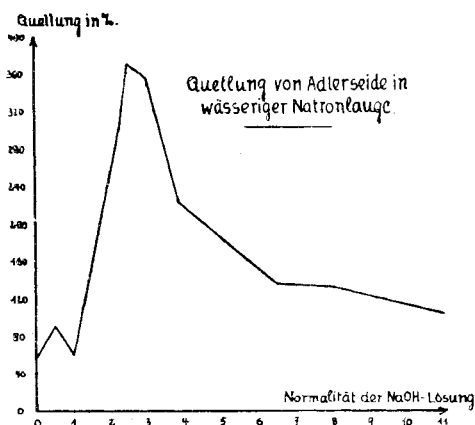


Fig. 5.

Zwei mit Hilfe der „Macca“ mikrophotographischen Kamera (Leitz) aufgenommene Bilder (Fig. 6, a und b, Taf. II) mögen einen Begriff von der sehr starken Quellfähigkeit dieser Seide geben.

Es erhebt sich nun sofort die Frage, ob diese Spitzen der Quellung mit bestimmten Additionsverbindungen aus Cellulose und Natronlauge zu identifizieren sind.

2. Die Verbindungen der Viskose mit Natriumhydroxyd.

In der Tat ergibt sich nun, dass das Bild der Quellungskurve zur Hauptsache eine Funktion der aufgenommenen Alkalimenge ist. Diese wurde durch Titration der Abnahme der Laugenkonzentration, in die die Viskose eingelegt wurde, bestimmt. Versuchsreihe:

Die Viskose wird luftfeucht in die wässrige Natronlauge gebracht und während 5—15 Minuten leicht geschüttelt. Dann wird in einer Probe die Alkaliabnahme der Lösung durch Titration mit n. H_2SO_4 und zuletzt zur Erhöhung der Genauigkeit mit 0,1-n. H_2SO_4 bestimmt. Der Feuchtigkeitsgehalt der Viskose wurde nach der deutschen „Vorschrift zur Prüfung von Kunstseide“ bestimmt. Man trocknet die Strängchen so lange bei 105-110°, bis sie innerhalb 10 Minuten weniger als 0,05% an Gewicht verlieren. Der

Feuchtigkeitsgehalt der in unseren Untersuchungen verwendeten regenerierten Cellulose ergibt sich, so bestimmt, zu 9,96%. Gerechnet wird mit 10%.

0,5-n. NaOH:

1,4822 g getrocknete Viskose wurden 15 Minuten in 130 cm³ einer Natronlauge gegeben, wovon

10 cm³ Lauge = 5,04 cm³ n. H₂SO₄

äquivalent sind. Nach der Bildung der Additionsverbindung benötigen

10 cm³ Lauge = 4,86 cm³ n. H₂SO₄.

Die Viskose addiert demnach $0,04 \times 0,18 \times 13 = 0,0936$ g Natriumhydroxyd oder 5,93%, was ziemlich genau der Verbindung (C₆H₁₀O₅)₄NaOH mit einem theoretischen Alkali-gehalt von 5,82% entspricht.

Verkürzen wir jedoch die Einwirkungsdauer der Lauge auf 5 Minuten, so werden von der Faser nur 3,875 und 3,855% Alkali aufgenommen. Vielleicht entsteht vorübergehend eine Molekelverbindung von der Form (C₆H₁₀O₅)₆NaOH. In der Quellungskurve selber kommt diese Beziehung allerdings nicht zum Ausdruck.

2,75-n. NaOH:

*Vieweg*¹⁾ hat für den Bereich von 6—16-proz. Natronlauge die Aufnahme des Alkalis durch Viskose untersucht und bei 10% (g NaOH in 100 g Lösung) eine Addition von 10,65% (g NaOH in 100 g Crinol) und bei 12% eine solche von 13,30% gefunden. (C₆H₁₀O₅)₂NaOH enthält 10,99% NaOH. Einen ähnlichen, wenn auch kleineren Wert, dadurch, dass ein ganz geringer Teil der Cellulose in Lösung geht, erhalten wir durch Einlegen von Viskose in 2,75-n. oder 10,67-proz. Natronlauge.

Viskosegewicht lufttrocken 3,3045 g, eingegeben in 281 cm³ Lauge, von der

10 cm³ vorher = 27,51 cm³ n. H₂SO₄

äquivalent sind.

Die Einwirkungsdauer beträgt unter leichtem Bewegen der Viskose 5 Minuten.

10 cm³ sind nachher = 27,20 cm³ n. H₂SO₄ äquivalent.

Die Seide hat $0,04 \times 0,31 \times 28,1 = 0,3484$ g Natriumhydroxyd aufgenommen, was 10,46% entspricht.

6-n. NaOH:

Der Quotient $\frac{16}{10,67} = 1,500$, gebildet durch die Laugenkonzentration, die mit Baumwolle die Verbindung (C₆H₁₀O₅)₂NaOH gibt, dividiert durch diejenige wässrige Natronlauge, die mit Viskose dasselbe Produkt zu bilden vermag, berechtigt zur Annahme, dass auch bei der Addition von 1 Mol. Natronlauge auf 1 Mol. Cellulose ähnliche Verhältnisse herrschen. Man erhält bei fast demselben Quotienten $\frac{35}{23,08} = 1,516$ eine Laugenkonzentration von 23,08% oder 6-n., die mit Viskose obige Verbindung geben sollte. Die Quellungskurve zeigt auch dort ihr drittes Maximum, das aber lange nicht so ausgeprägt ist, wie man es erwarten sollte. Wir finden deshalb auch, anstatt wie erhofft, eine Addition von 1 Mol. NaOH auf 1 Mol. Cellulose, nur eine solche von 1 Mol. NaOH auf 2 Mol. Cellulose.

Native und regenerierte Cellulosen verhalten sich also verschieden gegenüber Natronlauge. Darin liegt auch der Grund, weshalb wir, wie man später sehen wird, Viskose nur mit 2-proz. und 10-proz. Lauge vorbehandelt haben.

Versuch 1:

Viskose luftfeucht 3,3600 g, eingegeben in 179,4 cm³ einer Natronlauge, wovon

5 cm³ = 30,04 cm³ n. H₂SO₄

entsprechen. Einwirkungsdauer = 3 Minuten.

¹⁾ *Vieweg*, B. 57, 1917 (1924).

Nach der Addition sind

$$5 \text{ cm}^3 = 29,78 \text{ cm}^3 \text{ n. H}_2\text{SO}_4$$

äquivalent; aufgenommen wurden: $0,04 \times 0,26 \times 35,88 = 0,3731 \text{ g}$, also 10,98% NaOH.
Versuch 2:

Viskose luftfeucht 1,6663 g, eingegeben in 75 cm^3 einer Lauge, wovon

$$5 \text{ cm}^3 = 30,075 \text{ cm}^3 \text{ n. H}_2\text{SO}_4$$

entsprechen. Einwirkungsdauer = 15 Minuten.

Nach der Addition sind

$$5 \text{ cm}^3 = 29,76 \text{ cm}^3 \text{ n. H}_2\text{SO}_4$$

äquivalent; aufgenommen wurden: $0,04 \times 15 \times 0,315 = 0,1890 \text{ g}$ oder 11,19% NaOH.

Der Verlauf der Quellungskurve zeigt, dass die Viskose aus noch konzentrierteren wässrigen Laugen keine Additionsverbindungen mit einem höheren Prozentgehalt an NaOH zu bilden vermag.

B. Die Veresterung der nativen Cellulose.

1. Einwirkung von Eisessig.

Bei der Einwirkung von siedendem Eisessig auf Verbandwatte, Linters und Zellstoff haben *Malm* und *Clark*¹⁾ einen Grenzwert erhalten, der ungefähr der Formel $(\text{C}_{24}\text{H}_{39}\text{O}_{20})(\text{COCH}_3)$ entspricht, mit einem Acetylrestgehalt von 6,23%. Fig. 7, Tab. 3 und 4, geben die von diesen beiden Forschern gefundenen Werte wieder.

Tabelle 3.
Verbandwatte.

Zeit in Stunden	Acetylrestgehalt in %	Zeit in Stunden	Acetylrestgehalt in %	Zeit in Stunden	Acetylrestgehalt in %
0	0,6	16	3,7	24	4,6
1	0,8	24	4,5	48	5,5
2	1,3	48	5,5	96	6,0
4	2,4	72	6,0	200	6,6
8	2,9	96	6,2	300	6,5
				400	6,8
				500	6,4

Tabelle 4.
Linters *Sulfitzellstoff*

Zeit in Stunden	Acetylrestgehalt in %	Zeit in Stunden	Acetylrestgehalt in %
24	4,0	24	5,1
48	4,9	48	5,6
96	5,1	96	6,7
144	5,5	200	7,6
200	6,2	300	7,5
300	6,4		

¹⁾ *Malm* und *Clark*, loc. cit.

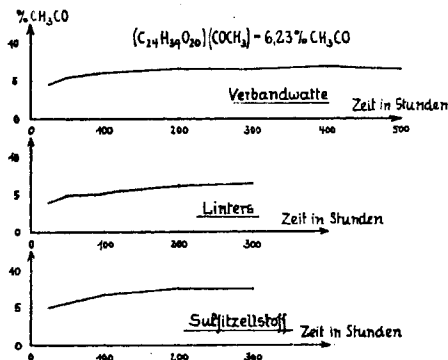


Fig. 7.

2. Einwirkung von Essigsäure-anhydrid.

Essigsäure-anhydrid zeigt auch bei hohen Temperaturen eine ausserordentliche Reaktionsträgheit gegenüber luftfeuchter nativer Cellulose. Man hat jedoch nicht die Möglichkeit, die Temperatur zur Beschleunigung der Reaktion beliebig zu steigern, da sonst eine Ockerfärbung oder bei weiterer Erhöhung Braunfärbung mit beginnender Zersetzung eintritt. Beide Erscheinungen zeigen sich jedoch erst, nachdem man die Cellulose über 250—270 Stunden auf dieser Temperatur gehalten hat.

24 g Verbandwatte wird mit der 20- bis 30fachen Gewichtsmenge Essigsäure-anhydrid in einem Kolben in der angegebenen Weise im beschriebenen Thermostaten auf 125° erhitzt. Nach 200 bis 300 Stunden beginnt schon eine leichte Bräunung, ähnlich ungebleichtem Hanf, zu erscheinen, die sich jedoch bis zu der angegebenen Endzeit nur wenig verstärkt. Die Festigkeit leidet nicht darunter. Die einzelnen Proben werden zuerst in Eisessig und nachher in Wasser gewaschen, um eine eventuelle Verseifung durch die beim Zusammentreten von Essigsäure-anhydrid mit Wasser auftretende grosse Reaktionswärme zu vermeiden. (Fig. 8, Tab. 5.)

Tabelle 5.

Zeit in Stunden	Essigsäuregehalt in %	Zeit in Stunden	Essigsäuregehalt in %
8	2,46	466	20,1
32	3,50	525	21,68
70	5,45	573	22,67
118	6,03	623	22,47
176	7,00	670	25,88
203	9,29	792	29,27
237	11,01	862	30,60
285	12,50	1079	36,43
407	17,25		

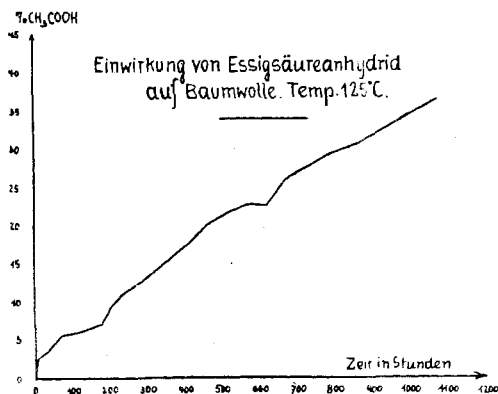


Fig. 8.

Die Kurve zeigt zwei wenig deutliche Knickpunkte und im übrigen eine der Zeit annähernd proportionale Zunahme des Essigsäuregehaltes. Diese beiden Stufen sind jedoch identisch mit denjenigen, die im Laufe unserer Untersuchung immer wiederkehren und in sehr engem Zusammenhange mit den Grenzwerten $(C_{24}H_{39}(O_{20})(COCH_3))$ und $(C_6H_9O_5)(COCH_3)$ stehen.

Tabelle 6.

Zeit in Stunden	Essigsäuregehalt in %	Zeit in Stunden	Essigsäuregehalt in %
3	3,5	48	12,4
6	4,35	94	15,62
15	6,00	192	23,53
18	6,25	261	38,25
27,5	8,26		

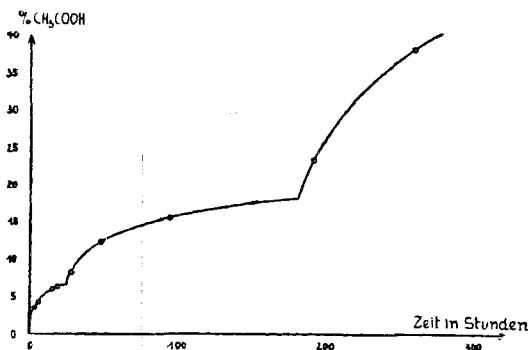


Fig. 9.

Einwirkung von Essigsäure-anhydrid bei Siedetemperatur auf Baumwolle.

Steigern wir die Temperatur bis zum leichten Sieden des Essigsäure-anhydrids, so geht die Reaktion wesentlich rascher; die ein-

zelenen Reaktionsstufen treten viel ausgeprägter auf und gehen auch zum Teil früher in die nächste über. Nach 290-stündiger Einwirkung ist jedoch die Braunfärbung so stark, dass eine merkliche Zersetzung begonnen hat und eine weitere quantitative Auswertung nicht mehr zugänglich ist. Die Dreistufigkeit zeigt sich sehr schön. Die Kurve in Fig. 9 stellen wir absichtlich so dar, um einerseits die Tendenz, den Grenzwerten zuzustreben, und andererseits die Überlagerung der Stufen deutlich zu machen (Fig. 9, Tab. 6).

3. Vorbehandlung mit Natronlauge.

Einleitend seien zuerst noch die Resultate über die Einwirkung von Eisessig auf mit Natronlauge vorbehandelte Baumwolle erwähnt, wie sie *Malm* und *Clark* in ihren schon öfters erwähnten Untersuchungen gefunden haben. Sowohl mit 18-proz. (Fig. 10, Tab. 7), wie auch mit 40-proz. (Fig. 10, Tab. 8) Lauge während 24 Stunden vorbehandelte Verbandwatte gibt beim Sieden mit Eisessig den Grenzwert, der ungefähr dem Monoacetat ($C_6H_9O_5$)($COCH_3$) entspricht. Wesentlich ist hier natürlich, dass die Fasern nach der Vorbehandlung nicht getrocknet werden, sondern dass nach Auswaschen des Alkalis das Wasser durch mehrmaliges Kneten in Eisessig entfernt wird.

Tabelle 7.

Mit 18-proz. NaOH vorbehandelt	
Zeit in Stunden	Acetylrestgehalt in %
24	6,9
48	11,6
96	13,5
200	17,5
300	19,2
400	20,9
500	21,6
600	21,9

Tabelle 8.

Mit 40-proz. NaOH vorbehandelt	
Zeit in Stunden	Acetylrestgehalt in %
24	10,2
48	13,0
96	14,8
200	17,6
300	19,5
400	22,2
500	22,6
600	22,6

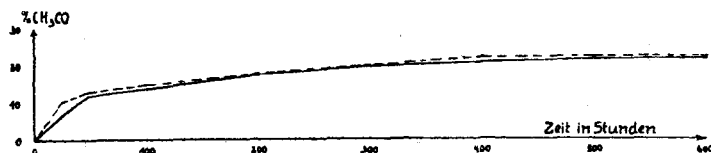


Fig. 10.

Einwirkung von Eisessig auf mit Natronlauge vorbehandelte Baumwolle.

- a) ————— mit 18-proz. NaOH vorbehandelt.
 b) mit 40-proz. NaOH vorbehandelt.

Auf Grund dieser beiden Kurven und einer späteren (Fig. 10 und 14), die sich auf Viskose bezieht und denselben Verlauf und dieselbe Limite zeigt, nehmen die erwähnten beiden Forscher an, dass alle Hydratcellulosen (ausser der im Faserverbände regenerierten aus der Acetyl-cellulose) und mercerisierten Baumwollen mit Eisessig denselben obigen Grenzwert geben. Versuchsreihe:

Verestern wir mit Lauge vorbehandelte Baumwolle durch Essigsäure-anhydrid, so ist der Gang der Reaktion ein wesentlich anderer. Vorbehandlung mit 18-proz.¹⁾ Natronlauge bewirkt, dass die erste Stufe wegfällt. Die zweite dagegen ist noch deutlich vorhanden, wird jedoch viel rascher durchlaufen. Nachher werden dann die beiden Hydroxylgruppen pro Glucoseresit in der üblichen ausserordentlich langen Reaktionszeit verestert. 18-proz. Lauge befreit also eine Hydroxylgruppe auf vier Glucoseresite vollständig und wirkt auch beträchtlich auf die zweite Stufe. Die Temperatur während der Laugeneinwirkung ist auch diejenige des Raumes.

Ausserordentlich kleine Unterschiede in der Vorbehandlung können relativ grosse Wirkungen zeigen, wie das durch die Kurve der Fig. 11 a und b bewiesen wird. Da wir jedoch Temperatureinflüsse, die in kleinen Bereichen die Mercerisierung stark beeinflussen, wie auch die Einwirkungs-dauer nicht in unsere Untersuchung aufgenommen haben, so können genaue Erklärungen über diese Unterschiede nicht gegeben werden. Es ist möglich, dass die Zeit zwischen dem Auswaschen und dem beginnenden Einwirken von Essigsäure-anhydrid von wesentlichem Einflusse ist, denn ausser dass die Assozierung der Cellulosemolekeln in nassem Zustande ziemlich langsam erfolgt, weiss man über diese Erscheinung gar nichts. Eine durch Mahlen hergestellte wässrige kolloide Viskoselösung zeigt beim Stehen eine auffallend starke Aggregationstendenz.

Die 40-proz. Natronlauge vermag im wesentlichen nicht so viel mehr, sie legt im ganzen noch die Hydroxylgruppen der zweiten Stufe, aber auch diese nicht einmal vollständig frei. Versuchsreihe:

Man lässt Natronlauge von 18% während 15 Minuten auf nicht vorbehandelte Baumwolle einwirken. Nachher wäscht man alkalifrei, zentrifugiert und verdrängt das restierende Wasser durch mehrmaliges Kneten in Eisessig und ein letztes Mal in Essigsäure-anhydrid. Die Reaktion wird mit der 20- bis 30-fachen Menge des Trockengewichtes der Cellulose an Essigsäure-anhydrid bei 102° durchgeführt. (Fig. 11a und b, Tab. 9 und 10.)

Tabelle 9.

Zeit in Stunden	Essigsäuregehalt in %	Zeit in Stunden	Essigsäuregehalt in %
10	16,25	212	40,72
22	22,50	279	43,05
48	24,84	466	48,79
90	33,41	580	54,00

¹⁾ Die Konzentration der Lauge wird immer in Grammen pro 100 cm³ Lösung angegeben.

Tabelle 10.

Zeit in Stunden	Essigsäuregehalt in %	Zeit in Stunden	Essigsäuregehalt in %
5	20,89	41	27,79
10	23,50	65,5	31,02
15	23,36	89	32,95
24	25,28	118	34,8
30	26,31		

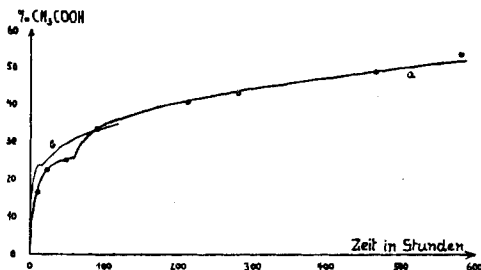


Fig. 11.

Einwirkung von Essigsäure-anhydrid auf mit 18-proz. wässriger Natronlauge vorbehandelte Baumwolle. Temp. 102°.

Diese Reaktion ist von der Temperatur stark abhängig, und es stellt sich je nach ihrer Höhe ein Grenzwert mit konstantem Acetylgehalt ein. Erhitzen wir z. B. in einem elektrisch beheizten Wasserthermostaten, wie er zum Studium der Kinetik chemischer Reaktionen verwendet wird, genau gleich vorbehandelte Baumwolle mit ebenfalls der 20- bis 30-fachen Menge an Essigsäure-anhydrid, so sehen wir deutlich, dass die Kurve der Essigsäuregehalte einem Werte von etwa 18% zustrebt. Damit dürfte die immer wiederkehrende Annahme¹⁾, zur Erreichung des Triacetates sei ohne Anwendung von Katalysatoren eine erhöhte Temperatur grundsätzlich nicht nötig, widerlegt sein. (Fig. 12, Tab. 11.)

Tabelle 11.

Zeit in Stunden	Essigsäuregehalt in %	Zeit in Stunden	Essigsäuregehalt in %
1	3,42	48	13,02
2	5,71	176	15,46
4	6,98	293	16,31
7	8,50	457	17,02
12 1/3	9,98		

¹⁾ Hess, B. 61, 1461 (1928).



Fig. 12.

Einwirkung von Essigsäure-anhydrid auf mit 18-proz. wässriger Natronlauge vorbehandelte Baumwolle. Temp. 40°.

Versuchsreihe:

Hier wird die Verbandwatte genau gleich wie bei der vorhergehenden behandelt, nur dass anstatt 18-proz. 40-proz. Natronlauge verwendet wird. (Fig. 13a, Tab. 12a.)

Tabelle 12a.

Zeit in Stunden -	Essigsäuregehalt in %
4	17,71
8	19,80
16,5	24,03
27,5	27,22
194	45,69
413	54,22

Als Vergleich ist die Veresterungskurve von mit 10-proz. wässriger Lauge vorbehandelter Viskose beigefügt. (Fig. 13b, Tab. 12b.)

Tabelle 12b.

Zeit Stunden	Essigsäuregehalt in %
10	21,9
210	43,8
396	51,5

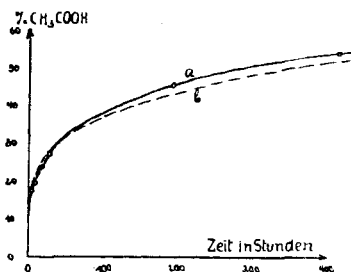


Fig. 13.

Einwirkung von Essigsäure-anhydrid auf mit 40-proz. NaOH vorbehandelte Baumwolle. Temperatur 102°.

- a) ——— Verbandwatte.
 b) Viskose (mit 10-proz. NaOH vorbehandelt).

Der Beginn der Gelatinierung zwischen 40—45-proz. Essigsäure fällt, wie wir später sehen werden, mit der gänzlichen Unanfärbbarkeit durch substantive Farbstoffe zusammen. Die COCH_3 -Gruppen sind für die Löslichkeit verantwortlich zu machen.

Es erhebt sich nun die Frage, ob nicht andere Mittel bestehen, um die Hydroxylgruppen zu aktivieren, ähnlich wie es die Natronlauge vermag.

*Hess und Smith*¹⁾ fanden, dass die bisher für schwierig gehaltene Acetylierung der Stärke nach tagelanger Vorquellung mit Pyridin, das 20% Wasser enthält, beim Zugeben eines Gemisches von Pyridin-Essigsäure-anhydrid in relativ kurzer Zeit bei Raumtemperatur bis zum Triacetat verläuft. Ähnliche Effekte konnten bis jetzt bei der Cellulose nicht festgestellt werden. Wenn es jedoch gelingen sollte, die Cellulose in Pyridin zu quellen, so muss prinzipiell dieselbe Beschleunigung der Acetylierungsgeschwindigkeit auftreten.

Folgender Versuch mag diese Annahme rechtfertigen.

Man löst bei 40° während 24 Stunden technische Acetyl-cellulose mit einem Essigsäuregehalt von 54% ($\pm 0,5\%$) in Pyridin, das 10% Wasser enthält. Dann giesst man langsam die dreifache Gewichtsmenge an Essigsäure-anhydrid hinzu, wodurch Erwärmung eintritt. Nach abermaligem 24stündigem Stehen bei Raumtemperatur wird die Lösung in einen grossen Überschuss von 60—70° heissem Wasser eingetragen. Die Acetyl-cellulose fällt ausserordentlich fein aus und wird zur Vermeidung von Verseifung sehr rasch abgenutscht. Das ausgewaschene und getrocknete Produkt zeigt einen Essigsäuregehalt von 63,4%. Pyridin hat also die Eigenschaft, die Hydroxylgruppen, und zwar alle drei (eventuell noch mehr), pro Glucoserest zu aktivieren.

Diese Funktion ist nicht als Folge der Quellung im Sinne einer Oberflächenvergrößerung oder erhöhter Dispergierung, sondern als ganz spezifisch anzusehen. Denn lösen wir von derselben Acetyl-cellulose in Aceton und geben ein gleiches Volumen Eisessig oder Essigsäure-anhydrid hinzu, so verändert sich nach 24stündiger Einwirkung der Essigsäuregehalt kaum. Mit Eisessig nimmt er ab auf 52,0%, dagegen mit Essigsäure-anhydrid ist er nahezu gleich geblieben, 54,8% (die technische Acetyl-cellulose hat $54\% \pm 0,5\%$).

Guanidin, eine sehr starke einsäurige organische Base, kann, wie das *Lilienfeld*²⁾ vorgeschlagen hat, in 20- bis 30-proz. wässriger Lösung direkt als Lösungsmittel für Cellulose verwendet werden. Vielleicht liegt in dieser Eigenschaft das Entsprechende zu der Quellung von Stärke in Pyridin.

C. Die Veresterung von regenerierter Cellulose.

1. Einwirkung von Eisessig.

Bei allen Versuchen mit Viskose tritt bei längerem Erhitzen mit Eisessig Hydrolyse ein. Diese scheint jedoch von nicht merklichem Einflusse weder auf die Acetylierungsgeschwindigkeit noch auf den Veresterungsgrad zu sein. Die Fasern erweisen sich nach dem Auswaschen als brüchig und zerfallen leicht.

Malm und *Clark* erhalten bei der Behandlung von lufttrockener Viskose in 20- bis 30-fachem Überschuss von Eisessig bei leichtem Sieden folgende Werte (Tab. 13, Fig. 14):

¹⁾ *Hess und Smith*, B. **62**, 1619 (1929).

²⁾ *Lilienfeld*, D. R. P. 443095 (1927).

Tabelle 13.

Zeit in Stunden	Acetylrestgehalt in %
24	10,2
48	11,6
96	14,5
200	20,0
300	21,2
400	22,2
500	22,3

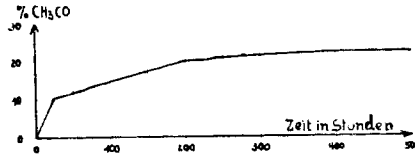


Fig. 14.

Behandlung von Viskoseseide in siedendem Eisessig.

Versuchen wir eine erste Stufe, wie sie bei der Einwirkung von Essigsäure-anhydrid auf Baumwolle eintritt, im Verlaufe der Behandlung der Viskose mit Eisessig zu zeigen, so gelingt uns das nicht.

Lufttrockene Viskose in Form von Titriersträngchen wird mit der 20- bis 30-fachen Menge Eisessig auf 100° erhitzt (Fig. 15, Tab. 14):

Tabelle 14.

Zeit in Stunden	Essigsäuregehalt in %	Zeit in Stunden	Essigsäuregehalt in %
2	2,92	14	8,22
4	4,32	16	8,61
6	4,70	18	9,37
8	6,22	22	10,00
10	6,49		
12	7,81		

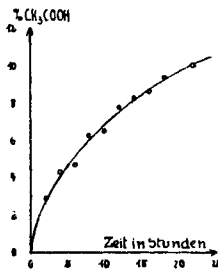


Fig. 15.

Einwirkung von Eisessig auf Viskoseseide. Temp. 100°.

Führen wir die genau gleiche Behandlung durch nur mit dem Unterschiede, dass wir vorher auf die Viskose eine Minute lang 10-proz. Natronlauge einwirken lassen, so bemerken wir kaum einen Unterschied. Selbstverständlich wird die Seide zuerst mit Wasser alkalifrei gewaschen, dann zentrifugiert und durch viermaliges Kneten in frischem Eisessig das restierende Wasser noch verdrängt (Fig. 16, Tab. 15).

Tabelle 15.

Zeit in Stunden	Essigsäuregehalt in %
20	10,20
50	14,75
100	18,25
200	20,86
500	23,78

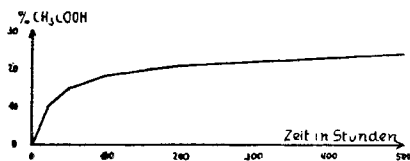


Fig. 16.

Einwirkung von Eisessig auf mit 10-proz. wässriger Natronlauge vorbehandelte Viskose. Temp. 100°.

Eine Erklärung sowohl dafür, dass die Alkalivorbereitung keinen Einfluss hat, als auch dafür, dass keine erste Stufe gebildet wird, fehlt noch vollkommen. Es spielen hier eben neben der Acetylierung noch eine ganze Zahl von Erscheinungen, wie Verseifung, Wassergehalt usw. eine wesentliche Rolle.

2. Einwirkung von Essigsäure-anhydrid.

Essigsäure-anhydrid wirkt auf Viskose genau gleich wie auf Baumwolle, nur dass die Reaktionszeit bis zur Erreichung des Triacetats bedeutend verkürzt ist. Versuchsreihe:

Lufttrockene Viskose wird direkt mit der 20- bis 30-fachen Menge Essigsäure-anhydrid vermischt und auf 100° erhitzt. Hier werden die einzelnen Proben wiederum zuerst in Eisessig, um eine beginnende Verseifung zu vermeiden, und nachher in destilliertem Wasser gewaschen. (Fig. 17, Tabelle 16.)

Tabelle 16.

Zeit in Stunden	Essigsäuregehalt in %	Zeit in Stunden	Essigsäuregehalt in %
2	2,03	432	16,57
50	6,15	582	35,61
100	5,33	617	44,65
148	5,93	650	48,63
200	7,68	721	54,02
268	11,22	840	56,59
355	14,42		

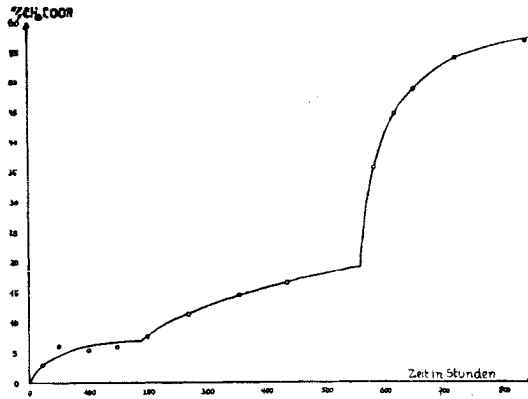


Fig. 17.

Einwirkung von Essigsäure-anhydrid auf Viskose. Temp. 100°.

Entsprechend der grösseren Reaktionsfähigkeit der Viskose setzt auch die abbauende Wirkung erhöhter Temperaturen, die man zur Beschleunigung der Veresterung anwendet, schon nach 130—150 Stunden so stark ein, dass die Acetylierung nicht mehr verfolgt werden kann. Damit geht Hand in Hand ein beträchtliches Loslösen von Cellulose-
 teilchen von der Oberfläche der Faser (Fig. 18, Tab. 17):

Tabelle 17.

Zeit in Stunden	Essigsäuregehalt in %	Zeit in Stunden	Essigsäuregehalt in %
0	1,95	34	7,81
4	3,76	52	7,77
12	4,63	111	18,22
25	7,23	129	19,78

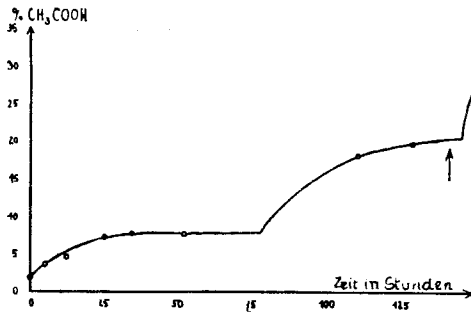


Fig. 18.

Einwirkung von Essigsäure-anhydrid bei Siedetemperatur auf Viskose.

3. Acetylierung durch Eisessig und Essigsäure-anhydrid.

Durch Kombination von Eisessig und Essigsäure-anhydrid als Acetylierungsgemisch wird einerseits erreicht, dass die Bildung von Wasser als ein die Veresterung hemmendes Agens vermieden wird, und andererseits die schwache hydrolytische Wirkung des erhitzten Eisessigs eine starke Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit zur Folge hat. Man darf hier den Eisessig selbst schon als sauren Katalysator auffassen und ihn für die rasche Überwindung der zwischen den Cellulosekomplexen herrschenden Nebervalenzen verantwortlich machen. Je stärker ein Katalysator wirkt, um so undeutlicher werden die einzelnen Stufen. Inwieweit oder ob überhaupt hier Sprengungen von Sauerstoffbrücken mitwirken, kann bis jetzt nicht entschieden werden. Versuchsreihe:

22 g luftfeuchte Viskose wird mit 330 g Eisessig (99,8% Essigsäure) und 60 g Essigsäure-anhydrid gemischt. Diese letzteren 60 g sollen sämtliches Wasser, das während der Reaktion auftritt oder schon vorher als Feuchtigkeit in der Faser enthalten ist, aufnehmen, damit diese Komponente während des ganzen Acetylierungsverlaufes nie zur Geltung kommen kann. Der Wassergehalt setzt sich zusammen aus:

Faserfeuchtigkeit	2,200 g
Wassergehalt des Eisessigs	0,660 g
und des sich bei der Veresterung bildenden Wassers	7,331 g
Total	10,190 g.

Es benötigen nun 10,190 g Wasser 57,73 g oder rund 60 g Essigsäure-anhydrid. Das Gemisch wird zum leichten Sieden (122°) erhitzt. Schon nach der kurzen Zeit von 20 Stunden wird die Seide brüchig und zerfällt beim Auswaschen leicht. Im Aussehen wie Glanz, Farbe usw. ist sie jedoch absolut unverändert geblieben. Nach 50 Stunden tritt beträchtliche Gelatinierung ein. (Fig. 19a, Tabelle 18.)

Tabelle 18.

Zeit in Stunden	Essigsäuregehalt in %	Zeit in Stunden	Essigsäuregehalt in %
2	8,98	15	33,10
4	13,71	25	39,82
6	15,23	49	47,70
8	16,70	73	51,01
11	27,85	106	54,80

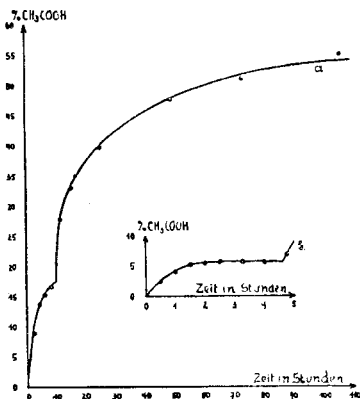


Fig. 19.

- a) Behandlung von Viskose mit Eisessig und Essigsäure-anhydrid bei einer Temperatur von 122°.
 b) Bei 70°.

Ob die Reaktion auch über die erste Stufe verläuft, musste bei niedrigeren Temperaturen untersucht werden, und in der Tat zeigte sich unter genau denselben Bedingungen bei einer Temperatur von nur 70° eine sehr deutliche Acetylierungsverzögerung, wie wir sie als Wirkung der ersten Stufe schon oft kennen gelernt haben (Fig. 19 b, Tab. 19):

Tabelle 19.

Zeit in Stunden	Essigsäuregehalt in %	Zeit in Stunden	Essigsäuregehalt in %
0,5	2,48	2,5	5,61
1,0	3,96	3,25	5,68
1,5	5,26	4,0	5,45
2,0	5,30	4,75	7,05

4. Wirkung der Vorbehandlung durch Natronlauge auf die Acetylierung.

Lässt man auf die Viskose während der Dauer von einer Minute 2-proz. Natronlauge einwirken, so fällt bei der Acetylierung die erste Stufe weg. Deren Hydroxylgruppen sind also vollständig und diejenigen der zweiten Stufe teilweise aktiviert, ähnlich wie das die 18-proz. Lauge bei der Baumwolle vermag. Versuchsreihe:

Luftfeuchte Viskose wird in der angegebenen Weise mit Natronlauge behandelt, dann mit destilliertem Wasser alkalifrei gewaschen, zentrifugiert und die noch restierende Feuchtigkeit durch mehrmaliges Kneten in Eisessig und Essigsäure-anhydrid verdrängt. Nachher erhitzt man das so vorbehandelte Produkt mit der 20- bis 30-fachen Menge Essigsäure-anhydrid auf 100°. (Fig. 20a und b, Tabelle 20.)

Tabelle 20.

Zeit in Stunden	Essigsäuregehalt in %	Zeit in Stunden	Essigsäuregehalt in %
2,5	15,7	23,5	31,6
5	18,27	49	36,3
7,5	20,84	97	46,1
10	21,60	136	53
12,5	21,25	172	55
15	23,8	245	59,3

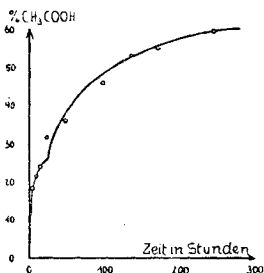


Fig. 20a.

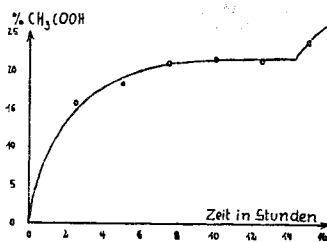


Fig. 20b.

Einwirkung von Essigsäure-anhydrid auf mit 2-proz. NaOH vorbehandelte Viskose. Temp. 100°.

Nach 245 Stunden ist die Viskose fast völlig gelöst. Das Reaktionsgemisch wird in einen sehr grossen Überschuss von 60—70° heissem Wasser gegossen und die gefällte Acetyl-cellulose rasch abgenutscht, ausgewaschen und im Heisschrank bei 40° getrocknet. Zur Bestimmung des Essigsäuregehaltes wurde die Masse in einer Porzellankugelmühle zu einem sehr feinen Pulver vermahlen.

Der Anfang der Reaktion ist auch auffallend unempfindlich gegen Temperaturunterschiede. Denn als wir bei 20° eine Veresterung unter den gleichen Bedingungen vornahmen, um ganz sicher zu sein, dass die unterste Stufe weggefallen ist, fanden wir eine ähnliche Geschwindigkeit vor. (Fig. 21, Tabelle 21.)

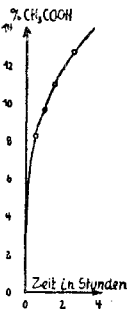


Fig. 21.

Einwirkung von Essigsäure-anhydrid auf mit 2-proz. wässriger Natronlauge vorbehandelte Viskose. Temp. 20°

Tabelle 21.

Zeit in Stunden	Essigsäuregehalt in %
0,5	8,28
1	9,66
1,5	11,08
2,5	12,75

Untersuchen wir noch der Vollständigkeit halber den Einfluss von Natronlauge und Pyridin bei der Veresterung im Faserverbände, wie sie Hess¹⁾ durchgeführt hat. Zu welchem Zwecke ein Gemisch von einem Mol auf zwei Mole Pyridin verwendet wird, ist zunächst nicht ohne weiteres ersichtlich. Ist es doch nicht zu erwarten, dass wasserfreies Pyridin im angegebenen Verhältnis mit Essigsäure-anhydrid gemischt, eine ähnliche Wirkung ausübe wie wasserhaltiges Pyridin. Messen wir jedoch den Durchmesser der vorbehandelten Faser, so finden wir, dass eine auffallend starke Quellung von 70—80% gegenüber der unbehandelten, trockenen Faser zurückgeblieben ist. Daran kann nun allerdings nur das Pyridin schuld sein, sonst wäre es nicht möglich, bei Temperaturen von 45—70° mit verdünntem Essigsäure-anhydrid in fast gleichen Zeiten dasselbe Produkt zu erhalten, wie es sich aus mit 10-proz. Natronlauge vorbehandelte Viskose beim Erhitzen mit reinem Essigsäure-anhydrid auf 100° und mehr ergibt.

Als weitere Eigentümlichkeit zeigt sich bei den Versuchen von Hess die Unlöslichkeit der bis zum Triacetat veresterten Faser im Pyridin-Essigsäure-anhydridgemisch. Genau dasselbe beobachtet man in reinem Essigsäure-anhydrid; erst zwischen 55% und 60% Essigsäuregehalt tritt Lösung ein, vorher beobachten wir nur mehr oder weniger starke Quellung.

Pyridin zur Vermeidung von Hydrolyse zuzugeben, ist nach allen unseren Untersuchungen nicht nötig, es bleibt also nichts anderes übrig, als dessen Fähigkeit, elektrostatisch zu quellen, als ausschlaggebend für dessen Beimischung anzunehmen. Versuchsreihe:

Viskose wird während 30 Minuten in 2-n. NaOH gelegt, ausgewaschen, bis die alkalische Reaktion verschwindet, abzentrifugiert und das übrig bleibende Wasser durch mehrmaliges Behandeln mit wasserfreiem Pyridin verdrängt. Letzteres kann auch durch ein Gemisch von Alkohol und Aceton ersetzt werden. Nachher wird die Faser noch einmal zentrifugiert und in ein Gemisch von 10 Teilen Essigsäure-anhydrid und 16 Teilen Pyridin gegeben (z. B. 16,5 g Viskose in 82,5 g Essigsäure-anhydrid und 131,9 g Pyridin). Zur völligen Durchdringung wird das Gemisch 3 Stunden auf der Schüttelmaschine geschüttelt und nachher in einen Heizschrank von 49° gestellt. (Fig. 22, Tabelle 22.)

Tabelle 22.

Zeit in Stunden	Essigsäuregehalt in %	Zeit in Stunden	Essigsäuregehalt in %
1	26,33	27,5	39,43
2	28,96	43,5	41,40
4	29,96	90,5	44,32
9	34,03	172	49,15
18	37,04		

¹⁾ Hess, B. 61, 1460 (1928).

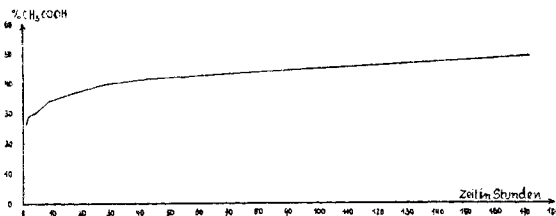


Fig. 22.

Einwirkung von Essigsäure-anhydrid auf mit 2-n. Natronlauge vorbehandelte Viskose. Temp. 49°.

Die Kurve Fig. 22 zeigt bei 28% noch ganz schwach die zweite Stufe der Acetylierung.

Die Anfärbbarkeit der einzelnen Proben mit substantiven Farbstoffen — als Beispiel wurde Chloraminreinblau FF (Sandoz A.-G.) gewählt — nimmt gleichmässig ab und verschwindet bei einem Essigsäuregehalt von 42—44% völlig. Bei ähnlichen Werten liegt die beginnende Gelatinierung in Essigsäure-anhydrid und das Verschwinden der Quellung der Faser im Wasser. Ein Zusammenhang wird dadurch sehr wahrscheinlich gemacht.

Durchmesserzunahme (Quellung) in Prozenten nach Einwirkung von destilliertem Wasser während 2 Minuten:

Essigsäuregehalt in %	Quellung in %	Zeit in Stunden
34,03	21,5	9
41,41	15,5	43,5
44,32	6	90,5
49,15	1	172

Dass die Farbstoffadsorption und die Quellung schon vor der Erreichung des Triacetats Null wird, mag darauf zurückgeführt werden, dass eine bestimmte Anzahl von Hydroxylgruppen nötig ist, um überhaupt diese Effekte hervorrufen zu können.

Durch Anwendung einer möglichst starken Quellung von Viskose, wie sie durch Behandlung mit 10-proz. wässriger Natronlauge hervorgerufen wird, wird die Geschwindigkeit, mit der sich das Triacetat bildet, noch erhöht. In ungefähr 350 Stunden ist die Acetylierung vollständig. Selbstverständlich ist nach dieser Zeit die Faser auch aufgelöst. Versuchsreihe:

Die Viskosesträngchen werden während einer Minute in eine 10-proz. Natronlauge eingelegt, mit Wasser alkalifrei gewaschen und zentrifugiert. Die Einwirkungs-dauer der Lauge ist natürlich beträchtlich länger, da das Alkali nur äusserst langsam vollständig aus der Faser entfernt werden kann. Die weitere Behandlung ist die übliche bei 100°. (Fig. 23, Tabelle 23.)

Tabelle 23.

Zeit in Stunden	Essigsäuregehalt in %
10	21,91
57	41,65
93	49,42
148	54,43
348	63,20

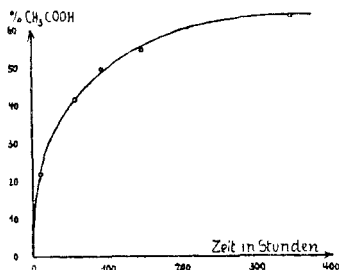


Fig. 23.

Einwirkung von Essigsäure-anhydrid auf mit 10-proz. wässriger NaOH-Lösung mercerisierte Viskose. Temp. 100°.

Es sei noch erwähnt, dass die Fasern bei einzelnen Proben beträchtlich an Festigkeit gegenüber der unbehandelten zugenommen haben.

5. Veresterung bei Gegenwart von Katalysatoren.

Über die Acetylierung von Baumwolle mit Eisessig, Essigsäure-anhydrid und Zinkchlorid gibt Ost¹⁾ an, dass das Zinkchlorid bei einer Temperatur von 10—20° fast nur veresternd und wenig spaltend wirke. In der Wärme jedoch steigt die gleichzeitige Spaltung durch Acetolyse erheblich. Bei 60—70° erhält man schon nach 8 Stunden ein Triacetat, bei 10—20° dehnt sich die Reaktionsdauer auf einige Wochen aus. Hydrocellulose und alkalisierte Cellulose reagieren bedeutend rascher. Wie die Reaktion verläuft, darüber sagen die Untersuchungen von Ost nichts aus. Auch über das Verhalten von regenerierter Cellulose gegen Zinkchlorid ist nichts bekannt. Versuchsreihe:

19,8 g bei 80° während zwei Stunden getrocknete Viskose (höhere Temperaturen sind nicht zulässig, weil dadurch die Reaktionsfähigkeit sehr stark herabgesetzt werden kann) werden in eine Lösung von 20 g Zinkchlorid in 100 g Eisessig gegeben. Zum Trocknen wird das Zinkchlorid geschmolzen, nachher pulverisiert und warm in Eisessig eingetragen. Zu dem Gemisch wird portionenweise 100 g Essigsäure-anhydrid zugegeben und das Ganze in einem Kolben in einem elektrisch beheizten Wasserthermostaten auf 30° gehalten. Bei der Verseifung der einzelnen Proben finden wir, dass sozusagen keine Acetylierung — wenigstens nicht in der Faser — stattgefunden hat. (Fig. 24, Tabelle 24.)

¹⁾ Ost, Z. angew. Ch. **25**, 1469 (1912); **32**, 67 (1919).

Tabelle 24.

Zeit in Stunden	Essigsäuregehalt in %
26	1,3
50,5	1,2
70	1,8
164	2,6
283	2,9

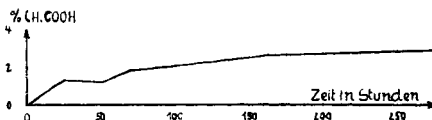


Fig. 24.

Einwirkung von Eisessig, Essigsäure-anhydrid und $ZnCl_2$ als Katalysator auf Viskose. Temp. 30° .

Von der Oberfläche der Faser nach der Mitte fortschreitend findet eine Hydrolyse und damit Hand in Hand gehend ein Ablösen kleinster Teilchen statt, die dann entsprechend der erhöhten Reaktionsfähigkeit dieser Hydrocellulose in relativ kurzer Zeit in das Triacetat übergeführt werden. Zinkchlorid in Eisessig und Essigsäure-anhydrid gelöst, vermag, ähnlich wie alkoholische Natronlauge, nicht in die Faser einzudringen. Es wäre jedoch auch denkbar, dass an der Oberfläche eine Veresterung bis zum Triacetat stattfände und dieses, von der Faser weg gelöst, so die Möglichkeit zu weiterer Veresterung schaffen würde.

Schwefelsäure an Stelle von Zinkchlorid als Katalysator angewandt zeigt ähnliche Effekte. Die Faser nimmt langsam, fast stetig an Gewicht ab, verliert ihren Glanz und wird äusserst fein und weich. Eine Quellung oder Gelatinierung tritt nicht ein. Der Essigsäuregehalt bleibt lange Zeit bis zu einem äusserst feinen Titer der Faser konstant und steigt erst, wenn deren Gewicht auf 10—15% des ursprünglichen gesunken ist, logischerweise etwas an. Die abgelösten Teilchen gehen wiederum rasch in Triacetat über und werden dann durch längere Einwirkung der Schwefelsäure langsam abgebaut, was sich in einem erhöhten Essigsäuregehalt der ausgefällten Acetyl-cellulose kundtut. So haben wir in der Lösung nach z. B. 121 Stunden ein Gemisch, und dieses Mal ist es ein wirkliches Gemisch verschieden stark abgebauter Cellulosen mit entsprechend verschiedenem Essigsäuregehalt, das einen mittleren Acetylgehalt von 68,3% besitzt. Versuchsreihe:

51,5 g bei 80° während 2 Stunden getrockneter Viskose werden in ein Gemisch von der achtfachen Gewichtsmenge an Eisessig, 412 g, und der fünffachen Menge an Essigsäure-anhydrid, 257,5 g, gegeben. Diesem Gemisch wird vorher noch 1% konz. Schwefelsäure zugegeben, auf die Gewichtsmenge des Anhydrids berechnet. Es ist wichtig,

dass diese vor dem Eingeben der Viskose völlig gelöst ist. Das Ganze wird wiederum in einem Kolben im Wasserthermostaten auf 30° gehalten. (Tab. 25 und 26, Fig. 25.)

Tabelle 25.

Mittleres Viskosegewicht in g	Zeit in Stunden	Mittleres Viskosegewicht in g	Zeit in Stunden
1,7276	0	0,7486	48
1,4730	4	0,6366	71
1,4111	9	0,4664	96
1,4017	11	0,3180	121
1,2868	25	0,2585	151
1,2258	30	0,1882	198

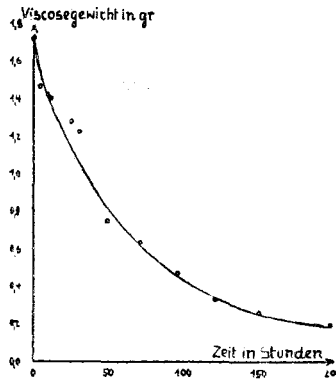


Fig. 25.

Gewichtsabnahme von Viskose in einem Gemisch von Eisessig, Essigsäureanhydrid und H_2SO_4 bei 30°.

Tabelle 26.

Zeit in Stunden	Essigsäuregehalt in %
0,5	1,79
1	2,31
1,5	2,34
2,5	2,22
17	2,31
48	1,79
198	8,82

Die Erscheinungen der Hydrolyse überlagern hier den reinen Acetylierungsvorgang so stark, dass es nicht möglich ist, über dessen Verlauf bei Anwesenheit saurer Katalysatoren etwas auszusagen.

D. Die Kinetik der Veresterung.

Wir haben in der Acetylierung von Cellulose eine topochemische Reaktion vor uns, d. h. eine Reaktion, die nicht nur eine Funktion des molekularen Aufbaues und der Natur des Stoffes ist, sondern auch von den morphologischen und chemischen Bildungsbedingungen abhängt¹⁾. Da also richtende Kräfte bei der Ausbildung der Faser (bei der Viskose ist es der Zug in der Kettenachse) die Verantwortung für die Orientierung der verschiedenen Bindungskräfte tragen, muss auch der Verlauf von Reaktionen, die die Cellulose einzu gehen vermag, unter diesem Gesichtspunkt behandelt werden. Leider ist jedoch das topochemische Prinzip noch zu wenig ausgebaut, um jetzt schon daraus Schlüsse auf den Verlauf irgendwelcher Reaktionen ziehen zu können.

Eine lokalisierte, örtlich festgelegte Reaktion erfolgt unter anderen Bedingungen, als wenn alle Teilnehmer in Lösung oder in Gasen homogen gemischt sind. Nur im letzten Falle kann man von einer mono-, di- oder trimolekularen Reaktion sprechen.

Wichtig ist jedoch vorerst die Entscheidung, ob wir es mit einem homogenen Durchdringen der Faser durch die verwendeten Reaktionsteilnehmer zu tun haben, oder ob der Vorgang heterogen verläuft, d. h. von der Oberfläche der Micellen langsam ins Innere dringt, also ihr proportional wäre. Hier würden sich zuerst die an der Oberfläche des Krystalliten liegenden Hydroxylgruppen (*Meyer* und *Mark* nehmen 40—50% an) verestern und nachher eine Geschwindigkeitsabnahme proportional dem Eindringen des Veresterungsmittels zu konstatieren sein. Wäre die erste Stufe unserer Reaktion damit im Zusammenhange, so drängte sich die Annahme auf, dass $\frac{1}{12}$ aller OH-Gruppen auf der Oberfläche der Micellen gelegen seien. Es ist deshalb als sicher anzunehmen, dass eine homogene Durchdringung der Krystallite stattfindet. Die Säure tritt also durch Diffusion in das Gitter ein und löst sich in ihm.

Weil die Durchdringung homogen ist, werden Formulierungen der Kinetik der Acetylierung, sofern solche überhaupt nötig sind, natürlich einfacher, als wenn die Oberfläche der Micellen in einer entsprechenden Gleichung berücksichtigt werden müsste.

Zusammenfassung der Resultate.

1. Es wurde die Quellung der Viskoseseide in wässriger Natronlauge als Faserdurchmesserzunahme gemessen. Es entsteht eine Kurve, die drei Maxima zeigt. Das erste entspricht der Additionsverbindung $(C_6H_{10}O_5)_4NaOH$, das zweite einer solchen von $(C_6H_{10}O_5)_2NaOH$; das dritte dagegen stellt keine neue Additionsverbindung dar, sondern enthält immer noch ein Mol NaOH auf zwei Mole $C_6H_{10}O_5$. Eine Verbindung $(C_6H_{10}O_5) NaOH$, wie sie die Baumwolle mit 35-proz. wässriger Natronlauge zu bilden vermag, konnte für Viskose nicht nachgewiesen werden.

¹⁾ Kohlschütter, Helv. 12, 520 (1929).

2. Eine ähnliche Quellungskurve ergibt die im allgemeinen viel stärker quellende Kupferoxydammoniakseide. Ein drittes Maximum konnte hier nicht gefunden werden.

3. Im weiteren wurde die Einwirkung von Eisessig und Essigsäure-anhydrid oder eines Gemisches beider bei erhöhter Temperatur einerseits auf Baumwolle und andererseits auf Viskose untersucht; dabei wurde speziell die Reaktion in ihrem zeitlichen Verlaufe verfolgt und versucht, wohldefinierte Acetatstufen als Zwischenverbindungen nachzuweisen.

4. In Übereinstimmung mit den Messungen von *Malm* und *Clark* wurde gefunden, dass beim Erhitzen von Baumwolle in Eisessig auf Siedetemperatur nach ca. 500 Stunden ein Grenzwert erreicht wird, mit einem Essigsäuregehalt der Faser, der fast genau der Verbindung $(C_{24}H_{39}O_{20})(COCH_3)$ entspricht.

5. Eine Vorbehandlung der Baumwolle durch 18-proz. oder 40-proz. wässrige Natronlauge, wodurch vorübergehend die Additionsverbindungen $(C_6H_{10}O_5)_2NaOH$ und $(C_6H_{10}O_5)NaOH$ gebildet werden, bewirkt, wie wir ebenfalls übereinstimmend mit *Malm* und *Clark* nachweisen konnten, dass die Baumwolle mit Eisessig von 100° behandelt, eine neue Grenzverbindung $(C_6H_9O_5)(COCH_3)$, die ebenfalls etwa nach 500 Stunden erreicht wird, zu bilden vermag. Dieser Grenzwert entspricht dem Monocellulose-acetat.

6. Mit Essigsäure-anhydrid von 100° als einem praktisch nicht hydrolysierenden Agens gelingt es jedoch, die Baumwolle ohne Katalysator in das Triacetat überzuführen. Die Acetylierungskurve weist nun aber zwei Verzögerungen oder Knickpunkte bei einem Essigsäuregehalt der Faser von 6,5% bzw. 22,5% auf. Diese beiden Zahlen stehen in engem Zusammenhange mit den Grenzwerten $(C_{24}H_{39}O_{20})(COCH_3)$ und $(C_6H_9O_5)(COCH_3)$.

7. Die Acetylierung von Cellulose verläuft also in drei zeitlich aufeinanderfolgenden Stufen. Die erste strebt dem Grenzwert $(C_{24}H_{39}O_{20})(COCH_3)$ zu. Bevor dieser jedoch ganz erreicht ist, wird er von der zweiten überlagert, die den Grenzwert $(C_6H_9O_5)(COCH_3)$ zu erreichen sucht; dieser wird wiederum nicht ganz erreicht, sondern von der dritten Stufe etwas überlagert, die dann gleichmässig, d. h. ohne Verzögerung bis zum Triacetat fortschreitet.

8. Durch Vorbehandlung der Baumwolle mit 18-proz. wässriger Natronlauge verschwindet bei der Einwirkung von Essigsäure-anhydrid bei 100° in der Acetylierungskurve die erste Stufe vollständig; die zweite prägt sich weniger stark aus, und wird auch rascher durchlaufen, die dritte dagegen bleibt unverändert. 40-proz. wässrige Natronlauge ändert den Gang der Acetylierung insofern, als dadurch auch noch die zweite Stufe vollständig zum Verschwinden gebracht wird.

9. Viskose erweist sich im Vergleich zu Baumwolle gegenüber Essigsäure-anhydrid von 100° etwa doppelt so reaktionsfähig und wird ebenfalls in denselben drei zeitlich aufeinanderfolgenden Reaktionsstufen bis zum Triacetat verestert. Die erste Stufe liegt bei einem Essigsäuregehalt der Faser von 6,5%, die zweite bei einem solchen von 19,5%.

10. Vorbehandlung mit 2-proz. bzw. 10-proz. wässriger Natronlauge vermögen die Viskose in ähnlicher Weise, wie das durch 18-proz. oder 40-proz. Natronlauge bei Baumwolle erreicht wird, gegenüber Essigsäure-anhydrid reaktionsfähiger zu machen. Die erste Stufe fällt weg und die zweite erscheint schwach, bzw. auch die zweite fällt ganz weg und nur die dritte bleibt unverändert erhalten.

11. Nur mit Eisessig erreichen wir bei Viskose einen Grenzwert, der dem Monoacetat entspricht. Die erste Stufe lässt sich wider Erwarten nicht nachweisen, und es zeigt sich auch, dass dieser Grenzwert durch vorangehende Mercerisierung der Viskose mit wässriger Natronlauge nicht verändert wird. Gibt man jedoch so viel Essigsäure-anhydrid zu, dass während der Reaktion nie Wasser zugegen sein kann, so findet man, dass die Veresterung bei 122° sehr rasch verläuft, so dass in 150—160 Stunden das Triacetat erreicht wird. Die drei Stufen sind, wenn auch etwas weniger ausgeprägt, noch recht deutlich vorhanden.

12. Die in der Technik üblichen Acetylierungsgemische, bestehend aus Essigsäure, Essigsäure-anhydrid und Zinkchlorid bzw. Schwefelsäure vermögen die Viskosefaser nicht zu durchdringen. Von ihrer Oberfläche werden kleinste Teilchen durch Hydrolyse abgelöst und diese stellen dann ein Gemisch von mehr oder weniger acetylierten Cellulosen dar. Die Faser selbst wird somit nicht verestert.

13. Ähnlich wie Lauge wirkt wasserhaltiges Pyridin als organische Base auf Cellulose. In ihm gelöste technische Acetyl-cellulose (Essigsäuregehalt 54%) wird durch Essigsäure-anhydrid bei Raumtemperatur sehr rasch in das Triacetat übergeführt.

Basel, Physikalisch-chemische Anstalt der Universität.

Entfärbung und Entschwefelung von Mineralölen mit Silica-Gel und Bleicherden¹⁾

von E. Bosshard und W. Wildi.

(22. V. 30.)

Die vorliegenden Untersuchungen schliessen sich den Versuchen von *Bosshard* und *Jaag*²⁾ an. Während dort die Adsorption von Gasen und Dämpfen an Silica-Gel studiert wird, erstrecken sich unsere jetzigen Untersuchungen auf die Adsorption aus Lösungen. Es lag nahe, die natürlich vorkommenden Gele, die Bleicherden, mit in die Untersuchungen einzubeziehen, da sich die Klärtechnik ihrer schon seit vielen Jahren bedient. In der Praxis handelt es sich in den meisten Fällen um die Entfernung von kolloiden Verunreinigungen; die Entschwefelung von Mineralöl mittels Silica-Gel ist neueren Datums und ist insofern interessant, als das Adsorptiv krystalliner Natur ist. Zur Charakteristik eines Adsorbens ist es notwendig, mit demselben Adsorptionen sowohl aus echten, als auch aus kolloiden Lösungen vorzunehmen. Die färbenden Bestandteile des Mineralöls sind zur Hauptsache Kolloide, während die schädlichen Schwefelverbindungen des Öls zum grösseren Teil in molekularer Verteilung vorliegen. Die entfärbenden Eigenschaften der Gele wurden an einem Mineralöl studiert; für die Untersuchungen der Krystalloidadsorption benutzten wir dagegen ein Petroleumdestillat, dessen natürlicher Schwefelgehalt 0,55% betrug. Durch Vorversuche mussten die günstigsten Adsorptionsbedingungen ermittelt werden.

Im weitern haben wir versucht, die Werte der Benetzungswärmen der Gele mit deren Adsorptionsvermögen in Beziehung zueinander zu bringen. Als Benetzungsflüssigkeit zur Bestimmung der Benetzungswärmen wurde Alkohol verwendet. Die Wärmetönungen von Bleicherden und Silica-Gel gegen Petroleum oder Mineralöl liegen zu nahe beieinander, um daraus mit Sicherheit auf Beziehungen zu den Adsorptionswerten von Bleicherden und Silica-Gel schliessen zu können; deshalb wurden die Benetzungswärmen mit Alkohol gemessen, die bedeutend grösser sind und deutliche Differenzen aufweisen.

Was die Wahl der Adsorptionsmethode anbetrifft, haben wir uns an die Verhältnisse der Praxis gehalten: Messung der von verschiedenen Mengen Adsorbens erreichten Aufhellung eines bestimmten Quantum Mineralöl. Man erhält so ein Bild über die Eignung einer Erde als Klärmittel für ein bestimmtes Öl. Wir haben diese Methode auch auf

¹⁾ Ausführlich in Diss. *Wildi*, E. T. H., Zürich 1929.

²⁾ *E. Bosshard* und *E. Jaag*, *Helv.* **12**, 105 (1929).

die Krystalloidadsorption angewandt. Die Methode steht im Gegensatz zur allgemein üblichen, wo mit verschiedenen Konzentrationen des Adsorptivs gearbeitet wird, bei gleich bleibender Menge des Adsorbens. Da die letztere Methode, die sogenannte „Gleichemengemethode“, auf die irreversibeln Adsorptionen, d. h. auf die Kolloidadsorptionen praktisch nicht gut anwendbar ist, haben wir uns des sogenannten „Gleicheleistungsverfahrens“ auch für die umkehrbare Adsorption bedient. Die erhaltenen Kurven geben eine gute Charakteristik der untersuchten Bleicherden und Gele.

Kleinere Nebenversuche gaben Aufschluss über den Einfluss des Molekulargewichtes des Adsorptivs auf das Adsorptionsvermögen an Silica-Gel. Eine weitere Versuchsreihe orientierte über den Einfluss der Herstellungsweise des Kieselsäure-Gels auf seine Aktivität. Ein letzter Versuch mit einem Rohpetroleum bewies die Möglichkeit der totalen Entfärbung und Entschwefelung desselben mit Kieselsäure-Gelen von verschiedener Porengröße.

Experimenteller Teil.

1. Entfärbungsversuche an einem Schmieröl.

Die zu den Versuchen verwendeten Bleicherden waren sowohl rohe wie auch chemisch vorbehandelte. Sie bestehen zur Hauptsache aus Aluminiumsilikaten mit wechselnden Mengen von Magnesium- und Calciumverbindungen. Die Oberflächenaktivität dieser Körper ist jedoch an keinen bestimmten chemischen Aufbau gebunden. Die Vorbehandlung mit Säuren zur Verbesserung ihrer Adsorptionsfähigkeit ist vermutlich einer Säuberung der Poren von organischen Verunreinigungen zuzuschreiben. Auch die Hitzebehandlung der Erden kann zu gleichem Ziele führen. Ein Vorversuch mit unseren Erden zeigte nur bei zweien ein um ein Geringes gesteigertes Entfärbungsvermögen bei einstündigem Erhitzen auf 500° gegenüber demjenigen der bei 130° getrockneten Erden. Infolgedessen beschränkten wir die Vorbehandlung der Adsorbentien auf die Trocknung bei 130° bis zur Gewichtskonstanz. Die Erden wie auch das Kieselsäure-Gel wurden als sehr feines Pulver verwendet; die größten Körner hatten einen Durchmesser von ca. $\frac{1}{20}$ mm. Die Bezeichnung der Erden ist aus Tabelle 1 (Seite 575) ersichtlich. Die Entfärbungsversuche führten wir an einem dunklen Schmierölestillat von Pechelbronn aus. Die Raffination dieser Fraktion erfolgt in der Raffinerie Pechelbronn in drei Stufen. 1. Mit 6% Schwefelsäure von 60° Bé (auf das Gewicht des Öls bezogen) und Absitzenlassen der ausgeschiedenen Asphaltstoffe. 2. Neutralisation des Filtrates mit calc. Soda. 3. Nachbehandlung mit etwa 6% Bleicherde (Clarit).

Ausgangsöl¹⁾ für alle Versuche war das von uns bis zur dritten Stufe vorbehandelte rohe Destillat.

Die schwarzbraune Farbe ist zum grössten Teil durch Kolloide bedingt, zum kleineren Teil durch molekular gelöste Stoffe, wie eine qualitative Dialyse des Öls gegen Benzin ergab.

Die Ausführung der Bleichung gestaltete sich wie folgt: 50 cm³ Öl wurden mit dem gewünschten Quantum Bleicherde (ausgedrückt in Prozenten der Ölmenge) während einer halben Stunde bei 125° in einem Porzellanbecher unter fortwährender starker Bewegung mit einem Flügelrührer zusammengebracht. Darauf wurde nach einem kurzen Absitzenlassen der Erde noch heiss filtriert und das erkaltete Filtrat auf seinen Farbstoffgehalt geprüft. Die Versuchsbedingungen wurden in vielen Vorversuchen ermittelt. Bei der Temperatur von 125° wird sowohl etwaige Feuchtigkeit vertrieben, als auch die Beweglichkeit des Öls vermehrt.

Die Bestimmung der Aufhellung ist bei Mineralölen schwieriger als z. B. bei einheitlichen wässrigen Farbstofflösungen. Indem bei diesen der Farbton meist gut mit einer entsprechenden Verdünnung der Ausgangslösung zu treffen ist, zeigt bei jenen das Raffinat vom Rohdestillat oft abweichende Farbtöne. Unsere raffinierten Öle hatten nach dem Bleichen einen Stich ins Rötliche, während das Ausgangsöl eher einen Stich ins Grünliche zeigte. Die Erklärung ist in der mannigfaltigen Zusammensetzung der farbbestimmenden Bestandteile zu suchen, indem diese bei der Adsorption verschieden stark aufgenommen werden. Die Farbmessung ist somit schwierig. Exakte Messungen können nur mit einem Spektralphotometer gemacht werden; für die Praxis ist die Anwendung dieses Instrumentes umständlich. Man hat auch schon versucht, die Vergleichsfelder zu photographieren, um dann die Helligkeitsunterschiede in Grau vergleichen zu können. Diese Methode erfordert panchromatische Platten und ist zudem auch umständlich, so dass wir davon absahen. Wir fanden schliesslich eine brauchbare Methode, indem wir von folgender, der Kolorimetrie allgemein zugrunde liegender Überlegung ausgingen: dasjenige Licht, das ins Kolorimeter eindringt und die zu prüfende Farbstofflösung ungehindert

¹⁾ Einige Daten des der eidg. Materialprüfungsanstalt zur Charakteristik überwiesenen chemisch vorraffinierten Öls seien hier wiedergegeben:

Aussehen: Das Öl ist rotbraun, klar, blautichig-grün fluoreszierend; von mittlerer Fliessbarkeit.

Spez. Gewicht bei 15°: 0,913.

Verhalten in der Kälte: bei +10° ist das Öl dickflüssig;

„ 0° Stockpunkt;

„ -15° ist das Öl dick salbenartig.

Viscosität: bei 50° 6,4 Engler-Grade

„ 75° 2,7 „ „

„ 100° 1,7 „ „

Die chemische Untersuchung ergab ein säure- und asphaltfreies Öl. Der Gehalt an organischen Säuren entspricht einer Säurezahl von 0,11.

passiert, muss möglichst ausgeschaltet werden, da es sozusagen als „Ballast“ wirkt und die Helligkeitsunterschiede des absorbierten Lichtes verdeckt. Das rötlichgelbe Raffinat absorbiert im grünen und blauen Teil des Spektrums; der rote und gelbe Teil des Tageslichtes muss deshalb möglichst ausgeschaltet werden, was mit einem Blau-Grün-Filter erreicht wird. Die Vergleichsmessungen führten wir in einem Dunkelraum aus. Die Lichtquelle, eine elektrische Glühbirne, wurde mit blaugrünem Glase umgeben. Es war so möglich, geringe Helligkeitsunterschiede wahrzunehmen, indem jetzt die beiden Felder des *Stammer'schen* Kolorimeters den gleichen Farbton aufwiesen. Als Vergleichslösung diente das mit farblosem Paraffinöl auf 50% verdünnte Ausgangsöl. Vergleichsmessungen mit verschiedenen Verdünnungen (Verdünnungsmittel wieder Paraffinöl) des Ausgangsöls ergaben für jede Farbstoffkonzentration einen bestimmten Skalenwert. Skalenwerte auf der Ordinate und Verdünnungsgrade auf der Abszisse aufgetragen, ergaben eine Eichkurve, welche gestattet, aus dem Skalenwerte irgend eines Raffinates sofort dessen prozentuellen Farbstoffgehalt abzulesen, wobei der Farbgehalt des Ausgangsöls gleich 100 angenommen wurde. Der Ablesungsfehler betrug etwa $\pm 1,5\%$ bei Farbstoffkonzentrationen unter 50%; bei grösseren Konzentrationen dagegen $\pm 3\%$.

Wie eingangs schon erwähnt wurde, bedienen wir uns des sogenannten „GleicheLeistungsverfahrens“; es ist gegenüber dem „Gleichemengenverfahren“ insofern umständlicher, als zur Charakteristik jeden Adsorbenses 5—6 Bleichversuche ausgeführt werden müssen. Die graphische Darstellung dieser Werte zeigt jedoch sofort, welche Menge Bleicherde zur Erreichung eines gewünschten Effektes aufgewendet werden muss. — Tabelle I und Figur 1 geben über die Klärversuche Aufschluss.

Tabelle 1.

Bleicherde	Menge der verwendeten, bei 130° getrockneten Bleicherde in Prozenten der Ölmenge				
	2%	6%	10%	16%	22%
Frankonit KL.	25,5	55,5	66,0	74,0	78,5
Erde von Pechelbronn	29,0	55,5	66,0	75,0	78,0
Clarit	27,0	51,5	63,0	73,5	77,5
Terrana	26,0	49,0	61,5	70,0	74,5
Floridin.	13,5	42,0	53,5	63,0	68,0
Silica-Gel T ₂	25,0	46,0	56,0	63,5	66,5
Lunit	11,0	32,5	45,0	56,5	64,0
Bunzlauer Erde	10,0	27,5	38,0	47,0	52,0
Westerwälder Rohton	11,5	32,0	40,0	45,0	47,0
Zettlitzer Kaolin.	6,0	16,5	24,0	31,5	35,5
Fullererde	5,0	18,0	25,5	29,5	31,5

Die Werte bedeuten die prozentuale Entfärbung des Öls.

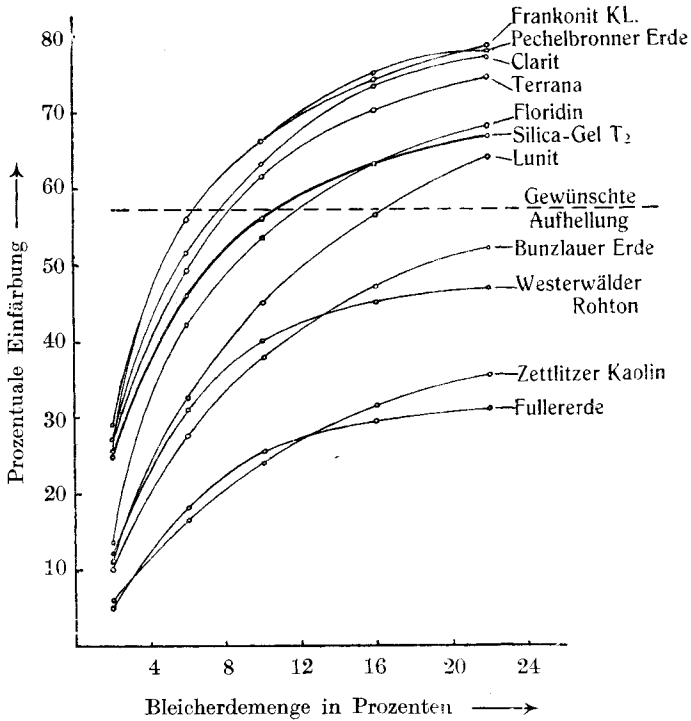


Fig. 1.

Auf der Ordinate ist die prozentuale Aufhellung des Öls aufgetragen, wobei der Farbgehalt des Ausgangsöls als 100 angenommen wurde. Auf der Abszisse sind die Bleichermengen abgetragen, ausgedrückt in Prozenten der Ölmenge.

Die vier ersten Erden der Tabelle 1 sind chemisch aufbereitete Erden; Silica-Gel T₂ ist ein grossporiges Gel des Handels.

Die Stellung des Silica-Gels inmitten der Bleicherden geht klar hervor: das technische Gel reicht in seiner Adsorptionsfähigkeit für Kolloide nicht an die besten Erden heran; seine Aktivität entspricht etwa der von Floridin. Das in den Handel gelangende Raffinat des vorliegenden Schmieröls hat einen Farbgehalt von 43%, d. h. aus dem Rohöl sind nach unserer Skala 57% färbende Bestandteile herausgenommen worden. Figur 1 zeigt, dass beispielsweise dieser Aufhellungsgrad mit einigen Erden gar nicht erreicht werden kann.

2. Entschwefelungsversuche mit Bleicherden und einem technischen Kieselsäure-Gel an petrolischer Amylsulfidlösung.

Die Entschwefelung von Petroleum mit Silica-Gel wird immer wieder als die wichtigste Anwendung dieses Stoffes erklärt. Um die Adsorptionsvermögen von Bleicherden und Silica-Gel gegenüber mole-

kular gelösten Stoffen kennen zu lernen, führten wir mit diesen Adsorbentien Versuche an einer Lösung von Amylsulfid in schwefelfreiem Petroleum aus. Amylsulfid ist mit seinen Homologen ein wesentlicher Bestandteil der Schwefelverbindungen des Rohpetroleums. Wir haben es vorgezogen, vorerst mit einem wohldefinierten Adsorptiv zu arbeiten. Weiter unten werden sodann auch die Resultate angeführt über Entschwefelung eines Rohpetroleums mit einem natürlichen Schwefelgehalt von 0,55%. Der Schwefelgehalt genannter Amylsulfidlösung betrug 0,557%.

Auch für die Krystalloidadsorption ist zu beachten, dass ein Erhitzen der Erden über 500° auf die Aktivität von Nachteil ist. Ganz ausgesprochen zeigt sich dieser Rückgang beim Kieselsäure-Gel. Das verminderte Adsorptionsvermögen ist wohl auf einen Zusammenbruch der feinsten Gelstrukturen zurückzuführen, der mit einer bedeutenden Oberflächenverkleinerung einhergeht. — Eine einmalige Versuchsreihe mit je 20 g Adsorbens (auf die Amylsulfidlösung berechnet) zeitigte für das feinporige technische Gel T₁ ein überragendes Adsorptionsvermögen.

Tabelle 2.

Erde	Erde erhitzt auf	
	130°	500°
Frankonit KL.	14,90	10,20
Erde von Pechelbronn	14,90	10,20
Clarit	13,10	9,70
Terrana	14,15	9,90
Floridin	9,34	5,00
Silica-Gel T ₁	38,60	20,30
Lunit	2,46	2,46
Bunzlauer Erde	2,33	5,60
Westerwälder Rohton	0,00	1,50
Zettlitzer Kaolin	0,00	2,50
Fullererde	4,50	2,00

Wie aus Tabelle 2 hervorgeht, übertrifft es die besten Erden um mehr als das 2½-fache. In einem späteren Kapitel verfolgen wir die Adsorptionskurve des Gels noch weiter. Für die analytische Schwefelbestimmung in der petrolischen Lösung bedienen wir uns der Methode von *Squire*¹⁾. Diese neue, sehr genaue und rasche Methode ermöglichte uns allein die Durchführung der vielen Schwefelanalysen. Jod als Indikator gestattet auch das Arbeiten bei künstlichem Licht, was bei Anwendung von organischen Indikatoren schwieriger ist.

1) *S. Squire, J. Soc. Chem. Ind.* **45**, 466 (1926), A rapid Method for determination of sulphur in certain petroleum products.

3. Benetzungswärmen von Bleicherden und Silica-Gel.

Als Benetzungswärme bezeichnet man die Wärmemenge, die auftritt, wenn ein poröser Körper oder ein sehr feines Pulver benetzt werden. Sie ist abhängig von der Natur 1. des Adsorbers, 2. des Lösungsmittels und 3. des Adsorptivs. Diese Einflüsse treten allerdings zurück gegenüber dem Einfluss der Oberflächenentwicklung des Adsorbers. Kieselsäure-Gel verschiedenen Dispersionsgrades zeigt gegen ein und dieselbe Flüssigkeit grosse Unterschiede in der Benetzungswärme. Bei Adsorbieren von so naher chemischer Verwandtschaft wie den Bleicherden und Kieselsäure-Gel lassen sich Differenzen in der Benetzungswärme auf ungleiche Oberflächenentwicklung zurückführen. Die durch geringe chemische Verschiedenheiten der Adsorber anzunehmenden Differenzen der Benetzungswärmen sind geringer als die durch ungleiche Oberflächenausbildung bedingten.

Zur Bestimmung der Benetzungswärme verwendeten wir ein Kalorimeter, wie es *Berl* und *Andress*¹⁾ für die Messung kleiner Wärmemengen benutzt haben. Die Reaktionswärme wird auf Alkohol übertragen, dessen Ausdehnung in einer Kapillare beobachtet wird²⁾.

Tabelle 3.

	Benetzungswärme bei 25°
Frankonit KL.	12,4
Erde von Pechelbromm	12,8
Clarit	9,5
Terrana	13,7
Floridin	8,5
Lunit	4,8
Bunzlauer Erde	0,7
Westerwälder Rohton	0,3
Zettlitzer Kaolin	1,1
Fullererde	2,6
Silica-Gel T ₁	15,3
Silica-Gel T ₂	12,9

Die Tabelle 3 gibt die von 1 g Bleicherde oder Gel (bei 130° getrocknet) entwickelte Wärmemenge wieder, die bei Benetzung mit 99-proz. Äthylalkohol auftritt. Die Werte stellen das Mittel aus je zwei Bestimmungen dar. Die grössten Differenzen betragen ca. 3%. Es zeigte sich, dass die aktivsten Erden auch die grössten Benetzungswärmen entwickelten.

¹⁾ *Berl* und *Andress*, Z. physikal. Ch. **122**, 81 (1926).

²⁾ Näheres über die Apparatur s. Diss. *Wildi*, I. c.

4. Beziehungen zwischen Klärfähigkeit, Entschwefelungsvermögen und Benetzungswärme der Gele und Bleicherden.

Figur 2 fasst die in den drei vorangehenden Kapiteln erhaltenen Resultate zusammen. Auf der Abszisse sind die Bleicherden aufgetragen, während die Ordinaten die entsprechenden Werte für Entschwefelungsvermögen, Benetzungswärme und Klärfähigkeit wiedergeben. Die beiden Kieselsäure-Gele sind ihrem besondern Verhalten gemäss abseits gestellt worden. Sofort fällt die Parallelität zwischen Benetzungswärme und Entschwefelungsvermögen auf. Auch die Entfärbungskurve folgt im grossen ganzen der der Benetzung. Die Erden mit besonders guter Bleichkraft zeigen auch die grössten Benetzungswärmen, während sie für jene Erden klein sind, die ein geringeres Adsorptionsvermögen für Kolloide besitzen.

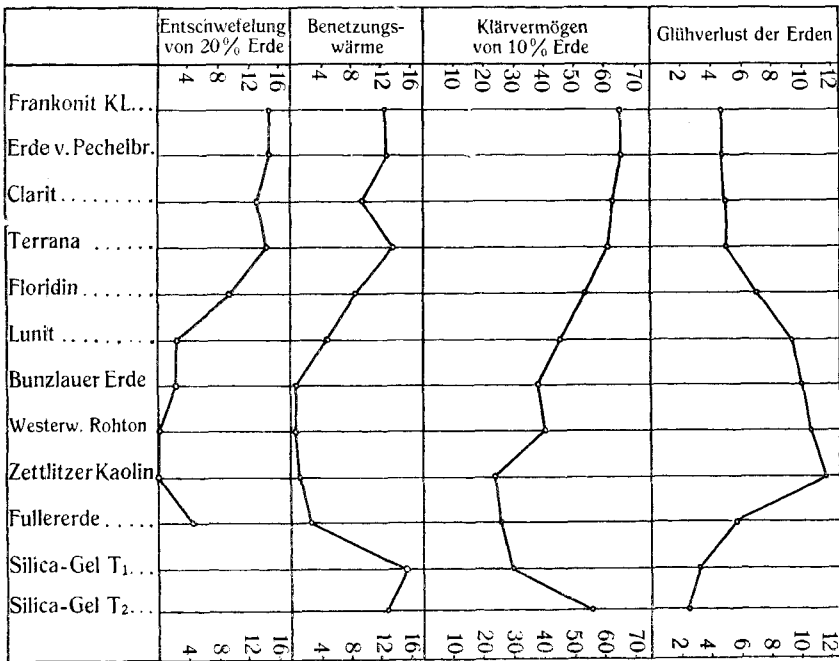


Fig. 2.

5. Adsorptionsversuche mit Silica-Gelen und Benetzungswärmen derselben mit Alkohol.

Dieses Kapitel soll über den Einfluss der Zubereitung des Gels auf dessen Adsorptionsvermögen für Krystalloide und Kolloide berichten.

In vielen Patenten wird darauf hingewiesen, wie sehr die Art der Darstellung des Gels die Aktivität desselben bedingt. Die *National*

Benzole Association in England¹⁾ glaubt besonders aktive Gele zu erhalten durch Hydrolyse von Silicium-tetrachlorid. Diese sollen, vermutlich infolge der Abwesenheit von Alkalien, sehr hitzebeständig sein und bedeutend aktiver als die aus Wasserglas hergestellten. Wir haben vier solcher Gele dargestellt, wobei wir für die ersten drei variierende Mengen von Silicium-tetrachlorid anwandten, so dass Gallerten von verschiedener Siliciumdioxid-Konzentration entstanden. Das vierte Gel hatten wir unter Zusatz von Eisen(III)chlorid erstarren lassen. Verschiedene Literaturangaben weisen darauf hin, dass besonders aktive Gele entstehen, wenn bei der Koagulation Eisensalze zugegen sind. Über die Anwendung von Eisen(III)chlorid bei der Darstellung von Gelen aus Silicium-tetrachlorid finden sich keine Literaturzitate. Beim Eintragen von Silicium-tetrachlorid in Wasser entsteht sofort eine zusammenhängende weisse Fällung unter starker Erwärmung des Wassers. Die getrocknete Masse ist wenig aktiv. — Es ist wichtig, dass man vor der Koagulation das Hydrosol der Kieselsäure darstellt, das man dann zur Gallerte erstarren lässt. Die sofortige Gelbildung kann vermieden werden durch langsames Aufgiessen des Silicium-tetrachlorids auf Eis. Das Eis kommt durch die Reaktionswärme zum Schmelzen; die Temperatur der Lösung übersteigt jedoch 10° nicht. Die Tabelle 4 zeigt die angewandten Silicium-tetrachlorid-Mengen.

Tabelle 4.

Gel	Be- zeichnung	Pro 100 g Sol		SiO ₂ -Konzentration der Gallerte
		g SiCl ₄	+ g Eis + H ₂ O	
1	S ₁₅	15	85	5,3 %
2	S ₂₀	20	80	7,1 %
3	S ₃₀	30	70	10,6 %

Gel No. 4 (Eisen-Gel) stellten wir her durch Hydrolyse von 20 g Silicium-tetrachlorid mit 60 g Eis + Wasser, in welchem 20 g Eisen(III)chlorid gelöst waren.

100 g Gallerte enthielten demnach 7.1 g Siliciumdioxid. Alle vier Gele wurden einem gemeinsamen langsamen Trocknungsprozess unterworfen. Die Temperatur im Trockenschrank ward 2 Tage lang auf 50—60°, 1 Tag auf 80° und 2 Tage auf 100° gehalten. Nach dem Abkühlen der sehr geschrumpften Gele wurden die drei ersten so lange mit destilliertem Wasser gewaschen, bis keine Chlorionen mehr im Waschwasser nachgewiesen werden konnten. Das Eisen-Gel wurde vorerst mit kalter, konzentrierter Salzsäure so lange behandelt, bis das Gel farblos war, worauf auch die Salzsäure mit destilliertem Wasser ausgewaschen wurde. Die Trocknung der Gele geschah bei 250°. Die drei ersten Gele hatten ihre körnige Struktur beim Trocknungsprozess

¹⁾ U. S. A. P. 1 539 342.

bewahrt, während die Stücke des Eisen-Gels zum Teil zerfallen waren und nicht das glasige glänzende Aussehen der andern Gele zeigten. Die Adsorptionen führten wir mit den feingepulverten Gelen aus. Für die Entfärbungsversuche wurde das gleiche Schmieröl und für die Entschwefelungsversuche dieselbe Amylsulfidlösung benutzt, wie für die Versuche mit Bleicherden. Wie dort bestimmten wir auch hier die Benetzungswärmen mit Alkohol und versuchten die Resultate in Parallele zu bringen mit den Adsorptionswerten. Die Resultate der Entfärbungsversuche gibt Tabelle 5 wieder und Figur 3 zeigt die graphische Auswertung. Die entsprechenden Daten für die Entschwefelung geben Tabelle 6 und Figur 4 wieder. (Die Entfärbungsversuche mit S_{20} mussten infolge ungenügender Menge unterbleiben.)

Tabelle 5.

Gel	Gelmenge				
	2%	6%	10%	16%	22%
S_{15}	14,5	19,5	26,5	34,5	39,0
S_{30}	17,0	25,0	33,5	45,5	51,5
Fe	27,5	37,5	48,5	59,0	63,0

Die Zahlen bedeuten die prozentuale Aufhellung des Öls.

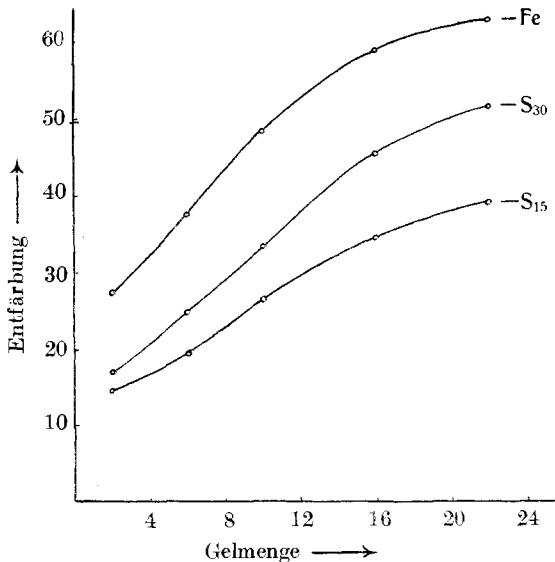


Fig. 3.

Die Kurven zeigen deutlich das gegensätzliche Verhalten der Gele. Die Gele mit bestem Klärvermögen erweisen sich als die schlechtesten bei der Adsorption von molekular gelösten Stoffen und umgekehrt.

Bosshard und *Jaag*¹⁾ haben gefunden, dass mit abnehmendem Siliciumdioxid-Gehalt in der frischen Gallerte die getrockneten Gele ein zunehmendes Adsorptionsvermögen zeigen. Die Adsorptionskurven für Krystalloide lassen die Gültigkeit dieser Beobachtung auch auf die Adsorption aus Lösungen erkennen. Für die Adsorption von Kolloiden eignen sich Gele, die aus konzentrierten Solen hergestellt wurden, besser.

Tabelle 6.

Gel	Gelmenge			
	10%	20%	30%	40%
S ₁₅	15,6	38,6	52,8	58,2
S ₂₀	12,7	35,4	46,5	52,0
S ₃₀	14,9	33,2	45,5	51,7
Fe	14,4	34,0	44,9	49,8

Die Zahlen bedeuten die prozentuale Entschwefelung.

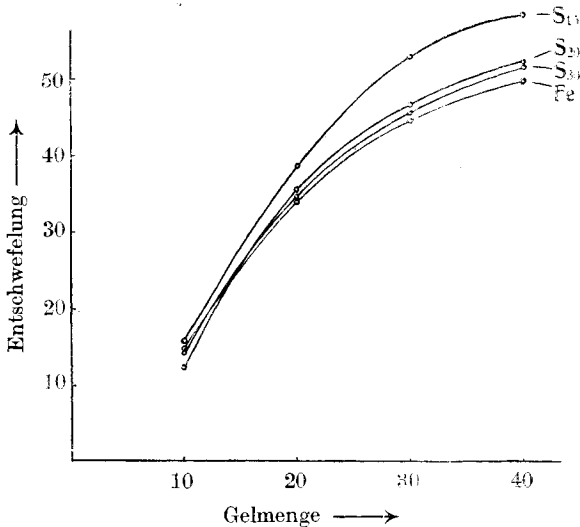


Fig. 4.

Wie kann nun dieses gegensätzliche Verhalten der Gele gegenüber Kolloiden und Krystalloiden erklärt werden? Die Antwort ist in der verschiedenen Porengrösse der Adsorbentien zu suchen: grossporige Gele zeigen erhöhte Adsorption für Kolloide, feinporige Gele dagegen für Krystalloide. Die Durchmesser der Poren nehmen somit von S₁₅ über S₂₀ und S₃₀ zum Eisen-Gel zu. Die Adsorptionskurve des Eisen-

¹⁾ loc. cit.

Gels gehört in bezug auf die Konzentration des Sols zwischen die Kurven von S_{30} und S_{20} . Der Eisen(III)chloridzusatz bewirkt also eine Vergrößerung der Porendurchmesser (s. Fig. 5).

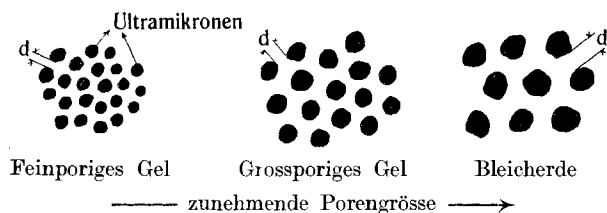


Fig. 5.

Eine weitere Stütze für die Vorstellung des Gel-Aufbaues ergeben die Werte für die Benetzungswärmen mit Alkohol.

Tabelle 7.

Gel	Benetzungswärme in Cal. bei 25°
S_{15}	23,1
S_{20}	22,7
S_{30}	20,5
Fe-Gel	16,1

Die Benetzungswärme ist der Oberflächenentwicklung streng proportional.

6. Entschwefelungsversuche mit technischem Silica-Gel T_1 an petrolischen Alkylsulfidlösungen.

Wie eingangs schon erwähnt wurde, ist es vorteilhaft, die Adsorptionsversuche vorerst an definierten chemischen Individuen auszuführen, da sich bei einem Gemisch die Adsorptionskurven überlagern und die spezifische Wirkung eines Adsorbers nicht erkannt werden kann. Es war uns nun darum zu tun, über die Adsorption der Homologen des Äthylsulfids an Silica-Gel Näheres zu erfahren. Nach Gurwitsch¹⁾ nimmt die Adsorption mit der physiko-chemischen Energie des Adsorptivs und dem Molekulargewicht desselben zu und, den Einfluss des Adsorbers betreffend, werden von Silica-Gel die sauerstoff-, stickstoff- oder schwefelreichen Kohlenstoffverbindungen vorzugsweise adsorbiert. Unsere weiteren Experimente erstreckten sich auf petrolische Äthylsulfidlösung (0,562% Schwefel), Propylsulfidlösung (0,565% S) und Butylsulfidlösung (0,564% S). Die Konzentration dieser Alkylsulfide ist 0,176 molar. Siehe Tabelle 8 und Figur 6, welche die Adsorptionswerte wiedergeben.

¹⁾ Wissenschaftliche Grundlagen der Erdölverarbeitung (1924).

Tabelle 8.

Prozentuale Menge des Gels	Prozentuale Entschwefelung aus den petrolischen Lösungen von			
	Äthylsulfid	Propylsulfid	Butylsulfid	Amylsulfid
10	19,2	26,0	21,5	18,3
20	56,5	52,6	45,0	40,8
30	70,5	64,0	56,5	52,0
40	78,0	69,7	63,0	58,0

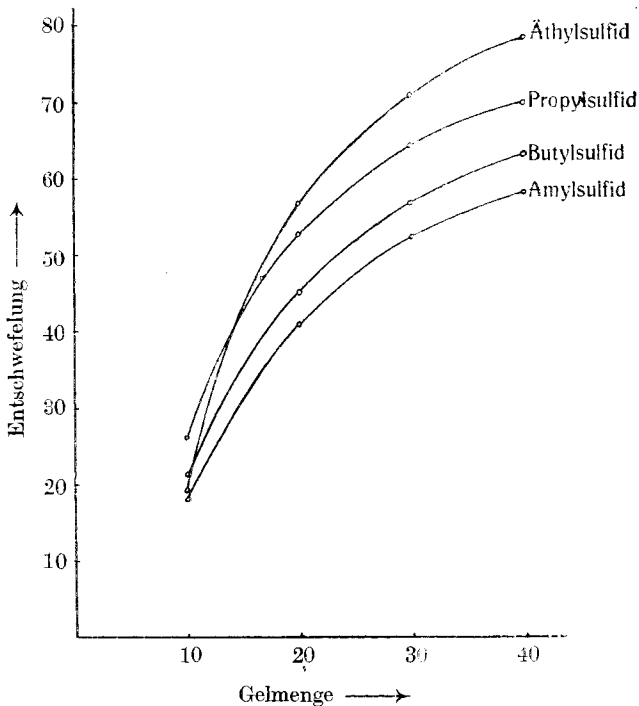


Fig. 6.

Wie ersichtlich, tritt der Einfluss des Molekulargewichtes ganz zurück. Die chemische Aktivität, die mit kleiner werdendem Molekulargewicht zunimmt, äussert sich in steigender Fähigkeit zum Adsorbiertwerden vom Amylsulfid zum Äthylsulfid. Das interessante Verhalten muss sich auch in den Benetzungswärmen der reinen Adsorptive mit dem Gel wiederfinden. Tabelle 9 gibt darüber Aufschluss.

Gurwitsch's Annahme, dass die Benetzungswärme ein Mass für die physiko-chemische Attraktionskraft des Adsorptivs sei, ist somit auch hier aufs schönste bestätigt.

Tabelle 9.

	Äthyl- sulfid	Propyl- sulfid	Butyl- sulfid	Amyl- sulfid
Molekulargewicht	90,15	118,18	146,31	174,25
Siedepunkte	92°	141°	182°	216°
Benetzungswärme bei 25° . .	14,7	12,5	11,4	10,6

7. Entfärbungs- und Entschwefelungsversuche mit Silica-Gel an einem Rohpetroleum.

Zum Abschluss unserer Experimente versuchten wir die Raffination eines Rohpetroleums mit Silica-Gel. Das Rohdestillat war von dunkelbrauner Farbe und hatte einen Schwefelgehalt von 0,550%¹⁾. Die Ausführung änderten wir gegenüber den vorhergehenden Versuchen, indem für die Entfärbung wie auch für die Entschwefelung das Gel in Portionem von 5%, auf die Petrolmenge berechnet, zugeführt wurde. Schütteldauer je eine halbe Stunde.

Die Entfärbungsversuche wurden mit einem grossporigen (T₂) und einem feinporigen (T₁) technischen Gel ausgeführt, während die Entschwefelungsversuche lediglich mit dem feinporigen Gel vorgenommen wurden, da Gel T₂, wie ein Vorversuch ergab, weit hinter T₁ zurückblieb, wie übrigens zu erwarten war.

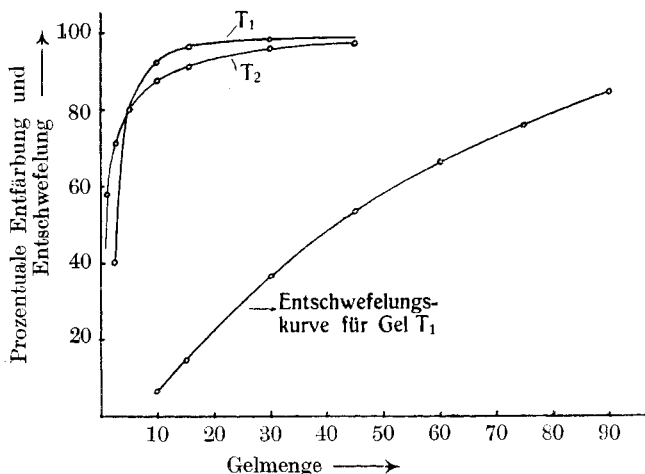


Fig. 7.

¹⁾ Die Konstanten für diese Erdölfraction betragen:
 Spez. Gewicht bei 15°: 0,8595.
 Viscosität bei 20°: 1,37 Engler-Grade.
 „ „ 50°: 1,13 „ „
 Flammpunkt im Pensky-Martens-Apparat bei 75,5°.
 Flammpunkt im offenen Tiegel bei 85°.
 Brennpunkt bei 100°.
 Schwefelgehalt 0,55 %.
 Siedebeginn bei 190°.

Figur 7 zeigt, dass sich Gel T₂ zur Adsorption der Hauptmenge der färbenden Bestandteile besser eignet, was darauf schliessen lässt, dass die Farbe grösstenteils durch Kolloide bedingt ist. Die molekular gelösten Farbstoffe werden vom feinporigen Gel besser adsorbiert, wie der weitere Verlauf der Kurve von Gel T₁ zeigt. Der Verlauf der Entschwefelungskurve entspricht ungefähr dem von Amylsulfid. Mit genügender Gelmenge gelingt die totale Entschwefelung, wie auch ein nachträglicher Filtrationsversuch durch Kieselsäure-Gel dargetan hat. Die Entfernung der Farbkolloide hat der Entschwefelung vorauszu-gehen, da die Kolloide bei primärer Anwendung des feinporigen Gels dessen Poren verstopfen und so seine Wirksamkeit für die Adsorption von Krystalloiden stark herabsetzen würden.

Zusammenfassung.

An einem Schmieröl wurde das Klärvermögen von Bleicherden und Kieselsäure-Gel ermittelt. Das Adsorptionsvermögen des Gels für Kolloide reicht nicht an das der besten Erden heran.

Versuche mit petrolischer Amylsulfidlösung ergaben für das Adsorptionsvermögen von Bleicherden und Kieselsäure-Gel ein Überwiegen des letzteren.

Die Benetzungswärme der Bleicherden mit 99-proz. Alkohol ist dem Adsorptionsvermögen derselben für Kolloide und Krystalloide proportional.

Kieselsäure-Gele, dargestellt aus Solen verschiedener SiO₂-Konzentration, zeigen ein gegensätzliches Verhalten in bezug auf die Adsorption von Kolloiden oder Krystalloiden.

Es wurde versucht, aus der verschiedenen Grösse der Ultramikronen, sowie der Porendurchmesser der Gele diese Erscheinung zu deuten. Die Grösse der Ultramikronen nimmt von den feinporigen Gelen zu den grossporigen zu, während die aktive Oberfläche demgemäss kleiner wird. Die Grössen der Benetzungswärmen von Gelen und Bleicherden sind deren aktiven Oberflächen proportional.

Die Adsorption mit Silica-Gel nimmt in der homologen Reihe der Alkylsulfide (C_nH_{2n-1})₂S vom Äthylsulfid bis zum Amylsulfid stetig ab, ebenso die Benetzungswärmen des Gels mit den reinen Adsorptiven. Es wird versucht, die Erscheinung vom Standpunkte der mechanistischen Betrachtungsweise der Adsorptionsvorgänge aus zu verstehen.

Der Raffinationsverlauf mit Silica-Gel wird an einem Rohpetroleumdestillat dargetan.

Etude sur le pouvoir oxydant des chloramines

par J. et P. Koetschet et Pierre Viaud.

(23. V. 30).

L'action oxydante des chloramines, et en particulier de la chloramine T du commerce, n'a guère été étudiée que sur des corps de la série grasse. Cependant *Dakin*¹⁾, en essayant d'oxyder le glucose au moyen de ce corps, a obtenu l'aldéhyde p-sulfamido benzoïque par un phénomène d'autoxydation.

Cette réaction a été étudiée plus à fond et étendue à la chloramine TO (dérivé chloré de l'o-toluène-sulfamide) par deux d'entre nous²⁾.

Il nous a semblé intéressant de continuer ce travail, et de l'étendre à des chloramines sans méthyle nucléaire, c'est-à-dire incapables de donner lieu à des phénomènes d'autoxydation. L'étude de ces derniers phénomènes dans l'hydrolyse des chloramines T et TO a été précisée, et l'importance des différents facteurs déterminée par une longue série d'essais dans la thèse de doctorat de *Pierre Viaud*, à laquelle nous renvoyons le lecteur³⁾.

C'est également ce dernier qui a exécuté tous les essais relatés dans le présent travail.

La première conclusion que nous avons tirée de ces essais, c'est que les dérivés N-chlorés des sulfamides du toluène et de ses homologues, en particulier la chloramine T, ne se prêtaient pas à des essais d'oxydation un peu difficiles, à cause des phénomènes d'autoxydation auxquels ils donnent lieu. Nous avons donc limité leur emploi à l'étude de ces derniers phénomènes que nous avons étudiés en détails avec la chloramine T et son isomère ortho (chloramine TO). Nous nous sommes surtout attachés à déterminer les conditions de la meilleure utilisation de chacune d'elles en vue d'obtenir les aldéhydes et les alcools correspondants encore peu étudiés jusqu'à présent.

Ces recherches nous ont montré qu'en se plaçant dans les conditions les plus favorables, on peut utiliser 38% du pouvoir oxydant de la chloramine T et 28% du pouvoir oxydant de la chloramine TO, uniquement pour leur transformation en aldéhydes para- ou ortho-sulfamido-benzoïques, le reste du pouvoir oxydant étant surtout utilisé pour la formation des acides et alcools correspondants. Une partie plus ou moins grande de l'oxygène est perdue sous forme moléculaire.

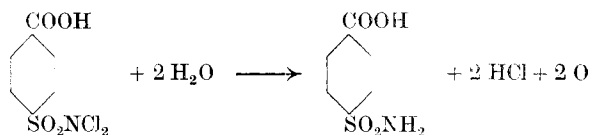
¹⁾ *Dakin*, *Bioch. J.* **11**, 79 (1917). — C. **1917**, **II**, 800.

²⁾ *J. et P. Koetschet*, *Helv.* **12**, 669 (1929) et Thèse *Pierre Koetschet* (Université de Lausanne, 1928).

³⁾ Cette thèse sera publiée incessamment, et portera le titre «Etude sur le pouvoir oxydant des chloramines» par *Pierre Viaud* (Université de Lausanne 1930).

Nous avons vu que *Dakin* a été le premier à signaler la chloramine T comme agent d'oxydation; or, ce corps présente l'inconvénient de donner lieu au phénomène d'autoxydation mentionné ci-dessus; c'est ce qui limite son emploi. Pour étendre l'étude du pouvoir oxydant des chloramines, il fallait donc n'utiliser que celles qui ne pouvaient donner lieu à une autoxydation. Notre choix s'est porté sur le sel de sodium de la benzène-chloro-sulfamide (chloramine B) et sur le dérivé N-dichloré de l'acide para-sulfamido-benzoïque (halazone). Même en se plaçant dans les meilleures conditions, nous avons trouvé que le pouvoir oxydant de la chloramine B est moins bien utilisé que celui des chloramines T et TO; en effet avec l'amide ortho, nous n'avons obtenu que 10,5% et avec l'amide para 31,5% d'aldéhyde (au lieu de 28% et 38%). Il faut cependant signaler que nous avons pu arriver à 50% avec l'amide para en opérant avec un grand excès de ce dernier corps (5 fois la théorie).

Nous avons ensuite étudié le pouvoir oxydant de l'acide N-dichloro-p-sulfamido-benzoïque. Ce corps a été décrit pour la première fois par *Dakin* et *Dunham* en 1917 et est employé comme désinfectant sous le nom d'halazone. Il est très peu soluble dans l'eau, mais son sel de sodium est très soluble dans ce dissolvant. De toutes les chloramines que nous avons essayées, c'est certainement celle qui nous a donné les meilleurs résultats comme oxydant. Elle réagit sur les corps organiques d'après l'équation suivante:

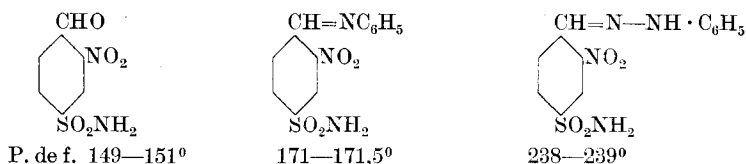


L'acide p-sulfamido-benzoïque formé est facile à éliminer des produits d'oxydation autres que les acides organiques. Nous sommes persuadés que ce corps est susceptible de rendre des services dans certains cas spéciaux ou difficiles. Nous avons surtout étudié le pouvoir oxydant de l'halazone vis-à-vis de l'o-toluène-sulfamide; nous avons pu obtenir un rendement un peu supérieur à celui qui était obtenu dans le cas de l'hydrolyse de la chloramine TO (21,5%). Et, en employant un excès d'amide, nous sommes arrivés à 30%, ce qui est le meilleur chiffre obtenu au cours de ce travail. Il est bien entendu qu'il ne s'agit que du rendement en aldéhyde, abstraction faite de la production généralement constatée d'alcool et d'acide.

En utilisant l'halazone sous sa forme libre ou bien sous forme de sel de sodium, les résultats sont équivalents. Si l'on opère en présence d'acétate de sodium de façon à neutraliser la totalité de l'acide chlorhydrique formé, le rendement baisse beaucoup.

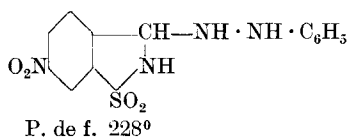
Nous avons utilisé ces oxydants nouveaux pour préparer quelques nouveaux aldéhydes, par oxydation de dérivés substitués des toluène-sulfamides.

L'oxydation de l'o-nitro-p-toluène-sulfamide nous a donné l'aldéhyde o-nitro-p-sulfamido-benzoïque que nous avons pu isoler à l'état libre et sous forme de son anilide et de sa phénylhydrazone. Les formules de ces corps sont les suivantes:



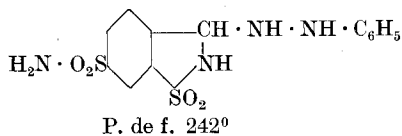
Malgré sa constitution, nous n'avons pas pu en obtenir un indigo par condensation avec l'acétone.

L'oxydation de la p-nitro-o-toluène-sulfamide nous a donné le pseudo-aldéhyde p-nitro-o-sulfamido-benzoïque, que nous avons identifié sous forme de sa phénylhydrazone.



Il se comporte comme l'aldéhyde non nitré, en ce sens que nous n'avons pas pu l'isoler à l'état libre et qu'il ne nous a pas donné d'anilide insoluble.

L'oxydation de l'o,p-toluène-disulfamide nous a donné le pseudo-aldéhyde o,p-disulfamido-benzoïque que nous avons identifié sous forme de sa phénylhydrazone:



Comme le précédent, il n'a pas pu être isolé à l'état libre et n'a pas donné d'anilide insoluble. Les formules cycliques de ces deux derniers aldéhydes ont été admises par analogie avec l'aldéhyde correspondant non substitué.

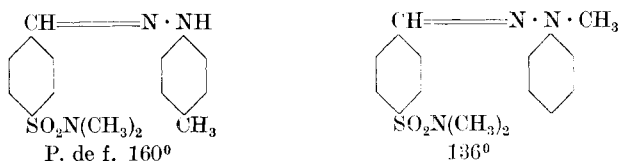
Nous avons également essayé le pouvoir oxydant de nos deux chloramines (chloramine B et halazone) sur des dérivés du toluène non sulfamidés, et avons constaté la transformation plus ou moins facile du groupe méthyle latéral (CH₃) en groupe aldéhyde (CHO).

Ici encore se manifeste la tendance marquée de ces oxydants à la formation d'aldéhyde, qui est leur trait caractéristique. Nous avons ainsi obtenu :

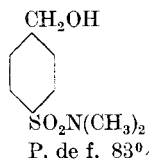
- l'aldéhyde benzoïque par oxydation du toluène,
- l'aldéhyde m-toluylique par oxydation du m-xylène,
- l'aldéhyde p-toluylique par oxydation du p-xylène,
- l'aldéhyde o-nitro-benzoïque par oxydation de l'o-nitro-toluène.

Ayant ainsi résumé les essais faits pour déterminer les conditions d'utilisation du pouvoir oxydant des chloramines, il nous reste à décrire les résultats obtenus avec les produits de l'autoxydation des chloramines T et TO.

A. *Chloramine T*. — Avec l'aldéhyde diméthylé correspondant, nous avons préparé les deux nouvelles hydrazones suivantes :



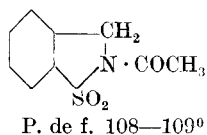
Nous avons obtenu l'alcool diméthyle-p-sulfamido-benzylique en réalisant une réaction de *Cannizzaro* sur l'aldéhyde correspondant. Sa formule est :



B. *Chloramine TO*. — Ainsi qu'il a été établi dans un travail déjà cité¹⁾ les produits de l'autoxydation de la chloramine TO sont :

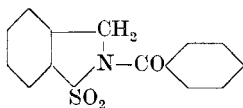
1. L'anhydro-alcool ou 1, S-dioxo-2, 3-dihydro- α , β -benzo-isothiazol.
2. Le pseudo-aldéhyde ortho-sulfamido-benzoïque.
3. Le corps 141°, produit de condensation des deux corps précédents.
4. La saccharine.
5. Le corps amer.

L'anhydro-alcool traité par l'anhydride acétique a donné un dérivé acétylé de formule suivante :



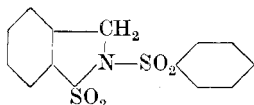
¹⁾ Helv. **12**, 669 (1929).

Par l'action du chlorure de benzoyle sur son sel de sodium, nous avons obtenu un dérivé benzoyle dont l'analyse correspond à la formule suivante :

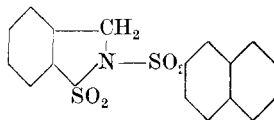


p. de f. 117—117,5°

Ce même sel de sodium, traité par les chlorures de benzène-sulfonyle et de β -naphtalène-sulfonyle a donné les deux corps de formules suivantes, confirmées par l'analyse :



P. de f. 174—175°



214°

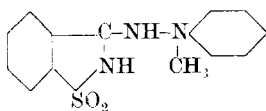
Tous ces corps sont nouveaux, cristallisent facilement, et se différencient de l'alcool initial par leur insolubilité dans les solutions d'alcalis caustiques.

Le sel de sodium de l'anhydro-alcool, traité par le sulfate de méthyle, a donné un dérivé méthylé déjà connu, fondant à 127°. Ce corps n'avait pas encore été préparé de cette façon et avait été trouvé dans les produits de la méthylation du corps 141°. Notre synthèse confirme la formule qui avait été attribuée à l'anhydro-méthyle-alcool.

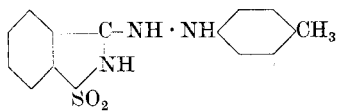
Nous avons essayé sur ce dernier corps différents agents d'oxydation en vue de le transformer en aldéhyde méthylé; nous avons réussi, en employant le bioxyde de plomb et l'acide sulfurique dilué, à le transformer en aldéhyde méthylé, avec un rendement de 60%; l'aldéhyde a été isolé sous forme de phénylhydrazone et cette phénylhydrazone a été reconnue identique à celle de l'aldéhyde obtenu par méthylation du corps 141°, mentionné plus loin; c'est une preuve de plus de la structure hétérocyclique de l'anhydro-alcool.

Au moyen de l'anhydro-alcool, nous avons également réalisé la synthèse du corps 141°, ainsi que nous le verrons plus loin.

Au moyen de l'aldéhyde o-sulfamido-benzoïque, nous avons préparé, au cours de nos recherches, deux hydrazones nouvelles de formules suivantes :



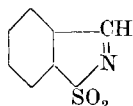
P. de f. 165°



207—209°

Tous les essais faits jusqu'à présent pour obtenir cet aldéhyde à l'état libre, ont échoué. Si, en effet, on évapore au vide une solution

de cet aldéhyde dans l'eau chargée d'acide sulfureux, on constate que le produit de l'évaporation se présente d'abord sous forme d'une huile réagissant fortement à la phénylhydrazine; puis cette huile se transforme lentement en résine, et enfin en un solide à point de fusion élevé. Par cristallisation de cette substance dans un mélange de nitro-benzène et d'alcool, nous avons réussi à isoler un corps bien cristallisé, blanc, fondant à 257°. Ce corps est insoluble dans les dissolvants organiques usuels; mais il est facilement soluble dans le nitro-benzène et le nitro-toluène. Il est insoluble dans les acides et les alcalis. Sa composition et ses propriétés correspondent à la formule ci-dessous ou à un polymère:

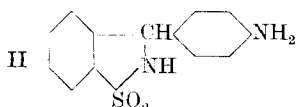
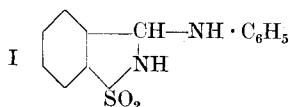


P. de f. 257°

Ce corps intéressant serait donc le *S*-dioxo- α , β -benzo-isothiazol. L'instabilité du pseudo-aldéhyde *o*-sulfamido-benzoïque repose donc sur sa déshydratation interne, selon l'équation suivante:



L'anilide qui se forme si facilement en milieu aqueux faiblement acétique avec l'aldéhyde para ne se forme pas du tout quand on opère dans les mêmes conditions sur l'aldéhyde ortho. Ceci tient probablement à sa forme pseudo. Nous avons cependant réussi, dans certaines conditions décrites dans la partie expérimentale, à faire réagir l'aniline avec l'aldéhyde ortho, et avons pu isoler du produit de la réaction un corps cristallisé, fondant à 236°, ne réagissant pas avec la phénylhydrazine. Ce corps est facilement soluble dans les alcalis d'où il est reprecipité par l'acide acétique. Il se dissout facilement dans l'acide chlorhydrique et est reprecipité de cette solution par neutralisation au moyen de l'acétate de sodium. Il a donc les propriétés d'un amino-phénol. Sa composition centésimale correspond à l'une des deux formules suivantes:



P. de f. 236—237°

La première formule a été rejetée, pour la raison que le corps 236° ne réagit pas avec la phénylhydrazine comme il devrait le faire par analogie avec son isomère para.

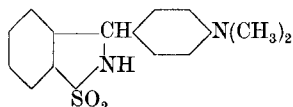
Par contre, en outre des propriétés faiblement basiques déjà citées, il se laisse diazoter comme une amine primaire. Son diazo donne:

Avec la résorcine, une matière colorante jaune.
 „ l'α-naphtol, „ „ „ brun-rouge.
 „ le β-naphtol, „ „ „ rouge.

En conséquence, nous lui attribuons la deuxième formule.

Dans certaines conditions, décrites dans la partie expérimentale de ce travail, nous avons pu faire réagir l'aldéhyde o-sulfamido-benzoïque sur la diméthyle-aniline.

Nous avons obtenu un corps très faiblement coloré en vert clair, fusible à 153—154°, soluble dans les alcalis et les acides dilués. L'analyse correspond à la formule suivante:

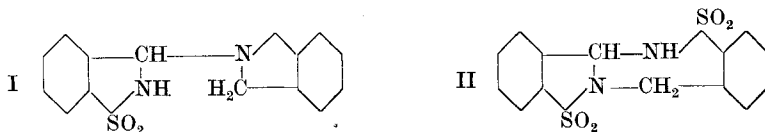


P. de f. 153—154°

En se plaçant dans des conditions bien déterminées, l'hydrolyse de la chloramine TO donne comme produit principal un corps fusible à 141°. Les auteurs sus-mentionnés ont admis que c'était un produit de condensation de l'aldéhyde et de l'anhydro-alcool. Nous avons fait quelques recherches nouvelles sur cette substance. Nous donnons en détail dans la partie expérimentale le mode opératoire qui nous a donné les meilleurs rendements en corps 141°.

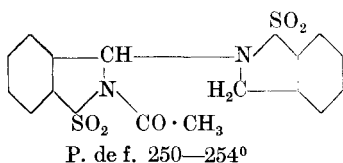
Si l'on dissout ce corps dans une solution de soude caustique et si l'on porte au bain-marie, on le décompose: on recueille la quantité presque théorique d'anhydro-alcool; cependant, il n'a pas été possible de déceler d'aldéhyde, car ce dernier est décomposé par l'alcalinité du milieu. En opérant avec de la chaux dans les mêmes conditions, nous avons obtenu le même résultat. A froid, toutes choses égales d'ailleurs, le corps 141° n'a pas été attaqué par la soude caustique. Nous avons cependant réussi à scinder à froid le corps 141° au moyen d'une solution de sulfite de sodium; nous avons recueilli les quantités presque théoriques d'anhydro-alcool et d'aldéhyde, ce dernier sous forme de phénylhydrazone.

Nous avons réussi à reproduire synthétiquement le corps 141° à partir de ses composants, aldéhyde et alcool. Il peut donc être représenté par l'une des deux formules suivantes:



Nous avons démontré comme il suit que seule la formule I pouvait être admise: On sait que si l'on méthyle le corps 141^o, on obtient comme produit principal un corps insoluble dans les alcalis, fusible à 263^o¹⁾; ce corps avait, jusqu'à présent, résisté à tous les agents de scission, qui décomposent si facilement le corps 141^o en ses deux composants. — Nous avons cependant réalisé cette scission par action de la phénylhydrazine sur une solution du corps 263^o dans la glycérine à 160^o; nous avons obtenu une phénylhydrazone fusible à 153^o, identique à celle que l'on obtient par oxydation de l'anhydro-méthyle-alcool. Par conséquent, dans le corps 263^o, le groupe méthyle s'était fixé sur l'aldéhyde, ce qui est impossible avec la formule II et ne laisse de possibilité que pour la formule I.

En dernier lieu, nous avons préparé le dérivé acétylé du corps 141^o, qui, d'après ce que nous avons vu, doit avoir la formule suivante:

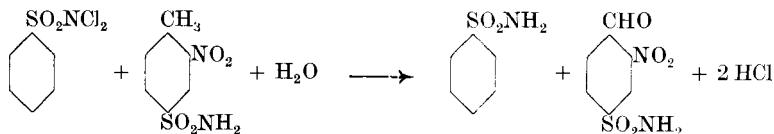


PARTIE EXPÉRIMENTALE.

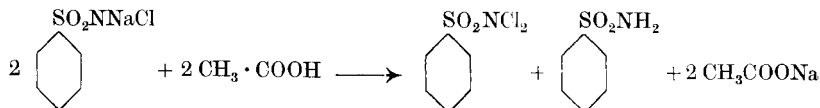
Emploi de la chloramine B comme agent d'oxydation.

1. Oxydation de l'o-nitro-p-toluène-sulfamide.

En oxydant l'o-nitro-p-toluène-sulfamide par la benzène-dichlorosulfamide en présence d'eau, comme l'indique l'équation suivante, on obtient l'aldéhyde o-nitro-p-sulfamido-benzoïque:



La dichlorosulfamide est elle-même obtenue par action de l'acide acétique sur le sel de sodium de la benzène-monochlorosulfamide ou chloramine B:



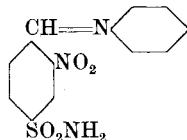
En pratique, on n'a pas à séparer la benzène-dichlorosulfamide; on opère en effet de la façon suivante: à 900 cm³ d'eau, on ajoute 45 gr. de toluène-sulfamide nitrée, puis 28 gr. de chloramine B (soit le ¼ de la

¹⁾ Helv. **12**, 669 (1929) et Thèse *Pierre Koetschet* (Université de Lausanne 1928).

théorie, calculée d'après les deux équations précédentes) puis 6 cm³ d'acide acétique; l'addition de ce dernier provoque un trouble huileux par suite de la réalisation de la deuxième réaction sus-mentionnée. On fait ensuite bouillir à reflux jusqu'à ce qu'il ne reste plus de dichloramine, c'est-à-dire jusqu'à la disparition de la réaction au papier amido-ioduré, qui, très forte au début, va en diminuant pour cesser au bout de 32—33 heures. On refroidit et essore le précipité blanc de sulfamides; une partie de l'aldéhyde est dans les eaux-mères; le reste dans le précipité; aussi épuise-t-on ce précipité 3 fois à l'eau bouillante (500 cm³ chaque fois) en refroidissant et essorant chaque fois les sulfamides qui précipitent par refroidissement.

On fait un quatrième épuisement; mais dans celui-ci on essore, non pas à froid, mais à 50°; le précipité ainsi séparé est de la sulfamide nitrée à peu près pure, p. de f. 141—143° (théorie 144°). Il y en a 33 gr. Par refroidissement complet, il vient encore 8,5 gr. de sulfamides p. de f. 127—135°. C'est de la benzène-sulfamide (pure elle fond à 150°) avec un peu d'o-nitro-p-toluène-sulfamide. Il est inutile de poursuivre les épuisements, car les eaux de ce quatrième épuisement, additionnées d'un peu d'aniline, ne donnent plus qu'un louche d'anilide.

Anilide de l'aldéhyde o-nitro-p-sulfamido-benzoïque.



Les eaux-mères de tous ces épuisements sont additionnées de 5 cm³ d'aniline; dès à froid se forment des flocons crème; on achève la précipitation en laissant 20 minutes au bain-marie, puis on essore après refroidissement. On recueille ainsi 3,1 gr. d'anilide brute. P. de f. 140—141°, décomp. On redissout cette anilide dans le minimum d'eau bouillante (350 cm³) avec du noir animal; filtre à chaud, refroidit et essore; l'anilide obtenue fond alors à (153) 167—171°. On refait sur elle trois cristallisations dans l'alcool à 50%, ce qui l'amène au point de fusion fixe de 171—171,5°.

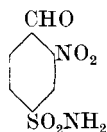
Ce corps se présente sous forme de paillettes beige clair, bien cristallines. Il est soluble dans l'eau bouillante à raison de 1% et dans l'alcool 50% bouillant, à raison de 2,5%. Ses solutions aqueuses précipitent de la phénylhydrazone par addition de phénylhydrazine.

5,200 mgr. ont donné 9,740 mgr. CO₂ et 1,69 mgr. H₂O

2,907 mgr. ont donné 0,336 cm³ N₂ (19°, 765 mm.)

C ₁₃ H ₁₁ O ₄ N ₃ S	P. M. = 305.	Calculé C 51,2	H 3,62	N 13,8%
		Trouvé „ 51,08	„ 3,64	„ 13,59%

Aldéhyde o-nitro-p-sulfamido-benzoïque.



Il suffit, pour l'obtenir, d'hydrolyser l'anilide précédemment décrite par l'acide sulfurique à 10%. A cet effet, on met en suspension 0,7 gr. d'anilide pure dans 7 cm³ d'acide sulfurique à 10% (5 fois la quantité nécessaire) et place au bain-marie à 95°; l'anilide, beige, fait place à une substance blanche tandis que l'eau sulfurique se colore en rose; après 20 minutes de chauffage, on refroidit et essore. On recueille 0,45 gr. d'un aldéhyde p. de f. (140) 148—150°, soit 86% de la théorie. Les eaux-mères, additionnées d'acétate de sodium, jusqu'à virage au rouge du Congo et d'un peu d'aniline, redonnent un peu d'anilide (ce qui correspond à la quantité d'aldéhyde soluble à froid dans 7 cm³ d'eau). L'aldéhyde brut est amené par quatre cristallisations dans l'eau en présence de noir animal, au point de fusion constant de 149—151°.

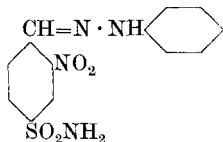
Il se présente sous forme d'une poudre blanche, non cristalline à l'œil nu. Il se dissout à raison de 3,5 à 4% dans l'eau bouillante, et de 0,3 à 0,4% dans l'eau froide. Il est très soluble dans l'alcool et l'acétone, ainsi que dans la soude.

4,671 mgr. ont donné 6,240 mgr. de CO₂ et 1,15 mgr. H₂O

2,358 mgr. ont donné 0,240 cm³ N₂ (20°, 759 mm.)

C ₇ H ₆ O ₅ N ₂ S	P. M. = 230.	Calculé C 36,5	H 2,61	N 12,2%
		Trouvé „ 36,44	„ 2,75	„ 11,83%

Phénylhydrazone de l'aldéhyde o-nitro-p-sulfamido-benzoïque.

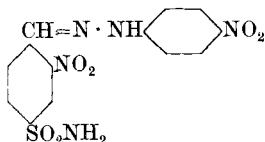


On l'obtient en précipitant par la phénylhydrazine une solution bisulfite de l'aldéhyde. Pour cela, à la fin d'une opération d'oxydation sur 4,5 gr. de nitrotoluène-sulfamide, on ajoute à tiède 3 gr. de sulfite de sodium anhydre, qui maintiendra l'aldéhyde en solution; ceci évite de faire les épuisements (on est obligé de les faire quand on veut de l'anilide, car elle ne précipite pas en présence de bisulfite). On refroidit à fond et filtre. Le filtrat est additionné de 2 gr. de chlorhydrate de phénylhydrazine et de 2 gr. d'acétate de sodium; un précipité floconneux rouge sang apparaît. On met ½ heure au bain-marie et filtre après refroidissement. La phénylhydrazone obtenue fond à 238—239° en se décomposant. On la purifie par trois cristallisations dans l'alcool. Elle fond alors à 239° en se décomposant.

Ce corps est bien cristallisé, d'un très beau rouge écarlate. Il se dissout à 2% dans l'alcool bouillant; il est très soluble dans l'éther et l'acétone. La soude à 10% le dissout peu facilement en se colorant en orangé clair.

5,146 mgr. ont donné 9,170 mgr. de CO₂ et 1,71 mgr. H₂O
 3,080 mgr. ont donné 0,449 cm³ N₂ (21°, 765 mm.)
 C₁₃H₁₂O₄N₄S P. M. = 320. Calculé C 48,75 H 3,75 N 17,54%
 Trouvé „ 48,61 „ 3,72 „ 17,04%

p-Nitro-phénylhydrazone de l'aldéhyde *o*-nitro-*p*-sulfamido-benzoïque.



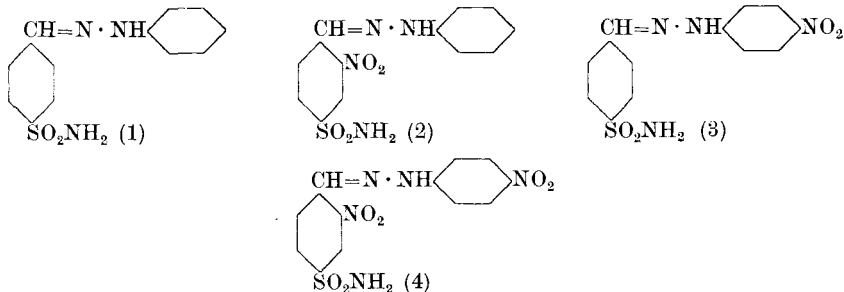
On l'obtient exactement comme la phénylhydrazone en remplaçant le chlorhydrate de phénylhydrazine par du chlorhydrate de *p*-nitro-phénylhydrazine. On la purifie par recristallisation dans le nitro-benzène et lave ensuite à l'alcool.

C'est un corps rouge, tirant un peu sur le vermillon, p. de f. 290°, décomp. Le nitro-benzène le dissout à 7% à l'ébullition. Il est insoluble dans l'alcool froid; très peu soluble à l'ébullition.

5,095 mgr. ont donné 8,120 mgr. de CO₂ et 1,48 mgr. H₂O
 2,947 mgr. ont donné 0,483 cm³ N₂ (22°, 743 mm.)
 C₁₃H₁₁O₆N₅S P. M. = 365. Calculé C 42,7 H 3,01 N 19,2%
 Trouvé „ 43,45 „ 3,16 „ 18,53%

Remarque.

Considérons les corps suivants:



On remarquera l'influence de la position des groupes nitro sur les propriétés de ces phénylhydrazones. Les corps 1 et 3 sont jaunes; donc l'addition d'un NO₂ dans le noyau phénylhydrazinique n'a pas d'influence sur la couleur du corps. Au contraire, l'introduction d'un NO₂ sur le noyau aldéhydique fait passer franchement la couleur au rouge; en effet 2 et 4 sont rouges, et ils dérivent précisément de 1 et de 3 par addition d'un NO₂ dans le noyau aldéhydique.

Cependant, l'addition d'un NO₂ dans le noyau phénylhydrazonique amène aussi une variation très nette; considérons en effet 1 et 2 d'une part, 3 et 4 d'autre part. On

Ce corps se présente sous forme d'aiguilles violettes donnant une poudre vermillon par broyage. Solubilité dans l'alcool bouillant: 1,5% environ.

4,820 mgr. ont donné	8,650 mgr. de CO ₂	et 1,77 mgr. H ₂ O
3,153 mgr. ont donné	0,476 cm ³ N ₂	(22,5°, 751 mm.)
C ₁₃ H ₁₂ O ₄ N ₃ S	P. M. = 326	Calculé C 48,75 H 3,75 N 17,54%
	Trouvé „ 48,90	„ 4,08 „ 17,22%

3. Oxydation du toluène par la chloramine B.

On dissout 6 gr. de chloramine B dans 130 cm³ d'eau et ajoute 1,4 gr. d'acide acétique ce qui provoque un trouble laiteux, puis verse 5 gr. de toluène ($\frac{1}{5}$ de la théorie d'oxydant). On fait alors bouillir à reflux jusqu'à disparition de la réaction au papier amido-ioduré. L'opération dure 11 heures. On ajoute 3 gr. de bisulfite de sodium pour extraire l'aldéhyde benzoïque et on refroidit à fond en agitant. On essore la benzène-sulfamide (1,41 gr., p. de f. 148°) et décante le filtrat pour séparer le toluène. La couche aqueuse est additionnée de 2 cm³ de phénylhydrazine et de 2 cm³ d'acide acétique; il vient ainsi 0,56 gr. de phénylhydrazone de l'aldéhyde benzoïque, presque pure, p. de f. 148—152° (produit pur 152°). Rendement: 26,5% de la théorie.

4. Oxydation de l'o-nitro-toluène par la chloramine B.

On dissout 50 gr. de chloramine B dans 250 cm³ d'eau; ajoute 11 cm³ d'acide acétique ce qui fait apparaître un précipité huileux, puis 50 gr. d'o-nitro-toluène ($\frac{1}{4}$ de la théorie d'oxydant). On amène ensuite à l'ébullition à reflux.

Après 35 heures d'ébullition, la réaction au papier amido-ioduré est toujours très intense. On fait un dosage de l'aldéhyde. Pour cela, on pèse 5,05 gr. de la couche de nitro-toluène; on l'agite avec 50 cm³ de bisulfite de sodium commercial; la benzène-sulfamide précipite; on l'essore puis on décante le nitro-toluène. On ajoute 0,5 cm³ de phénylhydrazine à la couche aqueuse et obtient ainsi 0,17 gr. de phénylhydrazone.

On refait un dosage après 45 heures d'ébullition; on trouve que 5,02 gr. de nitro-toluène donnent 0,16 gr. de phénylhydrazone. Donc la quantité d'aldéhyde ne croît plus; on arrête l'opération; on sépare la couche aqueuse qui ne contient pas d'aldéhyde o-nitro-benzoïque, puis on agite avec 100 cm³ de bisulfite commercial la couche de nitro-toluène qui contient tout l'aldéhyde o-nitro-benzoïque formé et dans laquelle flotte de la benzène-sulfamide précipitée par refroidissement. On sépare l'amide par filtration et le nitro-toluène par décantation; puis on précipite l'aldéhyde de sa solution bisulfitique par 2 cm³ de phénylhydrazine; il vient 1,76 gr. de phénylhydrazone fondant à 152—153° (produit pur 153°) en aiguilles rouges.

On a recueilli en tout $1,76 + 0,16 + 0,17 = 2,09$ gr. de phénylhydrazone. Rendement: 4,8% de la théorie.

5. *Oxydation du m-xylène par la chloramine B.*

On fait bouillir à reflux un mélange de 100 cm³ d'eau, 5,2 gr. de chloramine B, 5 gr. de m-xylène et 1,2 cm³ d'acide acétique glacial. L'opération dure 8 h 25. A la solution encore chaude on ajoute 3 gr. de bisulfite de sodium, agite fortement et refroidit. On essore l'amide cristallisée, décante l'excès de m-xylène, puis précipite l'aldéhyde sous forme de phénylhydrazone au moyen de 2 cm³ de phénylhydrazine, en laissant $\frac{1}{4}$ d'heure au bain-marie.

On recueille 0,26 gr. de phénylhydrazone de l'aldéhyde m-toluylique, p. de f. 75—81° (produit pur 87—91°). Rendement: 13% de la théorie.

6. *Oxydation du p-xylène par la chloramine B.*

On emploie le mode opératoire décrit pour l'isomère méta. L'opération dure 9 h 20. On recueille 0,53 gr. de phénylhydrazone, p. de f. 100—110°, que l'on amène au point de fusion de 106—110° par cristallisation dans l'alcool 50% (produit pur 108—113°). Rendement: 26,5% de la théorie.

Emploi de l'halazone comme agent d'oxydation.

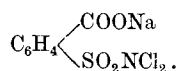
(Acide N-dichloro-p-sulfamido-benzoïque)

Nous avons utilisé ce nouvel oxydant sur les mêmes corps et dans les mêmes conditions que pour la chloramine B.

1. *Oxydation de la p-toluène-sulfamide par l'halazone.*

L'emploi de la chloramine B a l'inconvénient de laisser comme résidu d'oxydation, un mélange de benzène-sulfamide et de toluène-sulfamide difficiles à séparer. C'est pourquoi nous avons remplacé la chloramine B par l'halazone, qui a l'avantage de laisser comme résidu d'oxydation un mélange de p-toluène-sulfamide et d'acide p-sulfamido-benzoïque faciles à séparer.

Voici la description d'une opération: On met en suspension dans 120 cm³ d'eau 5 gr. de toluène-sulfamide et 2 gr. d'halazone (le $\frac{1}{4}$ de la théorie); puis on ajoute 0,7 cm³ de soude 10-n. pour transformer l'halazone en sel de sodium soluble:



On fait bouillir à reflux jusqu'à disparition de la réaction au papier amido-ioduré, ce qui demande 14 heures. A la fin de l'opération, on ajoute 3 gr. de bisulfite de sodium pour maintenir l'aldéhyde en solution et refroidit à fond; on essore le mélange de p-toluène-sulfamide et

d'acide p-sulfamido-benzoïque. Le filtrat, acide au tournesol, mais non acide au Congo, est additionné de 2 cm³ de phénylhydrazine; il vient 1,0 gr. de phénylhydrazone (soit 50% de la théorie).

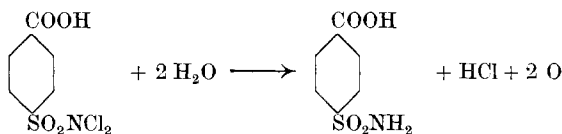
Le mélange amide-acide est séparé de la façon suivante: on le dissout dans la soude caustique, puis on reprécipite l'amide par l'acide carbonique. Il vient 4,3 gr. d'amide p. de f. 134—136° (théorie 137°).

On précipite ensuite l'acide p-sulfamido-benzoïque par un excès d'acide chlorhydrique (il en vient 0,25 gr., p. de f. 276—280°). Les eaux-mères de la filtration de la phénylhydrazone ont également donné de l'acide p-sulfamido-benzoïque par acidification par l'acide chlorhydrique: 1,25 gr., p. de f. 270—275°; il s'était dissous dans les eaux-mères grâce à l'addition de bisulfite de sodium.

On recueille donc finalement 1 gr. de phénylhydrazone
1,5 gr. d'acide p-sulfamido-benzoïque
4,3 gr. d'amide p. de f. 134—136°

Remarque.

2 gr. d'halazone doivent donner 1,34 gr. d'acide p-sulfamido-benzoïque en se décomposant d'après l'équation suivante:



Nous avons fait varier les concentrations et avons obtenu les résultats suivants:

halazone	amide p.	eau	durée	phényl- hydrazone	Rt % en aldéhyde
2	5	60 cm ³	11 h	0,88	44
2	5	120	14 h	1,0	50
2	5	180	16 h	0,9	45

On voit que la durée de l'opération croît avec la dilution.

La quantité d'acide diminue avec la dilution.

En comparant ces résultats avec ceux obtenus avec la chloramine B en employant les mêmes proportions relatives d'oxydant et d'amide, on constate que les rendements sont très voisins.

2. Oxydation de l'o-toluène-sulfamide par l'halazone.

On porte à l'ébullition à reflux 100 cm³ d'eau contenant 8,5 cm³ de soude 2-n., 4,7 gr. d'halazone et 6 gr. d'o-toluène-sulfamide. Il faut 6 h. 30 pour faire disparaître la réaction au papier amido-ioduré (on constate un faible dégagement de chlore au cours de l'opération).

Au bout de ce temps, on ajoute 1 gr. de sulfite de sodium anhydre et 1 gr. d'acétate de sodium cristallisé; on laisse reposer trois heures et essore le précipité, formé d'amide ortho (3,15 gr. p. de f. 143—148°). On met les eaux-mères au bain-marie pendant $\frac{1}{2}$ heure avec 1 gr. de chlorhydrate de phénylhydrazine et 1 gr. de bicarbonate de sodium; on obtient ainsi 1,02 gr. de phénylhydrazone. Les eaux-mères acidifiées par 20 cm³ d'acide chlorhydrique à 21° Bé. donnent 3,10 gr. d'acide p-sulfamido-benzoïque (théorie pour 4,7 gr. d'halazone: 3,4 gr.). Cet acide n'est pas sucré: il n'y a pas de saccharine. Le rendement en aldéhyde est 21,5%.

Nous avons fait varier la dilution et avons obtenu les chiffres suivants:

halazone	amide ortho	soude 2-n.	eau	durée	phénylhydrazone	Rt % en aldéhyde
4,7 gr.	6 gr.	8,5 cm ³	200	9 h 25	0,76	16%
4,7	6	8,5	100	6 h 30	1,02	21,5
4,7	6	8,5	50	6 h 50	1,01	21

Les quantités relatives d'oxydant et d'amide sont celles qui correspondent à l'hydrolyse de la chloramine TO sans excès d'amide; on peut donc comparer les rendements: on voit qu'ils sont un peu meilleurs, puisque avec l'hydrolyse, le maximum est 19% contre 21,5% avec l'halazone.

Ces résultats sont bien supérieurs à ceux que l'on obtient avec la chloramine B, qui ne donne pas un rendement supérieur à 10,5%.

Nous avons répété la meilleure opération avec 6 gr. d'amide en excès: le rendement est passé à 30%; l'hydrolyse de la chloramine TO avec le même excès ne donne que 25,5%. L'halazone est donc un bon oxydant pour l'amide ortho.

Nous avons fait une opération analogue à la deuxième opération, mais en présence de 4,7 gr. d'acétate de sodium cristallisé; le rendement n'a été que 8,5% au lieu de 21,5%.

En supprimant la soude dans l'opération 2, nous sommes arrivés à obtenir 1,10 gr. de phénylhydrazone, soit 23% en aldéhyde.

3. Oxydation de l'o-nitro-p-toluène-sulfamide par l'halazone.

On place 5 gr. d'o-nitro-p-toluène-sulfamide et 1,55 gr. d'halazone dans un mélange de 120 cm³ d'eau et 0,5 cm³ de soude à 40%; puis on porte à l'ébullition à reflux jusqu'à disparition de la réaction au papier amido-ioduré; il faut 22 h. 40. On filtre le précipité formé après une nuit de repos, puis on ajoute aux eaux-mères 1,5 cm³ de phénylhydrazine et 1,5 cm³ d'acide acétique et met $\frac{1}{2}$ heure au bain-marie. On obtient ainsi 0,3 gr. de phénylhydrazone. Le rendement est de 16%.

L'amide non oxydée est récupérée en dissolvant le mélange d'amide o-nitrée et d'acide p-sulfamido-benzoïque dans 50 cm³ d'eau et 4 cm³ de soude à 40% et en saturant cette solution d'acide carbonique; on précipite ainsi 3,1 gr. d'o-nitro-p-toluène-sulfamide, p. de f. 141—142° (produit pur: 144°).

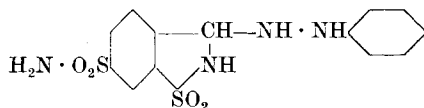
4. *Oxydation de la p-nitro-o-toluène-sulfamide par l'halazone.*

On emploie les mêmes quantités de réactifs que pour l'o-nitro-p-toluène-sulfamide; mais la réaction est bien plus rapide: 12 h. au lieu de 22 h. 40. On obtient 0,46 gr. de phénylhydrazone, soit 25% de la théorie.

5. *Oxydation de la 2,4-toluène-disulfamide par l'halazone.*

On emploie 5 gr. de 2,4-toluène-disulfamide, 1,55 gr. d'halazone, 0,45 cm³ de soude à 40% et 120 cm³ d'eau; l'opération dure 17 heures. On obtient 0,36 gr. de phénylhydrazone, sous forme de flocons jaunes verdâtres: le rendement de l'oxydation est de 20%.

Phénylhydrazone de l'aldéhyde-2,4-disulfamido-benzoïque.



Par trois cristallisations dans l'alcool, on amène la phénylhydrazone au point de fusion fixe de 241—242°.

5,249 mgr. ont donné 8,250 mgr. de CO₂ et 1,97 mgr. H₂O

2,912 mgr. ont donné 0,390 cm³ N₂ (25,5°, 753 mm.)

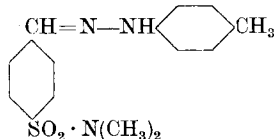
C ₁₃ H ₁₄ O ₄ N ₄ S ₂	P. M. = 354	Calculé C 44,1	H 3,90	N 15,8%
		Trouvé „ 42,87	„ 4,2	„ 15,22%

Le produit semble contenir une certaine quantité d'eau.

Dérivés des produits de l'hydrolyse de la chloramine T.

Il nous reste à donner les détails expérimentaux des recherches que nous avons faites sur les produits d'hydrolyse des chloramines T et TO.

p-Tolylydrazone de l'aldéhyde diméthyle-p-sulfamido-benzoïque.

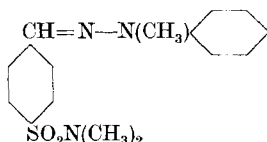


On dissout 0,35 gr. d'aldéhyde diméthyle-p-sulfamido-benzoïque dans 6 cm³ d'alcool bouillant; puis on ajoute 0,35 gr. de p-tolylydrazine; on laisse bouillir 5 minutes puis refroidit et essore la tolylydrazone formée, fusible à 156—159°. Deux cristallisations dans l'alcool à 50% bouillant l'amènent au point de fusion fixe de 160°.

Ce corps forme des aiguilles jaunes solubles à environ 6% dans l'alcool à 50% bouillant.

4,571 mgr. ont donné 10,130 mgr. de CO₂ et 2,47 mgr. H₂O
 3,193 mgr. ont donné 0,363 cm³ N₂ (22°, 760 mm.)
 C₁₆H₁₉O₂N₃S P. M. = 317. Calculé C 60,57 H 5,99 N 13,3%
 Trouvé „ 60,4 „ 6,04 „ 13,15%

Méthyle-phénylhydrazone de l'aldéhyde diméthyle-p-sulfamido-benzoïque.

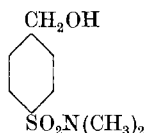


On dissout 0,35 gr. d'aldéhyde diméthyle-p-sulfamido-benzoïque et 0,5 gr. d'acétate de sodium dans 50 cm³ d'eau bouillante; on ajoute ensuite 0,35 gr. de sulfate de méthylphénylhydrazine asymétrique, et laisse ¼ d'heure au bain-marie. On refroidit: des concrétions jaunes se déposent. Cette substance, purifiée dans l'alcool bouillant à 95% puis dans l'alcool bouillant à 66% fond à 134—136°.

Elle se présente sous forme de paillettes jaunes bien cristallisées, solubles à 24% dans l'alcool bouillant.

4,640 mgr. ont donné 10,290 mgr. CO₂ et 2,52 mgr. H₂O
 3,008 mgr. ont donné 0,34 cm³ N₂ (23°, 759 mm.)
 C₁₆H₁₉O₂N₃S P. M. = 317. Calculé C 60,57 H 5,99 N 13,3%
 Trouvé „ 60,48 „ 6,05 „ 13,03%

Alcool diméthyle-p-sulfamido-benzylique.



Nous avons obtenu l'alcool diméthyle-p-sulfamido-benzylique en faisant une réaction de *Cannizzaro* sur l'aldéhyde correspondant.

On met au bain-marie pendant 8 heures 2,5 cm³ d'eau distillée, contenant en suspension, bien pulvérisés et partiellement dissous, 4 gr. d'aldéhyde diméthyle-p-sulfamido-benzoïque pur et 5 gr. de potasse caustique; ces réactifs forment une pâte blanche. Au bout de 8 heures de chauffage, la masse réactionnelle n'a guère changé d'aspect, mais elle ne donne plus de réaction avec la phénylhydrazine, donc tout l'aldéhyde a disparu. On étend alors à 50 cm³ avec de l'eau, puis on extrait l'alcool diméthylé à l'éther (il faut 15 extractions). L'éther évaporé laisse 1,3 gr. d'alcool brut (70% de la théorie) fondant à 58—63°. Les eaux-mères, acidifiées par l'acide chlorhydrique en excès, donnent un précipité d'acide diméthyle-p-sulfamido-benzoïque, qui, purifié par cristallisation dans l'eau bouillante, fond à 247—248° non corrigé (théorie 252° corrigé).

L'alcool brut obtenu a été purifié d'abord par cristallisation dans l'eau; il fondait à 75—81°. On l'a purifié en le dissolvant dans le benzène puis en le reprecipitant par la ligroïne; on l'a obtenu alors fondant à point constant à 83—84°.

L'alcool diméthyle-p-sulfamido-benzylique se présente sous forme de petites aiguilles blanches inodores et insipides. Il est facilement soluble dans l'eau et dans l'éther. Il est soluble à 1% dans un mélange bouillant benzène-ligroïne à 60% de ligroïne.

Le produit a été séché dans le vide à 70°.

5,430 mgr. ont donné 9,040 mgr. de CO₂ et 2,91 mgr. H₂O

2,470 mgr. ont donné 0,188 cm³ N₂ (20°, 767 mm.)

C₉H₁₃O₃NS P. M. = 215. Calculé C 50,23 H 6,04 N 6,51%
 Trouvé „ 50,02 „ 6,01 „ 6,37%

Dérivés des produits de l'hydrolyse de la chloramine TO.

Nous donnons ci-après les détails des essais faits sur les corps obtenus par hydrolyse de la chloramine TO. Ce sont:

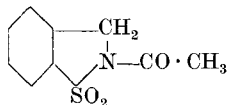
1. L'anhydro-alcool.
2. Le pseudo-aldéhyde.
3. Le corps 141°.
4. La saccharine.

1. Anhydro-alcool-o-sulfamido-benzylique.

Nous avons mesuré la solubilité de cet alcool par évaporation de sa solution saturée dans l'eau: 8,606 gr. de solution à 26,5° ont donné 0,050 gr. d'alcool:

à 26,5° la solubilité est donc de 0,58%
 à 22°, nous avons trouvé 0,51%

Dérivé acétylé de l'anhydro-alcool ou 1,S-dioxo-2-acétyle-2,3-dihydro- α , β -benzo-isothiazol.



Nous avons obtenu le N-acétyle-anhydro-alcool en acétylant l'anhydro-alcool par l'anhydride acétique bouillant, en présence d'un peu d'acétate de sodium anhydre. On fait bouillir à reflux pendant 2 heures 10 cm³ d'anhydride acétique contenant en dissolution 1,80 gr. d'anhydro-alcool pur et 0,02 gr. d'acétate de sodium récemment fondu et pulvérisé. On refroidit à fond; il se dépose 0,55 gr. d'acétyle-anhydro-alcool, sous forme de petites aiguilles blanches fondant à 108—109°. On décompose l'anhydride acétique qui a servi de milieu réactionnel, au moyen de 30 cm³ d'eau à 40°, on fait encore précipiter 1,20 gr. d'acétyle-anhydro-alcool cristallisé, fondant à 108—109°. On obtient donc 1,75 gr. d'alcool brut (78% de la théorie).

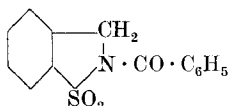
On fait recristalliser ce produit brut dans un mélange à 50% de benzène et de ligroïne. Après deux cristallisations, le point de fusion demeure fixé à 108—109°.

Le N-acétyl-anhydro-alcool se présente sous forme d'aiguilles blanches, fusibles à 108—109°. Il est très soluble dans l'alcool et l'acétone; peu dans l'éther. Le benzène froid en dissout environ 20% de son poids; il est insoluble dans la ligroïne.

La soude à 8% le saponifie rapidement à l'ébullition; à froid, la saponification est plus lente, mais l'acétyl-anhydro-alcool se dissout cependant peu à peu dans l'alcali.

4,707 mgr. ont donné 8,910 mgr. CO₂ et 1,90 mgr. de H₂O
 3,098 mgr. ont donné 0,173 cm³ N₂ (21°, 753 mm.)
 C₉H₉O₃NS P. M. = 211. Calculé C 51,19 H 4,25 N 6,63%
 Trouvé „ 51,63 „ 4,52 „ 6,42%

Dérivé benzoylé de l'anhydro-alcool ou 1, S-dioxo-2-benzoyle-2,3-dihydro- α , β -benzo-isothiazol.



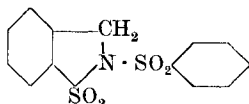
Ce corps a été obtenu par l'action du chlorure de benzoyle sur la solution de l'anhydro-alcool dans la soude caustique. On dissout 1,2 gr. d'alcool dans 3 cm³ de soude à 10%; on ajoute ensuite peu à peu le chlorure de benzoyle; il se fait un précipité qu'on broie constamment; après avoir versé 1 cm³ de chlorure en une heure, l'odeur de chlorure persiste et le milieu devient acide à la phtaléine; on rajoute un peu de soude pour rendre alcalin à la phtaléine, puis essore. On lave et sèche. On obtient 1,32 gr. d'alcool benzoylé (p. de f. 110—114°), 70% de la théorie.

Il est amené au point de fusion constant de 117—117,5° par trois cristallisations dans l'alcool à 40%.

C'est un corps blanc, très bien cristallisé en aiguilles. Il est insoluble dans la soude diluée.

Solubilité dans l'eau à froid 0% à l'ébullition: 0,8% environ
 Solubilité dans l'alcool 40% à „ 0,15% à „ 6% id.
 4,602 mgr. ont donné 10,470 mgr. de CO₂ et 1,48 mgr. H₂O
 3,454 mgr. ont donné 0,162 cm³ N₂ (22°, 743 mm.)
 C₁₄H₁₁O₃NS P. M. = 273. Calculé C 61,53 H 4,03 N 5,39%
 Trouvé „ 61,81 „ 4,89 „ 5,12%

Dérivé N-benzène-sulfonylé de l'anhydro-alcool ou 1, S-dioxo-2-phényle-sulfonyle-2,3-dihydro- α , β -benzo-isothiazol.



Ce corps a été obtenu selon un mode opératoire identique à celui employé pour la préparation du benzoyl-anhydro-alcool. On dissout

0,89 gr. d'anhydro-alcool pur dans 5 cm³ de soude caustique à 8%; on ajoute peu à peu 1,5 cm³ de chlorure de benzène-sulfonyle. Un précipité se forme progressivement. Après 2 h. 30, on a versé 1,3 cm³ de chlorure de benzène-sulfonyle et la solution est devenue acide à la phtaléine. On rajoute 0,5 cm³ de soude à 40% pour dissoudre le produit non sulfonylé, puis on essore et lave à l'eau. On obtient 1,5 gr. d'alcool sulfonylé brut. P. def. 158—165°. La théorie est 1,63 gr. Rendement 97%.

On amène ce produit par deux cristallisations dans l'alcool au point de fusion constant de 174—175°. C'est un corps blanc, cristallisé en aiguilles. Il est insoluble dans la soude diluée.

Solubilité dans l'alcool: à froid: 0,2% bouillant: 2,7%

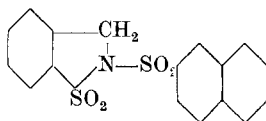
Le produit a été séché à l'étuve.

4,719 mgr. ont donné 8,720 mgr. de CO₂ et 1,65 mgr. H₂O

3,052 mgr. ont donné 0,118 cm³ N₂ (22,5°, 760 mm.)

C ₁₃ H ₁₁ O ₄ NS ₂	P. M. = 309.	Calculé C 50,4	H 3,58	N 4,5%
		Trouvé „ 50,4	„ 3,85	„ 4,47%

Dérivé N-β-naphtalène-sulfonylé de l'anhydro-alcool ou 1,S-dioxo-2-β-naphtyle-sulfonyle-2,3-dihydro-α,β-benzo-isothiazol.



Pour obtenir ce corps, on a dissous 0,69 gr. d'alcool dans 4 cm³ d'eau et 0,8 cm³ NaOH 40%. On ajoute peu à peu, en broyant soigneusement, 1,49 gr. de chlorure pulvérisé. On ajoute aussi peu à peu de la soude caustique 40% dès que la phtaléine n'est plus rouge. L'opération dure 3 heures. A la fin, on ajoute 10 cm³ d'eau et 0,4 cm³ de soude 40%, essore et lave à l'eau. Il vient 0,87 gr. d'un produit pâteux dès 90°, par suite de la présence de chlorure non décomposé (p. de f. 76—78°). Les eaux-mères redonnent 0,20 gr. d'anhydro-alcool p. de f. 107—110°, par addition d'acide sulfurique.

Deux cristallisations dans l'alcool suffisent pour amener le produit au point de fusion constant de 214°. Il forme des paillettes blanches insolubles dans la soude diluée.

Solubilité dans l'alcool: à froid: 0,5%₁₀₀ bouillant: 7 à 8%₁₀₀.

Le produit a été séché à l'étuve.

5,601 mgr. ont donné 11,640 mgr. de CO₂ et 1,88 mgr. H₂O (traces de résidu)
3,069 mgr. ont donné 0,102 cm³ N₂ (23°, 760 mm)

C ₁₇ H ₁₃ O ₄ NS ₂	P. M. = 359.	Calculé C 56,8	H 3,60	N 3,9%
		Trouvé „ 56,6	„ 3,7	„ 3,83%

Oxydation du dérivé méthylé de l'anhydro-alcool.

Nous avons obtenu ce corps selon le nouveau procédé suivant: On dissout 1,50 gr. d'anhydro-alcool dans 1,6 cm³ de soude à 24%

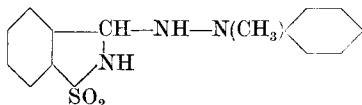
(quantité théorique). Quand tout est dissout, on verse sur la solution 200 cm³ de benzène et distille ce dernier jusqu'à ce qu'il passe limpide, en le renouvelant dans le ballon à mesure qu'il distille. En se desséchant, le dérivé sodé a tendance à s'agglomérer; il faut le broyer pour faciliter sa dessiccation. Au bout de deux heures, le benzène passe clair. On ajoute 1,3 cm³ de sulfate de méthyle et fait bouillir $\frac{3}{4}$ d'heure à reflux; tout se dissout. On évapore le benzène; il vient un résidu qu'on traite par 1,5 cm³ de soude à 24%; il reste, insoluble dans la soude, 1,25 gr. d'alcool méthylé, p. de f. 123—125° (rendement 89%). On purifie l'alcool méthylé par trois cristallisations dans l'eau; il fond à 126—127°.

Les essais d'oxydation de l'anhydro-méthyle-alcool ont été entrepris dans le but d'obtenir l'aldéhyde o-méthyle-sulfamido-benzoïque. Nous avons essayé d'oxyder l'alcool par le permanganate en milieu neutre ou alcalin à 0°, mais l'oxydation n'a pas eu lieu. Il en a été de même avec l'eau oxygénée 3% en présence de sulfate ferrique.

Le procédé qui a donné un résultat est le suivant: on place 0,20 gr. d'anhydro-méthyle-alcool pur dans 1 cm³ d'eau au bain-marie; il reste en partie insoluble. On ajoute 1,2 cm³ d'acide sulfurique 10% puis 0,3 gr. de bioxyde de plomb (excès de 0,04 gr. sur la théorie). On maintient $\frac{1}{2}$ heure au bain-marie; une huile se forme peu à peu. Après une $\frac{1}{2}$ heure de chauffage, on ajoute 10 cm³ d'eau et refroidit; on essore le mélange de sulfate et de bioxyde de plomb et ajoute au filtrat 0,1 à 0,2 gr. d'acétate de sodium et 3 gouttes de phénylhydrazine. On recueille 0,18 gr. de phénylhydrazone de l'aldéhyde ortho-méthylé à peu près pure, fondant à 147—149° (théorie 153°). La théorie indique qu'on devait obtenir 0,3 gr. de phénylhydrazone. Le rendement est de 60%.

2. Pseudo-aldéhyde o-sulfamido-benzoïque.

Méthyle-phénylhydrazone du pseudo-aldéhyde o-sulfamido-benzoïque.



Ce corps a été obtenu par action du sulfate de méthyle-phénylhydrazine asymétrique et de l'acétate de sodium sur une solution d'aldéhyde provenant de l'oxydation de l'o-toluène-sulfamide par la chloramine B. Par trois cristallisations dans l'alcool à 60% bouillant, nous l'avons amené à fondre à point fixe à 165°.

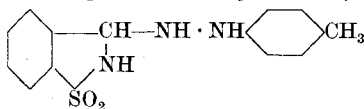
Il forme des paillettes jaunes brillantes solubles à 7% dans l'alcool à 60% bouillant.

4,787 mgr. ont donné 10,210 mgr. de CO₂ et 2,32 mgr. H₂O

2,884 mgr. ont donné 0,359 cm³ N₂ (21°, 753 mm.)

C ₁₄ H ₁₅ O ₂ N ₃ S	P. M. = 289.	Calculé C 58,1	H 5,2	N 14,5%
		Trouvé „ 58,17	„ 5,42	„ 14,32%

p-Tolyldrazone du pseudo-aldéhyde o-sulfamido-benzoïque.



Nous l'avons obtenue en précipitant l'aldéhyde ortho provenant de l'oxydation de l'o-toluène-sulfamide par l'halazone au moyen de 2 gr. d'acétate de sodium et de 1 gr. de p-tolyldrazone: le produit obtenu était fusible à 187—189°. Par trois cristallisations dans l'alcool à 50%, nous l'avons amené à fondre à point fixe à 207—209°.

La p-tolyldrazone forme des paillettes jaunes, solubles à 2,5% dans l'alcool bouillant.

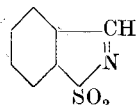
4,980 mgr. ont donné 10,610 mgr. de CO₂ et 2,49 mgr. H₂O

3,065 mgr. ont donné 0,391 cm³ N₂ (23°, 760 mm.)

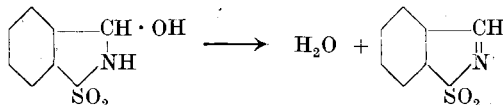
C₁₄H₁₅O₂N₃S P. M. = 289. Calculé C 58,1 H 5,2 N 14,5%

Trouvé „ 58,1 „ 5,55 „ 14,71%

Produit de déshydratation interne du pseudo-aldéhyde o-sulfamido-benzoïque ou 1, S-dioxo-α, β-benzo-isothiazol.



Nous décrivons ici, sous ce nom, un corps qui provient de la déshydratation interne de l'aldéhyde o-sulfamido-benzoïque, selon le schéma suivant:



Il s'obtient en évaporant à sec une solution de cet aldéhyde dans de l'eau chargée d'acide sulfureux, obtenue par scission du corps 141° par l'anhydride sulfureux.

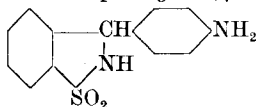
On met en suspension dans 15 cm³ d'eau au bain-marie 1,68 gr. de corps 141°; on fait passer un courant d'anhydride sulfureux pendant 2 heures. Tout le corps 141° finit par disparaître. Par refroidissement, il se dépose 0,67 gr. d'anhydro-alcool, p. de f. 110—111°, et par épuisement à l'éther il en vient encore 0,12 gr. (on recueille ainsi 93,5% de l'alcool théorique). Les eaux-mères sont alors laissées 5 jours dans le vide. A partir du deuxième jour, toute l'eau s'est évaporée et on obtient un sirop qui devient de plus en plus consistant et se transforme en une résine pulvérisable. Elle réagit encore à la phénylhydrazine. On la traite par 10 cm³ d'eau bouillante et essore à froid; il reste 0,30 gr. de substance insoluble. Cette substance est alors traitée par 5 cm³ d'alcool bouillant; il reste 0,15 gr. de substance blanche amorphe insoluble dans l'alcool, même bouillant, ne réagissant pas à la phénylhydrazine. Elle fond à 250—253°.

On la purifie en la dissolvant dans 1 cm³ de nitro-benzène chaud et en la reprécipitant par addition de 1 cm³ d'alcool; le produit obtenu est finement cristallisé. (p. de f. 257—258°.) On le dissout une deuxième fois dans 1 cm³ de nitro-benzène et reprécipite par 1 cm³ d'alcool; le point de fusion demeure à 257—258°.

Le S-dioxo- α , β -benzo-isothiazol se présente sous forme d'un corps blanc, en petites paillettes cristallines. Il est insoluble dans la plupart des dissolvants usuels (alcool, éther, acétone, benzène, ligroïne, chloroforme, eau). Il est insoluble dans la soude caustique à 8% à froid ou à chaud. Il se dissout dans l'acide sulfurique concentré. Le nitro-benzène le dissout à froid à 30% environ et le nitro-toluène encore plus facilement.

	4,382 mgr. ont donné 8,110 mgr. de CO ₂ et 1,34 mgr. H ₂ O		
	3,006 mgr. ont donné 0,209 cm ³ N ₂ (21°, 753 mm.)		
C ₇ H ₅ O ₂ NS	P. M. = 167	Calculé C 50,31	H 3,00 N 8,33%
		Trouvé „ 50,48	„ 3,42 „ 8,00%

Produit de condensation de l'aniline et de l'aldéhyde ortho, ou 1, S-dioxo-2,3-dihydro-3-p-amino-phényle- α , β -benzo-isothiazol.



On commence par préparer une solution d'aldéhyde dans de l'eau chargée d'acide sulfureux en scindant par l'anhydride sulfureux, 1,68 gr. de corps 141° en suspension dans 15 cm³ d'eau au bain-marie; par refroidissement, la majeure partie de l'anhydro-alcool cristallise; par extraction des eaux à l'éther, on arrive à en obtenir 0,82 gr. en tout, soit 97% de la théorie.

On ajoute alors aux eaux ainsi extraites 2 cm³ d'aniline et un grain de chlorure de zinc, et place 12 heures au vide, puis 6 heures au bain-marie bouillant. On obtient alors un produit solide et cassant que l'on traite par 15 cm³ d'alcool bouillant; une partie reste insoluble après refroidissement. On la filtre; elle est fusible à 234—236°. Par cristallisation dans l'alcool, son point de fusion se fixe à 236—237°.

Ce corps se présente sous forme d'aiguilles incolores, peu solubles dans l'alcool. Il se dissout dans la soude caustique et dans l'acide chlorhydrique. L'addition d'acétate de sodium à sa solution chlorhydrique le reprécipite, non décomposé, sous forme de paillettes blanches. Il ne réagit pas avec la phénylhydrazine.

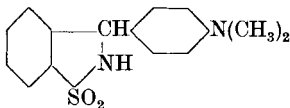
Il possède les propriétés d'une amine primaire; en effet, nous avons pu le diazoter et copuler le diazoïque formé avec plusieurs phénols; le β -naphthol a donné une matière colorante rouge; l' α -naphthol une matière colorante brun-rouge, l'acide salicylique et la résorcine des couleurs jaunes.

	5,108 mgr. ont donné 11,160 mgr. de CO ₂ et 2,16 mgr. H ₂ O		
	3,140 mgr. ont donné 0,297 cm ³ N ₂ (26°, 753 mm.)		
C ₁₃ H ₁₂ O ₂ N ₂ S	P. M. = 260.	Calculé C 60,0	H 4,61 N 10,76%
		Trouvé „ 59,59	„ 4,73 „ 10,77%

La composition et les propriétés de cette substance correspondent donc à la formule ci-dessus.

L'alcool du premier traitement, concentré à 7 cm³ et additionné de 15 cm³ d'eau, a donné un corps floconneux, blanc, fusible à 103—120°. Ce corps réagissait directement à la phénylhydrazine, mais il n'a pu être amené à avoir un point de fusion défini.

Produit de condensation du pseudo-aldéhyde o-sulfamido-benzoïque et de la diméthyle-aniline ou 1, S-dioxo-2, 3-dihydro-3-(p-diméthyle-amino-phényle)- α , β -benzo-isothiazol.



Nous avons essayé de condenser l'aldéhyde o-sulfamido-benzoïque et la diméthyle-aniline en faisant bouillir à reflux la diméthyle-aniline et une solution sulfitique d'aldéhyde soit en milieu neutre, soit en présence de soude ou d'acide sulfurique: ces essais ont été négatifs.

La condensation de la diméthyle-aniline et de l'aldéhyde o-sulfamido-benzoïque sous sa forme pseudo a réussi au bain-marie en présence de chlorure de zinc, l'aldéhyde étant obtenu par concentration de sa solution sulfureuse.

On commence par préparer la solution de l'aldéhyde dans l'eau chargée d'acide sulfureux; pour cela, on met en suspension dans 15 cm³ d'eau au bain-marie 1,68 gr. de corps 141° puis on fait passer un courant d'anhydride sulfureux pendant 2 heures. Tout le corps 141° disparaît. On refroidit et il cristallise 0,70 gr. d'anhydro-alcool, p. de f. 109—111°. Les eaux-mères contiennent l'aldéhyde. On leur ajoute 1 cm³ de diméthyl-aniline et les concentre dans le vide à 5 cm³ puis on rajoute encore 1 cm³ de diméthyle-aniline et met au bain-marie avec un grain de chlorure de zinc. Au début, il y a deux couches non miscibles; après $\frac{3}{4}$ d'heure de chauffage, on obtient un liquide homogène un peu jaune, qui devient de plus en plus sirupeux et prend une couleur plus foncée. Au bout de 24 heures de chauffage au bain-marie, on a une résine qui ne réagit plus à la phénylhydrazine. Cette résine broyée est mise en suspension dans 30 cm³ d'eau, additionnée de 3 cm³ de soude à 8% et on entraîne l'excès de diméthyle-aniline à la vapeur d'eau; après l'entraînement, il reste dans les eaux-mères des flocons verdâtres qu'on essore et sèche dans le vide; c'est le produit de condensation; il y en a 0,6 gr.

On traite cette substance par 10 cm³ d'alcool bouillant à reflux pendant 1 h. $\frac{1}{2}$; elle se dissout, sauf 0,07 gr. d'une substance infusible (oxyde de zinc provenant du chlorure de zinc employé comme catalyseur). L'alcool est évaporé au bain-marie; il donne 0,50 gr. d'un corps vert sale, fusible à 140—150°. Pour purifier ce corps, on le dissout dans

4 cm³ de benzène bouillant en présence de noir animal. On filtre bouillant et ajoute peu à peu à cette solution benzénique, colorée en vert clair, 1 cm³ de ligroïne. On obtient de petits cristaux vert pâle, p. de f. 148—153°. On fait encore trois cristallisations successives analogues à la précédente; le point de fusion du produit se fixe à 152—154°.

La substance obtenue est très légèrement colorée en bleu vert; elle est soluble dans les solutions acides et alcalines. Elle est facilement soluble en vert pâle dans le benzène. Le produit a été séché 24 heures à l'étuve à 90° et 24 heures dans le vide.

4,281 mgr. ont donné 9,810 mgr. de CO₂ et 2,26 mgr. H₂O

3,087 mgr. ont donné 0,255 cm³ N₂ (21,5°, 753 mm.)

C ₁₅ H ₁₆ O ₂ N ₂ S	P. M. = 208.	Calculé C 62,50	H 5,56	N 9,72%
		Trouvé „ 62,50	„ 5,91	„ 9,50%

3. Corps 141°.

Préparation et purification.

Des nombreux essais faits, il résulte que le meilleur rendement en corps 141° est obtenu d'après les données suivantes. Dans un ballon de 1500 cm³ surmonté d'un manchon de *Hempel* vide d'environ 25 cm³ uni à un réfrigérant descendant, on chauffe un mélange de 50 gr. de Chloramine TO, 30 gr. amide ortho et 1000 cm³ eau. Quand tout est sensiblement dissous, on ajoute 10 cm³ d'acide acétique glacial. Il se forme un fort précipité blanc huileux. On chauffe à l'ébullition qu'on règle de façon à ce qu'il distille environ 125 cm³ à l'heure. Avec l'eau passe un peu d'une huile jaunâtre. Au bout d'une heure environ, la solution bouillante est claire. Lorsque 500 cm³ ont distillé (durée environ 4 h.) on arrête la distillation et continue de chauffer à reflux jusqu'à disparition de la réaction violette au papier amido-ioduré (1 h. 15 à 1 h. 30). La solution est alors refroidie rapidement. L'amide cristallise. On traite le tout par une solution d'ammoniaque concentré jusqu'à forte réaction alcaline à la phénolphtaléine. On agite alors pendant environ une demi-heure, puis filtre l'amide non dissoute (poids 47—49 gr., p. de f. 140—150°). La solution filtrée est saturée à l'acide carbonique à refus, puis on laisse reposer une nuit. Le corps 141° brut qui a précipité est filtré et lavé, puis séché à l'étuve à 100° (poids 6,2 à 6,6 gr.). Par concentration à l'ébullition des eaux-mères au dixième environ, il cristallise 1 à 2 gr. d'un mélange brunâtre contenant surtout de l'amide et par acidification à l'acide chlorhydrique concentré des eaux-mères après filtration de ce mélange, on peut précipiter encore 2 à 3 gr. de saccharine.

Pour purifier le corps 141°, on fait bouillir à reflux 20 gr. de produit brut bien pulvérisé avec 50 cm³ de chloroforme jusqu'à totale dissolution des matières brunes contenues dans le produit. On filtre à l'ébullition. Le produit non dissous (p. de f. 135—140° environ) est recristallisé dans l'eau. En général, une seule recristallisation suffit pour l'amener au

p. de f. 140—141°. Par refroidissement du chloroforme, il cristallise une fraction (1 gr. environ) encore pure, qu'on peut joindre au reste pour la recristalliser dans l'eau. Par évaporation du chloroforme, on récupère encore environ 2 gr. de produit, mais très impur.

Action des alcalis sur le corps 141°.

I. Soude caustique.

a) à froid.

On dissout 1,68 gr. du corps 141° dans 5 cm³ de soude caustique 40% et 10 cm³ d'eau à 27°. Après 6 heures de repos à 25—30°, on rajoute 35 cm³ d'eau et sature la solution d'acide carbonique. On précipite ainsi 1,48 gr. de corps 141° à peu près pur (p. de f. 140—141°). Comme la solubilité de ce corps dans l'eau est $\frac{1}{350}$, il reste encore 0,15 gr. de corps 141° dans l'eau, ce qui explique la perte de 0,20 gr.

Le corps 141° n'a donc pas été attaqué par la soude caustique à froid.

b) à 100°.

On dissout 1,68 gr. du corps 141° dans 5 cm³ de soude caustique 40% et 10 cm³ d'eau et on maintient 6 heures au bain-marie bouillant. Après ce temps, on ajoute 35 cm³ d'eau et sature d'acide carbonique. Il vient ainsi 0,75 gr. d'un produit fondant à 108—110°, qui, par cristallisation dans l'eau, donne 0,52 gr. d'alcool. P. de f. 110—112°. On extrait les eaux-mères à l'éther et recueille 0,52 gr. d'un corps p. de f. 74—76° à odeur de goménol. La cristallisation dans l'eau de ce produit, livre 0,14 gr. d'alcool pur, p. de f. 111—112°. Les eaux-mères ne donnent aucun précipité à la phénylhydrazine.

Cet essai s'interprète, à notre avis, de la façon suivante: le corps 141° a été scindé en alcool (dont on a recueilli 77% à l'état pur) et aldéhyde, ce dernier étant transformé à mesure de sa formation en produits solubles restés dans les eaux-mères et les eaux de cristallisation.

II. Chaux à 100°.

On mélange 1,69 gr. de corps 141°, 2 gr. de chaux vive pure, 15 cm³ d'eau, et met 6 heures au bain-marie. On obtient une bouillie blanche qui ne change pas d'aspect au cours de ce chauffage. Après les 6 heures de chauffage, on ajoute 35 cm³ d'eau, sature de gaz carbonique et filtre ensuite à l'ébullition. Le filtrat livre 0,77 gr. d'alcool sensiblement pur, p. de f. 111—111,5°. Les eaux-mères sont épuisées à l'éther (4 épuisements de 100 cm³ sont nécessaires). On recueille 0,26 gr. d'une substance à odeur de goménol, p. de f. 70—80°. Après purification dans 3 cm³ d'eau, on obtient 0,06 gr. d'alcool, p. de f. 108—110°. On a donc obtenu en tout 98% de l'alcool théorique (0,83 gr. sur 0,845). Les eaux extraites à l'éther ne donnent aucune réaction à la phénylhydrazine.

L'action de la chaux sur le corps 141⁰ à 100⁰ est tout-à-fait analogue à celle de la soude à cette température; dans les deux cas, l'aldéhyde est détruit.

III. Action du sulfite de sodium sur le corps 141⁰.

a) à chaud.

Pierre Koetschet a déjà montré que le corps 141⁰ se laissait scinder quantitativement par le sulfite à 5% à 100⁰¹).

b) à froid.

Nous avons repris cet essai mais en opérant à froid. On mélange 1,68 gr. du corps 141⁰ et 50 cm³ d'eau contenant 1,5 gr. de sulfite de sodium anhydre; on agite de temps en temps pendant une heure. On remarque que le corps 141⁰, blanc et pulvérulent, fait place à une substance floconneuse, couleur crème. Après une heure on l'essore; il y en a 0,5 gr., p. de f. 111—112⁰; c'est de l'alcool pur. On extrait les eaux-mères à l'éther (5 épuisements de 100 cm³) et obtient 0,30 gr. d'alcool presque pur, p. de f. 109—111⁰. On recueille donc 0,80 gr. d'alcool, c'est-à-dire 95% de la théorie.

Les eaux-mères additionnées de 1 cm³ de phénylhydrazine et de 1 cm³ d'acide acétique donnent, après chauffage au bain-marie pendant 5 minutes, 1,31 gr. de phénylhydrazone de l'aldéhyde ortho pur, p. de f. 199—199,5⁰, soit 94% de la théorie.

Le dédoublement est donc quantitatif à froid comme à chaud. On remarquera que le rendement en phénylhydrazone à froid est de 94%, tandis qu'à chaud il n'est que de 80%. Ceci vient de ce qu'une partie de l'aldéhyde est détruite par le chauffage.

Nous avons répété l'essai précédent avec du sulfite à 25%. On met en suspension 3,38 gr. du corps 141⁰ avec une solution de 5 gr. de sulfite de sodium dans 25 cm³ d'eau. On laisse une heure en contact bien que le changement d'aspect qui correspond à la scission du corps 141⁰ en alcool et aldéhyde soit déjà terminé après 5 minutes. Il reste insoluble 1,63 gr. d'alcool, p. de f. 108—110⁰, que l'on essore. L'extraction des eaux-mères donne 0,10 gr. d'un corps qui, purifié par cristallisation dans l'eau, livre 0,03 gr. d'alcool, p. de f. 109—110⁰. Il vient donc 1,66 gr. d'alcool sur 1,69 indiqué par la théorie, soit 97,5%.

IV. Synthèse du corps 141⁰ au moyen de l'aldéhyde et de l'anhydro-alcool.

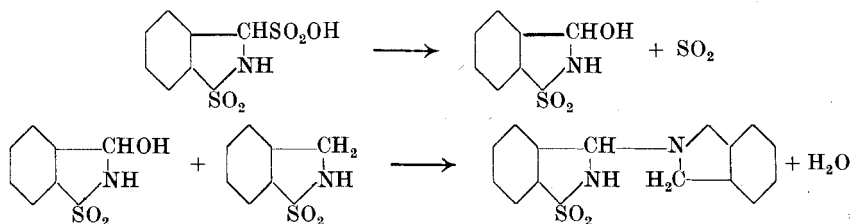
Nous avons réalisé la synthèse du corps 141⁰ en recombinaut l'alcool et l'aldéhyde ortho-sulfamido-benzoïque, eux-mêmes obtenus au préalable en scindant le corps 141⁰ par l'anhydride sulfureux en milieu aqueux à 95⁰.

On met en suspension 1,68 gr. de corps 141⁰ dans 15 cm³ d'eau placée au bain-marie. La majeure partie reste insoluble. On fait alors

¹) Thèse *Pierre Koetschet* (Univ. Lausanne 1928).

passer un courant de gaz sulfureux (2 à 3 bulles par seconde) tout en maintenant au bain-marie. Au bout d'une demi-heure, tout le solide s'est dissous. On continue encore ce traitement pendant une heure, en rajoutant de l'eau au fur et à mesure qu'elle s'évapore. En laissant refroidir, il se dépose de l'anhydro-alcool sensiblement pur, p. de f. 110–111°, ce qui est la preuve qu'il n'y a plus de corps 141°. (Voir d'ailleurs l'essai identique, page 610, dans lequel plus de 95% de l'alcool a été isolé.) La solution contient l'aldéhyde sous forme de combinaison sulfureuse. On réchauffe la solution d'aldéhyde et l'anhydro-alcool; ce dernier se redissout; on fait passer un courant d'anhydride carbonique. Au début, le gaz dégagé sent nettement l'anhydride sulfureux, puis son odeur disparaît, mais on peut en déceler la présence en constatant que le gaz dégagé décolore un papier amido-ioduré, préalablement bleui par un oxydant. Après 1 h. $\frac{3}{4}$, un précipité se forme à chaud. Il augmente peu à peu. Au bout de 12 heures, le gaz dégagé ne contient plus d'anhydride sulfureux; le volume du liquide qu'on a laissé se concentrer durant les six dernières heures est de 5 cm³. On essore le précipité formé, et le sèche à l'étuve. Il pèse 1,45 gr. et fond à 141–142°; c'est du corps 141° pur. On en retrouve 1,45 gr. sur 1,68 gr. dont on était parti.

L'opération de la combinaison des deux éléments du corps 141° est donc presque quantitative. Elle est rendue possible par le départ de l'anhydride sulfureux qui libère peu à peu l'aldéhyde et lui permet de se combiner à l'alcool:



V. Scission du corps 263° par la phénylhydrazine dans la glycérine.

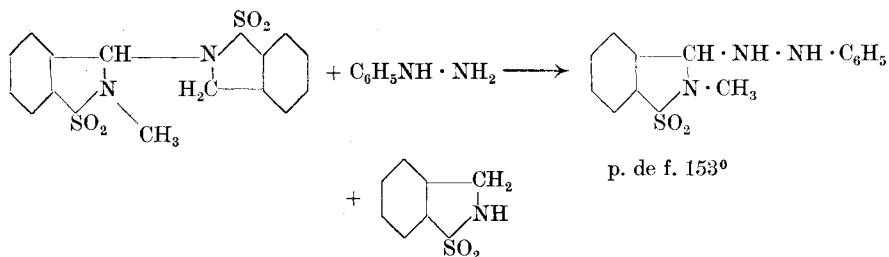
On dissout 0,50 gr. de corps 263° dans 20 cm³ de glycérine préalablement déshydratée par chauffage (solubilité du corps 263° dans la glycérine à 170°, environ 3%); puis on ajoute 1 cm³ de phénylhydrazine et on maintient pendant deux heures et demie à 160–170°. La solution reste limpide, mais elle a tendance à passer du jaune au vert. Au bout de deux heures et demie de chauffage, on refroidit; la glycérine laisse se déposer une substance jaune vert et donne une pâte infiltrable; on ajoute alors 20 cm³ d'alcool; tout se dissout à froid (ce qui est un indice qu'il n'y a plus de corps 263°, ce dernier n'étant pas soluble dans le mélange alcool glycérine à 50%). On rajoute alors 50 cm³ d'eau et on précipite ainsi 0,1 gr. de phénylhydrazone de l'aldéhyde monométhyle-o-sulfamido-benzoïque, fusible à (148) 149–151°. Deux cristallisations dans l'alcool dilué l'amènent à fondre à 153°.

Il précipite encore par repos 0,35 gr. de substance, mais ce dépôt est gommeux et noirâtre.

De cet essai, on peut conclure que le corps 263^o s'est laissé scinder par la phénylhydrazine dans la glycérine à 160—170^o. En outre, on en peut tirer une conclusion sur la constitution du corps 263^o; en effet puisqu'on obtient de la phénylhydrazone de l'aldéhyde monométhyle-o-sulfamido-benzoïque, il faut que le corps 263^o ait la formule suivante (I) qui rend compte de la formation de l'aldéhyde monométhylé, dont la phénylhydrazone est fusible à 153^o. La formule (II) également possible d'après l'analyse doit être rejetée, car elle exige une phénylhydrazone fondant à 199—200^o.

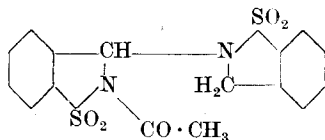


La scission du corps 263^o par la phénylhydrazine est représentée par conséquent par l'équation suivante:



La constitution du corps 141^o se trouve du même coup élucidée sans ambiguïté.

VI. Dérivé acétylé du corps 141^o.



On porte à l'ébullition à reflux pendant 2 h. $\frac{1}{2}$ 10 cm³ d'anhydride acétique pur dans lequel on a dissous 1,68 gr. de corps 141^o, en présence de 0,02 gr. d'acétate de sodium anhydre pulvérisé. Après 2 h. $\frac{1}{2}$ on refroidit; des cristaux se déposent; on les essore et les lave à l'acide acétique puis à l'eau; il y en a 0,50 gr. et ils fondent à 250—256^o. Le filtrat est additionné de 20 cm³ d'eau à 40^o, ce qui décompose l'anhydride acétique et fait précipiter 0,10 gr. de substance fusible à 220—236^o.

Une nouvelle addition de 10 cm³ d'eau donne encore un précipité cristallin pesant 0,30 gr., fusible à 105—110°.

La première fraction est le dérivé acétylé du corps 141°, la troisième de l'acétyle-anhydro-alcool impur (p. de f. du produit pur: 108—109°), la seconde, un mélange de ces deux corps.

En outre, les dernières eaux-mères acétiques ont donné par addition de phénylhydrazine 0,27 gr. de phénylhydrazone de l'aldéhyde o-sulfamido-benzoïque, que deux cristallisations dans l'alcool à 50% ont amenée au point de fusion de 198—200°.

Le dérivé acétylé du corps 141° est purifié en le dissolvant dans l'anhydride acétique bouillant et en le reprecipitant par addition d'eau tiède. Trois cristallisations successives laissent le point de fusion fixe à 250—254°.

Le dérivé acétylé du corps 141° se présente sous forme d'aiguilles blanches bien cristallisées, fusibles à 250—254°. Il est insoluble dans l'alcool, le benzène, l'éther. L'anhydride acétique bouillant le dissout à 3,5%; à froid, il est très peu soluble. Il n'est pas saponifié par la soude à 8%, même à l'ébullition.

5,162 mgr. ont donné	9,560 mgr. CO ₂	et	1,82 mgr. H ₂ O	
3,117 mgr. ont donné	0,184 cm ³ N ₂	(21°, 753 mm.)		
C ₁₆ H ₁₄ O ₅ N ₂ S ₂	P. M. = 378.	Calculé C 50,8	H 3,75	N 7,4%
		Trouvé „ 50,51	„ 3,95	„ 7,07%

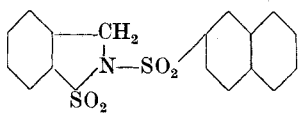
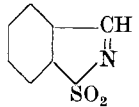
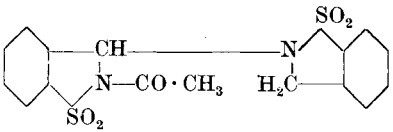
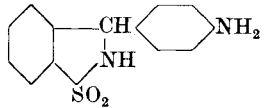
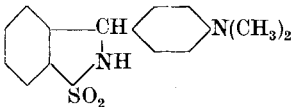
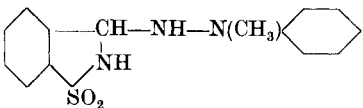
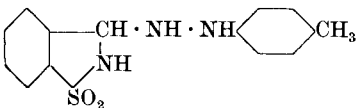
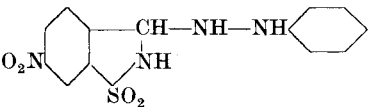
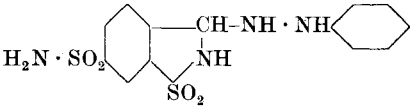
4. Saccharine.

Action de la diméthyle-aniline sur la saccharine.

On fait bouillir pendant 4 heures à reflux une solution de 10 gr. de saccharine dans 60 cm³ de diméthyle-aniline, puis on renverse le réfrigérant et chauffe jusqu'à arrêt de la distillation: on recueille 57 cm³ de distillat: la température du produit n'a pas dépassé 275—280°. Par refroidissement, le contenu du ballon cristallise. On l'épuise 7 fois par 50 cm³ d'eau bouillante, en se servant chaque fois de la même eau. Chaque eau d'épuisement donne des aiguilles. On fait un dernier épuisement par 20 cm³ d'alcool, auquel on ajoute après filtration 20 cm³ d'eau, ce qui donne encore des aiguilles. Les produits d'extraction réunis forment 6 gr.; ils fondent à 128—130°. Par cristallisation dans l'eau, le point de fusion se fixe à 130—131°. Le produit obtenu n'est pas sucré; il est insoluble dans les alcalis et les acides. Il possède donc toutes les propriétés de la méthylsaccharine, p. de f. du produit pur 132—133°. Dans un autre essai, nous avons employé 20 gr. de saccharine et 6 cm³ de diméthyle-aniline et avons chauffé 4 h. 30 vers 200°; le produit de la réaction n'était nullement cristallin, mais vitreux et nous n'avons pas pu en extraire de méthylsaccharine par traitement à l'eau bouillante.

Conclusion. — Dans certaines conditions la diméthyle-aniline est un bon agent de méthylation pour la saccharine.

No.	Corps nouveaux classés d'après le „ <i>Système Beilstein</i> “	p. de f.	
1552	Alcool N-diméthyle-p-sulf-amido-benzylique . .	$\text{HO} \cdot \text{H}_2\text{C} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{SO}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$	84°
1572	Aldéhyde o-nitro-p-sulf-amido-benzoïque . .	$\text{OHC} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} \text{NO}_2 \\ \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{SO}_2\text{NH}_2$	149—151°
1660	id. anilide	$\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{N}=\text{HC} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} \text{NO}_2 \\ \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{SO}_2\text{NH}_2$	171-171,5°
2061	id. phénylhydrazone . .	$\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{NH}-\text{N}=\text{HC} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} \text{NO}_2 \\ \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{SO}_2\text{NH}_2$	239°
2061	Aldéhyde p-sulfamido-benzoïque, N-méthyle-phénylhydrazone . .	$\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{N}(\text{CH}_3)-\text{N}=\text{HC} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{SO}_2\text{NH}_2$	136°
2068	Aldéhyde o-nitro-p-sulf-amido-benzoïque, p-nitro-phénylhydrazone .	$\text{O}_2\text{N} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{NH}-\text{N}=\text{HC} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} \text{NO}_2 \\ \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{SO}_2\text{NH}_2$	290°
2070	Aldéhyde N-diméthyle-p-sulfamido-benzoïque, p-tolyl-hydrazone . .	$\text{H}_3\text{C} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{NH}-\text{N}=\text{HC} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$	160°
4194	1, S-dioxo-2,3-dihydro-2-acétyle- α, β -benzo-isothiazol		109°
4194	1, S-dioxo-2,3-dihydro-2-benzoyle- α, β -benzo-isothiazol		117°
4194	1, S-dioxo-2,3-dihydro-2-phényle-sulfonyle- α, β -benzo-isothiazol .		174—175°

No.	Corps nouveaux classés d'après le „ <i>Système Beilstein</i> “	p. de f.	
4194	1, S-dioxo-2,3-dihydro-2-β-naphtyle-sulfonyl-α,β-benzo-isothiazol .		214°
4195	1, S-dioxo-α,β-benzo-isothiazol		257°
4340	Dérivé N-acétylé du corps 141°		250—254°
4344	1, S-dioxo-2,3-dihydro-3-p-amino-phényle-α,β-benzo-isothiazol		236—237°
4344	1, S-dioxo-2,3-dihydro-3-diméthyle-p-amino-phényle-α,β-benzo-isothiazol		153°
4392	α,N-méthyle-phényle-hydrazone du pseudo-aldéhyde o-sulfamido-benzoïque		165°
4392	p-tolyl-hydrazone du pseudo-aldéhyde o-sulfamido-benzoïque		207—209°
4392	Phényl-hydrazone du pseudo-aldéhyde p-nitro-o-sulfamido-benzoïque		228°
4392	Phényl-hydrazone du pseudo-aldéhyde 2,4-disulfamido-benzoïque		242°

Untersuchungen über die reduktiven Eigenschaften der Wolle

von Robert Haller.

(23. V. 30.)

Es ist eine alte Streitfrage, ob Wolle an sich reduzierende Eigenschaften besitze oder nicht. Ganz besondere Unterstützung fand die Auffassung vom Vorhandensein solcher reduzierender Gruppen oder Substanzen in der Wolle durch die Unmöglichkeit, auf dieser Faser auf normalem Wege zu einem brauchbaren Anilinschwarz zu gelangen¹⁾. Es wurde auch die Vermutung ausgesprochen, dass der Schwefelgehalt der Wolle der Träger des angeblichen Reduktionsvermögens dieser animalischen Faser sei²⁾. Ja, nach den Untersuchungen von *Schellens*³⁾ sollte das Reduktionsvermögen so kräftig sein, dass beim Einlegen von Wolle in verdünnte Kaliumnitratlösungen dieselben zu Kaliumnitrit reduziert werden.

Ich wurde nun veranlasst, mich mit diesem interessanten Problem zu beschäftigen, dadurch, dass mir eine interessante kleine Schrift in die Hände gelangte, deren Titel zwar vom Gesichtspunkt des Koloristen allerhand interessante Dinge verhieß, die aber mit der Praxis der eigentlichen Färberei in keiner Weise etwas zu tun hatte. Der Inhalt befasste sich vorzugsweise mit der differenzierten Färbung tierischer Gewebe und Zellkomponenten, enthielt aber doch so interessante Hinweise, dass ich dadurch veranlasst wurde, dieselben auf die Untersuchung der animalischen Gespinnstfasern auszudehnen⁴⁾.

Vor allem wies die Schrift auf verschiedene Körper hin, mit denen es angeblich gelingen sollte, auch ein verhältnismässig schwaches Reduktionsvermögen organisierter Substanzen nachzuweisen. Da schliesslich Haare sowohl wie Wolle gewissermassen als histologische Elemente der Haut aufzufassen sind⁵⁾, so war es wohl der Mühe wert, diese Angaben der genannten Verfasser nachzuprüfen.

Vor allem haben die Verfasser die auffallende Beobachtung gemacht, dass insbesondere das Methylgrün

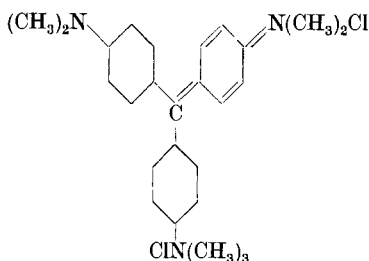
¹⁾ Z. Farben- und Textilchemie **1909**, 265; F. P. 308 544 Färber-Zt. **1903**, 111; D. R. P. 103 309; 170 228.

²⁾ *Knecht, Rawson, Löwenthal* (1900) S. 125.

³⁾ Diss. Strassburg 1905, S. 59.

⁴⁾ *Unna und Golodez*, Die Bedeutung des Sauerstoffs in der Färberei, 1912.

⁵⁾ *Unna und Golodez*, Das Reduktionsvermögen der histologischen Elemente der Haut. Monatschr. prakt. Derm. **48**, (1909).



ein Triphenylmethanstoff, der in der praktischen Färberei heute kaum mehr verwendet wird, ganz ausserordentliche Empfindlichkeit gegen reduktive Einflüsse zeigen soll. Nach den Angaben von *Unna* soll nun die Reduktion dieses Farbstoffes anders verlaufen, wie beispielsweise beim Malachitgrün, wo Leukomalachitgrün entsteht, aus dem bekanntlich der Farbstoff regeneriert werden kann. Vielmehr soll eine nicht mehr rückwandelbare Leukoverbindung des Methylgrüns durch Abspaltung des Methylchlorids zustande kommen. Dies die Ansicht der genannten Forscher, deren Nachprüfung nicht in den Rahmen der vorliegenden Arbeit fällt.

Unna erklärt nun, dass Wolle, in Methylgrünlösung gebracht, dieselbe vollständig entfärbt, ohne dass die Wolle selbst eine Spur einer Färbung annehme. Ich habe diese Reaktion nachgeprüft und gefunden, dass die Angaben *Unna's* nicht vollkommen richtig sind, dass zwar die Lösung des Farbstoffes entfärbt wird, dass aber die Faser selbst, allerdings unverhältnismässig schwach, angefärbt wird. Bemerkenswert ist, dass Wolle, welche vorher in Wasserstoffperoxyd behandelt wurde, die Methylgrünlösung nicht entfärbt, ebensowenig Wolle, welche in Kaliumbichromat behandelt wurde. Die mit Wasserstoffperoxyd vorbehandelte Wolle färbte sich in der Methylgrünlösung auch nicht spurenweise, ebensowenig diejenige Faser, welche vorher mit Bichromat behandelt wurde.

Es wurde nun untersucht, ob der Schwefelgehalt der Wolle die Reaktion mit Methylgrün in irgend einer Weise beeinflusse, wozu Wollen mit künstlich erhöhtem Schwefelgehalt und solche mit vermindertem Schwefelgehalt herangezogen wurden¹⁾. Erstere wirkt weder in der Kälte noch in der Wärme auf die Farbstofflösung entfärbend, letztere erst nach wiederholtem Aufkochen. Es kann also der Schwefel kaum die Ursache des eigenartigen Verhaltens der Wolle zur Methylgrünlösung sein.

Gechlorte Wolle welche mit Kaliumjodid, trotz monatelanger Lagerung, noch intensive Gelbfärbung infolge Anwesenheit von aktivem Chlor ergab, ebenso jodierte²⁾ Wolle, in Methylgrünlösung eingelegt,

¹⁾ Vergleiche Textilberichte **10**, 544 (1929).

²⁾ Vergleiche unten.

ergaben bei chlorierter Wolle keinerlei Entfärbung, vielmehr Färbung der Faser, bei jodierter Wolle wohl Entfärbung infolge der Einwirkung des Jods.

Es scheint aus dem Vorausgegangenen hervorzugehen, dass in der Tat Methylgrün eine spezifische Reduktionsempfindlichkeit besitzt, denn die mit Oxydationsmitteln behandelte Faser reagiert nicht.

Es war nun ausserordentlich naheliegend, zu versuchen, wie sich eine Wollfaser andern Oxydationsmitteln gegenüber verhalte, da ja auf diesem Gebiete in verschiedener Richtung hin praktische Interessen berührt wurden.

Vor allem wollte ich die Wirkung der Wolle auf Bichromate kennenlernen; wenn eine auch nur geringe Reduktionswirkung der Wolle vorhanden war, so muss sie sich in der Bildung von Chromverbindungen auf der Faser äussern, wie dies ja auf etwas andere Weise im Beizprozess mit Bichromat erfolgt. Meine Absicht war keineswegs, unter Hinzuziehen eines gesonderten Reduktors zu arbeiten¹⁾, ich wollte die Wolle in ihrer angeblichen Eigenschaft als Reduktionsmittel allein wirken lassen.

*Auerbach*²⁾ machte seinerzeit darauf aufmerksam, dass es gelingt, Baumwolle und andere Gespinnstfasern in Kaliumbichromat zu färben, wenn man Wasser-Alkohol-Lösungen verwende und zwar in einem Verhältnis, in welchem sich das Kaliumbichromat in kolloider Form bilden könne. Man erhält solche Lösungen leicht, wenn man 10 cm³ n. Kaliumbichromatlösung so lange mit absolutem Alkohol versetzt, als sich die entstehende Fällung gerade noch auflöst. Man kann dann in einer solchen Lösung Färbungen von Wolle und Baumwolle erzeugen, welche vollkommen einer solchen in substantiven Farbstoffen entsprechen. Wäscht man in dem gekennzeichneten Wasser-Alkohol-Gemisch aus, so können gewissermassen „Wasser-Alkohol-echte“ Färbungen hergestellt werden. Derartige Färbungen besitzen eine goldgelbe Farbe, und verändern beim Liegen ihre Farbe etwas nach gelbolive. Legt man sie in Wasser, so wird ein Teil des Bichromates im Wasser gelöst, bei fortgesetztem Wasserwechsel ist es aber nicht möglich, vollkommen ungefärbte Faser zu erhalten. Dieselbe bleibt noch ziemlich intensiv gefärbt und enthält eigentümlicherweise noch unverändertes Bichromat. Das geht aus der Reaktion mit Silbernitrat hervor, welches die Faser sofort rot färbt, und aus der mit Wasserstoffperoxyd und Schwefelsäure, welche eine sofortige Blauviolett färbung der Faser zur Folge hat. Beim Behandeln mit verdünnter Ameisensäure in der Wärme wird die Faser entfärbt und nimmt eine blasse, blaugrüne Färbung an (Chromiverbindung).

¹⁾ Vergl. *G. Ulrich*, *Z. physiol. Ch.* **55**, 25 (1908).

²⁾ *Koll. Z.* **29**, 10 (1926).

Die Färbung setzt sich also aus zwei Komponenten zusammen, einer leicht in Wasser löslichen, offenbar nur locker mit der Faser verbundenen, und einer zweiten, welche offenbar adsorptiv, aber nicht mehr reversibel mit der Faser vereinigt ist. Von einer Reduktion des Bichromates auf der Faser kann auch nach längerem Liegen nicht die Rede sein.

Dass dieser in der Faser verbleibende Anteil an Bichromat nun alle normalen oxydativen Eigenschaften beibehalten hat, kann dadurch nachgewiesen werden, dass ein solches Material, in einer Lösung von Anilinchlorhydrat eingelegt, sehr rasch eine dunkelgrün-schwarze Färbung annimmt.

Bemerkenswert dürfte sein, dass derartige mit Kaliumbichromat behandelte Wolle, nach dem Auswaschen des Überschusses an Bichromat, die *Jaquemin'sche* Reaktion mit ammoniakalischer Fuchsinlösung nicht mehr gibt, während normal chromierte Wolle, also Faser, welche das Chrom als Chromisalz enthält, sich in der genannten Lösung rasch und intensiv rot färbt.

Sehr ähnliche Reaktionen erhält man mit Lösungen von Chromsäure. Aus 1-proz. Lösungen von Chromtrioxyd nimmt Wolle nicht unbedeutende Mengen des Trioxydes auf unter Gelbfärbung der Faser. Diese Wolle kann längere Zeit liegen bleiben, ohne dass sie sich verändert, die Färbung wird höchstens etwas dunkler. In Wasser eingelegt, löst sich ein Teil der Chromsäure, ein Anteil bleibt jedoch fest mit der Wolle, aber, wie alle Reaktionen ergeben, als Chromsäure verbunden. Also auch hier keinerlei Reduktion. Man kann eine solche Adsorptionsverbindung Wolle-Chromsäure sogar mit Wasser kochen, es geht nur sehr wenig Chromtrioxyd ins Wasser über, ohne dass man eine Veränderung an der Farbe, also Reduktion zur Chromverbindung beobachten könnte. Eine solche mit Wasser gekochte, Chromtrioxyd enthaltende Wolle gibt unverändert mit Wasserstoffperoxyd sofort Violett-färbung, Bildung von Perchromsäure, das Chromtrioxyd ist also noch unverändert auf der Faser. Erst das Erhitzen mit Ameisensäure bewirkt langsam Reduktion und Entfärbung der Wolle.

Wir sehen also hier zwei kräftige Oxydationsmittel, z. T. wohl adsorptiv mit der Wolle verbunden, ohne oxydierende Wirkung auf die Wolle, das heisst ohne Reduktion zu erleiden. Auch dann erfolgt keine Reduktion, wenn Wolle verwendet wird, welche künstlich abnormal hohen Schwefelgehalt erhalten hatte. Es wird also auch kaum der Schwefel sein, der hier irgend eine Wirkung ausübt.

Aber sehen wir, in welcher Weise sich Wolle gegen die anderen Reaktionen verhält, welche anerkannt als Anzeiger von Reduktionswirkungen gelten. Zunächst haben wir die *Fehling'sche* Lösung, allerdings ein stark alkalisches Gemisch, das die Wolle unter keinen Umständen

unter den Reaktionsbedingungen intakt lassen wird. In der Tat zerfällt die Faser langsam beim Erwärmen mit *Fehling'scher* Lösung, doch ist von einer Abscheidung von Kupfer(I)oxyd nichts zu sehen, obwohl a priori eine Reduktion im alkalischen Medium in Gegenwart von organischer Substanz zu erwarten gewesen wäre.

Indanthren gelb R, das in Gegenwart von reduzierend wirkenden Substanzen, z. B. Oxycellulose, in alkalischer Lösung rasche Bildung von blauer Leukoverbindung zeigt, färbt sich in sodaalkalischer Lösung mit Wolle in der Wärme gar nicht.

Die sehr empfindliche Reaktion von Ferrichlorid und Kaliumferrizyanid in Gegenwart von reduzierend wirkenden Substanzen, angezeigt durch die Bildung von Berlinerblau, bleibt mit Wolle nahezu, zwar nicht vollständig, aus. Die Faser färbt sich grün, nicht blau. Wolle welche vorher mit Wasserstoffperoxyd behandelt worden war, färbt sich ungefähr wie unbehandelte Faser.

*Schellens*¹⁾ hat beobachten wollen, dass Wolle in verdünnter Kaliumnitratlösung eingelegt, dieses Salz zu Kaliumnitrit reduziere. An sich hat diese Reduktion schon recht viel unwahrscheinliches an sich, da zur Reduktion von Salpeter zu Nitrit ausserordentlich kräftige Reduktionswirkungen erforderlich sind. Nun sind aber auch die Angaben in der Originalarbeit etwas bedenklich, vor allem soll die Reaktion in konzentrierten Lösungen (10 % Kaliumnitrat) nur äusserst schwach verlaufen, am glattesten in 0,01-proz. Kaliumnitratlösung, aber nachweisbar soll das gebildete Nitrit auch erst nach ca. 8-tägigem Stehen der Lösung mit der Wolle sein. Nun ist schon auffallend, dass die Reaktion in konz. Lösung langsamer verlaufen soll wie in verdünnter, ferner dass die Reaktion erst nach und nach, sehr deutlich nach acht Tagen, nachweisbar ist. Nachdem aber 0,01-proz. Kaliumnitratlösung ein sehr guter Nährboden für viele Mikroorganismen ist und da bekannt ist, dass es eine Anzahl derselben gibt, welche Kaliumnitrat als Sauerstoffquelle zu benützen vermögen, wobei Reduktion zu Nitrit erfolgt, wurden zur Klärung der Frage folgende Versuche unternommen: Lose, gewaschene Wolle wurde in eine 0,01-proz. Kaliumnitratlösung eingelegt und offen stehen gelassen. Eine zweite Probe desselben Materials wurde mit Wasser $\frac{1}{2}$ Stunde gekocht, dann eine entsprechende, konzentriertere, ebenfalls eine halbe Stunde gekochte Kaliumnitratlösung zugegeben sodass eine 0,01-proz. Lösung resultierte, das Gefäss noch heiss verschlossen und mit Paraffin vergossen, ebenfalls stehen gelassen. Nach achttägigem Stehen beider Ansätze wurden aliquote Proben aus dem offenem Gefässe genommen und aus dem unter aseptischen Kautelen angesetzten. Mit Kaliumjodid, dann Stärkelösung und zuletzt Essigsäure, ergaben die ersten Proben sofort intensiv blaue Färbung, während

¹⁾ loc. cit.

die letzteren Proben vollkommen farblos blieben. Es steht also zweifellos fest, dass die Reduktion von Kaliumnitrat zu Kaliumnitrit nicht von der Wolle, sondern von einer bestimmten Bakterienflora bewirkt worden ist. Die Angaben in der Literatur, auch der neuesten, sind infolgedessen in diesem Sinne zu berichtigen.

Wir gelangen nun aber zu einem bemerkenswerten Verhalten der Wolle und zwar gegenüber Jod. Legt man Wolle in Wasser und gibt alkoholische Jodlösung zu, so wird das gesamte Jod rasch von der Wolle und zwar vollständig aufgenommen. Man kann ganz ansehnliche Mengen von Jod von der Faser adsorbieren lassen, und zwar wurde festgestellt, dass diese Menge bis zu 50 % des Gewichtes des Substrates betragen kann.

Eigenartig ist die ausserordentlich feste Verbindung, die das Jod mit der Wollfaser eingeht, obwohl dasselbe in elementarer Form stets nachzuweisen ist. Man kann mit Recht von einer Färbung mit Jod sprechen, da die Wasserechtheit solcher jodierter Wolle eine nahezu absolute ist. Von Waschechtheit ist natürlich nicht zu reden, da das Alkali der Seife das Jod sofort in Beschlag nehmen würde. Dagegen kann man hervorragende Lichtechtheit solcher durch Jod braungefärbter Wolle feststellen. Nach mehr wie 4-wöchentlicher Belichtung unter Glas war die Intensität der Färbung kaum vermindert. Stücke solcher jodierter Wolle (der Ausdruck ist nicht einwandfrei, soll aber für diese Adsorptionsverbindung beibehalten bleiben) können monatelang an offener Luft liegen, ohne merklich an Jod zu verlieren, wogegen ein Versuch gezeigt hat, dass die der auf Wolle adsorbierten Jodmenge entsprechende Menge elementaren Jodes, auf einem Uhrglas an der Luft aufbewahrt, schon nach 2mal 24 Stunden restlos verflüchtigt war. Es wurde nun die Aufnahme des Jodes analytisch verfolgt und dabei folgende Resultate erhalten:

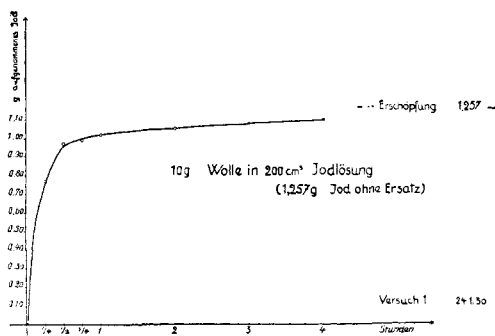


Fig. 1.

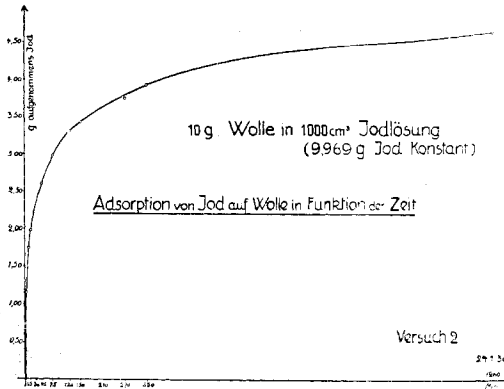


Fig. 2.

I. In der ersten Versuchserie sollte lediglich festgestellt werden, welche Mengen Jod von Wolle aufgenommen werden nach verschiedenen Zeiten, aber bei gleicher Konzentration, unbekümmert darum, was mit dem verbrauchten Jod auf der Wolle vorgegangen war. Es wurde deshalb nach bestimmten Zeitabschnitten das im Bad noch vorhandene Jod zurücktitriert:

10 g Wolle wurde in das Bad eingelegt, welches enthält:
 10 g Jod,
 17 g Kaliumjodid,
 1000 cm³ Wasser.

Nachfolgend die Titrationsergebnisse:

Tabelle I.

Zeit:	direkt Jodgehalt des Bades Titration:	Differenz von 10 g Wolle ver- braucht. durch Rechnung bestimmt:
0 Minuten	9,969 g Jod/L	0
2 „	9,144	0,825
5 „	8,826	1,143
8 „	8,382	1,587
12 „	8,001	1,968
15 „	8,001	1,968
45 „	7,366	2,603
75 „	6,985	2,984
120 „	6,667	3,302
150 „	6,540	3,429
210 „	6,350	3,619
270 „	6,223	3,746
330 „	6,033	3,936
21 Stunden	5,334	4,635

Es ergibt sich somit ein stets zunehmender Verbrauch durch die Wolle (siehe Fig. 1 und 2) (bis 21 Stunden).

II. Die folgenden Versuche hatten den Zweck das Verhalten der Wolle zu Jodlösungen von verschiedenen Konzentrationen festzulegen. Je 10 g Wolle wurden in *Erlenmeyer*-Kolben mit Glasstopfen eingelegt, in welchen Jodlösungen von verschiedenen Konzentrationen enthalten waren. Nach 5—8 Tagen wurden Proben entnommen und mit 0,1-n. Natriumthiosulfat die in der Flotte vorhandene Jodmenge zurücktitriert. Das Jod wurde nach der Probenahme ersetzt.

Tabelle II.

Konz.	In 200 cm ³	Jodgehalt des Bades nach 5 Tagen	Differenz Jodverbrauch	Aufnahme bezogen auf die vorhandene Jodmenge
1	0,838 g	0,010 g	0,828 g	98,8 %
5,1	4,289 „	1,115 „	3,174 „	74 %
7,1	5,969 „	1,621 „	4,348 „	73 %
9,7	8,128 „	3,647 „	4,481 „	55 %
		Jodgehalt des Bades nach 8 Tagen	Jodverbrauch	
		0,010 g	a.	
		0,787 „	0,828 g	98,8 %
		1,575 „	3,502 „	81,7 %
		3,647 „	4,394 „	73,6 %
			4,481 „	55 %

Es ergibt sich hier mit Ausnahme der Konzentration von 4,289 g Jod in 200 cm³ eine Sättigung der Wolle schon nach 5 Tagen. Dagegen ist diese Sättigungsgrenze abhängig von der jeweiligen Konzentration.

Um nun festzustellen ob die verbrauchte Jodmenge noch als freies Jod auf der Wolle vorhanden ist, wurde die Wolle aus dem Bade herausgenommen, geschleudert und in ein Bad eingelegt, das Thiosulfat im Überschuss enthielt. Nach der Entfärbung der Wolle durch das Thiosulfat erfolgte die Rücktitration des letzteren

Tabelle III.

Konz.	In 200 cm ³	b. Auf Wolle zurücktitriert	c. Noch bei der Wolle oder im Bad vorhandenes
1	0,838 g J.	0,372 g J.	0,456 g J.
5,1	4,289 „	2,066 „	1,436 „
7,1	5,969 „	2,134 „	2,260 „
9,7	8,128 „	2,337 „	2,144 „

Die in Tabelle III gefundene Differenz c wurde berechnet aus dem Jodverbrauch a in Tabelle II nach Abzug des auf der Wolle nachgewiesenen freien Jodes in Tabelle III, sodass

$$a - b = c \quad \text{gesetzt werden konnte.}$$

Die Jodwerte bei c sollten somit entweder auf der entfärbten Wolle oder aber im Bad noch vorhanden sein. Auf der Wolle konnte sowohl beim Erhitzen mit Natrium als auch beim Erhitzen mit halogen-freiem Kalk, kein Jod nachgewiesen werden. Es bleibt somit nur die Annahme übrig, dass das Jod der Werte c die Wolle nach der bekannten Reaktion



oxydiert hat und dass der dabei entstandene Jodwasserstoff im Bade zurückgeblieben ist. Die Bildung von Jodwasserstoff müsste noch nachgewiesen werden.

Man erkennt also aus den Versuchsergebnissen, dass tatsächlich ein Teil des Jodes nicht mehr als elementares Jod auf der Faser ist. Die jedenfalls gebildete Jodwasserstoffsäure kann entweder auf der Wolle, oder aber in der Lösung, aus der das Jod aufgenommen wurde, vorhanden sein. Die Untersuchung der mit Thiosulfat entfärbten Wolle ergab wie schon hervorgehoben keine Spur von Jod, dagegen ergab die qualitative Prüfung der Lösung, nach vollständiger Adsorption des Jodes, also völliger Entfärbung, die Anwesenheit von Jodwasserstoff in grösseren, den jeweiligen von der Wolle aufgenommenen Mengen Jodes entsprechenden Quantitäten.

Aus den vorstehenden Versuchsergebnissen zeigt sich, dass Wolle sich gegenüber Oxydationsmitteln wenig konsequent verhält: da wo energische Reduktionswirkung zu erwarten gewesen wäre, tritt sie nicht ein, besonders im Falle des Bichromates und der Chromsäure. Bei der Reduktion von Kaliumnitrat zu Nitrit hat sich die Wolle selbst als unbeteiligt erwiesen. Dagegen ist Reduktionsvermögen gegenüber Jod unzweifelhaft nachgewiesen und dieses Verhalten erscheint meines Erachtens geeignet, Einblicke in den wichtigen technischen Prozess des Chlorierens der Wolle zu gewähren. Die vorliegenden Untersuchungen werden fortgesetzt.

Riehen bei Basel, den 20. Mai 1930.

Recherches sur l'action chimique des décharges électriques. II. La formation et la décomposition du cyanogène

par E. Briner et J. Deshusses.

(27. V. 30.)

Les recherches modernes ont mis en évidence la complexité des phénomènes chimiques provoqués par les décharges électriques. Ainsi qu'il a été rappelé dans un mémoire précédent¹⁾, il est notamment impossible d'interpréter en s'appuyant uniquement sur les règles de la mécanique chimique les particularités de la production des divers corps engendrés par les décharges électriques. Faisant suite à ce mémoire, qui portait plus spécialement sur la fixation de l'azote à l'état d'oxyde, nous étudions ici le problème de la synthèse du cyanogène à partir de ses éléments.

Nous avons eu l'attention attirée sur ce sujet par l'intérêt qu'il présente au point de vue du mécanisme de la fixation de l'azote sur le carbone; de plus, comme le montre la bibliographie du sujet, les données relatives à la formation du cyanogène à partir de ses éléments sont loin d'être concordantes. Certains auteurs²⁾, tels que *Morren*³⁾, *Salmon*⁴⁾, *Erhwein*⁵⁾ prétendent qu'à des températures suffisamment élevées ou bien dans l'arc électrique, le carbone s'unit avec l'azote pour former du cyanogène. En revanche, d'autres auteurs, notamment *Berthelot*⁶⁾, *Sabatier*⁷⁾, *Wallis*⁸⁾, affirment qu'il ne se forme pas de cyanogène si l'azote est sec et si le carbone est rigoureusement pur. Appliquant à la formation du cyanogène à partir de ses éléments le théorème de *Nernst* (nous reviendrons plus loin sur ces calculs), *von Wartenberg*⁹⁾ trouve qu'à 3500°, température de l'arc électrique, il devrait se former du cyanogène à des concentrations d'équilibre de 44%. Mais, passant à l'expérience, et se servant précisément de l'arc électrique, il ne peut en déceler, au moyen du spectroscopie, que des traces.

Au sujet de l'identification du cyanogène par son spectre, il y a lieu de rappeler que ce spectre a fait l'objet de bien des controverses. Les physiciens *Grottrian* et *Runge*¹⁰⁾ avaient été conduits à nier l'existence d'un spectre du cyanogène, les bandes caractéristiques devant

¹⁾ Helv. **12**, 881 (1929).

²⁾ Des détails plus complets sur la bibliographie de ce sujet se trouvent dans la thèse de *J. Deshusses*, Genève 1930.

³⁾ C. r. **48**, 342 (1859).

⁴⁾ C. r. **151**, 1057 (1916).

⁵⁾ D. R. P. n° 220554 (1910); autre brevet par *Schall, Hauff et Gimmingen*, D. R. P. n° 199273 (1908).

⁶⁾ A. **345**, 353 (1907).

⁷⁾ C. r. **140**, 905 (1903).

⁸⁾ Z. anorg. Ch. **52**, 299 (1907).

⁹⁾ C. r. **151**, 1328 (1910).

¹⁰⁾ Physik. Z. **15**, 545 (1914).

être attribuées selon eux à l'azote. Mais des observations plus récentes de *King*¹⁾ et de *Freundlich* et *Hoheim*²⁾ paraissent démontrer que le spectre du cyanogène existe réellement.

Mais l'observation de ce spectre ne prouve pas que du cyanogène se soit formé à partir de ses éléments dans l'arc électrique; car, et sur ce point tous les auteurs sont d'accord, l'acide cyanhydrique prend naissance par l'action de températures suffisamment élevées sur les systèmes carbone-azote-hydrogène ou azote-hydrocarbure. Or comme il est bien difficile d'éliminer dans le carbone toute l'humidité, celle-ci, aux températures élevées, donnera de l'hydrogène, d'où possibilité de formation d'acide cyanhydrique. Dès lors, la décomposition de ce corps peut produire les traces de cyanogène qui ont été décelées au spectroscope. Pour être démonstrative, la formation du cyanogène à partir du carbone et de l'azote devra donc être établie par une méthode analytique quantitative révélant l'existence de proportions de ce corps supérieures à celles qui peuvent provenir d'impuretés.

La présence d'hydrogène libre ou combiné avec l'azote ou le carbone permettant la formation d'acide cyanhydrique aux températures élevées, il nous a paru intéressant d'examiner si des systèmes renfermant des composés oxygénés de l'azote et du carbone pouvaient donner lieu à la production de cyanogène. Rappelons ici que certains auteurs sont partis de telles combinaisons oxygénées pour essayer de préparer du cyanogène. C'est ainsi que *Briegleb* et *Geuther*³⁾ ont cru obtenir du cyanogène en faisant agir de l'anhydride carbonique ou de l'oxyde de carbone sur de l'azoture de magnésium. Mais *Fichter* et *Schölly*⁴⁾ montrèrent que ces réactions donnent de l'azote et non pas du cyanogène. Dans son brevet cité plus haut, *Erlwein* parle aussi d'une production de cyanogène par réaction entre l'azote et l'oxyde de carbone.

Pour être complet, il convient de rappeler ici les expériences de *Strutt*⁵⁾ sur la formation du cyanogène par réaction de l'azote dit «actif» sur diverses combinaisons du carbone, hydrocarbures, alcools, dérivés halogénés; parmi ces derniers, nous retiendrons tout spécialement ici le tétrachlorure de carbone parce qu'il ne renferme pas d'hydrogène. L'azote actif s'obtient, comme on sait, en soumettant l'azote à des décharges électriques jaillissant dans des conditions déterminées. L'azote subit⁶⁾ ainsi une transformation sur la nature exacte de laquelle on n'est pas encore complètement fixé; on pense qu'il renferme des

¹⁾ *Astrophys. J.* **53**, 161 (1921).

³⁾ *A.* **123**, 235 (1862).

²⁾ *Z. Physik* **26**, 102 (1924).

⁴⁾ *Helv.* **3**, 298 (1920).

⁵⁾ *Proc. Roy. Soc.* **85**, 219, et **86**, 56 (1911).

⁶⁾ On trouvera p. 49 du volume «Questions d'Actualité» (*Gauthier-Villars*, éditeurs), publié par l'*Institut International de Chimie Solvay* sur le Troisième Conseil de Chimie, un rapport d'ensemble, par *W. Mund*, sur la question des formes actives des éléments et notamment sur l'azote actif.

atomes d'azote ou des molécules métastables d'azote, ou à la fois ces deux espèces de corpuscules.

Cette petite revue bibliographique montre que le problème de la formation du cyanogène à partir de ses éléments ou à partir de composés non cyanés est loin d'être élucidée. En raison de son intérêt théorique et expérimental, nous avons jugé utile de le reprendre en soumettant divers systèmes renfermant du carbone et de l'azote ou des composés non hydrogénés de ces éléments à des actions thermiques ou électriques, dans des conditions très variées. On verra que dans aucun cas il n'a été possible de déceler la formation du cyanogène en quantité appréciable au moyen de méthodes analytiques chimiques pourtant très sensibles.

La question s'est alors posée de savoir si le cyanogène, qui aurait pu prendre naissance aux températures très élevées ou par les décharges électriques, avait été détruit complètement par suite d'une très grande vitesse de décomposition dans certaines zones de température.

Sur la vitesse de décomposition du cyanogène, nous avons noté quelques observations déjà anciennes de *Paul* et *Léon Schützenberger*¹⁾ qui ont constaté que cette décomposition, à la température du rouge, était accélérée par de la poudre de cryolithe, et une série d'essais un peu plus précis de *Berthelot*²⁾, qui étudia la décomposition du cyanogène dans un tube de quartz aux températures de 1000 à 1400°. Mais les mesures de ce dernier savant ne donnent qu'une idée approximative de la vitesse de décomposition du cyanogène et de sa variation avec la température. Dès lors, nous avons jugé nécessaire de reprendre méthodiquement l'étude cinétique de la décomposition du cyanogène à diverses températures, en examinant l'action exercée sur cette vitesse par les corps solides présents.

Comme nous l'avons reconnu, la vitesse de décomposition du cyanogène, bien qu'accélérée par l'élévation de température, n'est cependant pas si grande qu'elle puisse provoquer la destruction complète du cyanogène qui aurait pu se former dans nos expériences.

Nous exposerons dans la partie expérimentale les recherches qui ont conduit aux résultats d'ensemble cités plus haut, puis nous commenterons ces derniers dans un paragraphe intitulé « Remarques générales ».

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Essais de synthèse du cyanogène.

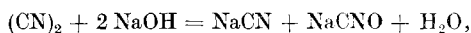
Méthode analytique et absorption du cyanogène.

Ainsi que nous l'avons fait observer plus haut, il importait avant tout de reconnaître la présence du cyanogène formé au moyen d'une méthode analytique suffisamment sensible et fournissant une indication quantitative.

¹⁾ C. r. 111, 774 (1890).

²⁾ C. r. 140, 905 (1905).

Le cyanogène étant absorbé par la soude caustique selon l'équation :



le problème se ramenait à déceler l'ion CN' . Dès lors, il était indiqué de se servir de la réaction au bleu de Prusse, laquelle, au point de vue de sa sensibilité, a fait l'objet d'une remarquable étude de la part de *Chelle*¹⁾. Cet auteur donne comme sensibilité limite de cette méthode 0,005 mgr. de HCN.

Par des essais préliminaires, nous nous sommes assuré que l'on peut reconnaître par cette réaction la présence de 0,02 mgr. d'ion CN' fourni par conséquent par 0,04 mgr. de $(\text{CN})_2$.

Voici comment ces essais ont été conduits: Nous avons préparé une solution de cyanure de potassium renfermant de 0,01 à 0,04% d'ion CN' . Le titre de cette solution a été établi par gravimétrie. Nous avons versé dans une série d'éprouvettes en verre 1 cm³ d'une solution de sulfate de fer à 10% et des volumes déterminés de la solution de cyanure additionnée d'eau, de telle façon que le volume total dans chaque éprouvette soit toujours de 20 cm³. La teinte ou le précipité formés ont été observés immédiatement, puis après 2 heures, enfin après 24 heures. Dans les essais 3 à 8, nous avons ajouté, après 2 heures d'attente, une goutte d'une solution de chlorure de baryum. Le sulfate de baryum formé entraîne alors le bleu de Prusse, ce qui augmente la sensibilité de la méthode. Les résultats de ces essais sont consignés dans le tableau I.

Tableau I.

Essai	Quantité de $(\text{CN})_2$ en mgr.	immédiatement	Réaction observée	
			après 2 heures	après 24 heures
1.	0,5	Coloration bleue; précipité bleu	Précipité volumineux	Précipité volumineux
2.	0,3	Coloration bleue	Précipité bleu	id.
3.	0,1	Coloration bleue faible	Coloration faible	BaSO ₄ très bleu
4.	0,05	Coloration très faible	Coloration faible	Coloration bleue du BaSO ₄ très visible
5.	0,03	Pas de coloration	Pas de coloration	Coloration du BaSO ₄ faible
6.	0,02	id.	id.	Coloration bleue du BaSO ₄ très faible
7.	0,01	id.	id.	Coloration du BaSO ₄ douteuse
8.	0,005	id.	id.	Pas de coloration

On constate bien que la présence de cyanogène est décelée par la coloration caractéristique à la dose de 0,04 mgr.

¹⁾ Ann. chim. anal. chim. appl. [2], 2, 21 (1920).

Mais il subsiste encore une difficulté, c'est l'absorption complète dans la soude caustique du cyanogène. L'expérience nous a montré en effet que cette absorption était insuffisante lorsque le cyanogène était très dilué dans le mélange gazeux. Or, si l'on en juge d'après les résultats peu nets fournis par les recherches précédentes, citées dans la bibliographie, c'est à un état extrêmement dilué qu'il fallait s'attendre à rencontrer ce gaz.

Voici, par exemple, le résultat donné par un contrôle d'exactitude et de sensibilité opéré dans les conditions suivantes d'absorption. Dans un absorbeur à 10 boules contenant 40 cm³ d'une solution de soude caustique à 10%, nous avons fait circuler à la vitesse de 6,5 litres par heure de l'azote renfermant, à la dilution de $\frac{1}{300}$, du cyanogène (préparé par calcination du cyanure de mercure). L'analyse colorimétrique, pratiquée selon le procédé décrit plus haut, a montré alors que la réaction du cyanogène cessait d'être nette en-dessous d'une quantité de cyanogène mis en œuvre inférieure à 0,2 mgr. Cette diminution, par rapport à la sensibilité de la méthode analytique indiquée plus haut, n'est pas attribuable à cette méthode même, mais au fait que, lors de la circulation du mélange dans l'absorbeur à soude caustique, tout le cyanogène n'a pas eu le temps d'être absorbé.

Il était donc nécessaire de prolonger le temps de contact entre le mélange contenant le cyanogène à l'état très dilué et la soude caustique. Pour cela, nous avons eu recours à l'artifice suivant, basé sur la condensation du cyanogène à la température de l'air liquide. Tenant compte du point d'ébullition du cyanogène à la pression atmosphérique, — 21° et de la température de l'air liquide, — 193°, on peut tenir comme certain que la condensation du cyanogène doit être complète même s'il est à un état de dilution extrême dans le mélange gazeux. Cela étant, nous faisons circuler le mélange gazeux pouvant contenir du cyanogène dans un long serpentín plongé dans l'air liquide¹⁾.

L'expérience achevée, on laisse revenir le serpentín à la température ordinaire, tout en y faisant passer un lent courant d'air ou d'azote qui entraîne le cyanogène volatilisé dans un ballon renfermant une solution de soude caustique. On peut alors laisser le cyanogène dilué en contact avec la soude caustique dans ce ballon aussi longtemps qu'il est nécessaire pour réaliser une absorption complète. Des essais de contrôle dans lesquels nous avons introduit dans le ballon sur de la soude caustique des quantités déterminées (mesurées volumétriquement) de cyanogène diluées dans l'air nous ont prouvé que, après une journée de contact, le cyanogène (dosé par une solution titrée de nitrate d'argent) était complètement absorbé par la solution de soude caustique.

Cette étude analytique préliminaire nous a conduits au mode opératoire suivant pour l'absorption et l'analyse du cyanogène formé:

L'appareillage utilisé est représenté dans la figure 1²⁾. On y voit à droite le serpentín plongé dans l'air liquide, dans lequel le cyanogène est retenu. L'expérience terminée,

¹⁾ Pour plus de détails concernant ces expériences, nous renvoyons à la thèse de *J. Deshusses*, Genève 1930.

²⁾ Figure empruntée à la thèse de *J. Deshusses*.

nous joignons, au moyen d'un tube de caoutchouc, l'extrémité libre du serpentín avec un ballon de 2 litres contenant 20 cm³ de soude caustique 0,1-n.; le vide a été fait préalablement dans le ballon. Les robinets 7, 8, 9 étant fermés, nous retirons le serpentín de l'éprouvette *Dewar* et nous le laissons revenir à la température ambiante. A ce moment, nous ouvrons le robinet 9 du ballon. Les gaz condensés dans le serpentín se rendent dans le ballon où le cyanogène formé réagit avec la soude. Pour rincer complètement le serpentín, nous fermons le robinet du ballon et ouvrons le robinet 8. Dès que la pression atmosphérique est rétablie, nous fermons le robinet 8, et ouvrons le robinet 9. Nous avons répété plusieurs fois cette manœuvre. Finalement, nous rétablissons la pression atmosphérique dans le ballon et nous laissons le gaz en contact avec la soude caustique pendant une nuit. Après ce temps, nous recherchons dans la soude caustique le cyanogène par la réaction au bleu de Prusse décrite précédemment. laquelle, comme on l'a vu, permet de déceler ce gaz à la dose de 0,04 mgr.

Appareillage général.

L'appareil en verre soudé dont nous nous sommes servi est représenté par la figure 1¹⁾. L'azote ou le mélange gazeux contenu dans le gazomètre G₁ entre dans l'appareil par le robinet 2. Le débit des gaz est mesuré au moyen de l'anémomètre A. Les gaz sont desséchés par passage dans le flacon-laveur L renfermant de l'acide sulfurique concentré, puis sur du pentoxyde de phosphore. La pression du gaz est mesurée par le manomètre P₁. Après leur dessiccation, les gaz pénètrent dans le tube-laboratoire. Dans la figure 1 est représenté, en T, le modèle de tube-laboratoire utilisé pour les opérations avec l'arc. On peut substituer à ce tube-laboratoire un four électrique ou un effluveur. Les robinets 6 et 7 permettent de faire varier la pression dans le tube-laboratoire; cette pression est donnée par le manomètre P₂. Le serpentín plongé dans l'air liquide condense le cyanogène formé.

Substances utilisées.

Azote. Nous avons employé l'azote retiré des cylindres fournis par la fabrique « *Sauerstoff- und Wasserstoffwerke A. G., Luzern* ». Ce gaz ne renferme comme impureté que de l'oxygène (1% environ). Nous avons éliminé l'oxygène en faisant passer le gaz très lentement sur de la tournure de cuivre chauffée au rouge sombre sur une grille à combustion. Le gaz purifié est emmagasiné dans le gazomètre G₁.

Oxyde de carbone. Il a été préparé en déshydratant à chaud l'acide formique par de l'acide sulfurique. L'oxyde de carbone traverse un barboteur contenant une solution concentrée de soude caustique qui fixe l'anhydride carbonique. Il est ensuite dirigé dans le gazomètre G₁ où il peut être mélangé en proportions données avec un autre gaz (azote ou oxyde d'azote).

Oxyde d'azote. Il a été préparé, suivant le procédé bien connu, en décomposant le nitrite de sodium par de l'acide sulfurique. Il est dirigé dans le gazomètre G₁, où il est emmagasiné seul ou mélangé avec de l'azote ou de l'oxyde de carbone.

Carbone. Pour l'étude des systèmes carbone-azote ou comme matériel d'électrodes, nous avons utilisé le graphite *Acheson*, dont on connaît la très grande pureté.

Essais aux températures élevées, réalisées au moyen d'un four électrique à résistance.

Appareil. Nous nous sommes servi d'un four électrique à résistance constitué par un fil de platine enroulé sur un tube de quartz. Ce type de four a déjà servi au Laboratoire pour la mesure des concentrations d'équilibre de l'oxyde d'azote aux tem-

¹⁾ Nous renvoyons à la thèse de *J. Deshusses* (loc. cit.) pour une description plus détaillée.

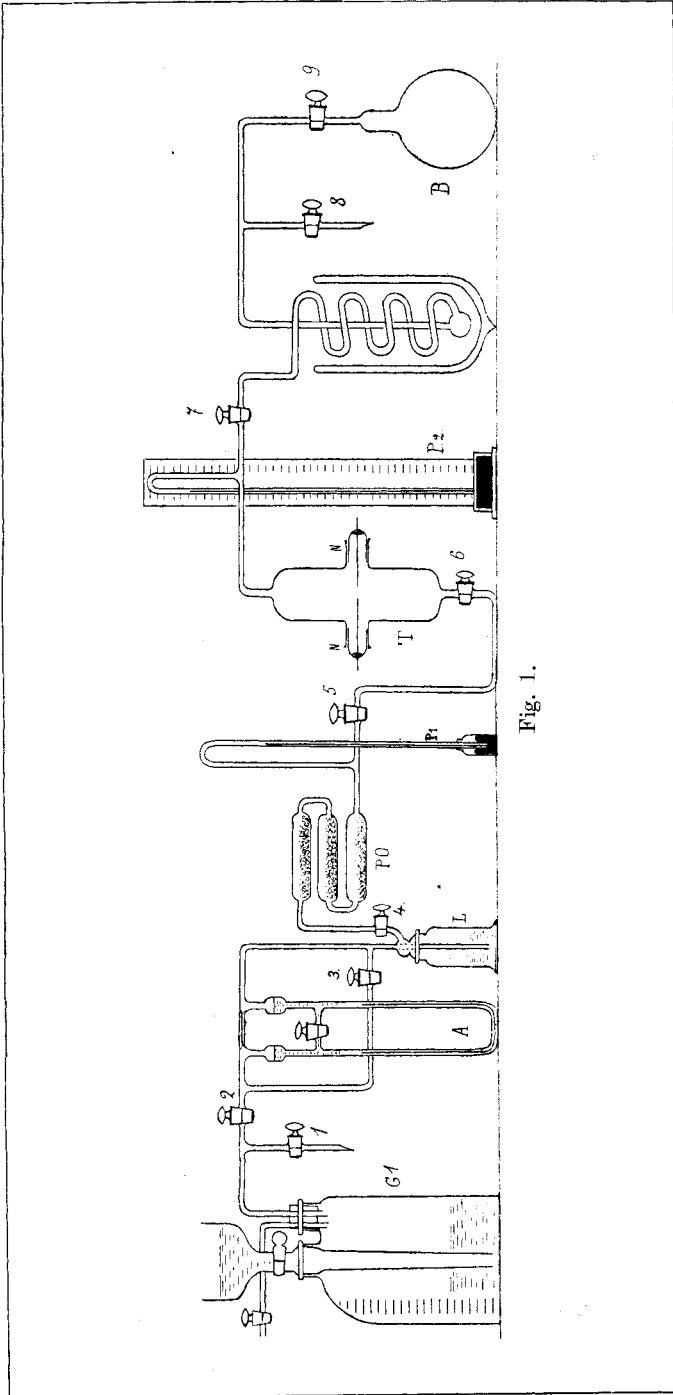


Fig. 1.

pératures élevées. On en trouvera la description détaillée dans les mémoires portant sur ce sujet¹⁾. L'ajustage du tube-laboratoire sur la canalisation est faite au moyen de bouchons de caoutchouc. L'étanchéité des joints est rendue parfaite par un enduit de gomme laque. Un courant d'eau assure la réfrigération des extrémités du tube. La température a été mesurée au moyen d'un couple platine-platine rhodié, étalonné au préalable sur des points de fusion connus. Le tube-laboratoire est constitué par un tube de quartz opaque de 8,5 mm. de diamètre. Ce tube a été remplacé après chaque expérience.

Nous avons relevé dans la partie bibliographique que certains expérimentateurs avaient observé le spectre du cyanogène sans pouvoir déceler par des méthodes chimiques sa présence dans les gaz. Supposant que le cyanogène formé aux températures élevées pouvait être détruit par un passage lent dans les zones de températures intermédiaires, nous avons, dans certains essais, aspiré les gaz des régions chaudes au travers d'un capillaire en quartz de 1 mm. de diamètre; ainsi les gaz passent très rapidement des zones chaudes aux zones froides où le cyanogène ne se décompose plus.

Résultats.

Ceux-ci se trouvent consignés dans le tableau ci-dessous²⁾.

Dans cette série d'expériences, le cyanogène a été absorbé par la soude caustique contenue dans un barboteur à boule. Comme nous l'avons dit plus haut, la sensibilité de cette méthode est inférieure à celle que nous avons utilisée par la suite.

Tableau II.

Numéro de l'expérience	Température	Système	Vitesse des gaz en litres/hrs.	Volume de gaz débité en litres	Pression	Cyanogène	Remarques
1	1610°	C(graph.) N ₂	10	7	atmosphér.	0	—
2	1610°	C(graph.) N ₂	10	7,5	»	0	{ gaz aspirés au moyen d'un capill.
3	1580°	C(graph.)NO	5	6	»	0	
4	1600°	C(graph.)NO	12	7,5	»	0	—
5	1560°	CO—NO 1-1	12	7,5	»	0	{ gaz aspirés au moyen d'un capill.
6	1600°	CO—N ₂ 1-1	12	6	»	0	

Ainsi qu'on le voit, pour tous les systèmes étudiés, il n'a pas été observé de formation de cyanogène, même lorsqu'on aspire les gaz au moyen du capillaire dont il a été question plus haut. Cette absence de formation s'interprète théoriquement comme on le verra plus loin.

¹⁾ E. Briner, J. Boner et A. Rothen, *Helv.* **9**, 634 (1926); *J. chim. phys.* **23**, p. 788 (1926), et J. Boner, thèse Genève. 1926.

²⁾ Pour une description détaillée des manipulations, voir la thèse de J. Deshusses, Genève 1930.

Essais effectués au moyen de l'arc électrique.

Le tube-laboratoire utilisé est constitué par un tube de verre de 2,7 cm. de diamètre et de 22 cm. de longueur (voir figure 1 en T). Latéralement sont soudées deux tubulures fermées par un bouchon rodé (N) traversé par l'électrode. On a mesuré l'intensité du courant de l'arc et sa tension.

A la pression ordinaire, l'arc apparaît comme un mince filet bleu-violacé reliant les deux électrodes dont les pointes sont incandescentes. Par diminution de pression, il se produit autour des électrodes des gaines lumineuses de plus en plus étendues¹⁾. La teinte est encore bleu-violacé sauf pour le mélange de CO—NO, pour lequel la gaine est bleu-pâle.

Résultats.

Ceux-ci sont répartis en trois séries:

La première (tableau III) se rapporte à des essais effectués au moyen d'un arc alimenté par le courant du secteur à la fréquence 50. Ce courant est porté à la tension voulue par un transformateur approprié.

Tableau III.

Expériences faites avec un courant alternatif à fréquence ordinaire.

N° de l'expérience	Tension (volts)	Intensité (milli-amp.)	Débit (L. H.)	Volume de gaz débités (litres)	Pres-sion	Nature d'élec-trodes	Dis-tance d'élec-trodes	Système en réaction	Cyano-gène
1	450	40	8	7,5	atm.	graphite	4	N ₂	0
2	550	40	20,7	7,5	»	»	4	N ₂	0
3	490—500	40	13	7	»	»	5	N ₂	0
27	750	15	3,5	7,5	»	»	4	N ₂	0
14	750	17,5	4	1	100	»	5	N ₂	0
15	500	17,5—18	1	3	10	»	5	N ₂	0
28	350	15	0,5	3	20	»	4	N ₂	0
12	1000	17	6	8	atm.	fonte	5	N ₂	0
23	950—1000	14	2,5	7	»	»	5	N ₂	0
13	480	17,5	2,5	9	100	»	4	N ₂	0
24	380	15	1	3	10	»	5	N ₂	0
25	1100	14—15	3,3	7	atm.	»	4	N ₂ -CO ^{1/1}	0
26	400	15,5	0,5	2,5	20	»	4	N ₂ -CO ^{1/1}	0
16	980	15	4,8	7,5	atm.	platine	4	N ₂ -CO ^{1/1}	0
21	950—1000	14	2	7	»	»	5	N ₂ -CO ^{1/1}	0
17	500	16	6	7,7	100	»	4	N ₂ -CO ^{1/1}	0
18	350	16	1,5	4	10	»	4	N ₂ -CO ^{1/1}	0
19	850	13,8	6,5	7,5	atm.	»	4	NO-CO ^{1/1}	0
20	440	15	1,5	4	10	»	4	NO-CO ^{1/1}	0

¹⁾ Des aspects semblables ont été déjà observés par *A. Baerfuss*, thèse Genève 1919; *E. Briner* et *H. Baerfuss*, *J. Ch. phys.*, t. 17, p. 71 (1919).

Dans ce tableau, les essais de 1 à 16 ont été faits avec le dispositif d'absorption par barbotage dont la sensibilité est moindre. On relèvera l'absence de formation de cyanogène pour tous les systèmes étudiés et dans les conditions variées de nature des électrodes, d'intensité du courant, de pression et de débit du gaz.

Les essais de la deuxième série ont été faits avec une fréquence plus élevée. Dans ce but, nous nous sommes servis d'un interrupteur de *Wehnelt* branché sur le secondaire d'une bobine de *Rumkorf*. On réalise ainsi des fréquences de l'ordre de 1000 périodes par seconde. Les résultats sont consignés dans le tableau suivant:

Tableau IV.

Expériences faites avec le courant alternatif de 1000 périodes environ.

N° de l'expérience	Intensité (milli-amp.)	Tension (volts)	Débit (L. H.)	Volume du gaz débité (litres)	Pres-sion mm.	Nature des électrodes	Dis-tance d. élec-trodes mm.	Système en réaction	Cya-no-gène
4	2—3	500	10	7,5	atm.	graphite	5	N ₂	0
5	4—7	800	7,5	7	100	»	5	»	0
6	7—13	—	2,1	3,75	30	»	5	»	0
7	7—12	—	0,65	2	10	»	5	»	0
9	10—15	700	4,2	13	atm.	fonte	5	»	0
10	10—15	900—1000	2,7	7,5	100	»	5	»	0
11	10—15	350—400	0,75	2,7	10	»	5	»	0

On constate toujours l'absence de formation de cyanogène à la limite de sensibilité de notre méthode analytique.

La troisième série ne comprend qu'un essai opéré au moyen du courant continu jaillissant entre électrodes de graphite. L'instabilité de l'arc ne nous a pas permis de multiplier ces essais.

Tableau V.

Expériences faites avec le courant continu.

N° de l'expérience	Ten-sion volts	Inten-sité (amp.)	Débit (L. H.)	Volume du gaz débité (litres)	Pres-sion	Nature de l'élec-trode	Gaz en réac-tion	Cya-no-gène
8	22	3	10	7	atm.	graphite	N ₂	0

Le résultat de cet essai a été encore négatif.

Expériences au moyen de l'effluve.

Appareils. Les effluveurs dont nous nous sommes servi sont tous du type à un diélectrique. Ils sont constitués par un tube en verre (d'un large diamètre¹). Les extré-

¹) Pour une description plus détaillée de ces appareils, voir thèse de *J. Deshusses*, loc. cit.

mités sont fermées par un bouchon en caoutchouc traversé par une tige de fer ou de graphite fonctionnant comme armature intérieure. L'armature externe est une feuille d'étain enroulée autour du cylindre de verre. L'étanchéité de l'appareil est obtenue en enduisant de gomme laque les bouchons ainsi que les extrémités extérieures de l'armature interne, quand la matière de celle-ci — c'est le cas du graphite — est poreuse.

La tension électrique nécessaire est réalisée par la transformation du courant alternatif du secteur. Comme dans les expériences au moyen de l'arc, on a mesuré la tension et l'intensité du courant traversant le tube-laboratoire.

Le dispositif d'absorption du cyanogène est celui décrit précédemment, qui est basé sur l'emploi de l'air liquide.

Résultats des essais.

Tableau VI.

Nature de l'armature interne de l'effluveur	Tension en volts	Intensité en milli-ampères	Débit gazeux en litres/h.	Volume des gaz	Pression	Nature des gaz	Cyano-gène
graphite Acheson	6000 environ	2	2,5	7	510 mm.	N ₂	0
id.	id.	3	1,4	5,5	210 mm.	N ₂	0
Fer	5000	4,8—5	2	4,5	220 mm.	CO—N ₂	0
id.	5500	5,5	0,5	3,5	50 mm.	CO—N ₂	0

Comme on le voit par ce tableau, dans aucun cas nous n'avons enregistré de formation appréciable de cyanogène.

Vitesse de décomposition du cyanogène par la chaleur.

Ainsi que nous l'avons dit dans l'introduction, nous avons été amenés à reprendre l'étude de la vitesse de décomposition du cyanogène en vue de nous rendre compte si cette vitesse pouvait entraîner une destruction complète du cyanogène. L'absence de cyanogène, que nous avons constatée dans nos essais, recevrait alors une explication immédiate.

Appareils et méthodes de travail.

Après quelques expériences préliminaires, nous avons reconnu que, pour réaliser un courant régulier de cyanogène, il était nécessaire de partir de gaz emmagasiné dans un gazomètre et non pas de cyanogène liquide. Nous avons alors recherché, pour l'utiliser dans les gazomètres, un liquide absorbant le moins possible de cyanogène. Après examen de divers liquides¹⁾, nous avons employé à cet effet une solution saturée de nitrate d'ammonium. Cette solution absorbe en effet relativement lentement le cyanogène; après 2 heures ½, la solution saturée de nitrate d'ammonium n'absorbe que 0,85 de son volume de cyanogène. Il convient de noter qu'il ne s'agit pas là d'une simple solubilité du cyanogène dans l'eau de la solution. Le cyanogène subit en effet une transformation donnant lieu à une coloration brune du liquide. Il en résulte qu'il n'est pas possible de préparer une solution saturée du liquide en cyanogène, l'absorption se faisant

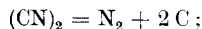
¹⁾ Pour plus de détails sur ce sujet, voir *J. Deshusses*, loc. cit.

toujours d'une manière lente, mais continue. Cela étant, nous avons évalué, pour en tenir compte dans le calcul, la vitesse d'absorption du cyanogène dans la solution de nitrate d'ammonium du gazomètre. Cette vitesse est de 205 cm³ par heure.

L'ensemble de l'appareil est représenté par la figure 2. Nous en donnons ici une brève description qui permettra de se faire une idée de la méthode opératoire. Le cyanogène est préparé par calcination, dans le ballon B₁ d'un mélange en quantités égales de cyanure de mercure et de bichlorure de mercure. Le cyanogène, qui se dégage, est condensé dans l'ampoule A₁ immergée dans un récipient Dewar, contenant de la neige carbonique. De cette ampoule, par une distillation qui améliore sa pureté, il est condensé dans l'ampoule A₂. De là, il est envoyé dans le gazomètre G. L'ampoule pourvue du robinet 6 est destinée à fonctionner comme purgeur pour évacuer l'eau du gazomètre entraînée par le gaz. Le débit du courant de cyanogène est indiqué par l'anémomètre A, qui sert surtout pour le contrôle d'une vitesse constante. Le gaz est desséché par passage dans deux tubes à pentoxyde P. Le manomètre P₁ permet de mesurer la pression du gaz avant l'entrée dans le tube-laboratoire, et le manomètre P₂ celle du gaz avant l'entrée du gaz dans le ballon collecteur B₂. Le tube-laboratoire T est constitué par une ampoule cylindrique en quartz (volume 29,59 cm³), dont les extrémités sont terminées par des tubes capillaires de quartz. Ainsi il est possible de chauffer le gaz à une température bien déterminée, tout en le soustrayant rapidement aux températures intermédiaires auxquelles pourrait se produire la polymérisation en para-cyanogène. D'ailleurs nous n'avons jamais constaté, dans ce capillaire, la présence de proportions appréciables (couleur brune) de para-cyanogène. Nous nous sommes assurés encore de ce point par un contrôle qui a établi que la quantité de cyanogène sortie du gazomètre était bien égale à la somme des quantités de cyanogène décomposé et non décomposé. La jonction du tube-laboratoire avec les canalisations de l'appareil était faite au moyen de joints mastiqués par de la cire à cacheter. Ces joints sont refroidis par un courant d'eau. L'ampoule est chauffée dans un four électrique à résistance de platine²⁾. Pour faciliter le réglage du débit du cyanogène, nous avons soudé un capillaire très fin L entre la sortie du tube-laboratoire et l'entrée dans le ballon collecteur. Ce dernier (B₂) est relié à l'appareil au moyen d'un tube en caoutchouc, ce qui permet une agitation et facilite l'absorption du cyanogène par la soude caustique. La température est mesurée à l'aide d'un couple platine-platine rhodié étalonné sur les points suivants: températures de fusion de l'aluminium, du cuivre et du nickel.

Détermination des proportions de cyanogène décomposé.

Nous recueillons dans le ballon B₂ un mélange de cyanogène inaltéré et d'azote. La décomposition se fait selon l'équation:



elle ne comporte donc pas de changement de volume. On évaluera ainsi à partir des pressions lues avant et après l'expérience le cyanogène total débité, dont le volume est égal à la somme des volumes du cyanogène inaltéré et de l'azote.

Pour doser l'azote, nous introduisons dans le ballon un volume connu d'une solution concentrée de potasse caustique par le robinet 14. Pour faciliter l'absorption, nous agitons le ballon avec précaution. Après un certain temps, le cyanogène est totalement absorbé. Nous notons alors la pression et la température du ballon. L'ensemble de ces mesures nous conduit à la connaissance du volume d'azote libéré, soit la proportion de cyanogène décomposé.

²⁾ Ce four nous a été obligeamment prêté par M. le Dr. A. Brun, à qui nous adressons nos remerciements les plus vifs.

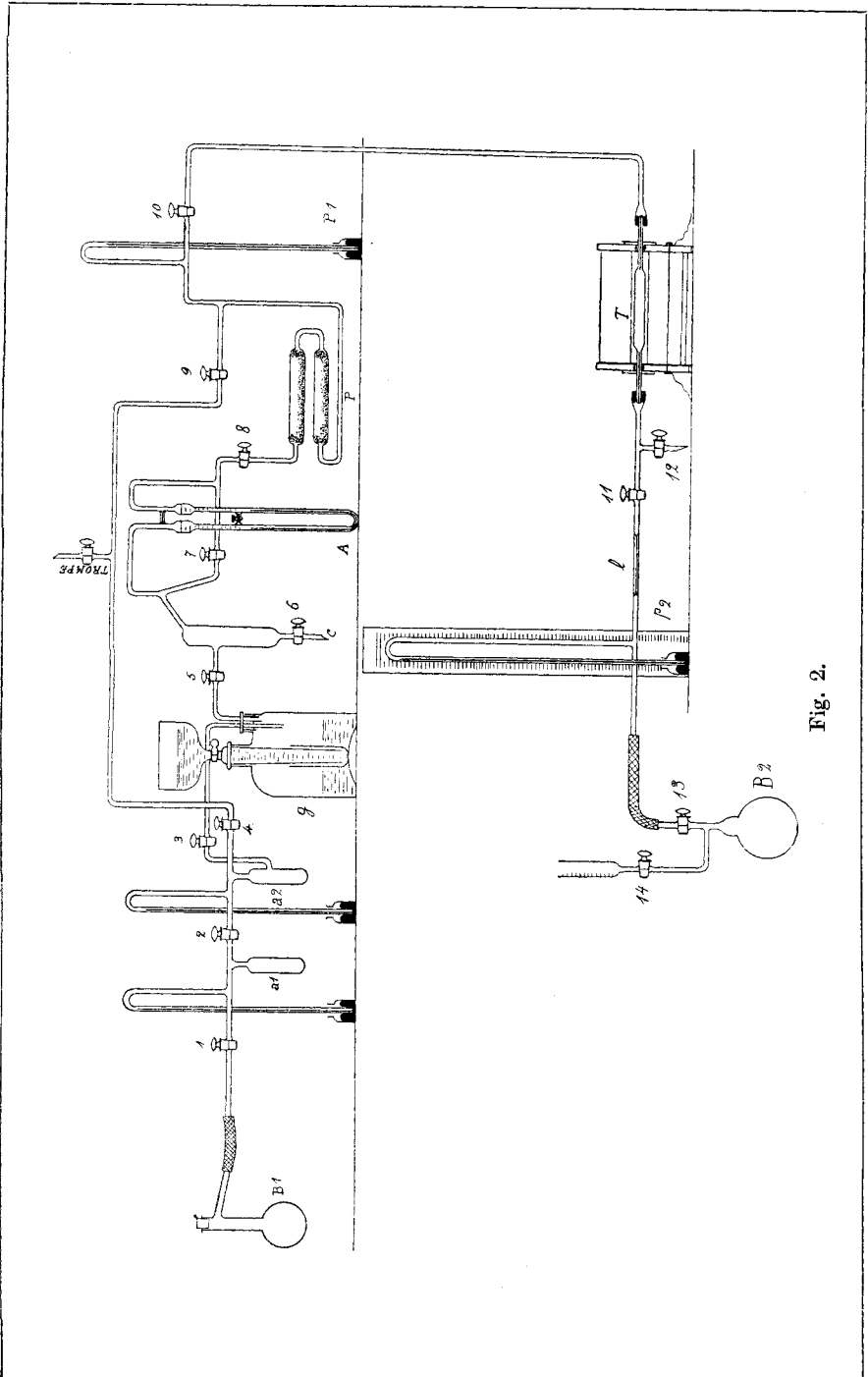


Fig. 2.

Résultats.

Nous évaluons la vitesse de réaction telle qu'elle est donnée par les proportions en % de cyanogène décomposé après un temps donné. Ce temps est mesuré par la durée de séjour du cyanogène dans le tube-laboratoire; il se calcule en secondes en divisant le volume en cm^3 du tube-laboratoire par le débit exprimé en cm^3 par seconde. La pression dans le tube-laboratoire est toujours maintenue aux environs de la pression atmosphérique.

Une première série d'essais a montré que, aux températures de 1000° environ, la réaction dans le tube-laboratoire vide était très lente. C'est ainsi que nous avons trouvé dans l'essai (3), effectué à la température de 1150° , une proportion de cyanogène décomposé de 7% après un temps de 36 secondes.

Nous nous sommes rendu compte alors que la réaction avait lieu surtout au contact du cyanogène et des parois du récipient et que, par conséquent, l'étendue des surfaces de contact jouait un rôle prépondérant. Pour préciser ce point, nous avons introduit une certaine quantité pesée de sable de quartz (33 grs.) dans le tube-laboratoire. Le volume occupé par ce sable de quartz doit naturellement intervenir pour le calcul de la durée de séjour puisque le volume du tube-laboratoire se trouve diminué. En procédant ainsi, nous augmentons notablement les surfaces de contact et il s'en est suivi un accroissement très notable des proportions de cyanogène décomposé, comme le montrent les chiffres ci-dessous. Pour l'obtention de ces chiffres en vue de réaliser l'identité des conditions de départ, le graphite déposé par la décomposition du cyanogène a été chaque fois brûlé avant une nouvelle opération.

Tableau VII.

Numéro de l'essai	Débit en lit./h.	Température	Durée de séjour en secondes	Proportion en % de cyanogène décomposé
11	1,5	1150°	30	15,8
9	1,05	»	43	21,4
8	0,5	»	91	34,8
13	3,4	1237°	13,6	27,4
14a	1,5	»	30,9	63,8

Comparant l'essai 3 (signalé ci-dessus) à l'essai 11, on constate que, pour une durée de séjour un peu plus courte dans l'essai 11, on a doublé les proportions de cyanogène décomposé.

En ce qui concerne la progression de la réaction avec le temps, on notera que, lorsque l'intervalle de température exploré n'est pas trop étendu, les fractions décomposées sont sensiblement proportion-

nelles à la durée. C'est la confirmation de l'action prépondérante des surfaces de contact. On sait en effet que lorsqu'un processus chimique s'effectue sur une surface qui reste constamment saturée en molécules réactionnelles, la vitesse de réaction reste constante; autrement dit, les proportions décomposées augmentent linéairement avec le temps; la réaction est dite alors d'ordre zéro¹⁾.

Pour la durée de demi-réaction (temps nécessaire à la transformation de 50% du système), on calcule, pour la température de 1237°, par interpolation des résultats enregistrés à cette température, la valeur 23 secondes.

A l'aide de ces deux séries de résultats enregistrés aux deux températures de 1150 et 1237°, on peut déduire la valeur approximative du coefficient de température (accroissement de la vitesse par élévation de 1°) de la réaction. Cette valeur est 0,019; elle correspond, pour le rapport des vitesses, à deux températures différant de 10°, à la valeur 1,19. On sait que, pour les réactions en phase homogène, ce rapport est assez souvent voisin de 2 (règle de *van t'Hoff*). Mais pour les réactions de contact (c'est le cas ici), on a noté très fréquemment des valeurs inférieures à 2.

Ce résultat ne peut naturellement pas être étendu aux températures beaucoup plus élevées. Il est probable en effet, d'après ce que l'on sait des réactions du même genre, qu'en élevant la température, la décomposition se produira de plus en plus dans la phase gazeuse. Les résultats seront alors tout autres, quant à l'ordre de la réaction et au coefficient de température.

Restait à déterminer l'influence de la nature des surfaces solides en contact avec le cyanogène. Dans nos essais, au début cette surface est du quartz; mais, peu à peu, le quartz se recouvre de graphite, si bien que, dans la suite, le cyanogène se trouve surtout en contact avec le graphite. Pour nous rendre compte de l'influence respective de ces deux corps solides sur la décomposition, nous considérons les deux groupes d'essais effectués comme suit:

Pour les expériences du groupe a, la décomposition a été opérée dans les conditions indiquées plus haut: soit influence de la surface de contact partagée entre la silice au début et le carbone ensuite. Les expériences du groupe b ont été effectuées en partant d'une surface de contact recouverte de carbone lors d'essais précédents. La comparaison doit être faite à la même température et à des durées de séjour dans le tube-laboratoire aussi voisines que possible. Dans ce cas en effet, on est en droit de caractériser l'influence de la paroi par la vitesse moyenne (désignée ici par V_m), obtenue en divisant la proportion décomposée par la durée. Les résultats obtenus sont transcrits dans le tableau suivant:

¹⁾ Ce cas est évidemment un cas limite, car finalement il ne reste plus assez de molécules pour maintenir la surface à l'état de saturation.

Tableau VIII.

Numéro de l'essai	Température	Durée de réaction en secondes	Proportion de (CN) ₂ décomposé	V _m
15a	1237 ^o a	29,3	56,5	1,9
12	id. b	28,1	45,9	1,6
13	id. a	13,3	27,4	2,0
15b	id. b	13,4	29,2	2,2
16a	id. a	9,7	40,7	4,2
16b	id. b	7	25,5	3,6

Sauf pour les durées 13,3 et 13,4, pour lesquelles la vitesse de l'essai b est très légèrement supérieure à celle de l'essai a, on constate que les essais a sont caractérisés par des coefficients de vitesse notablement plus élevés. Malgré que la reproduction complète des conditions de travail soit difficile à réaliser en matière de catalyse de contact, il faut conclure que la silice paraît être un peu plus active que le carbone pour la décomposition du cyanogène, tout au moins dans la région de température où nous avons opéré.

Considérant l'ordre de grandeur des vitesses enregistrées pour la décomposition du cyanogène, nous pourrions conclure que *ces vitesses ne sont pas telles que l'on puisse invoquer une destruction complète du cyanogène qui aurait pu se former dans nos essais de synthèse*. Dans les dispositions expérimentales que nous avons utilisées, nous aurions dû reconnaître la présence du cyanogène s'il s'en était formé en proportion appréciable. Effectivement d'autres corps, qui se décomposent aussi rapidement ou plus rapidement que le cyanogène, ont pu être décelés après leur formation aux températures élevées ou par les décharges électriques.

Il suffira de rappeler ici le cas de l'ozone, corps qui a pu être préparé au moyen de l'effluve à des concentrations de 10% et plus. Or sa vitesse de décomposition, déjà grande vers 100^o, peut être, en raison de son coefficient de température¹⁾, considérée comme instantanée au-dessus de 300^o.

Remarques générales sur la formation, à partir des éléments, du cyanogène et d'autres corps endothermiques.

Dans nos essais effectués dans les conditions les plus variées, il n'a pas été possible, comme on l'a vu, d'obtenir en proportions appréciables du cyanogène à partir de ses éléments ou à partir de composés oxygénés du carbone et de l'azote. Les quelques résultats positifs (voir l'introduction bibliographique) touchant la synthèse du cyano-

¹⁾ Le rapport des vitesses pour deux températures différant de 10^o est de 2,5 vers 100^o.

gène à partir des éléments nous paraissent devoir être attribués à une décomposition de l'acide cyanhydrique, cet acide se formant en effet beaucoup plus facilement que le cyanogène si les systèmes renferment de l'hydrogène libre ou combiné. D'autre part, les vitesses de décomposition du cyanogène, telles que nous les avons mesurées, ne sont pas si grandes qu'elles puissent provoquer la destruction totale du cyanogène qui aurait pu se former dans nos expériences. Nous croyons intéressant de rattacher ces résultats à diverses données théoriques ou expérimentales relatives à la formation, à partir des éléments, de quelques corps endothermiques. Nous envisagerons tout d'abord leur formation par voie thermique.

Formation thermique.

Cyanogène. Ainsi que nous l'avons signalé dans l'introduction, ce problème a été déjà étudié par *von Wartenberg*¹⁾. Adoptant pour la chaleur de formation du cyanogène la valeur — 71000 cal. (moyenne des déterminations calorimétriques de *Thomson* et de *Berthelot*), pour les constantes chimiques de l'azote et du cyanogène les valeurs respectives 2,6 et 3,4, et appliquant la formule de première approximation du théorème de *Nernst, von Wartenberg* arrive à l'expression :

$$\log \frac{C_{N_2}}{C_{(CN)_2}} = \frac{71000}{4,51 T} - 0,001 T - 0,8.$$

Il en déduit, pour les températures de 3500⁰ (valeur approximative de la température de l'arc électrique), une proportion d'équilibre du cyanogène de 44%²⁾.

En vue de comparaisons ultérieures, nous avons calculé les concentrations d'équilibre du cyanogène pour quelques températures inférieures à 3500⁰, en nous servant de la chaleur de formation — 71000 cal., et nous avons obtenu les chiffres suivants :

Température centigrade . . .	3000 ⁰	2500 ⁰	2000 ⁰	1500 ⁰
Concentration en %	17,3	0,85	0,017	0,000065

Dans leur traité de thermodynamique³⁾, *Lewis* et *Randall* arrivent, pour l'énergie libre de la formation du cyanogène à une valeur qui

¹⁾ Z. anorg. Ch. **52**, 299 (1907).

²⁾ En toute rigueur, il y aurait lieu, pour ces températures élevées, de tenir compte de la dissociation de la molécule d'azote; d'après les données spectroscopiques, la chaleur de dissociation de cette molécule en atomes est de l'ordre de 210 000 cal., ce qui fait prévoir une dissociation appréciable au-dessus de 3000⁰. Dès lors, comptée à partir des atomes, la chaleur de formation du cyanogène devient + 139 000 cal. A partir des atomes, le cyanogène est donc fortement exothermique, comme tous les composés, composés dits endothermiques compris (*E. Briner*, J. chim. phys., **52**, 109, 1924). De ce fait (*E. Briner*, loc. cit.), la concentration d'équilibre du cyanogène doit passer par un maximum avec l'élévation de la température. Mais ce maximum se trouvera sans doute bien au-dessus des températures considérées ici; les déductions, d'ailleurs qualitatives, tirées de ces calculs et des calculs suivants, peuvent donc subsister.

³⁾ Thermodynamics, New-York 1923, p. 592.

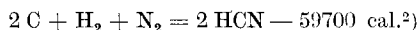
correspond à une chaleur de formation de l'ordre de -90000 cal. Faisant le calcul des concentrations d'équilibre à l'aide de cette donnée, nous trouvons:

Température centigrade	3500°	2000°	1500°
Concentration en %	14,7	0,00016	4×10^{-9}

Bien que plus faibles que celles calculées plus haut, ces valeurs ne sont cependant pas telles qu'elles justifient entièrement la conclusion tirée par *Lewis* et *Randall*, d'après laquelle le cyanogène serait complètement instable à toutes les températures; en effet, à 3500°, la concentration d'équilibre serait de l'ordre de 17%. Il y a lieu de remarquer en outre que la chaleur de formation -71000 résulte de déterminations calorimétriques directes, alors que la voie suivie par *Lewis* et *Randall* pour parvenir à l'énergie libre est assez indirecte.

Nous relèverons ici les proportions très faibles et certainement inappréciables de cyanogène correspondant à l'équilibre à 1500°. Ainsi l'absence de cyanogène constatée dans nos essais à 1500° au four électrique s'interprète-t-elle très normalement sur la base des formules de la mécanique chimique. En revanche, aux températures de 3500° et plus, réalisées dans l'arc électrique, les concentrations d'équilibre sont telles que, si elles avaient été atteintes, nous eussions dû, avec notre méthode opératoire et notre procédé d'analyse, recueillir et constater des proportions appréciables de cyanogène.

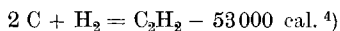
Acide cyanhydrique. Nous donnons ici les concentrations d'équilibre de l'acide cyanhydrique observées par *von Wartenberg*¹⁾. Les valeurs calculées à l'aide du théorème de *Nernst* et en partant de la chaleur de formation:



concordent bien avec l'observation.

Température centigrade	1875°	1752°	1635°
Concentration en %	4,7	3,1	1,95

Acétylène. Pour ce corps, *von Wartenberg*³⁾ a calculé, pour la concentration d'équilibre à la température 1824°, la valeur 0,73%, en se basant sur la chaleur de formation:



L'expérience a donné une valeur plus faible que *von Wartenberg* attribue à la destruction dans les zones de température intermédiaires d'une partie de l'acétylène formé.

1) loc. cit., p. 308.

2) Partant de cette valeur et nous servant de la chaleur de formation de la molécule d'azote à partir de ses atomes (210000 cal.) et de la chaleur de formation de la molécule d'hydrogène à partir de ses atomes, 100000 cal. (valeur moyenne des déterminations faites par diverses méthodes), nous obtenons, pour la chaleur de formation de la molécule d'acide cyanhydrique HCN, à partir de ses atomes, la valeur $+125000$ cal.

3) loc. cit., p. 312.

4) Elle correspond à la chaleur de formation $+47000$ cal. à partir des atomes.

Ozone. Les concentrations d'équilibre ont été calculées par divers auteurs à l'aide du théorème de *Nernst*. Pour les concentrations d'équilibre en %, les valeurs suivantes ont été trouvées pour la température $2,727^{\circ} : 10^{-3}$ ¹⁾, $3 \cdot 10^{-5}$ ²⁾. Partant de la chaleur de formation:



nous avons calculé, pour la température de 2500° , la valeur $4 \cdot 10^{-4}$. Ces concentrations correspondent à des traces difficilement appréciables par l'analyse chimique. Cependant *Riesefeld* et *Otsubo*⁴⁾ ont pu enregistrer la formation appréciable de l'ozone en usant de dispositifs chaud-froid particulièrement énergiques; ils font circuler de l'oxygène dans un capillaire de quartz porté à 1500° environ, l'extrémité étant refroidie par un courant d'eau. Le mécanisme de production de l'ozone dans ces conditions n'a pas encore été élucidé.

Oxyde d'azote. L'équilibre thermique de la formation de ce corps a fait l'objet d'études expérimentales et théoriques de la part de plusieurs auteurs⁵⁾. A la température de 1600° ⁶⁾, l'expérience a donné, comme concentration d'équilibre la valeur 0,79%, qui concorde bien avec celle déduite du théorème de *Nernst*. Pour la température de 2500° , la concentration telle qu'elle peut être calculée est de 4% environ⁷⁾.

Acide azothydrique et hydrazine. A titre de comparaison, nous donnons ici l'ordre de grandeur des concentrations d'équilibre en % de ces corps aux températures élevées, telles qu'on peut les calculer au moyen du théorème de *Nernst*⁸⁾.

N ₃ H		N ₂ H ₄	
Température	Concentration	Température	Concentration
2500 ^o	2×10^{-11}	2500 ^o	10^{-8}
3500 ^o	1×10^{-10}		

¹⁾ *Pollitzer*, Die Berechnung chemischer Affinität, Stuttgart 1912, p. 101.

²⁾ *Riesefeld* et *Beja*, Z. anorg. Ch. **133**, 245 (1924).

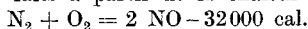
³⁾ En nous servant pour la chaleur de formation de O₂ de la valeur 130000 cal. (divers auteurs sont arrivés par les méthodes spectroscopiques à des chiffres voisins de cette valeur), nous calculons, pour la chaleur de formation de l'ozone à partir des atomes, la valeur 160000 cal.

⁴⁾ Z. El. Ch. **31**, 435 (1925).

⁵⁾ Notamment *Nernst*, Z. anorg. Ch. **45**, 926 (1905); *Briner*, *Boner* et *Rothen*, Helv. **9**, 634 (1926) et J. chim. phys. **23**, 788 (1926).

⁶⁾ *Briner*, *Boner* et *Rothen*, loc. cit.

⁷⁾ Les calculs ont été faits à partir de la chaleur de formation



Pour la chaleur de formation de la molécule de NO à partir des atomes, on calcule la valeur + 148000 cal. (la valeur obtenue par des mesures spectroscopiques est 182000 cal.). L'intervention de la réaction entre atomes, qui est très fortement exothermique, rend illusoire (*Briner*, *Boner* et *Rothen*, loc. cit.) la production par voie thermique de l'oxyde d'azote à des concentrations élevées telles qu'elles ont été calculées par divers auteurs pour des températures supérieures à 3500° .

⁸⁾ Ces calculs qui, à notre connaissance du moins, n'ont pas été effectués jusqu'ici, seront exposés dans un autre recueil.

Remarques. Comparant, pour les divers corps examinés plus haut, les concentrations d'équilibre aux températures élevées, on constate que, seuls des composés endothermiques envisagés, l'acétylène, l'acide cyanhydrique et l'oxyde d'azote peuvent être obtenus par cette voie à des concentrations notables. De plus, comparant le cyanogène à l'ozone, on relèvera que le cyanogène devrait se former moins difficilement que l'ozone; car vis-à-vis de l'ozone, il est caractérisé par des concentrations d'équilibre plus fortes et, comme nous l'avons relevé plus haut, par une vitesse de décomposition incomparablement plus faible.

Formation par les décharges électriques.

Ainsi que nous l'avons noté, nous n'avons pu obtenir du cyanogène en proportion appréciable dans aucune des séries d'expériences faites dans les conditions les plus variées alors que d'autres composés endothermiques, notamment l'ozone, ont pu être préparés au moyen des décharges électriques (arc et effluve) à des concentrations relativement élevées. Nous avons déjà comparé à ce point de vue le cyanogène et l'ozone, en remarquant que le cyanogène, dont les concentrations d'équilibre sont plus élevées et les vitesses de décomposition plus faibles, aurait dû prendre naissance en des proportions appréciables directement à partir des éléments. On ne peut invoquer, pour expliquer ce résultat, la non réactivité du carbone, quand il est mis en œuvre à l'état solide, puisqu'il a été possible d'obtenir de l'acétylène par réaction entre le carbone et l'hydrogène.

Il faut donc conclure une fois de plus que les concentrations d'équilibre, telles qu'elles peuvent être calculées par les lois de la mécanique chimique, ne sont aucunement déterminantes, pour les synthèses opérées au moyen de la décharge électrique. Celles-ci produisent leur effet en libérant certaines espèces de corpuscules: atomes, molécules ou autres groupements d'atomes, neutres, chargés positivement ou négativement ou encore simplement activés. Et ce sont ces corpuscules qui donnent naissance aux divers corps engendrés par les décharges. Quant au mécanisme, il est spécifique à chaque cas et sa connaissance nécessitera des études nombreuses¹⁾.

Nous trouvons une confirmation de cette manière de voir dans la production de l'hydrazine qui a été réalisée dernièrement en faisant agir les décharges électriques sous forme d'effluve sur l'ammoniac²⁾.

¹⁾ On trouvera dans une étude précédente (*E. Briner*, Bull. Soc. Chim. Belg. **37**, 169 (1928)) quelques indications bibliographiques sur ce sujet qui entre seulement maintenant dans la période de recherches méthodiques.

²⁾ *G. Bredig*, *A. Koenig* et *O. H. Wagner*, Z. physikal. Ch. [A] **139**, 211 (1928); *A. Koenig* et *O. H. Wagner*, ibidem [A] **144**, 213 (1929); *I. G. Farbenindustrie*, D. R. P. 454690.

Comme nous l'avons vu, les concentrations d'équilibre de l'hydrazine sont très faibles, même aux températures élevées. Cependant, dans les conditions ci-dessus, il a été possible de réaliser une transformation presque intégrale de l'ammoniac en hydrazine¹⁾. Les auteurs mentionnés plus haut interprètent la production de l'hydrazine par réaction des groupes NH ou NH₂ libérés par les décharges sur l'ammoniac.

Un autre exemple est fourni par l'acétylène, dont les concentrations d'équilibre sont très faibles (voir plus haut) et qui s'obtient à des concentrations élevées en soumettant le méthane aux décharges sous forme d'arc.

Revenant au cas du cyanogène, on peut déduire des considérations précédentes que la formation de ce gaz en proportions appréciables à partir des éléments exige des températures trop élevées si l'on a recours à l'action thermique seule, et que, d'autre part, les décharges électriques de diverses natures sont incapables — ce qu'elles ont pu faire pour d'autres groupes d'éléments — de porter le carbone et l'azote à l'état d'activité nécessaire à l'inter-réaction de ces deux éléments.

Remarquons en terminant que les méthodes de préparation plus ou moins indirectes que les chimistes ont élaborées pour l'obtention des corps tels que le cyanogène, l'acide azothydrique, l'hydrazine, etc., difficiles à obtenir à partir des éléments, sont précisément fondées sur l'intervention d'atomes ou de groupements d'atomes libérés par des réactions appropriées.

Resumé.

Nous avons repris le problème de l'obtention du cyanogène en nous servant d'appareils appropriés et d'une méthode d'analyse colorimétrique très sensible permettant de déceler 0,04 mgr. de cyanogène à l'état de dilution extrême dans un gaz.

En soumettant les systèmes C—N₂, CO—N₂, CO—NO aux actions les plus variées: chauffage au four électrique, décharges électriques sous forme d'arc ou d'effluve, nous n'avons pu obtenir du cyanogène en proportion appréciable.

La vitesse de décomposition du cyanogène a été mesurée, dans l'intervalle de température de 1000 à 1250° environ. A température constante, les proportions décomposées sont à peu près proportionnelles au temps, ce qui prouve que la réaction s'effectue principalement au contact du solide et du gaz.

Les vitesses de décomposition ne sont pas telles qu'elles puissent expliquer une destruction totale du cyanogène qui aurait pu se former dans nos essais.

¹⁾ A. Koenig et O. H. Wagner (loc. cit.) signalent des coefficients de transformation atteignant 80%.

Ces résultats sont discutés en tenant compte des concentrations d'équilibre telles qu'on les calcule au moyen du théorème de *Nernst*. On doit conclure de cet examen que les concentrations d'équilibre ne sont pas déterminantes pour la formation du cyanogène et d'autres corps par les décharges électriques. Celles-ci agissent surtout par la libération de particules actives: atomes ou groupements d'atomes neutres ou chargés.

Un mémoire, dans lequel la partie physico-chimique de ce sujet sera plus spécialement traitée, paraîtra ultérieurement dans le *Journal de Chimie physique*.

Laboratoire de Chimie technique et théorique de
l'Université de Genève, mai 1930.

Contribution à l'étude de la synthèse de l'ammoniac

par **L. Duparc, P. Wenger et Ch. Urfer**

(28. V. 30.)

En 1918, l'un de nous, *Mr. Ch. Urfer*, avait achevé une thèse « Oxydation catalytique du gaz sulfureux et du gaz ammoniac en présence du platine et du rhodium »¹⁾. Nous espérions réaliser la synthèse de l'ammoniac en utilisant les métaux du groupe du platine, et particulièrement le rhodium qui s'était montré très actif dans les phénomènes d'oxydation.

Nous n'avons pas tardé à reconnaître qu'il fallait complètement abandonner cette idée, et nous avons pensé, à ce moment déjà, que puisque les métaux fixant l'hydrogène étaient inactifs comme catalyseurs de synthèse de l'ammoniac, il était logique de s'adresser aux métaux fixant l'azote. Nous avons cherché quel était le métal qui, d'après les données bibliographiques, devait se prêter le mieux à cette fixation et nous avons immédiatement songé au lithium.

Nous avons donc entrepris une série d'expériences pour azoturer ce métal dans des conditions pratiques:

Nous opérions en chauffant directement dans un courant d'azote parfaitement pur et sec à la pression ordinaire et à une température comprise entre 400° et 450°, le lithium placé dans une nacelle. Au début nous rencontrâmes assez de difficultés, par le fait que le métal attaquait fortement les nacelles surtout lorsqu'il contenait, ce qui était fréquemment le cas, du sodium. Après avoir essayé différents métaux, cuivre, nickel, fer etc. nous nous sommes arrêtés au fer électrolytique, qui nous a paru convenir le mieux comme *nacelle*. Puis, nous

¹⁾ Voir articles de *Duparc, Wenger et Ch. Urfer* dans *Helv.* **8**, 609 (1925) et **9**, 337 (1926).

essayâmes de décomposer l'azoture obtenu, par le mélange azote-hydrogène et nous eûmes la satisfaction de constater qu'il se produisait de petites quantités d'ammoniac ce qui confirmait les constatations d'*Ouvrard*¹⁾. Des essais analogues faits avec divers échantillons de lithium, donnèrent tantôt des résultats positifs, tantôt des résultats négatifs. C'est alors que nous eûmes l'idée que les variations observées provenaient de l'état de division du métal, et nous reportant aux expériences de *Matignon*, nous avons pensé obtenir le métal très divisé par la réduction de l'oxyde de lithium, au moyen de l'aluminium en poudre. L'expérience ayant été couronnée de succès, nous la répétâmes sur les oxydes de certains métaux capables de donner aussi des azotures et c'est à ce moment que furent pris les premiers brevets pour la synthèse de l'ammoniac dans lesquels on réservait soit le lithium, soit les autres métaux que nous avons expérimentés²⁾.

Nous allons consacrer un premier chapitre aux essais que nous avons faits avec le procédé indiqué et que nous avons dû abandonner dans la suite pour les raisons qui seront exposées plus loin.

Masses catalysantes obtenues par réduction de l'oxyde de lithium.

Ces masses étaient faites de la façon suivante :

Un mélange intime de l'oxyde à réduire (obtenu à partir du nitrate) et de poudre d'aluminium, était chauffé fortement dans un creuset de terre réfractaire. La réduction se produisait avec incandescence et on obtenait une masse foncée, oxydée à la surface et formée d'un mélange d'alumine, d'azoture d'aluminium et d'une petite quantité d'azoture de lithium pulvérulent.

Cette masse restait pulvérulente et était introduite sans autre dans un tube de verre de Bohême, où on la soumettait directement au mélange gazeux ($N_2 + 3 H_2$) parfaitement sec, et désoxygéné.

Les premiers essais donnèrent de l'ammoniac, mais nous ne tardâmes pas à reconnaître que l'activité de la masse était supérieure, lorsqu'on la soumettait à une deuxième réduction analogue à la première (ce qui parachevait la réduction de lithium).

L'appareil employé se composait de plusieurs fours cylindriques chauffés électriquement; à la sortie de chacun d'eux se trouvait un absorbeur renfermant de l'acide sulfurique concentré.

Le mélange de $3 H_2 + N_2$ préparé d'avance dans la proportion théorique, passait dans un premier tube cylindrique, chauffé, contenant de l'amiante palladié pour la désoxygénation, puis était desséché au moyen de chlorure de calcium et de sodium métallique (Série de tubes en U). Le catalyseur contenu dans plusieurs tubes en série, chauffés électriquement, était porté à la température de 250°—300° et les gaz passaient avec un débit de 3 litres à l'heure.

¹⁾ *Ouvrard*, C. r. 114, 120 (1892).

²⁾ Brevets, pris dans divers pays en 1919 par *Duparc* et *Urjer*.

L'ammoniac se produit d'une manière continue, et le même catalyseur dura plusieurs jours, avec un nombre de fours suffisant, on arrivait même à une transformation quantitative en ammoniac. Quand on opérait avec un mélange gazeux plus riche en hydrogène ou en azote que le mélange théorique, l'excès du gaz sortait au dernier absorbeur.

A ce moment, nous avons eu l'occasion de présenter nos expériences à un certain nombre de savants, qui purent se convaincre de la réalité de la synthèse.

Quelques temps après, nous fabriquâmes à nouveau des masses catalysantes. L'aluminium qui avait servi jusqu'alors étant épuisé, nous dûmes en prendre un nouveau, qui avait sensiblement le même aspect. Le résultat des essais fut complètement nul. Nous essayâmes alors une succession de différents échantillons d'aluminium de provenances diverses, sans plus de résultats. A ce moment, nous pensions que nos insuccès provenaient des matières grasses qui restent toujours dans l'aluminium et qui sont nécessaires pour son broyage. Nous avons tout d'abord dégraissé nos échantillons sans plus de succès. Nous avons alors fait préparer un aluminium parfaitement pur, broyé sans matières grasses; les résultats furent encore plus déplorables et la réduction des oxydes ne se fit pas. Après des tâtonnements qui durèrent de longs mois, nous abandonnâmes complètement ce procédé, convaincus qu'il y avait dans l'aluminium, ayant servi aux premières expériences, une impureté quelconque, qui était la cause première de notre succès.

Nous avons alors essayé de substituer à l'aluminium, le magnésium comme agent réducteur; les résultats furent aussi négatifs et au lieu de réduire les oxydes de lithium, de calcium etc., le magnésium s'azoture lui-même, l'oxyde à réduire devenant alors un catalyseur de l'azoturation du magnésium. Nous aurons d'ailleurs l'occasion de reparler de cette réaction.

En présence de ces insuccès, nous avons repris le problème ab ovo, et nous le résumerons dans les 3 points suivants:

- 1) Azoturation des métaux;
- 2) Décomposition des azotures par l'hydrogène;
- 3) Formation de complexes dans le mélange gazeux ($N_2 + 3 H_2$) permettant une production continue du gaz ammoniac.

I. Azoturation des métaux.

Le lithium chauffé à 430° dans une atmosphère d'azote, en nacelle de fer, s'azoture complètement avec incandescence et donne le composé Li_3N .

Nous avons remarqué que le lithium qui contient du sodium, ce qui est généralement le cas, s'azoture beaucoup plus facilement que le lithium pur.

L'étude de l'azoturation du lithium a été poursuivie avec l'un de nos élèves M. *Schwartz*.

A. Azoturation du Lithium.

Bibliographie:

1) *Ouvrard*, C. r. **114**, 120 (1892). 2) *Guntz*, C. r. **121**, 946 (1895); **120**, 777 (1895). 3) *H. Deslandes*, C. r. **121**, 886 (1895). 4) *Dajert* et *Miklaus M.* **31**, 981 (1910). 5) *Schwartz*, Sur l'azoturation du lithium — Thèse inédite — Université de Genève 1921.

Comme matières premières nous avons employé des échantillons de lithium très différents à savoir:

Le lithium « I » provenant de la fabrique *Poulenc*, en cylindres de 10 mm. de diam., fondant à 180°.

L'examen microscopique de l'échantillon montre la présence du sodium. Ce métal a été dosé par les chlorures, obtenus de la dissolution du produit dans l'acide chlorhydrique et séparés par l'alcool amylique.

Le résultat de l'analyse donna:

Li 52,3 %; Na 47,7 %.

Le lithium « II » provenant de la fabrique *Kahlbaum*; il se présentait sous forme de petits cubes du poids de 0,5 gr. A 180° le métal se ramollissait, mais ne fondait pas. L'analyse quantitative indiquait la présence du fer. Celui-ci a été dosé et nous avons obtenu:

Li 67,5 %; Fe 32,5 % avec des traces de sodium.

Le lithium « III », venant de la fabrique *Merck*, se présentait sous forme de petits cylindres de 10 mm. A l'analyse spectrale pas d'impuretés appréciables. Dans de nombreux échantillons provenant du même fabricant, tantôt le métal était complètement pur, tantôt il renfermait un peu de sodium et des traces de fer.

Nous avons opéré soit dans un faible courant d'azote, soit en bouchant le tube et en maintenant l'appareil sous la pression du gazomètre ce qui permit de constater la fin de la réaction.

L'analyse de l'azoture se faisait par la même méthode de *Kjeldahl*; quel que soit le lithium employé, l'azoture se présentait sous l'aspect d'une masse cassante d'un bleu noir, avec des irisations.

Les conclusions qui se dégagent de nombreuses expériences peuvent se résumer comme suit:

1) Avec le lithium pur, l'azoturation est complète à 450° en donnant naissance au produit Li_3N , ce qui est conforme aux indications bibliographiques.

2) Nous avons trouvé qu'avec le lithium contenant du fer, il se fait une première absorption d'azote à 300°, qui se termine et se complète à 450°.

3) Nous avons constaté également qu'avec le lithium contenant du sodium, une première absorption d'azote se fait à 200°, et que l'azoturation se termine brusquement à 450°.

4) Dans tous les cas, le lithium métallique contenu dans le produit est azoturé complètement.

A côté de l'étude de l'azoturation du lithium, nous avons repris des expériences d'azoturation d'un certain nombre de métaux, pour vérifier les facteurs, durée et température, à la pression ordinaire, puis étudier l'action catalytique de certains corps sur la vitesse et la température d'azoturation.

Nous n'exposerons pas, ici, in extenso, ce travail considérable, qui a fait l'objet de plusieurs dissertations exécutées sous notre direction; nous nous bornerons à donner un résumé des résultats acquis, qui nous serviront dans l'étude qui va suivre.

B. Azoturation du Calcium.

Bibliographie:

1) Moissan, C. r. **127**, 500, 1758 (1898). 2) Haber et v. Oordt, Z. anorg. Ch. **44**, 341 (1905). 3) Maquenne, Ann. chimie et phys. [6] **29**, 215 (1893). 4) Schukoff (ou Joukoff) Ж. **42**, 42 (1910). 5) Dajert et Miklaus, M. **34**, 1687 (1913). 6) R. Brandt, Z. angew. Ch. **27**, 424 (1914). 7) L. Duparc et S. Franco, Sur l'azoturation du calcium industriel, Arch. Gen. [2] **4**, 105 (1922).

D'après la bibliographie, le calcium s'azoture à 660° (Haber et van Oordt) ou à 780°—800° (Schukoff) en donnant Ca_3N_2 .

De notre côté nous avons constaté que le calcium industriel est d'une composition très variable, il renferme notamment à côté de diverses impuretés du carbure de calcium et de l'aluminium.

Le carbure de calcium est une substance gênant l'azoturation du métal, tandis que l'aluminium, au contraire, accélère l'azoturation, ce qui explique les résultats très contradictoires obtenus par divers auteurs.

Par exemple, d'après nos propres observations, nous pouvons dire qu'un échantillon de calcium renfermant 28 % de carbure de calcium ne s'azoture qu'entre 500° et 800°, tandis qu'un autre échantillon ne contenant que 8 % de carbure de calcium et des petites quantités d'aluminium et de magnésium, commence à absorber l'azote à 310°, tandis qu'à 450° l'azoturation est pratiquement complète.

Dans ce dernier cas, l'état de division du métal ne joue aucun rôle.

C. Azoturation du magnésium.

Bibliographie:

1) Briegleb et Geuther, A. **123**, 228 (1869). 2) Mallet, Ch. N. **38**, 39 (1878). 3) V. Merz et Paschkowezky, B. **24**, 3940 (1891). 4) Eidmann et Moeser, B. **34**, 390 (1901). 5) A. Smits, R. **15**, 135 (1896). 6) Haber et van Oordt, Z. anorg. Ch. **44**, 341 (1905). 7) Joukoff (Schukoff), Ж. **42**, 42 (1910). 8) Agatstein, Contribution à l'azoturation du magnésium, Thèse inédite. Université de Genève. 9) Duparc et Agatstein, Sur l'azoture du magnésium, Arch. Gen. [2] **2**, 47 (1920).

D'après Schukoff, le magnésium commence à s'azoturer à 780°—800° en donnant Mg_3N_2 .

Selon nos propres observations, le magnésium chimiquement pur en poudre, commence à s'azoturer à 620°; au bout de 6 heures, à cette température, le 79 % de l'azote théorique est fixé. A 900° l'azoturation est pratiquement complète, et quasi instantanée.

Nous avons expérimenté l'azoturation du magnésium, en présence de diverses substances telles que les oxydes alcalins Na_2O , K_2O , les oxydes alcalino-terreux, l'oxyde de magnésium et les oxydes de chrome, de fer et de nickel etc., dans les proportions variant de 10 à 30 %.

Parmi les oxydes qui favorisent l'azoturation du magnésium, nous citerons tout d'abord l'oxyde de magnésium (irréductible par conséquent par le magnésium) et enfin les oxydes de barium et de strontium. Ces deux derniers sont réduits partiellement à partir de 740°. En présence de 25 % d'oxyde de magnésium, l'azoturation du magnésium est rapide et complète à 560°. La plupart des autres oxydes sont réduits de sorte que dans ce cas on ne peut parler d'une action catalytique.

Quant à l'oxyde de lithium, il se rapproche des métaux alcalino-terreux, car, après traitement avec le magnésium, il n'est pas réduit, puisque lorsqu'on opère dans une atmosphère d'hydrogène, il ne se forme pas d'hydruure de lithium.

D. Azoturation du manganèse.

Bibliographie:

- 1) *Prelinger*, M. **15**, 391 (1894).
- 2) *Haber, van Oordt*, Z. anorg. Ch. **44**, 370 (1905).
- 3) *Wedekind et Veit*, B. **41**, 3769 (1908).
- 4) *Schukoff*, Ж. **42**, 42 (1910).
- 5) *Tschichewsky*, J. Iron Steel Inst. **92**, 47 (1915).
- 6) *Valensi*, Thèse de doctorat 1929, Paris, p. 2045.
- 7) *Campbell*, Soc. **125**, 1713 (1924).
- 8) *L. Duparc, P. Wenger et C. Cimmermann*, Helv. **12**, 806 (1929).

Les données de la bibliographie là encore, sont souvent contradictoires ce qui tient sans doute à la nature du produit employé.

D'après *Valensi*, les quantités d'azote absorbées par le manganèse pyrophorique sont au maximum de 15 % à 390°, seul de la réaction et décroissent jusqu'à 1030° pour tomber à 6 %.

Schukoff, avec un manganèse technique à 99,2 % dit que l'azoturation commence entre 850° et 875° et fixe 12 % d'azote.

De notre côté, nous avons opéré sur deux échantillons de manganèse technique renfermant l'un, A, 97.11 % Mn et l'autre, B, 96,75 %, la différence à 100 étant représentée par le fer, le silicium et des petites quantités d'aluminium, de carbone et de phosphore. Nous confirmons tout d'abord que la saturation du métal est atteinte entre 1 et 2 heures.

Sur l'échantillon A, nous avons fixé 8,18 % d'azote à 700°, le seuil de la réaction étant à 500°, et sur le produit B, 7.12 % à 780°, le seuil de la réaction ayant été relevé à 740°.

Dans le second cas, la fixation de l'azote augmente faiblement de 740° à 780°.

Dans le premier cas, la dissociation commence à 700°, dans le second à 780° seulement.

Ces essais montrent que l'absorption, que la température du maximum et que la quantité d'azote fixé, varient avec les impuretés en présence dans le métal, ce qui a déjà été signalé par *Valensi*.

Nous avons d'autre part étudié un nouveau facteur, soit l'influence catalytique de l'azoture de lithium sur la réaction. Cet azoture abaisse le seuil d'absorption à 300° et le maximum absorbé, soit 9.75 % a lieu à 600°.

Ceci met nettement en évidence l'influence de l'azoture de lithium sur la fixation de l'azote par le manganèse, ce que nous expliquerons plus loin. Pour les détails et les chiffres nous renvoyons à la note citée plus haut¹⁾.

II. Décomposition des azotures dans l'hydrogène.

Nous avons étudié la décomposition de divers azotures dans l'hydrogène (magnésium, calcium, cérium, lithium, etc.). D'une façon générale, nous avons observé que les azotures très purs ne donnent pas d'ammoniac ou seulement des traces quand on les chauffe dans un courant d'hydrogène. En revanche la présence de substances étrangères dans l'azoture peut augmenter la production du gaz ammoniac.

Ainsi, par exemple, nos expériences ont confirmé que l'azoture de magnésium pur ne donne pas d'ammoniac dans un courant d'hydrogène; par contre, l'azoture fait à partir d'un échantillon de magnésium contenant des traces de cuivre, nous a donné, au bout de 4 h. $\frac{1}{2}$ à 600°, dans un courant d'hydrogène, une quantité d'ammoniac correspondant au 15,48% de l'azote total de l'azoture.

Nous avons fait des observations analogues avec l'azoture de lithium, dont nous reparlerons plus loin. Cet azoture, contenant du fer, donne de petites quantités d'ammoniac avec l'hydrogène alors que l'azoture pur n'en donne pas.

Haber et *van Oordt*, de leur côté, ont trouvé avec un échantillon d'azoture de calcium à 90—92% de la quantité théorique, que l'hydrogène le transformait en hydruure à 600°, tandis qu'il se formait de l'ammoniac.

Quant à nous, nous ne pouvons tirer aucune conclusion de nos observations, car nous n'avons jamais opéré sur du calcium pur. En ce qui concerne la décomposition de l'azoture de calcium par l'hydrogène, nos résultats ont été aussi contradictoires que ceux relatifs à l'azoturation du calcium.

III. Etude de quelques propriétés de l'azoture de lithium et de la formation des complexes permettant une production de gaz ammoniac.

Les renseignements qui vont suivre sont tirés des notes de laboratoire de l'un de nous, *Urfer*, qui a fait des recherches à l'Institut de Chimie analytique avec la collaboration de *Wenger*.

Cette note brève ne constitue qu'une simple prise de date qui se justifie par le fait que nous avons constaté que, depuis un certain temps, on a entrepris ailleurs des recherches sur la base des brevets déposés par *Urfer* au nom de la Société d'Etudes Minières et Industrielles de Paris.

¹⁾ Helv. 12, 806 (1929).

a) Réactions, dans l'azote, de l'azoture de lithium avec divers corps.

D'une façon générale, on peut dire que l'azoture de lithium attaque à chaud tous les métaux, il se forme en quelque sorte des complexes dans lesquels l'azote de l'azoture est retrouvé quantitativement; c'est le cas, par exemple, des complexes renfermant du cuivre, de l'argent, etc. . . . Dans le cas de métaux azoturables, nous notons des réactions intéressantes que nous avons été les premiers à citer; c'est ainsi qu'au contact de l'azoture de lithium, le fer, entre 550° et 600° fixe énergiquement l'azote et donne un complexe de la forme $[\text{Li}_3\text{N} \cdot \text{Fe}_2\text{N}]$; or, on sait que le fer, quelle que soit sa forme, ne fixe l'azote moléculaire que sous de très fortes pressions. Le manganèse, le chrome, l'aluminium et autres métaux, ainsi qu'une quantité d'alliages donnent lieu à une réaction semblable, mais pas toujours quantitative (cas du nickel, du cobalt, du tungstène). Nous avons observé aussi que l'azoture de lithium donne des complexes avec divers composés qu'il ne peut réduire: ainsi un mélange d'azoture et d'oxyde de beryllium se transforme, dans une atmosphère d'azote, en un complexe de la forme $[\text{Li}_3\text{N} \cdot \text{BeO}]$ pulvérulent, qui, contrairement à l'azoture de lithium, ne fixe pas l'hydrogène à la pression ordinaire.

L'azoture de lithium additionne aussi les azotures en donnant des complexes $[\text{Li}_3\text{N} \cdot \text{AlN}]$, $[\text{Li}_3\text{N} \cdot \text{Ti}_3\text{N}_4]$, etc., dont l'existence est prouvée par leurs réactions avec l'hydrogène; d'autre part, le complexe $[\text{Li}_3\text{N} \cdot \text{AlN}]$ par exemple, n'azoture plus le fer, il en est de même du complexe $[\text{Li}_3\text{N} \cdot \text{BeO}]$. — La combinaison Li—Fe—N, trouvée par nous et qui a été par la suite étudiée par *Frankenburger, Andrussow* et *Dürr*¹⁾ dans les laboratoires de la « I. G. Farben », qui s'opposait à une demande de brevets qui nous furent néanmoins accordés, nous a servi de base pour établir une formule de catalyseur, destiné à la synthèse de l'ammoniac²⁾.

Le bismuth et l'antimoine réagissent d'une façon spéciale avec l'azoture de lithium; l'azote de ce dernier à 475° est chassé violemment et il se forme des alliages de lithium et d'antimoine, de lithium et de bismuth, qui, comme le lithium métallique, décomposent l'eau.

b) Réactions de l'azoture de lithium dans l'hydrogène.

La bibliographie indique que le lithium à 400° donne avec le gaz ammoniac, un amidure répondant à la formule NH_2Li . *Dafert* et *Miklaus*¹⁾ trouvent qu'entre 550° et 600° une partie de l'hydruure de lithium est déplacée par l'azote, il se formerait une imide à laquelle on a attribué la formule Li_2NH .

¹⁾ Z. El. Ch. **34**, 632 (1928).

²⁾ Brevets accordés en 1925—27 et 1929 dans divers pays à la Sté d'Etudes minières et industrielles, Paris.

³⁾ M. **31**, 981 (1910).

*Ouvrard*¹⁾ dit que l'azoture de lithium chauffé dans un courant d'hydrogène donne de l'ammoniac et de l'hydrure de lithium.

De notre côté, nous avons trouvé qu'entre 550° et 600°, l'azoture de lithium absorbe rapidement de l'hydrogène et donne un composé auquel nous avons attribué la formule $\text{Li}_3\text{N}\cdot\text{H}_2$. Ce composé est fondu à la température de réaction. C'est donc ce corps qu'*Ouvrard* a décomposé et non l'azoture lui-même.

Nous avons trouvé également que l'azoture mélangé intimement à divers métaux: fer, manganèse, cuivre, etc. fixe l'hydrogène à 480° environ, il se forme des complexes du genre $[\text{Li}_3\text{N} \cdot \text{Fe}_x\text{H}_2]$, par exemple, où x est un coefficient qui dépend de la quantité de métal ajouté.

Le bismuth et l'antimoine donnent lieu à des réactions particulièrement intéressantes: l'azoture de lithium mélangé à du bismuth pulvérulent et chauffé dans l'hydrogène à 400°, donne de l'ammoniac quantitativement; l'azoture, comme nous l'avons dit, se transforme en un alliage bismuth-lithium. La vitesse de réaction est très rapide.

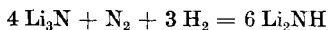
L'azoture de lithium additionné d'antimoine donne lieu à 400° à un fort dégagement d'azote, *sans production d'ammoniac*.

L'oxyde de zinc agit à la façon du bismuth, toutefois la réaction est beaucoup plus lente.

Divers oxydes irréductibles donnent, dans l'hydrogène comme dans l'azote, avec l'azoture de lithium des complexes tels que $[\text{Li}_3\text{N} \cdot \text{BeO}]$ dont nous avons déjà parlé, le complexe ne fixe pas l'hydrogène à la pression ordinaire. Nous avons dit, au sujet des réactions de l'azoture de lithium avec divers corps qu'il se forme dans l'hydrogène des complexes $[\text{Li}_3\text{N} \cdot \text{Fe}_x\text{H}_2]$, $[\text{Li}_3\text{N} \cdot \text{MnH}_2]$ etc. la décomposition de ces complexes dans l'hydrogène par le bismuth et l'antimoine, ne laisse aucun doute quant à leur existence. En effet, le bismuth est sans action sur certains complexes alors que l'antimoine en décompose d'autres en donnant de l'ammoniac; nous rappellerons que le bismuth avec l'azoture donne, dans l'hydrogène, de l'ammoniac, tandis que, dans les mêmes conditions, l'antimoine ne donne que de l'azote.

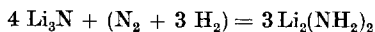
c) Réactions de l'azoture de lithium dans le mélange ($\text{N}_2 + 3 \text{H}_2$).

L'azoture de lithium, chauffé dans un tel mélange l'absorbe, dans le rapport stoechiométrique; il se formerait, selon nous, une imide:



(C'est à ce composé que sont parvenus vraisemblablement *Dafert* et *Miklaus*, lorsqu'ils ont traité l'hydrure de lithium par l'azote.)

Cependant, sous pression surtout, la fixation du mélange gazeux conduit à d'autres composés, à $\text{Li}_2(\text{NH}_2)_2$ par exemple:



¹⁾ C. r. 114, 120 (1892).

qui est un amidure semblable à celui que forme l'azoture de baryum avec le gaz ammoniac.

Dans toutes ces réactions les métaux pulvérulents accélèrent en général, la fixation du mélange de gaz sur l'azoture.

L'oxyde de béryllium et quelques autres corps, au contraire, empêchent ou s'opposent en partie à cette fixation. Nous ajouterons qu'à la pression ordinaire, dans une atmosphère d'azote, l'oxyde de béryllium détruit l'imide en donnant avec elle l'ammoniac et le complexe $[\text{Li}_3\text{N. BeO}]$.

De tous ces complexes, la combinaison lithium-fer-azote qui possède vis à vis du mélange gazeux, les propriétés de l'azoture de lithium, nous a servi de base, ainsi que nous l'avons dit, pour établir une formule de catalyseur destinée à la synthèse de l'ammoniac, car nous avons observé que ce complexe est susceptible de former à son tour de nouveaux complexes tels $[\text{Li}_3\text{N. Fe}_2\text{N. BeO}]$, dont certains sont d'excellents catalyseurs.

IV. Quelques considérations sur le mécanisme de la catalyse et observations résultant de nos travaux.

Bibliographie:

1) *W. Kopaczewsky*, Catalyse et ses applications, Paris, Vigot frères, 1925. 2) *André Job*, Les réactions intermédiaires dans la catalyse, C. r. He Conseil de Chimie, Institut Solvay-Bruxelles 1925, p. 417. 3) *E. F. Armstrong et Nilditch*, La catalyse par les surfaces solides, C. r. He Conseil de Chimie Solvay 1925, p. 492. 4) *J. Duclaux*, L'adsorption en relation avec la catalyse et les réactions enzymiques, C. r. He Conseil de Chimie Solvay 1925, p. 630. 5) *C. Moureu et C. Dujraisse*, Considérations sur l'autoxydation et les phénomènes catalytiques qui s'y rattachent, C. r. He Conseil de Chimie Solvay 1925, p. 514. 6) *Mittasch et Kuss*, Über die Ammoniaksynthese mit Katalysatoren die aus komplexen Cyaniden des Eisens entstehen, Z. El. Ch. **34**, 159 (1928). 7) *Frankenburger, Andrussov et Durr*, Eine neue Komplexverbindung von Eisen, Lithium und Stickstoff, Z. El. Ch. **34**, 632 (1928). 8) *Mittasch, Kuss et Emert*, Zur Ammoniakzersetzung mit Eisen, Z. El. Ch. **34**, 829 (1928). 9) *Taylor*, Über aktive Stellen an Katalysatoren, Z. El. Ch. **35**, 542 (1929). 10) *Mittasch et Frankenburger*, Dév. historique et théorie de la synthèse de l'ammoniac par catalyse, Z. El. Ch. **35**, 920 (1929). 11) *W. Frankenburger*, Neuere Forschungen auf dem Gebiet der heterogenen Katalyse, Z. angew. Ch. **41**, 523 (1928).

Avant d'exposer le point de vue résultant de nos recherches expérimentales, il nous paraît utile de rappeler ici, dans un bref résumé, les principales conceptions émises par les savants les plus autorisés dans ce domaine si délicat de la catalyse.

Depuis l'époque où *Berzelius* donnait la définition du mot catalyse, de nombreuses hypothèses ont vu le jour, et actuellement le mécanisme réel des réactions catalytiques est encore inconnu. Cependant l'étude des catalyseurs s'est considérablement développée, spécialement ces dernières années, car le rôle qu'ils jouent dans la Chimie et l'industrie modernes est de premier plan.

L'expérience montre d'une façon irréfutable que les catalyseurs subissent au cours des réactions des modifications chimiques et physiques

très passagères; en outre, en prenant part à une réaction, les catalyseurs, peuvent déplacer l'équilibre chimique de cette réaction (grâce à la formation de « complexes » ou de composés intermédiaires).

En 1806, *Clément* et *Desormes* admettaient dans la catalyse la formation de composés intermédiaires, éminemment instables et qui se décomposent ensuite; *Matignon*, plus tard, généralisa cette conception tandis qu'*Ostwald* présentait l'objection que ces composés, devant avoir une vitesse de réaction plus grande que dans une action directe, ne pouvaient être mis en évidence. D'autre part, certains catalyseurs n'ayant aucune parenté chimique avec les corps en réaction, ne peuvent former des combinaisons même passagères.

Certains auteurs firent une classification des réactions catalytiques:

- 1) Catalyse mécanique et physique (plaques métalliques, poudres);
- 2) Catalyse ionique (chimique);
- 3) Catalyse micellaire (colloïdes);
- 4) Catalyse mixte (ferments).

Bodenstein et *Finck* admirent, par exemple, que dans l'oxydation catalytique de l'anhydride sulfureux en présence de platine platiné, le catalyseur fonctionnait comme un accélérateur de la vitesse de diffusion (catalyse mécanique).

Les phénomènes d'adsorption, par contre, jouent un rôle primordial dans la *catalyse micellaire* grâce à la surface très développée du catalyseur ce qui permet la condensation du réactif à catalyser et aussi la formation de composés d'adsorption entre le catalyseur et le substratum, composés très instables se dédoublant facilement.

La *catalyse ionique* serait purement chimique et donnerait naissance à des *composés intermédiaires* très labiles; par exemple: formation et libération de ions actifs et modification d'équilibre entre les ions actifs et les ions inactifs. En outre, *Duclaux* étudie ces combinaisons intermédiaires et cependant les différencie des composés chimiques, tandis que *Jaeger* prétend que la substitution du nom de « composés d'addition » au nom « de composés intermédiaires » n'est qu'un simple jeu de mots aussi longtemps que l'on n'aura pas constaté de différences essentielles entre ces deux classes.

Enfin la *catalyse des ferments* serait en quelque sorte mixte en ce sens que, non seulement le degré de dispersion du ferment, mais aussi la nature chimique des ions en présence jouent un rôle primordial.

Il ressortirait de ces considérations que les principaux facteurs à étudier seraient:

- 1) Les phénomènes d'adsorption, réglés par les charges électriques, leur sens et leur intensité;
- 2) L'affinité chimique, travaux sur la structure des atomes;
- 3) Le côté mécanique, action de la lumière, par exemple.

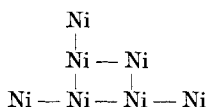
Dans son étude sur la catalyse par les surfaces solides, *Armstrong* fait intervenir trois facteurs:

- 1) La surface du catalyseur (aussi grande que possible);
- 2) Cette surface doit être capable de retenir les molécules entrant en réaction par un mécanisme qu'il est impossible de distinguer de celui de l'affinité chimique, c'est à dire que la surface doit absorber spécifiquement les substances en réaction;
- 3) Cette adsorption ne pourra avoir lieu que s'il existe sur la surface d'adsorption un corps spécial capable de former temporairement des composés avec les substances en présence (complexes d'adsorption).

Il montre que l'activité catalytique est fonction des atomes individuels ou, en tous cas, de particules définies.

Dans une masse de nickel, par exemple, chaque particule *est* ou *n'est pas* capable d'agir comme catalyseur.

Taylor émet une opinion qui entre dans cet ordre d'idées et suppose que dans le nickel catalyseur, en certains points les atomes dépassent la surface normale du métal comme le montre le schéma



Ces points seraient les *points actifs du catalyseur*. Donc une partie seulement des atomes de la surface doivent réagir.

Il a déterminé ces points actifs par la mesure de la chaleur d'adsorption des gaz et des produits de la réaction. Lorsqu'on connaît la chaleur d'adsorption et la cinétique de la réaction on peut mesurer l'énergie *d'activation*.

De nombreuses études sont faites actuellement sur l'activation et le rôle qu'elle joue en catalyse. Nous citerons *Moureu* qui dans son mémoire sur l'autoxydation étudie le mécanisme des molécules activées qui doivent avoir un niveau énergétique supérieur (ou quelquefois inférieur) au niveau moyen des autres molécules. Ce supplément est appelé *complément critique d'énergie* qui est prélevé sur l'énergie même du système, de la masse ambiante, sans l'intervention d'aucune énergie extérieure, mais il admet également qu'il faut encore la présence de certains groupements présentant de l'affinité pour les substances en réaction.

Il y aurait donc formation de corps intermédiaires dont la constitution est impossible à fixer, car ils sont en voie d'évolution et il ne saurait être question d'admettre pour eux des valences saturées, car un corps à valences saturées tend vers un équilibre stable à niveau énergétique aussi bas que possible.

L'activation des molécules semblerait expliquer d'une façon satisfaisante, le rôle si caractéristique des poisons des catalyseurs.

Dans le domaine de la synthèse de l'ammoniac, l'étude théorique de la réaction a été entreprise depuis 1924 surtout et de nombreux mémoires ont paru. Plusieurs auteurs admettent la formation de particules actives (notamment pour le fer) et la présence de produits intermédiaires qui

présentent une réelle signification pour la cinétique de la réaction. Divers complexes ont donné lieu à des séries d'expériences.

C'est ainsi que *Mittasch*, *Kuss* et *Emert* ont fait une étude approfondie de l'azoture de fer; ils ont étudié également les chaleurs d'adsorption vis à vis de différents métaux (sodium, cuivre, nickel, fer, molybdène).

Kistiakowsky, au laboratoire *Taylor* à Princeton, a étudié d'autre part le potentiel d'ionisation des gaz adsorbés (azote dans le fer).

Mayrhofer trouve que des atomes du métal ou des particules du métal contenant peu d'atomes se trouvent à l'état activé.

Mittasch a étudié l'action de l'ammoniac sur le wolfram et arrive à la conclusion de la formation d'une imide de la forme $W_x(NH)$.

Il semble donc ressortir de tous ces différents travaux, qu'à côté de l'activation et de la chaleur d'adsorption qui tentent d'expliquer le phénomène au point de vue énergétique, il faille admettre l'existence, dans une catalyse telle que celle de la synthèse de l'ammoniac, de corps intermédiaires, complexes d'adsorption spécifiques ou combinaisons très labiles en voie d'évolution jouant un rôle primordial dans le phénomène.

Nous allons faire part à notre tour, de nos observations: tout d'abord nous tenons à spécifier que nous ne nous occuperons, ici, que de la catalyse en système gazeux, la seule que nous ayons étudiée; nous ne ferons aucune hypothèse, nous exposerons des faits observés et contrôlés desquels nous tirerons quelques déductions qui, nous l'espérons, pourront contribuer à élucider le problème de la catalyse.

Remarquons immédiatement qu'un même corps peut être un excellent catalyseur dans un cas et être complètement inactif dans un autre, par exemple, le platine compact (en feuilles, en lames etc.). On sait, en effet, que le platine en lames est un des meilleurs catalyseurs connus pour l'oxydation de l'ammoniac; dans ce cas, par conséquent le platine présenterait, pour employer le langage de *Taylor*, des points actifs. Ce même platine, dans le cas de l'oxydation de l'anhydride sulfureux, est inactif et seul le noir de platine peut être utilisé dans cette oxydation. Ajoutons que le platine, qu'il soit compact ou pulvérulent, est un mauvais catalyseur pour la synthèse de l'ammoniac et pourtant c'est un excellent catalyseur d'hydrogénation. Poursuivons nos observations: le noir de rhodium que nous avons beaucoup étudié ici est, lui aussi, un excellent catalyseur d'hydrogénation; comme catalyseur pour la synthèse de l'ammoniac, il est aussi inactif que le platine. Voyons pour terminer comment se comporte le palladium: bon catalyseur d'hydrogénation, c'est un mauvais catalyseur pour la synthèse de l'ammoniac que l'on peut considérer en fin de compte, elle aussi, comme une hydrogénation. Le noir de palladium est très actif pour l'oxydation de l'ammoniac, on note même, dans ce cas, que les rendements, en acide nitrique, passent par deux maxima (on pourrait facilement multiplier les observations de ce genre et les étendre à d'autres catalyseurs que les métaux du groupe du platine).

On voit immédiatement que ce n'est pas par la diffusion (*Bodenstein* et *Finck*) ou par des différences de niveaux énergétiques (*Moureu*) que l'on expliquera les faits que nous venons d'exposer.

Étudions donc systématiquement les propriétés des catalyseurs que nous venons d'énumérer et voyons par exemple, la différence qui existe entre le noir de platine, très actif dans l'oxydation de l'anhydride sulfureux, et le platine compact qui est inactif. Nous ne pourrions que répéter ici ce que nous avons déjà exposé dans une publication antérieure¹).

Il est établi que le noir de platine qui absorbe à froid 90 à 100 volumes d'oxygène²) est un mélange de métal et de protoxyde de platine (PtO). Entre 350° et 400°, le noir de platine fixe encore 30 à 40 volumes d'oxygène en donnant un mélange de protoxyde et de peroxyde (PtO₂). Le platine compact, comme on le sait, est inoxydable. Examinons la courbe des rendements en anhydride sulfurique en fonction de la température: on observe que le pourcentage de transformation en SO₃ qui n'est que de 77 % à 300°, passe brusquement à 97 % à 400°. Le platine compact qui, nous l'avons dit, ne s'oxyde pas, est inactif.

Prenons maintenant le cas du palladium dans l'oxydation de l'ammoniac; le noir de palladium fixe à la température ordinaire, 376 volumes d'hydrogène, à 90°, 643 volumes; à 245°, il n'en fixe plus que 526 volumes, l'hydrure, par conséquent, se dissocie en fonction de la température. Au rouge sombre, le noir de palladium donne avec l'oxygène un composé brun qui est l'oxyde palladeux, PdO (ou un mélange d'oxydes Pd₂O et PdO), à 750° cet oxyde se dissocie³). Nous avons fait observer, au sujet du mécanisme de l'oxydation de l'ammoniac, en présence du platine et du rhodium, que ces deux métaux déshydrogèment en quelque sorte l'ammoniac et que c'est l'azote mis en liberté qui passe à l'état d'oxyde d'azote. Nous venons de dire qu'en présence du palladium, les rendements en acide nitrique passent par deux maxima, l'un de ces maxima a lieu à 400° (80 %), après quoi la courbe des rendements décroît; à 500°, le rendement n'est plus que 61 %; à 600°, il est de 74 %, le second maximum s'observe à 700° (92 %) et à 750° la courbe des rendements décroît de nouveau.

Il est clair qu'à 400° le palladium agit à la façon du platine, autrement dit en déshydrogénant le gaz ammoniac, l'hydrure de palladium étant à cette température en voie de dissociation, il n'est pas étonnant que seule une partie du gaz ammoniac soit décomposée; la dissociation de l'hydrure augmentant avec la température, il est naturel que la déshydrogénation du gaz ammoniac (et par suite son oxydation en oxyde d'azote) se fasse de plus en plus mal. Mais à 600° le palladium se transforme en oxyde, immédiatement le rendement en oxyde d'azote passe de 61 %

¹) *Helv.* **8**, 609 (1925).

²) *Ramsay, Mond et Shields*, *Phil. Trans. Roy. Soc. London [A]* **186**, 675 (1895).

³) *Moissan*, *Traité de Chimie générale* **5**, 865.

à 74 %, à 700° comme nous l'avons dit, il atteint 92 %, à 750°, température à laquelle l'oxyde palladeux commence à se dissocier, le rendement décroît de nouveau. C'est aussi à 750° que commence à décroître la courbe des rendements en anhydride sulfurique dans le cas de l'oxydation de l'anhydride sulfureux¹⁾.

En résumé, l'oxydation de l'ammoniac en présence du palladium se fait, aux basses températures, par l'intermédiaire d'un hydrure et aux hautes températures par l'intermédiaire d'un oxyde. Nous ne rappellerons pas ici les observations faites au sujet du rhodium (voir article déjà cité).

Quant à la raison pour laquelle les corps dont nous venons de parler, sont inactifs dans la synthèse de l'ammoniac, elle est due au fait que ces métaux ne s'unissent en aucune façon directement à l'azote. *Ostwald* a objecté que les composés intermédiaires, dont il exige la démonstration ou l'existence, devaient avoir une vitesse de réaction plus grande que dans l'action directe; dans une de nos publications, déjà citée, nous avons fait observer que les composés intermédiaires qui se forment au cours de la réaction catalytique étaient éminemment instables et qu'ils ne sauraient être isolés. Pour en revenir au cas de l'oxydation de l'anhydride sulfureux en présence du platine, nous avons remarqué que c'est au moment précis où le platine passe à l'état de peroxyde que le rendement en anhydride sulfurique atteint brusquement son maximum, il est bien évident qu'au cours de la réaction, *le peroxyde PtO₂ n'est pas réduit par le gaz sulfureux à l'état de PtO, mais à l'état d'un complexe (PtO₂)_x(PtO)_y plus voisin du peroxyde que du protoxyde et que l'on ne saurait isoler puisque l'on se trouve en système dynamique, limité par les deux états stables statiques PtO et PtO₂.*

Nous reconnaissons que dans le cas du platine, il est impossible de voir les complexes intermédiaires, il est toutefois certains cas dans lesquels ces complexes peuvent être mis en évidence (catalyse de l'oxydation de l'ammoniac et du gaz sulfureux en présence de l'oxyde de cérium et du pentoxyde de vanadium).

Le gaz sulfureux réduit, entre 400° et 500°, l'oxyde de cérium jaune CeO₂ à l'état d'oxyde céroso-cérique Ce₆O₁₁ (Ce₂O₃ · 4 CeO₂) qui est une poudre grise, qui s'oxyde à froid; l'anhydride sulfureux est oxydé en anhydride sulfurique. Au cours de l'oxydation catalytique de l'anhydride sulfureux, on remarque que lorsque l'oxygène est en excès, l'oxyde de cérium ne change pas sensiblement de teinte, il est évident que dans ce cas, cet oxyde n'est pas réduit à l'état d'oxyde céroso-cérique, mais à l'état d'un oxyde encore plus complexe et plus voisin du peroxyde que de l'oxyde Ce₆O₁₁. Au contraire, lorsque l'anhydride sulfureux est en petit excès, l'oxyde CeO₂ a la tendance à donner l'oxyde Ce₆O₁₁

¹⁾ *Wöhler, Foss et Plüdemann, B. 39, 3538 (1906).*

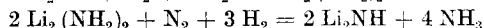
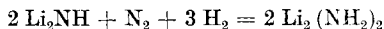
sans toutefois parvenir jusqu'à cette limite, l'oxyde intermédiaire est alors plus voisin de Ce_6O_{11} que de CeO_2 .

Nous ferons observer aussi que le noir de palladium dans l'oxydation de l'ammoniac garde toujours la teinte brune de l'oxyde PdO , lorsque l'oxygène est en petit excès dans le mélange gazeux, là encore l'oxyde palladeux n'est pas réduit par l'ammoniac jusqu'à l'état métallique, mais à l'état d'un complexe $(PdO)_x(Pd)_y$ plus voisin, ainsi que le montre la couleur, du protoxyde que du métal. Etant donnée la labilité extrême des complexes qui se forment au cours de la réaction catalytique, il ne nous paraît nullement étonnant que seule une partie de la surface du catalyseur (qui peut parfaitement ne pas être rigoureusement homogène) entre en réaction comme certains auteurs cherchent à le démontrer par des mesures physico-chimiques (points actifs).

Passons maintenant aux observations que nous avons faites relatives à la synthèse de l'ammoniac.

Les métaux du groupe du platine qui tous fixent de l'hydrogène et qui, de ce fait, sont d'excellents catalyseurs d'hydrogénation, s'étant révélés inactifs pour la synthèse de l'ammoniac, nous avons conclu que les hydrures de ces métaux ne réagissent pas avec l'azote, l'expérience d'ailleurs vérifie ce fait. Tout naturellement nous avons pensé qu'il était nécessaire de substituer aux métaux du groupe du platine des métaux fixant l'azote. Il restait évidemment à démontrer que les azotures réagissent avec l'hydrogène en formant de l'ammoniac. Or nous avons exposé les résultats des essais faits dans cet ordre d'idées. En résumé, la formation d'ammoniac a lieu dans quelques cas, mais le résultat n'est pas celui que l'on pourrait escompter. Au cours de notre étude concernant les réactions de l'azoture de lithium, nous avons signalé que ce composé, en fixant à la fois, le mélange de gaz, azote-hydrogène, se transforme en une *imide*: nous avons fait observer aussi que cette imide, en présence de certains composés, était détruite en donnant de l'ammoniac et en régénérant l'azoture de lithium (ou plus exactement un complexe d'azoture et de la substance additionnée). Comme le complexe en question donne, déjà à la pression ordinaire, une production continue d'ammoniac, nous avons déduit aisément le mécanisme de notre réaction qui se décompose en deux parties: formation de l'imide d'une part et régénération de l'azoture de l'autre. Ici, comme dans les cas que nous avons signalé précédemment, on n'arrive jamais au cours de la réaction catalytique à régénérer totalement l'azoture de lithium; le composé intermédiaire est de la forme $(Li_2NH)_x(Li_3N)_y$, mais infiniment plus voisin de l'imide que de l'azoture. On comprend que dans de telles conditions, l'adjonction à l'azoture de lithium de composés divers peut modifier le rendement en ammoniac dans de très grandes proportions, certains corps augmentant très sensiblement la vitesse de transformation de l'imide en azoture, d'autres, au contraire, augmentant beaucoup la stabilité de l'imide.

Sous pression, la synthèse de l'ammoniac en présence du complexe « fer-lithium-azote » se fait surtout, selon nous, par l'intermédiaire des composés: Li_2NH ; $\text{Li}_2(\text{NH}_2)_2$, le second de ces composés en fixant le mélange du gaz étant susceptible de se transformer dans le premier en donnant de l'ammoniac:



(A dessein nous n'avons fait figurer dans nos équations que la partie du complexe qui se transforme effectivement au cours de la réaction, et il va bien sans dire que les équations ci-dessus représentent simplement les deux états limites entre lesquels a lieu la synthèse catalytique de l'ammoniac.)

Il reste à voir, ce que nous nous proposons de faire, si le mécanisme de la synthèse de l'ammoniac en présence de catalyseurs connus (fer actif) ne serait pas semblable à celui que nous venons d'indiquer à propos de l'azoture de lithium.

Laboratoire de Chimie analytique, Université de Genève,
mai 1930.

En-onium-konjugation als Ursache abnormer Reaktionen

von Herman Decker.

(12. III. 30.)

*Claisen*¹⁾ hat in einer seiner letzten Arbeiten die Unzulänglichkeit aller Versuche zur Erklärung des Mechanismus sogenannter abnormer Reaktionen erschöpfend dargelegt. Obgleich zum klassischen Beispiel des Acetessigesters eine wachsende Zahl analoger Fälle hinzugekommen ist, bleibt die Frage, weshalb die Alkylierung am Kohlenstoff und nicht normal am Sauerstoff bzw. am Stickstoff stattfindet, ein „ungelöstes Problem“. Eine Klärung des gesamten Fragenkomplexes erhoffte *Claisen* nur von künftigen experimentellen Tatsachen.

Indessen lagen solche Tatsachen, die allerdings *Claisen's* Aufmerksamkeit entgangen waren, in dem von mir allgemein beobachteten abnormen Verhalten bestimmter cyclischer Aminonium- und Oxonium-Verbindungen seit langem vor: hier konnten sich sonst der Beobachtung entziehende primäre Additionsprodukte krystallinisch gefasst werden.

Auch hatte ich gleichzeitig die Konjugation der wechselwertigen Heteroatome: Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel mit den doppelt gebundenen Kohlenstoffatomen im Sinne der *Thiele'schen* Partialvalenztheorie — sie möge hier *En-onium-konjugation* genannt werden —

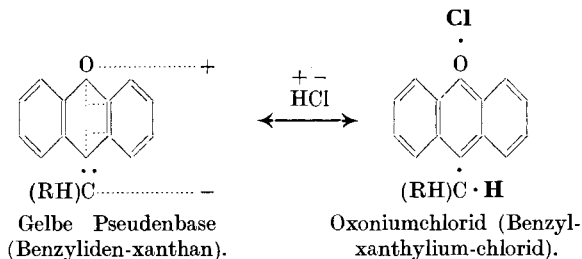
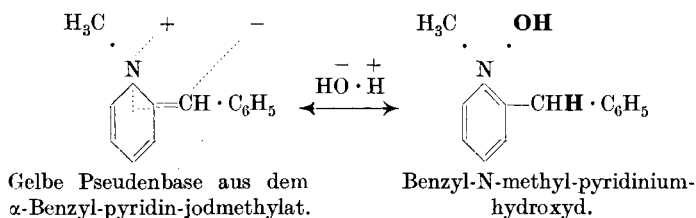
¹⁾ A. 442, 210 (1925); s. a. W. Wislicenus, Z. angew. Ch. 34, 257 (1921).

als Ursache dieser abnormen Addition erkannt und u. a. auf die weitgehenden Folgerungen der Annahme kurz hingewiesen, dass allgemein auch der Sauerstoff in den ungesättigten Verbindungen den Verlauf der Reaktionen beeinflusse¹⁾. Hierin lag der Schlüssel zum Verständnis des Mechanismus abnormer Reaktionen, denn die Verbindungen vom Typus des Acetessigesters reagieren in der ungesättigten Enolform.

Aus bestimmten quartären Papaverinium-, Isochinolinium- und Indolinium-Salzen fällt Alkali statt farbloser Carbinolbasen um eine Molekel Wasser ärmere, gelbe, unbeständige, ätherlösliche Basen, unter Bildung einer doppelten semicyclischen Bindung nach einer Seitenkette hin entstanden. Diese geben nun auffallenderweise mit Wasser in der Kälte unter Aufnahme seiner Bestandteile und Entfärbung sofort wieder die stark alkalischen Lösungen der quartären Ammoniumhydroxyde²⁾.

Wir nannten diese Basen Methylene-dihydro-cyclamine³⁾, auch kurz Isobasen. Die Klassenbezeichnung „Pseudobasen“ ist besser am Platze. Es lag eine allgemeine Reaktion der in α - oder γ -Stellung durch Alkyl substituierten Cyclammoniumbasen vor, die auch mit der Bildung der längst bekannten Cyaninfarbstoffe aus Lepidin- und Chinaldin-haltigem Chinolin in Zusammenhang steht, wie bald viele Beispiele aus den Reihen des Pyridins, Dihydro-isochinolins, Chinolins und Acridins sowie ältere Beobachtungen in der Chinoxalinreihe bewiesen. Ebenso reagieren Oxonium- und Thioniumsalze des Xanthyliums und Thioxanthyliums, wie ich mit *v. Fellenberg* und *Bünzli* fand.

Zwei Beispiele mögen die Reaktion erläutern:



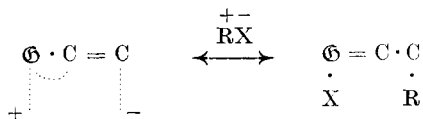
¹⁾ B. 38, 2493 (1905): Über die Beziehungen des doppelt gebundenen Kohlenstoffs zum Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel.

²⁾ B. 38, 2493 (1905); *Decker* und *Hock*, Bildung sauerstofffreier tertiärer Basen aus Cyclammoniumverbindungen, B. 37, 1564 (1904); *Decker* und *Klauser*, B. 37, 523 (1904).

³⁾ Auch „Methylen-cyclaminan“ (*Decker* und *Pschorr*, B. 37, 3397 (1904)) nach der von mir vorgeschlagenen allgemeinen Nomenklatur erfasst nicht die hierher gehörigen Basen mit offener Kette und die Oxoniumderivate; es ist ein allgemeiner Ausdruck, der die Funktion bezeichnet, wie „Pseudobasen“ geboten. Die Bezeichnung „Anhydrobase“ führt zu Verwechslungen mit den isomeren Phenolbetainen von Oxy- und Aminoderivaten der Pyridinium- und Pyrriumreihe, z. B. Anthocyanidine, Tarcinine, Fluoresceine, Nor-papaverinium-baine usw.

Die En-onium-konjugation als Ursache dieser Reaktion gab ich mit den Worten an: „Die doppelte Bindung zwischen den C-Atomen und den additiven Valenzen des nur dreifach gebundenen Stickstoffs bilden ein konjugiertes System von Restvalenzen.“

Das allgemeine Schema der durch En-onium-konjugation bedingten Addition ist:



⊖ = Element von wechselnder Wertigkeit, wie O, N, S usw.; R = H, Alkyl, Acyl usw.;
X = Säurerest, OH, oder Halogen.

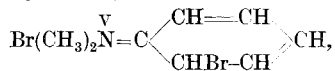
Ich wies auch auf die *weitgehenden Folgerungen* der Annahme hin, dass der tertiäre Stickstoff und der Sauerstoff in aromatischen Verbindungen auf die Reaktionen im gleichen Sinne einen bestimmenden Einfluss ausüben können.

Es wurde damals gerade die Substitution im Benzolring von *Thiele* diskutiert und die konjugierten Doppelbindungen der aliphatischen Ketten denen der aromatischen Ringe gleichgestellt. Die Annahme der En-onium-konjugation in den aromatischen Hydroxyl- und Amino-Derivaten gibt aber für die Ausschliesslichkeit der ortho-para-Substitution dieser Körperklassen, sowie für die ausgezeichnete Leichtigkeit des Eintritts von Substituenten (z. B. Tri-jod-phenol) die Erklärung in einer primären Bildung von Onium-additionsprodukten¹⁾.

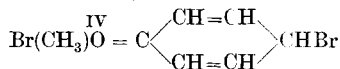
In erster Linie war zu versuchen, ob diese von mir dargestellten Pseudobasen Halogene oder Alkyljodide ebenso wie Säuren abnorm addieren. Sollte der Alkylrest an das konjugierte α-C-Atom gehen, so müsste die Ausdeutung der *Hofmann'schen* erschöpfenden Methylierung mit der Möglichkeit abnormer C-Alkylierungen rechnen. (Der Krieg und seine Nachwirkungen verhinderten die Ausführung dieser Pläne, da ich seitdem keine Arbeitsstätte gefunden habe und keine Gelegenheit, auf diesen Gegenstand und seine theoretischen Folgerungen zurückzukommen.)

Indessen hatten in der Indolreihe die Arbeiten von *Brunner, Konscheg, Plancher, Piccini, Bottinelli, Bonavia, Forgiari, Collachini, Zamboni*²⁾ u. a. diese Frage im posi-

¹⁾ Die Annahme, dass Substitution in aromatischen Kernen überhaupt in zwei Phasen stattfindet, gewinnt immer mehr Anhänger. Die Arbeiten von *Zincke, v. Auwers, Fries* lassen kaum Zweifel an der Existenz derartiger En-onium-additionsprodukte, die vielfach (Pseudophenole, Chinole) isoliert wurden, wenn Rückverwandlung in die Pseuden-(aromatische)Form infolge des Fehlens des Wasserstoff-Atoms in p- oder o- verhindert war. Ist dieses vorhanden, so findet Abspaltung zur aromat. Pseudenbase statt, das heisst, es hat Substitution in o- oder p- stattgefunden, und die Reaktionsfolge kann nun wieder beginnen unter Bildung höherer Substitutionsprodukte. Brom gibt z. B. primär mit Dimethylanilin (schematisch für o-Substitution)



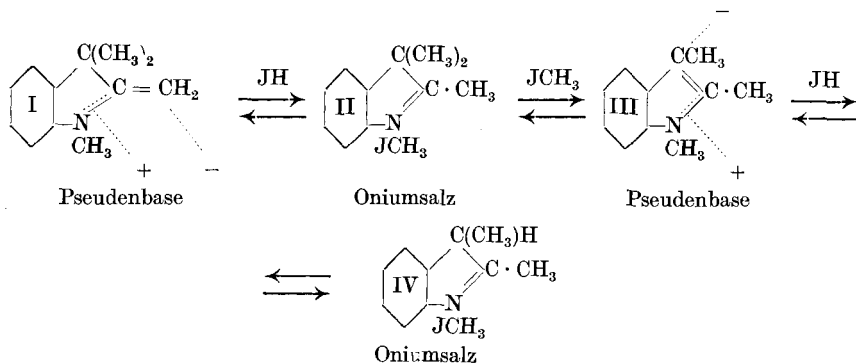
mit Anisol (schemat. für p-Substitution)



²⁾ B. **31**, 1488 (1898); G. **28**, II, 333 (1898); **28**, I, 187, 408 (1898); Atti accad. Lincei [5] **7**, 367 (1898); G. **28**, I, 247, 291; II, 333, 406 (1898); Atti accad. Lincei **21**, I, 489, 599 (1912).

tiven Sinne entschieden, allerdings ohne dass die Autoren die Ursache der abnormen Reaktion erkannt hatten.

Die Alkyljodide addieren an die Indol-Pseudenbasen das Alkyl an die konjugierte C-Valenz, reagieren also, wie Jodwasserstoff, abnorm (z. B. III \rightarrow IV). Alkalien machen eine neue homologe Pseudenbase frei, die wiederum in derselben Weise an Kohlenstoff alkyliert werden kann usw., solange noch freie H-Atome in β -Stellung ersetzt werden können.



Aber noch viel Interessanteres förderten diese Arbeiten zutage: in β -Stellung zum Heteroatom befindliche, an Kohlenstoff gebundene Alkyle treten beim Erwärmen der Jodalkylate als Alkyljodide aus und die Pseudenbase bleibt zurück (II \rightarrow III). Hier ist also ein Fall von „abnormer C-Verseifung“. Man könnte von C-Äthern sprechen, wie man von O- und N-Äthern spricht. Alkyljodid gibt unter C-Alkylierung das Ausgangsprodukt zurück.

Es war für die weitere Entwicklung der Frage ein günstiger Umstand, dass 1916 der talentvolle Schüler *Perkin's*, *Robert Robinson*¹⁾, die Versuche mit den von uns dargestellten Pseudenbasen der Jodmethylate des Papaverins und des Benzyl-dihydro-isochinolins aufnahm und nachwies, dass auch hier Methyljodid anormal an die oniumkonjugierte C-Valenz sich anlagerte. Zuerst äusserte *Robinson* Zweifel, ob die En-oniumkonjugation allgemein gültig wäre und ob nicht die in den ca. 20 von mir angeführten Fällen so sehr glatt verlaufende Rückbildung der Oniumsalze lediglich auf die Tendenz zur Bildung der aromatischen Form beruhe. Er überzeugte sich aber durch Darstellung der Pseudenbasen des Benzyl-dihydro-isochinolin-jodmethylats von der Richtigkeit der Ansicht, es handle sich hier um ein allgemeines Prinzip. Doch war diese Frage bereits durch die drei Jahre vorher erfolgte Darstellung derselben Dihydro-isochinolin-pseudenbase²⁾, die den übrigen durchaus analog reagierte, und durch die Befunde in der Indolreihe schon in positivem Sinne gelöst.

Gleichzeitig entwickelte *Robinson* konsequent aus den Prinzipien der En-oniumkonjugation die Anwendungen auf Stickstoff- und Sauerstoff-haltige ungesättigte aliphatische und aromatische Verbindungsklassen. Insbesondere hat er die richtige Deu-

¹⁾ Soc. **109**, 1029 (1916), An Extension of addition to conjugated unsaturated systems. Leider sind auch Abhandlungen in den schwer zugänglichen Mem. Proc. Manchester Lit. Phil. Soc. **64**, 1 (1920); siehe Soc. **120**, Abstr. 2545 (1927) enthalten.

²⁾ *Decker und Becker*, A. **395**, 307 (1913).

tung über den Verlauf der Kohlenstoff-Alkylierung des Acetessigesters und ähnlicher Verbindungen angegeben, die Substitution der aromatischen Amine und Phenole, wie sie aus der Theorie folgt, richtig erklärt und auch die ausgezeichnete Stellung, welche diese Theorie dem Pyrrol zuweist, erkannt.

Das Interesse für den Mechanismus der Reaktionen, die Orientierung bei der Substitution, die latente oder induzierte Polarität der Valenzen in homöopolaren Kohlenstoffketten hat eine Reihe von experimentellen und theoretischen Arbeiten von *Robinson, Lapworth, Flürscheim, Ingold, Morgan und Drews*¹⁾ u. a. in England gezeitigt. *Kermack* und *Robinson*²⁾ hatten die von der En-onium-konjugation ausgehenden Betrachtungen dann 1922 mit der *Thomson-Lewis-Langmuir*'schen Octetformulierung in Übereinstimmung gebracht und zu einer neuen höchst interessanten allgemeinen Theorie der Valenz weiter entwickelt, die sich der neuen Formelsprache bedient³⁾.

Thiele hatte bereits⁴⁾ eine alternierende Polarität der Valenzen einer konjugierten Kohlenstoffkette in den Formeln:



zur Diskussion gebracht. Die ausgesprochene positive Polarität der Onium-valenz hat mich bereits 1905 veranlasst, der onium-konjugierten C-Valenz das negative Zeichen zu verleihen.

Hier will ich indessen, ohne auf die weitere Entwicklung und Umformungen der Theorie einzugehen, das Wesentliche, was die En-onium-konjugation zur Klärung einer grossen Reihe von Problemen beiträgt, kurz an einigen Beispielen erläutern, um so mehr als ihre Bedeutung ausserhalb Englands nicht erkannt worden ist. Und zwar in der einfachen Ausdrucksweise, wie sie *Thiele* im Begriffe der Partialvalenzen geschaffen hat, und welche die Ausdehnung auf die polaren Oniumvalenzen der Heteroatome ohne weiteres erlaubt, gleichzeitig aber den Kern der Sache klarer zur Anschauung bringt als allgemeinere Formulierungen. Wenn *Thiele*'s Partialvalenzen vielleicht später durch erweiterte und vollkommeneren Vorstellungen ersetzt sein werden, wird der durch sie erreichte Fortschritt bestehen bleiben. Ihr Inhalt wird, auch in eine neue Form gegossen, fortleben.

Eine grosse Menge von Tatsachen haben sich auf weit auseinanderliegenden Gebieten der organischen Chemie angesammelt, die nur auf eine Zusammenfassung unter dem neuen einheitlichen Gesichtspunkte der En-onium-konjugation harren, um bis jetzt „abnorme“ Reaktionen und Ungeklärtes im Verhalten ganzer Körperklassen, als deren logische Folgerungen normal erscheinen zu lassen.

Speziell auf dem Gebiete der Methylen-cyclamine, deren Bedeutung bei der Bildung von Cyaninfarbstoffen schon *Vongerichten* erkannte, hat sich infolge ihrer Anwendung als Sensibilisatoren durch die Arbeiten von *O. Fischer, A. Kaufmann, Rosenhauer, König, Mumm, Scheibe* u. a.⁵⁾ in letzter Zeit in der Erkenntnis ihrer Bil-

¹⁾ Soc. **111**, 958 (1917); **113**, 638 (1918); **115**, 945 (1919); **120**, 2545 (1921); **120**, 595 (1921); **116**, 1551 (1919); **118**, 619 (1920); **121**, 416, 1391 (1922).

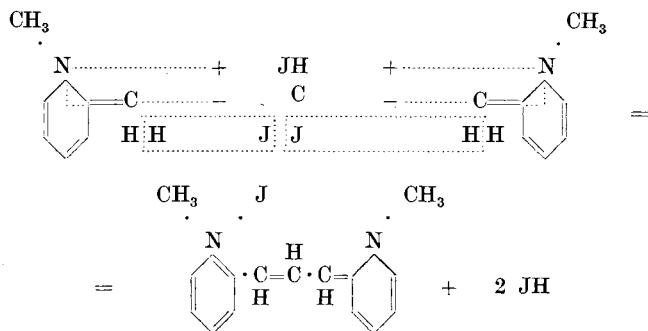
²⁾ Soc. **121**, 427 (1922).

³⁾ Siehe auch *Lapworth*, Soc. **121**, V, 416 (1922).

⁴⁾ A. **306**, 70 (1899).

⁵⁾ B. **55**, 3293 (1922); **56**, 2301 (1923); **59**, 946, 2356 (1926); **62**, 2726 (1929).

dung und Konstitution ein wesentlicher Fortschritt ergeben, der durchaus unsere Theorie bestätigt. So hat die Synthese von *Rosenhauer* und *Barlitt* der Carbo-cyanine aus α -Methylen-methyl-chinolan (Pseudobase des Chinaldin-jodmethylenates) und Jodoform gezeigt, dass letzteres sich tatsächlich in derselben Weise wie Jodwasserstoff, unter abnormer Kohlenstoffalkylierung, an zwei Mol. Pseudobase addiert.



Die Reaktion ist allgemein, da *Rosenhauer* aus derselben Pseudobase mit Benzylchlorid ein in der Kette phenyliertes Pinocyanol gewann. Auch entsteht aus γ -Phenylchinaldin und Chloroform ein im Chinolinkern phenyliertes Pinocyanol und weiter sind aus Jodoform und Jodalkylen des α - und γ -Picolins und des γ -Phenyl-picolins mehrere entsprechend substituierte Carbo-pyridin-cyanine bereitet worden. Daher ist mit Sicherheit zu erwarten, dass z. B. aus den Pseudobasen der Jodmethylenates des Picolins und Chinaldins mit Methyljodid sich Jodmethylenates des α -Äthyl-pyridins und α -Äthyl-chinolins darstellen lassen werden. Durch weitere C-Methylierung der Methylgruppe muss diese in die Isopropylgruppe verwandelt werden¹⁾.

Derartige C-Alkylierungen in der Seitenkette sind in der Indolenium- und Isochinolinreihe auch bereits ausgeführt (siehe weiter).

Ferner ist auch angegeben, dass die Methylen-cyclaminane mit Brom unter Bildung von quartären ω -Brom-methyl-cyclammonium-bromiden reagieren. Wie unsere Theorie voraussehen lässt, hat sich das Brom an das Heteroatom und das konjugierte β -C-Atom der Seitenkette angelagert.

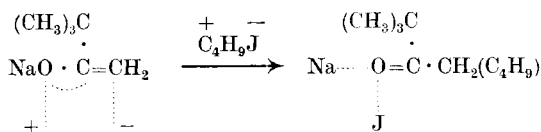
Dieses Verhalten verdient eine besondere Beachtung, da die Reaktion eine vollkommene Analogie mit der Substitution in ortho-Stellung im Anilin bildet (siehe Beispiel des Dimethylanilins w. o.). Hier ist das in der aromatischen Reihe unbekanntes Zwischenprodukt gefasst, während das endgültige o-Bromanilin der ω -bromierten Pseudobase entspricht.

Aus vereinzelt zerstreuten Beobachtungen verschiedener Autoren an Alkaloiden der Isochinolinreihe ist zu ersehen, dass Alkyljodide sich an ein β - oder δ -Kohlenstoffatom „abnorm“ addiert haben, doch würde uns die Diskussion dieser Fälle hier zu weit führen.

Für Verbindungen vom Typus des Acetessigesters, Phloroglucins, Anthranols usw. ist das einfachste Beispiel die von *Nef*²⁾ ausgeführte Verwandlung des Acetons mit Alkali und Methyljodid in fünffach methyliertes Aceton. Pinacolin und Isobutyljodid ergaben Isobutyl-pinacolin:

¹⁾ Neue italienische Arbeiten lassen erkennen, dass die OH- und NH₂-Gruppe im aromatischen Kern mit der doppelten Bindung einer Seitenkette konjugiert sein kann und die Substitution dann in die Seitenkette orientiert wird (Azokuppelung des Anethols usw.).

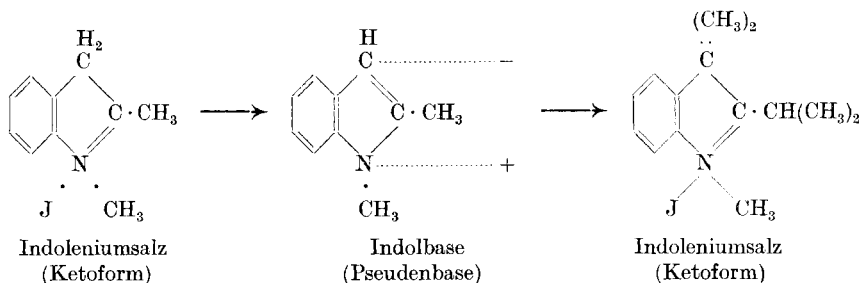
²⁾ A. 310, 323 (1900); 318, 169 (1901).



Das Enolat ist hier überall die Pseudobase, das Additionsprodukt ist Keton-natriumjodid, das in seine Bestandteile zerfällt.

Für die grosse Klasse der Substitutions- und Umlagerungsreaktionen der aromatischen Phenole und Amine mangelt hier der Raum; sie lassen sich, wie oben angedeutet, leicht in die Theorie einreihen.

Eine ausgezeichnete Bestätigung der En-onium-konjugation liefern die Arbeiten in der Indolreihe, u. a. die wiederholte erschöpfende Methylierung des Ketols, von *K. Brunner* und Mitarbeitern. Stufenweise treten die Methylgruppen zum hetero-konjugierten β -C-Atom des Ringes und dann weiter an das zweite in der Seitenkette β -konjugierte C-Atom, bis schliesslich ein Isopropyliden-trimethyl-indolin entsteht, die Pseudobase des Jodmethylates eines vierfach methylierten Ketols. Diese Vorgänge erhalten erst durch die En-onium-konjugation ihre Deutung, und stellen sich der Permethylierung des Acetons von *Nef* zur Seite.



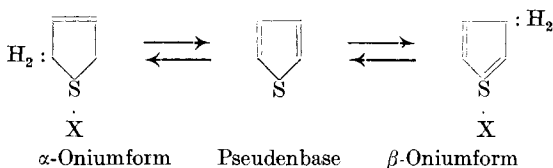
Oben ist erwähnt, dass eine Abspaltung von Alkyl in hetero-konjugierter Stellung stattfindet, wodurch eine Verdrängung eines Alkyls durch ein anderes durch Massenwirkung des Methylierungsmittels erfolgen kann¹⁾. Diesem Vorgang kommt eine allgemeine Bedeutung bei der Beurteilung der abnormen Methylierungen zu.

Die Substitution im Indol, das man als Pseudobase der Indoleniumsalze auffassen muss, findet gemäss der Theorie mit grosser Leichtigkeit in der β -Stellung statt, dementsprechend erzeugt Chloroform und Alkali Indol- β -aldehyd.

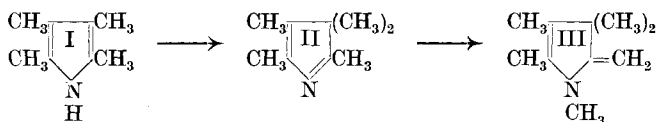
Im neuen Lichte erscheint die Chemie des Pyrrols, Furans und Thiophens. Die Formeln dieser Verbindungen lassen sie als Pseudobasen erscheinen, deren Oniumsalze von desmotropen Formen unter Bindungswechsel sich ableiten, indem entweder der α - oder β -Kohlenstoff den Wasserstoff (das Konjugat) der Säure aufnimmt; und zwar entspricht der erste Fall der ortho-, der zweite der para-Stellung im Benzol. Die Substitution findet auch tatsächlich mit grosser Leichtigkeit in beiden Stellungen statt. Die Beständigkeit dieser Fünfringe gegen Alkali und die Unbeständigkeit in saurer Lösung findet hierin auch ihre Erklärung. Für Thiophen galt die Ähnlichkeit seiner Deri-

¹⁾ Siehe auch *Decker* und *v. Fellenberg*, A. **364**, 1 (1909).

vate mit denen des Benzols als wichtigstes Kennzeichen. Doch hat das Zusammenfallen der physikalischen Konstanten seine Ursache wohl lediglich in dem beinahe gleichen Molekulargewicht. Sonst erinnert sein chemisches Verhalten mehr an das Anisol, bzw. Thiophenoläther, als an das Benzol. Ist es doch als „hyperaromatisch“ bezeichnet worden.



Die Pyrrole sind infolge ihrer Beziehungen zum Blutfarbstoff und Chlorophyll besser erforscht und reihen sich in allen Reaktionen denen eines sekundären Anilins an. Sie können in beiden Stellungen zu Azo-Farbstoffen gekuppelt werden. Wie die Theorie vorzeichnet, gleicht das Pyrrol einem Anilin mit zwei para- und zwei ortho-Stellen, aber ohne meta-Stelle. Einwirkung von Chloroform und Alkali gibt wie beim Phenol Pyrrol-aldehyd. Pyrrol lässt sich im Kern methylieren (I) und entsprechend der desmotropen Form lassen sich zwei Methyl- (II) an einem Kohlenstoff einführen (wie im Phloroglucin). Die Bildung eines Methylene-cyclaminans (III), der Pseudenbase eines α -Methyl-pyrrol-jodmethylates, ist auch beobachtet worden¹⁾.



Theoretisch sind in diesen Reihen ganz eigenartige Verhältnisse vorzusehen, Verschiebungen von Alkyl- und anderen Gruppen in den Kern und auch aus und an das konjugierte Kohlenstoffatom der Seitenkette²⁾. Für Konstitutionsbestimmungen eignen sich natürlich so rohe Eingriffe wie Behandlung mit Jodwasserstoffsäure in der Wärme nicht, da hier Alkylgruppen, wie etwa im Benzolkern bei Gegenwart von Aluminiumchlorid, wandern können.

So fruchtbar das Prinzip der En-onium-konjugation gerade in diesen, in den Eigentümlichkeiten ihrer Reaktionstendenz und Orientierung wenig erforschten und für die synthetischen Vorgänge in Pflanzen- und Tierorganismus wichtigen Reihen sich noch weiter anwenden lässt, müssen wir aus Raumangel auf weitere Beispiele verzichten.

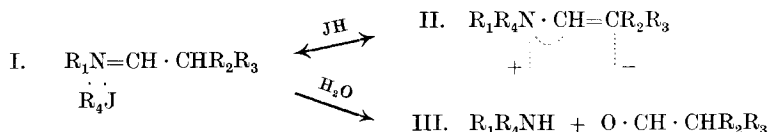
Die Durchsicht der zerstreuten Literatur über die fünfgliedrigen Ringe mit mehreren Heteroatomen mit zwei doppelten Bindungen (Pyrazol, Oxazol usw.) lässt erkennen, dass der hyperaromatische Charakter nur dort hervortritt, wo En-onium-konjugation vorliegt. Mit ihrem Verschwinden verlieren die Verbindungen auch ihren hyperaromatischen Charakter, Kernsubstituierbarkeit, bzw. ihre Eigenschaft als Pseudenbasen.

¹⁾ *Plancher und Zamboni*, Atti Accad. Lincei [5] **22**, II, 718 (1913); *Plancher und Ravenna*, Atti Accad. Lincei [5] **22**, II, 703 (1913); *Plancher und Bruno Tanzi*, Atti Accad. Lincei [5] **23**, II, 412 (1914); *Plancher und Mamelli*, G. **43**, 504 (1913).

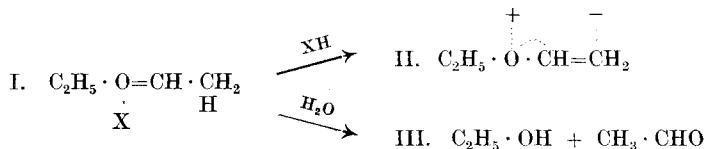
²⁾ Ein derartiges Beispiel ist u. a. die durch die schöne Arbeit von *T. Reichstein* festgestellte Wanderung einer Gruppe aus der Seitenkette eines Furanderivates an ein C-Atom des Kernes. B. **63**, 749 (1930). Die letzten Arbeiten dieses Forschers im letzten Heft der Helv. bilden eine willkommene Bestätigung dieser Theorie (Bemerkung während der Korrektur).

Zum Schlusse muss gesagt werden, welches eigentümliche Verhalten von den noch so wenig bekannten ungesättigten Aminen der aliphatischen Reihe erwartet werden muss, wenn Konjugation vorhanden ist.

Von den Vinyläthern war längst bekannt, dass sie sich in sauren Lösungen leicht zu Acetaldehyden hydrolysieren lassen. 1911 haben wir mit *P. Becker*¹⁾ an die Alkyliden-amine, die Kondensationsprodukte von Aldehyden mit primären Aminen, Alkyljodide addiert und quartäre Salze von der Formel I erhalten,



von denen man nach den Erfahrungen in der Cyclaminreihe erwarten musste, dass sie mit Alkali in die Pseudenbase II übergehen sollten, während die in saurer Lösung in der Oniumform leicht eintretende Hydrolyse sie normal zu Aldehyden und sekundären Aminen spaltet. Seitdem sehe ich auch in den Vinyläthern eine Pseudenbase II, zu der ein Oxoniumsalz I gehört, was durch die Entstehung des Acetaldehyds (I \rightarrow III) bestätigt wird.



Aromatische Vinyl-alkyl-amine sind von *v. Braun* und *Kirschbaum*²⁾ (N-Methyl-vinyl-anilin) und neuerdings von *Stach* und *König*³⁾ (N-Vinyl-dihydro- α -methyl-indol) untersucht worden. Beide Verbindungen zeigen die charakteristische Zersetzung in Acetaldehyd und sekundäres Amin. *v. Braun* führt mit Recht dieses Verhalten auf die Gegenwart der doppelten Bindung zurück und hatte die Analogie mit den Vinyläthern erkannt. *K. H. Meyer* ist bei Gelegenheit seiner interessanten Versuche⁴⁾, Kohlenwasserstoffe mit Phenyl Diazoniumsalz zu kuppeln, auf ähnliche Gedankengänge gekommen, ohne jedoch unsere und *Robinson's* ältere Publikationen zu erwähnen, welche bereits für die Beziehungen der doppelten Bindung zum Sauerstoff und Stickstoff die Erklärung gegeben hatten. Nur durch die En-onium-konjugation wird vorausbestimmt, dass der R-Substituent zwangsweise an ein bestimmtes Kohlenstoffatom in β - oder δ -Stellung orientiert wird, aber nicht etwa nach α oder γ . Die bemerkenswerte Beobachtung, dass N-Dimethyl-vinyl-amin mit Diazosalzen Färbungen gibt und in saurer Lösung ebenfalls zu Acetaldehyd zersetzt wird, steht in bester Übereinstimmung mit obigen Ausführungen. Im ersten Falle reagiert es als Pseudenbase, im zweiten in Oniumform.

Die Theorie verlangt ferner, dass diese Vinylamine mit Alkyljodiden sich am β -Kohlenstoffatom methylieren lassen und die entstehenden neuen Pseudenbasen sich in einen um ein Kohlenstoffatom reicheren homologen Aldehyd und ein Amin spalten lassen.

¹⁾ A. **395**, 62 (1913).

³⁾ B. **63**, 88 (1930).

²⁾ B. **52**, 2261 (1919).

⁴⁾ B. **54**, 2277 (1921).

Ferner sind Umlagerungen der doppelten Bindungen bestimmter ungesättigter Amine und Äther vor auszusehen, denn die Theorie sieht in manchen Fällen zwei isomere Pseudenformen, zu einer Oniumform gehörend, vor.

Diese Beispiele aus allen Gebieten der organischen Chemie liessen sich beliebig vermehren, wenn die Fruchtbarkeit des Prinzips der En-onium-konjugation durch das Mitgeteilte nicht bereits genügend festgestellt wäre. Die Zerstretheit unserer Literatur (in drei Sprachen und teilweise ausserhalb der Fachzeitschriften) und das Fehlen von Kompendien, welche die rasch wachsenden, experimentellen Arbeiten unter allgemeinen Gesichtspunkten sammeln, ist wohl die Ursache, dass die Erkenntnis solcher Zusammenhänge nicht früher Allgemeingut geworden ist.

Die Chemie des lebenden Organismus ist nicht die Chemie der Kohlenwasserstoffe und der gesättigten Alkohole und Amine. Vielmehr sind diese Körperklassen, sowie die Terpene, ätherischen Öle und die meisten Alkaloide¹⁾ Endprodukte des Stoffwechsels, soweit sie nicht durch Oxydation in Oxo- und Aminoderivate, die in der desmotropen Form die En-onium-konjugation zeigen können, demselben wieder zugeführt werden.

Das Prinzip der En-onium-konjugation umfasst aber gerade die Reaktionen der mitten im Stoffwechsel stehenden ungesättigten Amino- und Oxyverbindungen. Es wird auch seine Anwendung in ausgedehntem Masse in den für die physiologische Chemie so interessanten Reihen des Pyrrols und Furans finden. Mit seiner Hilfe wird manche Reaktion im lebenden Organismus, die uns „abnorm“, „biologisch“, „in vitro nicht ausführbar“ erscheinen muss, ihre Deutung finden.

Lausanne, 1. Januar 1930.

La décomposition de l'azoture de manganèse par l'hydrogène

par L. Dupare, P. Wenger et Ch. Cimerman.

(31. V. 30.)

Dans une note précédente²⁾, nous avons exposé les résultats de nos recherches sur l'azoturation du manganèse. Nous voulons maintenant donner les résultats obtenus lors de la décomposition de cet azoture de manganèse par l'hydrogène. Nous avons utilisé, pour nos essais, un manganèse technique de composition chimique suivante:

Mn	96,75%	Si	1,14%
Fe	1,36%	C	0,08%
Al	0,49%	P	0,18%

¹⁾ Siehe die Ausführungen von *Amé Pictet* über diesen Gegenstand.

²⁾ Helv. **12**, 806 (1929).

Ce manganèse a été azoturé dans un courant d'azote d'après la méthode indiquée dans notre première note¹⁾ et analysé par la micro-méthode de *Kjeldahl*. Sa teneur en azote était: 6,66 %.

Pour la décomposition de l'azoture, nous nous sommes servis du même appareil que pour l'azoturation²⁾ avec quelques modifications seulement. Le cuivre réduit a été remplacé par du noir de palladium précipité sur des rondelles en biscuit de porcelaine, et on a fait précéder le tube contenant ce palladium de deux flacons laveurs contenant l'un de l'hydroxyde ferreux en suspension, dans l'eau, l'autre une solution alcaline de pyrogallol. Le palladium chauffé à 500—600°, l'hydroxyde ferreux et le pyrogallol ont pour but de fixer les petites quantités d'oxygène que l'hydrogène peut contenir. On a fait suivre le tube contenant du palladium par des tubes contenant du chlorure de calcium et d'un tube avec du pentoxyde de phosphore pour la dessiccation du gaz.

Méthode de décomposition. — On pèse 1 gr. d'azoture dans une nacelle de porcelaine, on la place dans le tube à réaction, on fait passer 5—6 litres d'hydrogène pour chasser l'air sans chauffer le palladium et ensuite encore 5—6 litres d'hydrogène en chauffant le palladium, on met en marche le four électrique et on chauffe l'azoture de manganèse en faisant passer continuellement un courant d'hydrogène, avec un débit voulu, à la température et pendant le temps voulus. Les gaz sortant de l'appareil (l'hydrogène et l'ammoniac formé) passent dans un flacon laveur contenant un excès d'acide chlorhydrique titré $\frac{1}{35}$ -n. où l'ammoniac est retenu. On titre l'excès d'acide et détermine la quantité d'ammoniac.

Des essais qualitatifs ont été faits tout d'abord pour fixer le seuil de la décomposition de l'azoture par l'hydrogène. Ce seuil est situé pour notre azoture de manganèse à 400° C.

Des essais quantitatifs nous ont donné des chiffres suivants:

Essais	P. en gr.	Durée en h.	Temp. °C	Nombre de cm ³ d'HCl $\frac{1}{35}$ -n. neutralisés par l'ammoniac formé	Quantité d'ammoniac obtenue en mgr.
Essais avec un débit d'hydrogène de 1½ litres à l'heure					
1	1	2	600°	1,4	0,680
2	1	2	800°	0,5	0,243
Essais avec un débit d'hydrogène de 6 litres/heure					
3	1	2	400°	0,3	0,145
4	1	2	450°	1	0,485
5	1	2	500°	2,2	1,068
6	1	2	600°	3,4	1,651
7	1	2	700°	3,7	1,797
8	1	2	750°	2,4	1,165
9	1	2	800°	1,2	0,583

¹⁾ Loc. cit.

²⁾ Voir fig. 1, appareil sans pression, *Helv.* **12**, 811 (1929).

Ces essais nous montrent que la décomposition de l'azoture de manganèse par l'hydrogène est très faible, c'est-à-dire que l'azoture est très stable vis-à-vis de l'hydrogène même à une température relativement élevée. Avec un débit de 6 litres/heure on obtient un peu plus d'ammoniac qu'avec 1 ½ litres/heure.

En travaillant avec un débit faible, l'ammoniac formé restant un peu trop longtemps dans le tube à réaction, à une température élevée, se dissocie, tandis qu'avec un fort débit gazeux d'hydrogène, l'ammoniac est chassé et n'a pas le temps de se dissocier.

Pour confirmer cette supposition, nous avons décomposé 1 gr. d'azoture, pendant 6 heures, à 600°, avec un débit de 6 litres/heure. L'ammoniac formé a neutralisé 8,2 cm³ d'acide chlorhydrique $\frac{1}{35}$ -n. \rightarrow 0,328% d'azote.

Le produit initial titrant 6,66% d'azote, il devrait contenir après la décomposition 6,66% - 0,328% = 6,332% N. L'analyse a donné 6,28%.

Un essai analogue a été fait à 800° pendant 5 heures. L'ammoniac formé a neutralisé 1,8 cm³ d'acide chlorhydrique $\frac{1}{35}$ -n. \rightarrow 0,072% d'azote. L'azoture après la décomposition devrait contenir encore 6,66% - 0,072% = 6,588%.

L'analyse a donné: 5,04%.

Conclusion: A 800°, le débit de 6 litres/heure n'est plus suffisant pour éliminer la cause d'erreur qui provient de la dissociation de l'ammoniac formé et cela explique la diminution des chiffres d'ammoniac trouvés à partir de 750°. En réalité ces chiffres doivent être plus grands si l'on prend en considération la partie d'ammoniac dissociée. La décomposition de l'azoture de manganèse n'est pas seulement faible, mais aussi très lente. En prolongeant la durée de décomposition, la quantité d'ammoniac formé augmente.

Essais	P. en gr.	Durée en h.	Temp.°C.	Nombre de cm ³ d'HCl $\frac{1}{35}$ -n. neutralisés par l'ammoniac formé	Quantité d'ammoniac obtenue en mgr.
10	1 gr.	2 h.	600	3,4	1,651
11	1 gr.	6 h.	600	8,2	3,983
12	1 gr.	2 h.	800	1,2	0,583
13	1 gr.	5 h.	800	1,8	0,874

Conclusion.

L'azoture de manganèse est très stable, vis-à-vis de l'hydrogène même à une température élevée. Ce n'est qu'une très faible quantité d'azote fixé qui se transforme en ammoniac dans un courant d'hydrogène sec et exempt d'oxygène. La décomposition est, en outre, très lente.

Comme nous avons observé d'autre part, que la décomposition de certains azotures était due à la présence d'impuretés (par exemple azoture de magnésium), nous estimons qu'il n'est pas impossible que

la faible décomposition que nous observons à propos de l'azoture de manganèse soit due au fait que notre manganèse n'est pas chimiquement pur.

Nous nous proposons en conséquence, d'étudier la décomposition de l'azoture de manganèse pur et l'influence de diverses impuretés sur cette réaction, et d'un autre côté l'influence du facteur pression. Les résultats seront publiés dans une note ultérieure.

Laboratoire de Chimie analytique, Université de Genève,
mai 1930.

Recherches sur l'action chimique des décharges électriques III. Le rendement réel de la production de l'ozone par l'effluve et son amélioration

par E. Briner et B. Susz.

(31. V. 30.)

Dans de précédents mémoires, nous avons rappelé l'origine complexe des réactions réalisées à l'aide des décharges électriques. Celles-ci peuvent exercer des actions thermiques, électriques et photochimiques. La répartition entre ces trois espèces d'actions dépend de la nature des décharges et des conditions expérimentales.

Pour la production de l'ozone, on s'adresse, comme on le sait, aux décharges sous forme d'effluve. Dans celles-ci, les actions électroniques jouent un rôle important, ainsi qu'il a été démontré dans les travaux récents de divers expérimentateurs¹⁾ qui ont obtenu de l'ozone en faisant agir un flux d'électrons sur l'oxygène.

Du point de vue de l'utilisation de l'ozone, il faut retenir spécialement la valeur du rendement énergétique de sa production; il est d'usage de désigner sous ce nom la quantité d'ozone produit par l'unité de travail électrique adoptée, qui est le plus souvent le kilowatt-heure (kwh). Généralement, dans la pratique, l'ozone formé est rapporté au produit de la tension régnant aux bornes de l'effluveur par l'intensité du courant qui le traverse. Ce produit est considéré comme mesurant l'énergie consommée dans l'effluveur et estimé en kwh. Or une telle estimation est loin d'être exacte du point de vue théorique, si ce n'est du point de vue pratique. On admet alors implicitement que le courant circulant dans l'effluveur est en concordance de phase avec la

¹⁾ Citons notamment les travaux de Krüger et Moeller (*Moeller, Das Ozon, Braunschweig, 1921*); Krüger et Utesch, *Ann. Physik* [4] **78**, 113 (1925); Marshall, *Am. Soc.* **50**, 319 (1928); Busse et Daniels, *Am. Soc.* **50**, 3271 (1928). Pour des détails plus complets concernant la bibliographie du sujet, voir la thèse de B. Susz, Genève, 1929.

tension; autrement dit, on considère que le facteur de puissance ($\cos \varphi$) est égal à l'unité. Mais cela ne peut être le cas puisque l'effluveur se comporte plus ou moins comme une capacité et que de ce fait la tension est décalée sur l'intensité. Ainsi les rendements estimés, comme il l'a été dit plus haut, sont en réalité rapportés à des kilovoltampère-heures (kVAh) et non pas à des kilowatt-heures (kwh). En conséquence, selon ce mode d'estimation, le rendement de la transformation de l'énergie électrique en énergie chimique dans l'effluve est plus faible qu'il ne l'est réellement. On indique généralement pour les appareils industriels un rendement énergétique de 40 à 50 gr. d'ozone rapporté au kilowatt-heure (nous venons de voir qu'il s'agit plus exactement d'un kilovoltampère-heure). D'après ce rendement, on ne retrouve sous forme d'énergie chimique correspondant à la formation de l'ozone que 3 à 4% de l'énergie électrique consommée dans l'effluveur. De fait, des mesures de l'énergie réelle consommée dans l'effluveur ont donné, pour le facteur de puissance $\cos \varphi$, des valeurs bien inférieures à l'unité.

Des mesures de ce genre ont été faites notamment par *von Wartenberg* et *Treppenhauer*¹⁾; ces auteurs se sont servis simultanément d'une méthode calorimétrique et d'une méthode électrique²⁾. Dans les conditions de leurs essais, ils ont trouvé pour le facteur de puissance des valeurs de l'ordre de 0,3. Ainsi le rendement réel est ici trois fois environ plus élevé que le rendement estimé d'après le produit de la tension par l'intensité. *Von Wartenberg* et *Treppenhauer* se sont préoccupés aussi d'étudier l'action de la pression sur le coefficient de puissance, et ils ont trouvé que ce coefficient augmentait un peu avec l'accroissement de pression: 0,25 pour 1 atm. à 0,33 pour 5 atm. Plus récemment, *Ch. Boissonnas* et *E. Briner*³⁾ ont eu recours à la méthode calorimétrique pour mesurer le coefficient de puissance dans l'obtention de l'ozone au moyen de l'effluve à des pressions inférieures à 1 atm., et ils ont constaté aussi que ce coefficient s'élevait par l'accroissement de la pression; il passe de 0,06 pour 30 mm. de mercure à 0,15 pour la pression atmosphérique.

Ces résultats montrent que, du point de vue du rendement réel de l'action chimique des décharges électriques sous leurs diverses formes et spécialement sous forme d'effluve⁴⁾, il conviendra de tenir compte du facteur de puissance. Ce facteur devra être pris en considération notamment lorsqu'on cherchera à étudier l'effet réel exercé sur l'action

1) Z. El. Ch. **31**, 663 (1925).

2) Nous reviendrons plus loin sur le principe et la mise en œuvre de ces méthodes.

3) C. R. de la Soc. de Physique et d'Histoire naturelle de Genève, supplément aux Arch. Gen. [4] **44**, 80 (1927).

4) Pour l'arc électrique, qui agit comme une self-induction, c'est-à-dire en décalant l'intensité sur la tension, le facteur de puissance est plus élevé que pour l'effluve; il est généralement supérieur à 0,8.

chimique des décharges électriques par les divers facteurs susceptibles d'influencer cette action.

Nous avons rappelé plus haut les essais effectués dans le cas particulier de l'ozone pour déterminer l'influence des variations de pression sur le facteur de puissance et, par conséquent, sur le rendement réel de l'ozonation. Il est un autre facteur qui agit d'une façon particulièrement marquée sur la production de l'ozone par l'effluve et qu'il importe d'étudier à ce même point de vue, c'est la température. Plusieurs expérimentateurs¹⁾ ont établi l'effet favorable de l'abaissement de température dans la formation de l'ozone par l'effluve. Ce rôle favorable de l'abaissement de température pouvait d'ailleurs être prévu en tenant compte d'une propriété caractéristique de l'ozone: sa décomposition, qui s'accélère fortement par l'échauffement au point de devenir pour ainsi dire instantanée lorsqu'on dépasse les températures de 300° environ.

Les concentrations en ozone atteintes résultant d'un régime statistique de formation et de destruction des molécules O₃, il était à présumer que le froid contribuerait à diminuer les actions destructives. Comme actions destructives, il faut non seulement envisager l'échauffement dont il vient d'être question, mais aussi les actions électroniques et photochimiques. Ces dernières détruisent aussi les molécules d'ozone qu'elles sont capables de former, et cela d'autant plus activement que la concentration de ces molécules sera plus élevée. Or, vis-à-vis de ces actions destructives, les molécules seront tout spécialement protégées, si l'on descend jusqu'à la température de liquéfaction de l'ozone²⁾. Dans ces conditions, en effet, l'ozone se condensera sur les parois de l'effluveur et sera complètement soustrait à la destruction. De là les améliorations très notables enregistrées dans ce laboratoire par les auteurs précités³⁾, lors d'opérations conduites à la température de l'oxygène liquide (—184°) et de l'air liquide (—192°).

Mais dans ces essais, faute de connaître le facteur de puissance, les rendements ont toujours été rapportés au kilovoltampère-heure. Il était donc tout indiqué de chercher à établir ce facteur de puissance aux basses températures puisque celles-ci améliorent notablement le rendement de production de l'ozone. C'est un des buts principaux que nous avons poursuivi dans ces recherches. En outre, l'abaissement de température exigeant aussi un certain abaissement de pression pour réaliser le passage de l'effluve sous des tensions pas trop élevées, nous avons été amenés à mesurer le facteur de puissance, c'est-à-dire le rendement réel, dans un certain intervalle de température et de

¹⁾ Notamment, pour ne citer que des recherches effectuées dans ce laboratoire, *E. Briner et E. Durand*, C. r. **145**, 272 (1907); *E. Briner et Pinkus*, recherches inédites.

²⁾ Pour la pression atmosphérique cette température est de —111,5° (déterminée récemment par *Riesenfeld et Béa*).

³⁾ *E. Briner et E. Durand*, *E. Briner et Pinkus*, loc. cit.

pression. Des essais précédents faits dans ce laboratoire¹⁾ ont d'ailleurs porté précisément sur l'amélioration de la production de l'ozone par l'action simultanée d'une dépression et d'une réfrigération.

Il n'est pas nécessaire d'insister sur l'intérêt que présente une étude semblable. L'ozone est un oxydant très actif, d'un emploi comode et très précieux parce qu'il ne laisse pas de résidu dans les systèmes soumis à son action²⁾. Déjà en calculant le prix de revient de l'oxydation au moyen de l'ozone sur la base d'un rendement de production de ce corps de 50 gr. au kwh et en comptant un atome d'oxygène actif par molécule O_3 , on trouve qu'il présente des avantages économiques pour certaines oxydations. Il est clair que si l'on réalise des rendements supérieurs, l'ozone pourra devenir d'une utilisation plus générale. De plus — autre perspective favorable — dans plusieurs applications, notamment l'ozonation des hydrocarbures non saturés, étudiée en de précédents mémoires³⁾, l'ozone est utilisé à raison de plus d'un oxygène actif par molécule O_3 , ce qui diminue d'autant le coût de l'oxydation opérée au moyen de cet agent.

Dans les pages suivantes, nous exposerons d'abord les méthodes expérimentales mises en œuvre en décrivant brièvement les appareils. Nous relaterons ensuite les résultats obtenus en les accompagnant d'un bref commentaire⁴⁾.

Mode opératoire et appareils.

Pour la mesure du facteur de puissance, nous avons eu recours à deux méthodes: une méthode calorimétrique et une méthode électrique. Nous donnons ci-après succinctement les caractéristiques principales de ces deux méthodes. La figure 1 représente un schéma général des appareils utilisés⁵⁾.

Méthode calorimétrique.

L'énergie dépensée dans l'effluveur est la somme de deux termes: le premier correspond au travail fourni pour produire l'ozone; le second, représente l'énergie consommée sous forme de chaleur.

¹⁾ *Briner et Pinkus*, Les résultats de ces recherches ont fait l'objet d'un brevet. Brevet Suisse N° 83503 (1919).

²⁾ Les caractéristiques de l'ozone comme agent d'oxydation ont déjà été exposées dans un mémoire précédent: *E. Briner, R. Patry et E. de Luzerna*, *Helv.* **7**, 62 (1924).

³⁾ *E. Briner et P. Schnorf*, *Helv.* **12**, 154 (1929); *ibid.* 181; *E. Briner et R. Meier*, *ibid.* 529.

⁴⁾ Pour plus de détails, voir la thèse de *B. Susz*, Genève, 1929. Une communication préliminaire sur les résultats de nos recherches a été présentée à la Société de Physique et d'Histoire Naturelle; elle a fait l'objet d'une courte note (*B. Susz et E. Briner*, Sur les rendements énergétiques réels de la production de l'ozone par l'effluve. *C. R. de la Soc. de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève*, supplément aux *Arch. Gen.* [4] **46**, 155 (1929).

⁵⁾ Les renvois entre parenthèses se rapportent à ce schéma.

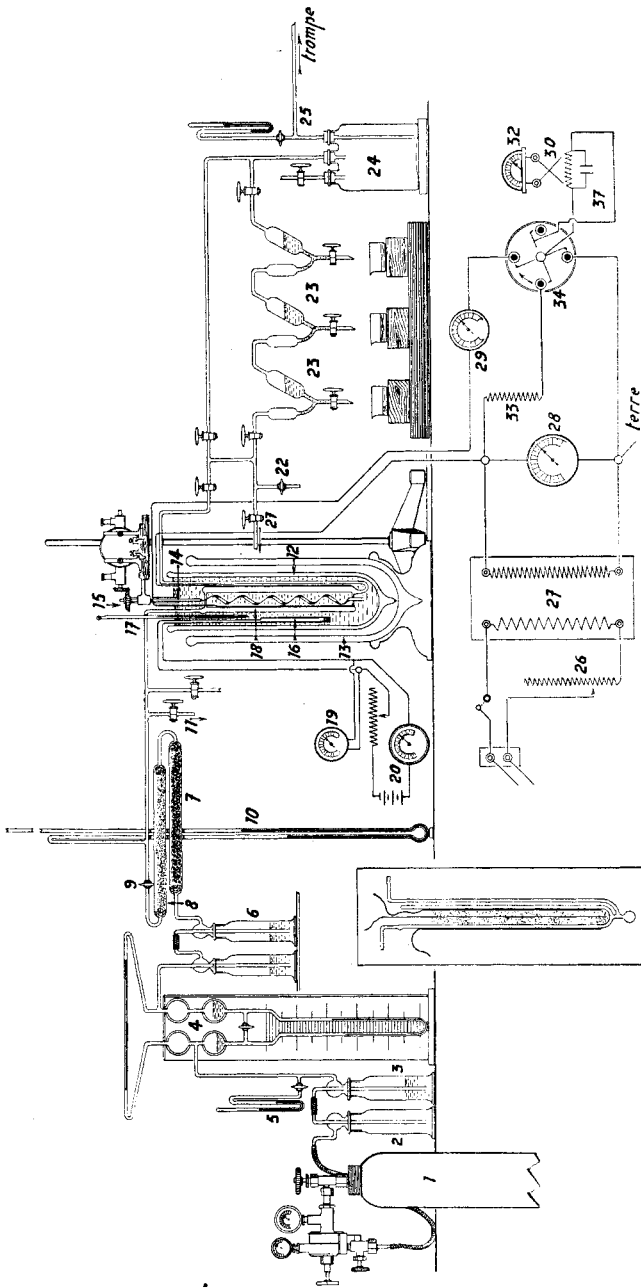
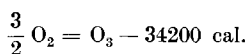


Fig. 1.

D'après l'équation thermo-chimique :



chaque gramme d'ozone nécessite, pour sa formation, une énergie égale à 2985 joules. Le dosage de l'ozone fournira donc la valeur du premier terme. Quant au second, il s'obtiendra par une mesure calorimétrique.

Pour procéder à cette mesure, l'effluveur est immergé dans un récipient Dewar (12) rempli de toluène, qui fonctionne comme liquide calorimétrique et qui est suffisamment isolant du point de vue électrique. Pour les essais calorimétriques, nous avons adopté un effluveur un peu différent du type habituel de *Berthelot*, qui est un cylindre à double paroi fermé par le bas. Pour favoriser la circulation du liquide calorimétrique et obtenir une bonne mesure, nous avons eu recours à un effluveur formé par un tube cylindrique à double paroi (18) ouvert aux deux extrémités¹⁾. Les armatures intérieure et extérieure de cet effluveur sont constituées par des feuilles d'étain ou par des dépôts galvaniques. Par cette dernière disposition, le contact entre les armatures et le diélectrique était amélioré. Pour tenir compte des variations de température dues aux pertes par conductibilité ou par rayonnement, il a été nécessaire, comme dans toutes les mesures calorimétriques d'ailleurs, d'étudier la marche de l'appareil avant et après (essais à blanc). On a obtenu ainsi des courbes qui permettent d'établir la valeur véritable de l'élévation de température due au passage du courant, élévation qui est toujours sensiblement différente, surtout aux basses températures, de l'élévation mesurées. Le calorimètre a été calibré préalablement au moyen d'une résistance électrique parcourue par un courant continu de voltage et d'intensité mesurés. Comme on le voit sur le schéma, l'agitation a été réalisée au moyen d'un agitateur hélicoïdal actionné par un moteur (15).

La méthode de travail est la suivante: le liquide calorimétrique (toluène) à la température ordinaire ou refroidi par un mélange de neige carbonique et d'alcool, est placé dans le Dewar; on étudie la marche à blanc, puis on fait passer l'effluve durant 10 à 30 minutes; on procède à un nouvel essai à blanc et l'on dose l'ozone formé. Dans les cas où la température avait beaucoup varié, nous avons encadré les mesures entre deux calibrages.

Méthode électrique.

La méthode calorimétrique est assez malcommode et pour les températures de l'ordre de 50° au-dessous de zéro, les courbes commençant à présenter de trop fortes corrections.

Notre but étant d'arriver jusqu'à la température de l'air liquide, cette méthode serait certainement devenue trop imprécise. D'autre part, il aurait été assez difficile de refroidir la quantité nécessaire de liquide isolant (pentane ou éther de pétrole) avec assez de rapidité pour que les quantités précédemment refroidies n'aient pas perdu leurs frigories au moment de l'essai. Il fallait donc plonger directement l'effluveur dans l'air liquide, source de froid suffisante pour un temps assez long et supprimer les périodes d'observation « à blanc » avant et après l'essai proprement dit.

¹⁾ Pour les dimensions des différents effluveurs utilisés dans ces recherches, nous renvoyons à la thèse de *B. Susz*.

Nous avons cherché alors à appliquer une méthode purement électrique et nous avons choisi à cet effet la méthode dite des trois ampèremètres, qui a déjà été utilisée par *von Wartenberg et Treppenbauer*¹⁾. En voici le principe:

Sur un conducteur parcouru par un courant d'intensité $i = I \sin \omega t$, branchons en série deux conducteurs en parallèle, l'un comprenant une résistance R sans capacité ni self-induction et parcouru par une intensité $i_1 = I_1 \sin \omega t$, l'autre comprenant un appareil d'utilisation du courant et parcouru par une intensité décalée par rapport à la tension $i_2 = I_2 \sin(\omega t - \varphi)$. La puissance réellement dépensée dans cet appareil avec une tension aux bornes $e = E \sin \omega t$, sera $W = ei_2 \cos \varphi$, $\cos \varphi$ étant le facteur de puissance.

En représentant les intensités par des vecteurs, on doit avoir:

$$\bar{i} = \bar{i}_1 + \bar{i}_2$$

et l'on peut construire un triangle au moyen de ces trois vecteurs. On voit que l'angle formé par les vecteurs i_1 et i_2 sera $(\pi - \varphi)$ et que l'on peut écrire:

$$i^2 = i_1^2 + i_2^2 + 2 i_1 i_2 \cos \varphi$$

d'où l'on tire:

$$\cos \varphi = \frac{i^2 - i_1^2 - i_2^2}{2 i_1 i_2}.$$

Comme on sait d'autre part que $e = i_1 R$, on a l'énergie réelle:

$$\overline{G} = Rt \left(\frac{i^2 - i_1^2 - i_2^2}{2} \right) = e i_2 t \cos \varphi.$$

Le conducteur (intensité i) sera la ligne de terre de l'effluveur, parcouru lui-même par le courant d'intensité i_2 . En parallèle sur l'effluveur, nous plaçons une très forte résistance (33) non inductive (i_1) qui vient se brancher sur la ligne venant de l'effluveur et sur la ligne de terre au moyen d'un interrupteur tournant (34) construit par nous et permettant par une simple rotation de placer successivement le même ampèremètre sur chaque ligne du circuit connexe; il donne ainsi les trois intensités i , i_1 , i_2 . Les deux lignes non soumises à la mesure sont en même temps court-circuitées. Il convient de remarquer que la résistance propre de l'ampèremètre est négligeable vis-à-vis des fortes résistances en circuit et que cet appareil, dépourvu de fer, n'introduit pas une erreur appréciable dans les mesures, son très faible décalage se faisant sentir dans les trois lectures et provoquant ainsi une compensation.

Comme ampèremètre, nous avons utilisé un électrodynamomètre de précision de *Hartmann et Braun* (29) donnant de 0,5 à 15 milliampères. Il est placé sur la ligne de terre de l'effluveur. Comme l'ont prouvé les expériences de *Warburg*²⁾, un appareil électromagnétique de ce genre ne mesure que le courant de basse fréquence traversant l'effluveur; les oscillations de haute fréquence engendrées dans le circuit du fait de la présence de l'effluveur (qui fonctionne comme une capacité complexe) lui échappent totalement. D'ailleurs *Warburg* a montré aussi que la formation de l'ozone dans l'effluveur est due aux courants de basse fréquence et non aux oscillations de haute fréquence. Comme résistance R , nous avons eu recours à deux dispositifs qui ont été établis au laboratoire. Le premier consiste en une série de 11 groupes de 8 petites résistances de T. S. F., montées en parallèles. Ces résistances, dites à bombardement cathodique, de 1 megohm chacune, sont formées d'une baguette de verre placée dans le vide et recouverte d'une fine poussière conductrice. Dans nos essais, nous avons ouvert ces résistances sous de l'huile de paraffine, de façon à les remplir de cet isolant; le dispositif entier est noyé aussi dans l'huile pour éviter un échauffement trop considérable. Le deuxième dispositif est formé par un système de résistances en graphite construit de

¹⁾ Loc. cit.

²⁾ Z. tech Physik, 4, 450 (1923).

la manière suivante: sur une lame d'ébonite, on grave un trait que l'on passe ensuite au graphite *Acheson*. Chacune de ces lames constitue un élément; avec un nombre suffisant de ces éléments groupés en série ou en parallèle, on réalise la résistance nécessaire. Ce deuxième dispositif s'est montré plus commode et surtout plus constant dans ses indications que le premier¹⁾.

Il faut noter ici un désavantage inhérent à la méthode électrique: dans la formule donnant le $\cos \varphi$, le numérateur est une différence de carrés dont la valeur est souvent faible vis-à-vis de ces carrés eux-mêmes. Il en résulte que des erreurs minimales des mesures peuvent exercer une forte répercussion sur le résultat, car les effluveurs sont très variables par eux-mêmes et donnent rarement deux fois de suite rigoureusement la même intensité. Comme l'ont fait remarquer *von Wartenberg* et *Treppenhauer*, il y a lieu — et c'est ce que nous avons fait aussi — de compenser cette cause d'erreur en multipliant les essais.

Malgré ce désavantage de la méthode électrique, nous l'avons utilisée dans la plupart de nos essais et surtout, pour les raisons indiquées plus haut, dans les opérations aux basses températures. Nous avons naturellement constaté au préalable, par des mesures comparatives (voir dans le chapitre résultats) que la méthode électrique donnait des résultats concordants avec ceux fournis par la méthode calorimétrique.

*Méthode de travail*²⁾.

Nous avons habituellement utilisé l'oxygène d'une bombe (1), estimant que les impuretés qu'il contient ne pouvaient introduire d'erreur appréciable dans nos mesures. Cependant nous avons fait aussi quelques essais avec de l'oxygène pur, préparé par nous avec du permanganate de potassium pur et reçu sur de l'eau. Aucune différence appréciable, ni à la température ordinaire, ni à celle de l'air liquide, ne nous a engagé à préférer ce gaz à celui de la bombe.

L'oxygène est conduit tout d'abord dans un flacon de sûreté (2) et un barboteur à acide sulfurique concentré (3), puis à travers un anémomètre (4) gradué en litres par heure, du type couramment utilisé au laboratoire et muni d'un petit manomètre à mercure (5) destiné à vérifier que la mesure du débit se fait bien à la pression atmosphérique.

Le gaz est ensuite soumis à une forte dessiccation. On sait en effet que si des traces de vapeur d'eau favorisent la production de l'ozone dans l'effluveur, il suffit par contre d'une très faible quantité de cette vapeur pour abaisser notablement le rendement. Les appareils de dessiccation comprennent tout d'abord deux barboteurs à acide sulfurique concentré (6), puis un tube de potasse caustique en rotules et un tube rempli de pentoxyde de phosphore (7 et 8), tous deux de 25 cm. de longueur.

Le robinet (9) sépare la région à pression atmosphérique de la région suivante, où la pression peut varier à volonté et qui comprend les effluveurs (18) et les absorbeurs de l'ozone. Ces appareils sont montés sur deux circuits en parallèle, l'un destiné aux effluveurs étudiés par la méthode électrique (entre 11 et 21) qui sont simplement

¹⁾ *von Wartenberg* et *Treppenhauer* ont employé une résistance formée par une solution. Nous avons renoncé à ce type de résistance en raison des fortes variations avec la température.

²⁾ Les renvois entre parenthèses se rapportent toujours au schéma général.

plongés dans l'air ambiant, l'autre aux effluveurs soumis à l'étude calorimétrique et immergés dans le liquide isolant destiné aux mesures de température et contenu lui-même dans des récipients Dewar. Un manomètre (10) permet les mesures de pression.

L'absorption de l'ozone est réalisée dans les trois appareils de verre (23) ou dans de simples flacons laveurs ordinaires.

Les gaz résiduels — oxygène, vapeur d'eau entraînée et éventuellement l'air provenant d'un robinet de réglage du vide — sont entraînés à la trompe à eau à travers un flacon de Woulff (24) destiné à prévenir tout accident pouvant résulter des irrégularités de marche de la trompe. Le manomètre (25) permet une vérification de la pression après les absorbeurs.

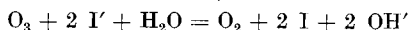
Production de l'effluve.

Nous nous sommes servis pour l'obtention de l'effluve d'un transformateur (27) dont le primaire était branché sur le courant de 125 volts et 50 périodes livré par la Ville, en série avec des rhéostats de réglage (26). Les tensions utilisées au secondaire variaient de 4000 à 10800 volts. Un des pôles du secondaire était directement relié à la terre, l'autre à l'armature intérieure des effluveurs et à un voltmètre (28) qui donnait la tension. L'autre électrode de l'effluveur était elle aussi reliée à la terre en passant par l'appareil de mesure de l'intensité, l'électrodynamomètre de *Hartmann* et *Braun* dont il a été question plus haut.

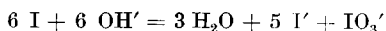
Comme nous l'avons dit précédemment, nous avons eu recours, pour les essais effectués par la méthode calorimétrique et pour ceux destinés à comparer cette méthode à la méthode électrique, à un type d'effluveur un peu différent du type ordinaire. Pour les autres essais, nous avons employé les effluveurs du type habituel de *Berthelot-Siemens*¹⁾. Dans les dernières séries nous avons été amenés à ajouter à la partie inférieure de l'effluveur une petite boule d'une contenance d'un cm³ environ. Elle a pour but de permettre à l'ozone liquide obtenu de s'accumuler sans être soumis au barbotage du courant gazeux qui exerce un effet destructeur sur l'ozone²⁾.

Dosage de l'ozone.

Il a été effectué par la méthode habituelle volumétrique. Le gaz est absorbé par des solutions neutres d'iodure de potassium (3—8%). Comme on le sait, en milieu neutre, la réaction suivante a lieu :



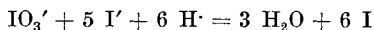
La solution devient donc alcaline et l'on a :



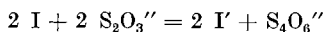
¹⁾ En tout, nous avons utilisé une douzaine d'effluveurs. On trouvera des indications concernant les dimensions de ces appareils dans la thèse de *B. Susz*.

²⁾ Voir la coupe de l'un de ces ozoniseurs sur le schéma de l'appareil.

L'essai terminé, les solutions sont acidifiées au moyen d'acide sulfurique dilué; l'iode libre se reforme:



Tout l'iode décomposé est alors transformé en iode libre qui est titré par une solution de thiosulfate de sodium normale, selon l'équation:



A la suite du travail récent de *Julliard* et *Silberschatz*¹⁾, qui ont montré que la méthode d'absorption en solution neutre, bien qu'étant tout à fait suffisante pour le but que nous nous proposons, pouvait être entachée d'erreurs provenant de l'action des ions hydroxyles (qui semblent destructeurs d'ozone et qui se forment naturellement pendant l'absorption), nous avons fait l'essai d'ajouter à la solution absorbante d'iode de potassium un tampon dont le p_{H} soit voisin de 7. Selon la méthode préconisée par ces auteurs, nous avons employé le tampon de *Palitzsch*, borax et acide borique. Aucune différence appréciable n'a été observée dans nos mesures, pour lesquelles la précision ne peut atteindre celle de *Julliard* et *Silberschatz*, à cause des variations incessantes des effluveurs eux-mêmes.

Nous avons observé à plusieurs reprises la formation de fumées blanches — que l'on croit être l'anhydride I_2O_5 — inabsorbables. Comme il résulte de recherches précédemment effectuées dans ce laboratoire, les pertes dues à ce phénomène sont très faibles, insignifiantes pour nos recherches.

Nous avons aussi constaté qu'exceptionnellement, dans de très longs essais, la solution contenue dans le premier de nos absorbeurs, après avoir pris tout d'abord la teinte rouge-orange due à l'iode libéré en solution faiblement alcaline, se décolorait peu à peu. Des essais nous ont prouvé que le courant d'oxygène n'entraînait pas d'iode (une quantité équivalant à moins de 0,1 cm³ de thiosulfate 0,1-n. en une heure). Après un temps plus ou moins long, le liquide était devenu tout à fait incolore et ne donnait plus de réaction avec l'amidon ou avec l'acide sulfurique dilué. Y avait-il là une cause d'erreur?

Les réactions rappelées ci-dessus montrent qu'il y a, dans la marche normale de la réaction une molécule d'iodate formée pour 6 atomes d'iode présents. Si la quantité d'ozone est assez considérable, tout l'iode de potassium se transformera en iodate. A ce moment, la solution aura de nouveau perdu son alcalinité et sera complètement incolore, puisqu'il n'y aura plus d'iode libre. Le p_{H} de la solution a été trouvé de 6,6. D'autre part, comme il n'y a plus à ce moment d'iode de potassium dans le liquide, il ne peut y avoir de précipitation par l'acide sulfurique. Mais sitôt qu'on ajoute à la liqueur blanche additionnée d'acide un peu d'iode, on voit l'iode précipiter en grosses masses.

¹⁾ Bull. Soc. Chim. Belg. **6**, 205 (1928).

Il ne peut s'agir ici d'une transformation en periodate qui, selon certains auteurs, se formerait antérieurement à l'iodate dans la réaction d'absorption¹⁾, car la liqueur blanche ne réagit pas avec l'iodure de potassium sans addition d'acide, ce qui est le cas des periodates en solution neutre. On est donc bien ici en présence d'iodates et d'une transformation complète de l'iodure en iodate.

Il convient d'ajouter encore que dans les essais effectués à la température de l'air liquide, la plus grande partie de l'ozone est obtenue sous forme liquide. L'expérience achevée, le Dewar contenant l'air liquide est petit à petit abaissé de telle manière que l'effluveur se réchauffe graduellement et que l'ozone, qui est retenu dans la petite boule de verre soudée à son extrémité inférieure, s'évapore peu à peu. L'ozone liquide et surtout la vapeur concentrée d'ozone sont explosifs — nous en avons fait l'expérience; l'effluveur n° VI a été pulvérisé à la suite de l'un de nos essais — et un léger courant gazeux doit être maintenu durant toute l'évaporation.

RÉSULTATS.

Nous extrayons de nos mesures un certain nombre de résultats choisis qui nous permettront de dégager l'action de différents facteurs sur le rendement apparent (rendement exprimé en kilovoltampère-heure kVAh) et sur le rendement vrai (rendement exprimé en kilowatt-heure, kwh). Ce dernier est déterminé, comme on l'a vu, par la mesure du facteur de puissance $\cos \varphi$.

Variation de l'effluveur avec le temps. Il importe de remarquer au début qu'en maintenant toutes les conditions égales, on enregistre toujours des changements plus ou moins marqués dans la marche d'un même effluveur. Ce point a été observé déjà à plusieurs reprises dans les recherches sur la production de l'ozone faites dans ce laboratoire.

Voici en premier lieu quelques observations qui sont empruntées aux notes de laboratoire de M. *Meier*, notes relevées par cet auteur dans les recherches faites sur l'ozonation des hydrocarbures non saturés²⁾.

Conditions de l'essai	Débit	Concentr. O ₃
Avant les vacances de Noël 1928 .	10 l/h	3,4—4,0 %
Après les vacances (15 jours de repos)	10	5,0
Après deux heures de marche . . .	10	5,2
Après un jour de marche	10	4,0
	15	4,5
Le 12 janvier, après 4 heures de marche	15	5,7

On remarquera que, avec le temps d'usage, la concentration baisse pour se relever après repos de l'appareil. Il s'agit visiblement ici d'un

¹⁾ *Pécharé*, C. r. **130**, 1705 (1900).

²⁾ *E. Briner et R. Meier*, loc. cit.

phénomène de fatigue de l'effluveur ou plus exactement de fatigue du diélectrique de l'effluveur.

Ci-après quelques mesures tirées de nos propres essais opérés sur un même effluveur (effluveur I¹).

Essai	Date	Pression	Rendement par kVAh	cos φ	Rendement par kwh	Concentrat. de l'ozone
		mm. Hg	gr.		gr.	%
13	9. I	694	14,4	0,181	79,6	1,50
16	13. I	682	12,8	0,171	74,6	1,41
19	22. II	669	11,0	0,155	70,7	1,34
24	22. II	690	9,8	—	—	1,19

On constate les variations avec le temps qui se manifestent par des abaissements de concentration et des rendements.

Indépendamment des phénomènes de fatigue, il intervient encore des causes perturbatrices dont l'origine nous échappe; car, pour un même effluveur, nous avons quelquefois enregistré des variations momentanées assez brusques. L'ensemble de ces variations résulte de ce que le jaillissement de l'effluve est un phénomène très complexe, dont on ne peut assurer la régularité comme on le fait par exemple pour la décharge sous forme d'arc. De là la nécessité de multiplier les mesures si l'on veut mettre en évidence l'influence de chaque facteur étudié, avec la part qui lui revient en propre.

Comparaison des méthodes calorimétrique et électrique pour la détermination du facteur de puissance. Il y avait lieu tout d'abord de s'assurer que la méthode électrique, plus commode, plus rapide et se prêtant mieux aux mesures aux très basses températures donne bien, dans les conditions où nous l'avons utilisée²), les mêmes résultats que la méthode calorimétrique qui est d'une mise en œuvre plus laborieuse mais qui donne des valeurs absolues. Voici quelques chiffres comparatifs:

	Valeur moyenne du cos φ		
Méthode calorimétrique	0,235	0,308	0,205
Méthode électrique, avec résistance de T. S. F.	0,232	0,232	—
Méthode électrique avec résistance de graphite	—	—	0,204

La concordance, qui est meilleure lorsqu'on emploie les résistances de graphite, est suffisante pour que l'on puisse substituer la méthode électrique à la méthode calorimétrique.

¹) Nous notons en chiffres romains le n^o de l'effluveur dont le type sera indiqué quand cela sera nécessaire. Pour les dimensions, on se reportera à la thèse de B. Susz.

²) C'est à dire avec les systèmes de résistances auxquels nous avons eu recours.

Influence de la nature du diélectrique. Nous nous sommes servis d'effluveurs avec diélectriques de verre d'Iéna et d'effluveurs avec diélectriques de verre ordinaire. Nous n'avons pas observé en moyenne de différence appréciable quant aux rendements d'ozonation entre les effluveurs appartenant à ces deux types.

Influence de l'étendue de la surface des électrodes (armatures). Cette série d'essais porte sur l'effluveur IV, qui a été de plus en plus dénudé.

Effluveur	Surface des électrodes	Surface des électrodes en unités arbitraires	Rendement apparent	$\cos \varphi$	Rendements vrais
<i>Rendements à la température ordinaire (moyennes)</i>					
	cm ²		gr.		gr.
VI	567	4,8	22,0	0,125	176
VI d	458	3,3	19,4	0,188	103
VI ddd	244	2,0	34,4	0,363	95

Ainsi qu'on peut s'en rendre compte, le $\cos \varphi$ augmente avec la diminution de surface des électrodes, ce qui est naturel puisque la capacité de l'appareil est ainsi rendue plus faible. Malgré l'augmentation sensible du rendement apparent, constaté pour l'effluveur, les rendements vrais deviennent plus faibles lorsque l'appareil est très dénudé.

Influence des facteurs électrique, intensité et tension. Voici une série de mesures, à la température ordinaire, effectuées en faisant varier la tension, ce qui produit une variation de l'intensité, toutes les autres conditions restant identiques :

Débit	Pression	Intensité	Tension	Rendement apparent	$\cos \varphi$	Rendement vrai
	mm. Hg	mA	kV	gr.		gr.
10	730	3,55	8,2	9,2	0,111	83,2
10	695	1,21	4,9	15,5	0,107	145,0
10	709	0,44	4,2	16,0	0,109	147,0

D'une façon générale, pour un effluveur placé dans des conditions identiques, la variation de l'intensité en fonction de la tension aux électrodes e est à peu près linéaire sur une partie très notable du domaine de variation de e . Mais si l'on augmente suffisamment la tension, on arrive bientôt à des inflexions; le rapport di/de devenant d'abord inférieur à sa valeur primitive, puis supérieur. Pour certains des effluveurs en expérience, cette variation se produit aux environs de 9000 volts déjà. Pour beaucoup d'autres, il semble bien qu'il faut aller au-dessus de 10,500 volts pour la constater. Quoi qu'il en soit, on peut noter

une certaine influence de la tension (ou de l'ampérage) sur les rendements. Quant au $\cos \varphi$, ce ne serait qu'à des valeurs très faibles ou très fortes de la tension qu'on pourrait observer une variation notable:

Influence du débit. Nous donnons ci-après une série d'essais effectués avec l'effluveur I.

Essai	Débit	Pression	Température	Rendem. apparent	$\cos \varphi$	Rendem. vrai
	l/h	mm. Hg		gr.		gr.
7	10	694	ord.	15,5	0,257	60,3
8	30	714	ord.	16,9	0,257	65,7
16	10	682	ord.	12,75	0,171	74,6
17	30	696	ord.	18,7	0,161	116,1
19	10	669	ord.	10,97	0,155	70,7

Dans l'intervalle des débits étudiés (10 à 30 litres) nous constatons une amélioration plus ou moins marquée des rendements vrais et apparents avec l'accroissement de débit. Ce résultat doit être restreint aux débits de l'ordre de grandeur de ceux qui nous avons utilisés. Le gaz, en effet, doit se refroidir dans l'effluveur même, et il est évident qu'un débit par trop rapide aurait une action marquée sur la température du gaz effluvé, qui ne manquerait pas de se répercuter sur le rendement observé.

Influence de la pression. Ci-après une série de résultats se rapportant à des mesures effectuées à la température ordinaire par la méthode calorimétrique, avec l'effluveur I¹⁾.

Pression	Débit	Intensité	Tension	Energie mise en jeu			$\cos \varphi$	Rendement apparent	Rendement réel
				Form. O ₃	Chaleur	Energie apparente			
mm. Hg	l/h	mA	kV	joules	joules	joules		gr.	gr.
714	30	2,02	9,28	427	8220	33,800	0,257	16,9	65,7
326	10	3,18	9,25	316	6875	52,800	0,136	7,2	52,9
105	6	3,26	9,47	18	4630	55,500	0,084	0,4	4,8
738	30	2,24	9,52	462	8480	38,350	0,233	14,5	62,2
694	10	2,49	8,98	480	6780	40,200	0,181	14,4	79,6
399	10	3,34	9,23	458	6430	60,150	0,112	9,95	88,9
97	10	3,68	9,18	182	3640	60,800	0,074	1,63	22,0
682	10	2,57	9,23	451	6830	42,700	0,171	12,75	74,6

¹⁾ Les chiffres affectés de points d'interrogation sont douteux.

La série suivante a été faite par la méthode électrique avec l'effluveur IV, à la température de l'air liquide.

Effluveur	Température	Press.	Débit	Intensité	Tension	cos φ	Rendem. apparent	Rendem. vrai
	air liq.	300	10	2,22	7,75	0,192	24,0	125
	»	272	10	0,71	4,67	0,202	24,6	121
(optimum)	»	230	15	4,23	8,36	0,149	31,2	210,0
	»	200	10	3,92	8,15	0,098 ?	27,0 ?	276 ?
	»	144	10	2,41	4,40	0,136	9,5 ?	70

A la température ordinaire, nous constatons que l'abaissement de la pression entraîne un abaissement du rendement apparent, exprimé en grammes d'ozone par k-voltampère-heure. Le facteur de puissance diminue aussi de son côté, si bien que le rendement vrai subit aussi une diminution, mais plus faible.

Aux températures de l'air liquide, le rendement, comme on le voit, présente en général un optimum pour une zone de pression qui est voisine de 200 mm. de mercure pour ces températures¹⁾. Cette pression correspond très approximativement, d'après la loi des gaz parfaits, à celle qui est nécessaire pour que le même nombre de molécules soit contenu dans un volume donné de gaz à -190° et dans un même volume à 760 mm. et à la température ordinaire. Cependant, pour la température de l'air liquide, c'est le plus souvent aux pressions de 250 mm. environ que l'on trouve un facteur de puissance voisin de celui (0,25 environ) généralement observé à la pression atmosphérique.

Influence de la température. C'est le facteur dont, pour les raisons indiquées plus haut, l'influence est la plus intéressante.

Pour pouvoir juger du gain que représente l'abaissement de température, le plus démonstratif sera de faire une comparaison entre les rendements à la pression atmosphérique pour la température ordinaire et la pression de 200 mm. environ optima pour l'air liquide.

Comme nous l'avons fait remarquer dans l'introduction, lorsqu'on atteint la température de l'air liquide la presque totalité de l'ozone se liquéfie et se rassemble à la partie inférieure de l'effluveur. Mais il est très difficile, surtout lorsque l'air liquide est fraîchement préparé, d'empêcher que de l'oxygène en quantité plus ou moins considérable ne se condense avec l'ozone. Le volume du liquide ainsi présent dans l'appareil et ruisselant sur les parois peut être important (plusieurs cm³) et une partie notable des parois de l'effluveur est ainsi couverte. Il en résulte des irrégularités dans la marche de l'effluveur et un abaissement

¹⁾ Ce résultat a déjà été constaté dans les recherches précédentes faites dans ce laboratoire; E. Briner et E. Durand, E. Briner et Pinkus, loc. cit.

du rendement. La lecture des appareils est rendue plus difficile; le $\cos \varphi$, toujours mesuré ici par la méthode électrique, devient plus incertain et il convient de multiplier les mesures faites à des intervalles de temps aussi réguliers que possible, pour obtenir ainsi une position moyenne des mouvements de l'aiguille du milliampèremètre. Lorsque l'on abaisse davantage la pression, la condensation d'oxygène devient moins forte, mais l'ozone obtenu devient de plus en plus visqueux et une partie de l'inconvénient signalé ci-dessus demeure malgré tout. D'ailleurs lorsque la pression descend trop au-dessous de 200 mm. de mercure, le rendement de l'appareil, comme on l'a vu, devient très vite médiocre.

Voici quelques résultats parmi les plus caractéristiques de l'effet exercé par le refroidissement opéré au moyen de l'air liquide.

Effluveurs	Température	Pression	Rendement apparent	$\cos \varphi$	Rendement vrai
Effluveur II	ord.	atmosph.	16,65	—	—
	air liq.	200 mm. env.	49,4	0,182	272
Effluveur IV	ord.	atm.	16,7	0,150	111
	air liq.	200 mm. env.	27,3	0,111	246,0
Effl. VI ddd	ord.	atm.	34,4	0,363	95
	air liq.	218 mm.	32,9	0,283	116
Effluv. VII	ord.	atm.	16,9	—	—
	air liq.	220 mm. env.	40,5	—	—

Ainsi qu'on le voit, aussi bien pour les rendements apparents¹⁾ que pour les rendements vrais, le rendement est fortement amélioré par l'effluation aux basses températures.

Remarques générales.

Il convient de noter les rendements relativement élevés des décharges électriques tels qu'ils peuvent être atteints dans la production de l'ozone lorsque les facteurs agissant se trouvent dans des conditions bien déterminées. Calculant, comme ci-dessous par exemple, ce rendement pour le rendement énergétique vrai de 246 grammes au kwh, observé dans plusieurs mesures²⁾, on trouve :

$$R_e = \frac{\text{énergie consacrée à l'ozone}}{\text{énergie totale}} = \frac{246 \times 2985}{1000 \times 3600} = 20,4\%$$

¹⁾ Résultats déjà enregistrés par les rendements apparents dans les recherches précédentes de *Briner et Durand*, *Briner et Pinkus*, loc. cit.

²⁾ Dans d'autres mesures isolées, des rendements encore plus élevés ont été enregistrés.

On voit que l'on est loin du rendement de 3 à 4% de transformation de l'énergie électrique en énergie chimique qui est indiqué, comme on l'a rappelé plus haut, pour la production industrielle de l'ozone au moyen de l'effluve. Il convient de faire à ce sujet la remarque suivante : nous avons utilisé des effluveurs qui sont loin d'être parfaits; alors que l'on arrive, dans l'industrie à des rendements énergétiques apparents de 50 gr. environ au kwh, nos appareils de laboratoire ne nous donnent guère plus de 20 à 30 gr. à la température ordinaire et à la pression ordinaire.

On est donc en droit d'espérer, avec quelque apparence de raison, que l'on pourrait augmenter autant le rendement énergétique dans les appareils industriels¹⁾ que nous avons réussi à le faire dans les appareils de laboratoire, ceci en combinant le refroidissement très intense à une dépression convenable. En ce qui touche le refroidissement, nous avons opéré à la température de l'air liquide parce que ce moyen de réfrigération était à notre disposition. Mais on aurait sans doute intérêt à refroidir un peu moins pour éviter une trop forte condensation de l'oxygène avec l'ozone, ce qui produit les effets perturbateurs signalés plus haut. Il est donc à présumer qu'en opérant dans les conditions les plus favorables, des rendements énergétiques vrais de 300 gr. d'ozone au kwh pourront être atteints et même dépassés. Au point de vue du prix de revient industriel de l'ozone obtenu dans ces conditions, il y aurait lieu, bien entendu, de considérer les frais de réfrigération. De plus, dans la fourniture de l'électricité, on ne tient généralement pas compte du facteur de puissance; autrement dit, ce sont les rendements apparents et non les rendements vrais qui interviennent. Cependant il se peut que l'introduction, dans le réseau, de capacités — car les effluveurs sont des capacités complexes — soit favorisée de tarifs spéciaux puisqu'on a précisément préconisé l'installation de capacités dans les réseaux pour parer à de trop fortes self-inductions²⁾. En définitive, sur ces nouvelles bases, on peut entrevoir des perspectives intéressantes pour une généralisation dans l'emploi de l'ozone comme agent d'oxydation industrielle.

Ce qui nous paraît devoir être retenu plus spécialement d'un point de vue général, c'est la possibilité de réaliser, avec les décharges électriques, des rendements de transformation de l'énergie électrique en énergie chimique de l'ordre de 20% et plus. Ce ne sont plus alors les valeurs très faibles que l'on a l'habitude d'attribuer aux rendements des opérations effectuées au moyen des décharges électriques. Il est vrai que ces rendements de 20% et plus ont été atteints dans un cas

¹⁾ Les appareils industriels sont généralement des appareils à un diélectrique. Nous n'avons fait que quelques essais sur un appareil de ce genre, qui nous a montré que l'action favorable du froid et de la dépression se manifestait aussi. Nous nous proposons de poursuivre nos recherches dans cette direction.

²⁾ Revue g.n. Sc. 1929, 390.

particulier, celui de l'ozone, mais lorsqu'on connaîtra mieux le mécanisme réel de l'action chimique des décharges électriques, il n'est pas défendu d'espérer que des rendements de cet ordre pourront être réalisés aussi dans d'autres cas¹⁾.

RÉSUMÉ

Le but de ce travail a été de mesurer les rendements vrais dans l'obtention de l'ozone au moyen de l'effluve. A cet effet, l'appareil général comprend, outre les appareils habituels pour la production et le dosage de l'ozone, des dispositifs calorimétrique et électrique pour la mesure du facteur de puissance.

L'effluveur se comportant plus ou moins comme une capacité, ce facteur de puissance s'est montré bien inférieur à l'unité (0,1 à 0,3).

L'action de différents facteurs (notamment le débit du gaz, sa pression, la température de l'effluation) a été étudiée.

Conformément à ce qui avait été observé auparavant pour les rendements apparents, on a trouvé que les rendements vrais bénéficiaient de fortes améliorations en opérant à la température de l'air liquide et sous pression réduite (ces conditions sont susceptibles d'être encore améliorées pour d'autres appareils).

Dans les conditions favorables, on a atteint des rendements énergétiques vrais de 246 gr. au kwh; ce qui correspond, pour la transformation de l'énergie électrique en énergie chimique, à un rendement de l'ordre de 20%.

Ces rendements beaucoup plus élevés que ceux habituellement attribués aux décharges électriques, présentent de l'intérêt pour le problème général de l'action chimique des décharges électriques.

Ces recherches ont bénéficié d'une subvention accordée par l'*Aluminium-Fonds Neuhausen*. Nous exprimons ici nos plus vifs remerciements au Comité de cette fondation.

Laboratoire de Chimie technique et théorique de l'Université
de Genève, mai 1930.

¹⁾ Sur les perspectives d'avenir de l'utilisation chimique des décharges électriques, voir *E. Briner*, Bull. Soc. Belg. **37**, 169 (1928).

Sur quelques dérivés diacylés de la p-anisidine et de la p-phénétidine

par Frédéric Reverdin.

(31. V. 30.)

J'ai cherché à préparer des dérivés diacylés de la p-anisidine et de la p-phénétidine, pour les soumettre à quelques réactions comparatives avec les dérivés monoacylés; j'ai constaté à cette occasion que l'introduction du groupe acétyle, par exemple, dans les monoacyl-p-anisidine et p-phénétidine s'opérait avec une plus ou moins grande facilité ou même ne s'accomplissait pas, dans les conditions de mes expériences, suivant la nature du premier groupe acyle renfermé dans la molécule.

Voici quelques exemples des expériences entreprises à ce sujet et la mention de quelques nouveaux composés diacylés.

Pour me rendre compte de la facilité avec laquelle on pouvait introduire le groupe acétyle dans les dérivés monoacylés j'ai en premier lieu essayé de chauffer simplement la substance au bain-marie avec de l'anhydride acétique un instant à ébullition, puis une demi-heure au bain-marie et j'ai constaté que dans ces conditions la réaction n'avait pas lieu.

A ce propos je rappellerai que *Bistrzycki* et *Ulfers*¹⁾ ont obtenu la diacétyl-p-phénétidine (ainsi que la diacétyl-aniline) en chauffant pendant 3 heures à ébullition, puis pendant de nouveau 3 heures, à 180° sous pression réduite la phénétidine avec de l'anhydride acétique et que dans le brevet allemand de ces auteurs²⁾ le procédé de préparation consiste à chauffer pendant 8 à 10 heures en vase clos à 200°.

Dans mes essais j'ai simplement chauffé au bain-marie, pendant ½ heure à ¾ d'heure, 2 gr. de la substance avec 5 cm³ d'anhydride acétique et 4 gouttes d'acide sulfurique concentré.

Dans ces conditions la formyl-p-anisidine et la formyl-p-phénétidine ont fourni, par élimination du groupe formylique, ce qui était à prévoir, l'acétyl-p-anisidine et l'acétyl-p-phénétidine. Les dérivés acétylés de la p-anisidine et de la p-phénétidine n'ont pas réagi, de même que la nitro-2-acétyl-p-anisidine.

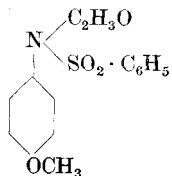
La chloroacétyl-p-phénétidine n'a pas donné le produit cherché et la réaction est accompagnée d'une coloration rouge provenant sans doute d'un produit secondaire ou d'une légère saponification; enfin avec la benzoyl-p-anisidine la réaction n'est pas nette et il y a formation accessoire de produits résineux.

¹⁾ B. 31, 2788 (1898).

²⁾ Frdl. 4, 1172.

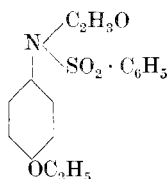
Autenrieth et *Bernheim*¹⁾ avaient constaté précédemment que l'éthane-sulfonyl-*p*-phénétidine donnait facilement un dérivé acétylé et j'ai déjà décrit moi-même le dérivé correspondant de la méthane-sulfonyl-*p*-phénétidine²⁾.

Ceci m'a engagé à essayer l'acétylation d'autres dérivés sulfoniques qui m'ont donné avec la plus grande facilité les dérivés diacylés cherchés. Je décrirai ici brièvement ceux qui, à ma connaissance du moins, ne l'ont pas encore été.



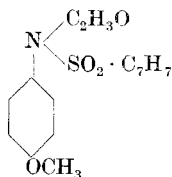
Acétyl-phénylsulfonyl-p-anisidine: aiguilles blanches, légèrement jaunâtres, fusibles à 144°, facilement solubles à chaud dans l'alcool et dans l'acide acétique, très solubles à froid dans le benzène, un peu solubles à chaud dans l'éther et solubles à chaud dans l'eau.

4,290 mgr. subst. ont donné 0,1834 cm³ N₂ (21°, 719 mm.)
 Calculé pour C₁₅H₁₅O₄NS N 4,59%
 Trouvé „ 4,60%



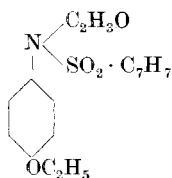
Acétyl-phénylsulfonyl-p-phénétidine: aiguilles blanches, fines et feutrées, fusibles à 155—156°, mêmes propriétés que le composé précédent.

4,065 mgr. subst. ont donné 0,170 cm³ N₂ (14°, 727 mm.)
 5,231 mgr. subst. ont donné 0,2254 cm³ N₂ (17°, 727 mm.)
 Calculé pour C₁₆H₁₇O₄NS N 4,40%
 Trouvé „ 4,75; 4,85%



Acétyl-tolyl-p-sulfonyl-p-anisidine: aiguilles blanches, fusibles à 149—150°, assez solubles à chaud dans l'alcool et dans l'acide acétique; cristallise bien dans l'acide acétique étendu d'eau.

4,655 mgr. subst. ont donné 0,1911 cm³ N₂ (22°, 719 mm.)
 Calculé pour C₁₆H₁₇O₄NS N 4,40%
 Trouvé „ 4,38%

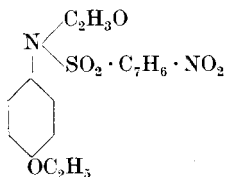


Acétyl-tolyl-p-sulfonyl-p-phénétidine: paillettes blanches, fusibles à 150°, solubles dans l'alcool et dans l'acide acétique à chaud, facilement solubles à froid dans le benzène, un peu solubles à froid et mieux à chaud dans l'éther.

4,571 mgr. subst. ont donné 0,1823 cm³ N₂ (13,5°, 727 mm.)
 4,316 mgr. subst. ont donné 0,1666 cm³ N₂ (15°, 727 mm.)
 Calculé pour C₁₇H₁₉O₄NS N 4,20%
 Trouvé „ 4,54; 4,37%

¹⁾ Arch. Pharm. **242**, 579 (1904).

²⁾ Helv. **12**, 113 (1929).



Acétyl-o-nitro-tolyl-p-sulfonyl-p-phenétidine:
paillettes blanches et brillantes, fusibles à 172°, facilement solubles à chaud dans l'alcool, dans l'acide acétique et dans le benzène, peu solubles à froid et un peu à chaud dans l'éther.

4,801 mgr. subst. ont donné 0,3224 cm³ N₂ (18,5°, 727 mm.)

4,738 mgr. subst. ont donné 0,3176 cm³ N₂ (18,5°, 727 mm.)

Calculé pour C₁₇H₁₈O₆N₂S N 7,41%

Trouvé „ 7,52; 7,50%

Les produits que je viens de décrire donnent à la nitration en solution alcoolique¹⁾, avec élimination de l'acétyle, les dérivés nitrés des combinaisons sulfonyliques; ils sont saponifiés par traitement au bain-marie avec l'acide sulfurique concentré pour donner les bases correspondantes.

Il résulte en résumé de ces premières recherches que seuls, parmi les composés que j'ai examinés jusqu'ici, ceux qui renferment le groupe SO₂R (R = résidu aliphatique ou aromatique) donnent avec la plus grande facilité des dérivés diacylés.

Genève, Laboratoire de chimie organique de l'Université.

Sur l'existence de deux modifications de l'octacétate de saccharose

par Amé Pictet.

(2. VI. 30.)

On sait²⁾ que le sucre de canne se présente sous deux formes, qui se distinguent, entre autres, par leur point de fusion. Cristallisé dans l'eau ou dans l'alcool éthylique, il fond à 185°, cristallisé dans l'alcool méthylique, il fond à 171°; la modification la plus fusible est instable et se convertit lentement à l'air, ou immédiatement par dissolution dans l'eau, dans la modification stable et moins fusible.

J'ai eu l'occasion de constater des phénomènes semblables chez l'octacétate de saccharose. Le point de fusion de ce composé a toujours été indiqué comme étant situé à 69—70°, et c'est en effet celui que l'on observe invariablement lorsque, après avoir chauffé le sucre avec de l'anhydride acétique et de l'acétate de sodium, on verse le produit dans de l'eau glacée et que l'on fait cristalliser le précipité dans l'alcool. Aussi ai-je été fort surpris lorsque, en examinant un octacétate ainsi préparé, mais conservé depuis deux ans, je lui ai trouvé

¹⁾ R. 48, 838 (1929) et Helv. 12, 1053 (1929).

²⁾ L. Graf, Z. angew. Ch. 14, 1077 (1901); W. D. Heldermaun, Z. physikal. Ch. 130, 396 (1927); A. Pictet et H. Vogel, Helv. 11, 901 (1928).

un point de fusion de quelques degrés plus élevé (75°). L'ayant alors mélangé avec une quantité égale d'octacétate fraîchement préparé, j'ai constaté que le point de fusion de ce mélange était descendu à 65°. Bien que cet abaissement fût faible, il m'a paru suffire à démontrer la différence des deux substances, et l'analyse ayant prouvé l'identité de leur composition, il ne pouvait s'agir que de deux modifications du même octacétate de saccharose.

Une preuve plus décisive encore a du reste été fournie par l'examen cristallographique, que l'on trouvera exposé dans l'article suivant.

L'octacétate de saccharose présente donc la même particularité que le saccharose lui-même, celle d'exister sous deux formes, dont l'une prend d'abord naissance dans l'acétylation du sucre, mais se convertit avec le temps en une forme plus stable.

Dans l'étude que *H. Vogel* et moi avons faite des deux modifications du saccharose, nous avons nommé l'une saccharose *A*, et l'autre saccharose *B*. L'emploi des mêmes lettres ne me semble pas opportun pour distinguer les deux modifications de l'octacétate, car il pourrait laisser supposer que celle qui serait désignée par la lettre *A* dériverait du saccharose *A*, et l'autre du saccharose *B*. Or, ce n'est pas le cas: les deux saccharoses donnent par acétylation, ainsi que j'en suis assuré, la même modification, fusible à 70° et celle-ci, quelle que soit sa provenance, donne par sa stabilisation la même modification fusible à 75°. Il est donc nécessaire d'employer un autre mode de désignation pour les deux formes de l'octacétate. J'appellerai, dans ce qui suit, octacétate I la modification instable qui prend naissance en premier lieu et fond à 70°, et octacétate II celle qui résulte de la stabilisation de la première et dont le point de fusion est 75°.

Ces deux modifications possèdent la même composition et le même pouvoir rotatoire:

Combustions:

I.	0,1232 gr. de subst. ont donné 0,2232 gr. CO ₂ et 0,0617 gr. H ₂ O	
II.	0,1714 gr. de subst. ont donné 0,3124 gr. CO ₂ et 0,0868 gr. H ₂ O	
	Calculé pour C ₂₈ H ₃₈ O ₁₉	C 49,56 H 5,60%
	Trouvé I.	,, 49,41 ,, 5,61%
	II.	,, 49,71 ,, 5,66%

Dosage des acétyles:

Pour 0,2 gr. de subst. on calcule 23,6 cm³ de solution décimale de soude.

Trouvé I.	23,8
II.	23,7

Pouvoirs rotatoires dans le chloroforme:

I. <i>c</i> = 2,00	l = 1	t = 20°	α = + 1,19°	[α] _D = + 59,5°
II. <i>c</i> = 2,17	l = 1	t = 20°	α = + 1,29°	[α] _D = + 59,45°

Les deux modifications sont très solubles dans tous les dissolvants organiques usuels (alcools méthylique, éthylique et amylique, chloroforme, sulfure de carbone, benzène, toluène, acide acétique, acétone,

éther, éther acétique, éther de pétrole, pyridine). La modification I y paraît cependant légèrement plus soluble que la modification II. Toutefois les seuls de ces dissolvants qui se prêtent à une cristallisation par refroidissement de la solution saturée à chaud sont les alcools méthylique et éthylique, et mieux encore le sulfure de carbone. La substance s'y dépose dans tous les cas en longues aiguilles incolores. On ne remarque jamais que la dissolution ait provoqué la transformation de l'une des modifications dans l'autre: les points de fusion restent toujours exactement les mêmes. L'alcool méthylique, en particulier, ne convertit pas la modification stable en modification instable, ainsi qu'il le fait pour le saccharose.

Passage de la forme I à la forme II.

Revenant à l'observation qui a donné lieu à cette étude, et qui reposait sur l'élévation du point de fusion d'un octacétate conservé depuis deux ans, j'ajoute que le flacon qui le contenait n'était qu'à moitié plein et qu'il avait été ouvert à plusieurs reprises; la substance qui s'y trouvait avait donc été constamment en contact avec un certain volume d'air, et celui-ci avait été fréquemment renouvelé. J'ai tenu à savoir si cet air, ou l'humidité qu'il contenait, étaient pour quelque chose dans la transformation qui s'était opérée. Pour cela, ayant pris une vingtaine de grammes d'octacétate fraîchement préparé, j'en ai fait trois parts égales, et j'ai placé

- la première sous une cloche à côté d'un récipient plein d'eau,
- la deuxième dans un dessiccateur à acide sulfurique,
- la troisième dans un dessiccateur semblable où j'ai maintenu constamment un vide de 15 mm.

Je me trouvais ainsi à même de constater l'influence que pouvait avoir l'air humide, l'air sec, ainsi que l'absence de ces deux facteurs.

Pendant deux semaines j'ai pris chaque jour le point de fusion de chacun des trois échantillons. J'ai constaté qu'aucun changement ne se produisait dans les échantillons 2 et 3; leur point de fusion restait à 70°. Seul l'échantillon 1, maintenu à l'air humide, se modifiait. Son point de fusion s'est trouvé situé

après 3 jours à	68°
5	65°
11	72°
14	74°

Il y a donc eu, dans cet échantillon, abaissement du point de fusion dès les premiers jours, indice de la formation d'un mélange et par conséquent du début de la transformation du corps primitif en un autre; puis le point de fusion s'est relevé, manifestant ainsi la disparition progressive de l'un des constituants de ce mélange. Au bout de 14 jours la transformation était à peu près complète et le point de fusion très voisin de celui de l'octacétate II. Je n'ai pas cru nécessaire de pousser cette expérience plus loin; son résultat me semble

suffire à montrer que la stabilisation de l'octacétate I est rapide en présence de l'air humide, tandis qu'elle n'a pas lieu, du moins dans le même espace de temps, dans l'air sec ou dans le vide.

L'eau, contenue à l'état de vapeur dans l'air ambiant, favorise donc la transformation. J'ai voulu voir si elle le ferait aussi à l'état liquide et en l'absence d'air. L'octacétate fraîchement préparé est un peu soluble dans l'eau chaude (90°). Il faut environ un demi-litre pour en dissoudre 5 gr. Aucune saponification n'accompagne la dissolution, car, même après un chauffage inutilement prolongé, le liquide ne présente pas la moindre réaction acide. Par refroidissement de la solution ainsi préparée, la majeure partie de la substance dissoute s'est déposée sous la forme de belles aiguilles. Séparées par filtration et recristallisées dans le sulfure de carbone, celles-ci ont montré le point de fusion 75°, lequel n'a subi aucune dépression par le mélange avec l'octocétate II, mais s'est abaissé à 65° après son mélange avec l'octacétate I. Le passage de la forme I à la forme II avait donc été, sous l'influence de l'eau chaude, aussi complet que rapide.

Il a lieu aussi, quoique plus lentement, sous celle de l'eau froide : lors d'une acétylation du saccharose, après avoir versé dans l'eau le mélange d'anhydride acétique et d'acétate, j'avais interrompu l'opération et ce n'est que deux semaines plus tard que j'ai séparé par filtration le précipité qui s'était formé. Après l'avoir fait cristalliser dans l'alcool, j'ai pris son point de fusion et je l'ai trouvé à 75°.

En revanche, après une cristallisation dans le sulfure de carbone, l'octacétate I, resté deux mois avant d'être retiré par filtration, avait conservé son point de fusion de 70°.

Cette action de l'eau sur l'acétate de saccharose est donc en tout point semblable à celle qu'elle exerce sur le saccharose *B* qui, on l'a vu, se convertit en saccharose *A* par simple dissolution dans l'eau.

Passage de la forme II à la forme I.

J'ai indiqué plus haut que ce passage ne s'effectue pas par une cristallisation dans l'alcool méthylique, ni dans aucun autre dissolvant. Le seul moyen que j'aie trouvé jusqu'ici de l'opérer est de chauffer de nouveau l'acétate II avec de l'anhydride acétique et de l'acétate de sodium. Cette « réacétylation » m'avait au premier abord laissé penser que la transformation de l'acétate primitif pourrait peut-être reposer sur la perte d'un groupe acétyle. Mais cette supposition, rendue déjà peu probable par les propriétés si voisines des deux corps, a été vite démentie par les résultats des analyses.

Le produit du traitement de l'octacétate II par l'anhydride acétique s'est montré identique à l'octacétate I : point de fusion 70°, mélange avec l'acétate I : 70°, avec l'acétate II : 65°.

Il resterait maintenant à déterminer quel est le mécanisme de la transformation observée et quelles conclusions on en peut tirer sur la structure intime des molécules des deux modifications. Le peu de différence des points de fusion, l'identité des pouvoirs rotatoires, excluent toute supposition d'un changement dans leur constitution, tel, par exemple, que le passage de l'un des noyaux oxygénés de la forme pyranique à la forme furanique, ou vice-versa. Un changement dans la configuration, reposant sur la liaison, α ou β , des deux moitiés de la molécule, ne saurait, pour les mêmes raisons, se concevoir. Il ne peut donc s'agir ici de d'un cas encore plus subtile de configuration, rentrant dans la catégorie de ceux qui ont été l'objet des considérations récentes de *W. N. Haworth*¹⁾ et de *E. Cohen*²⁾, et sur lesquels il est difficile pour le moment de se prononcer.

Genève, Laboratoire de chimie organique de l'Université.

Sur les variations de quelques propriétés optiques de l'octo- acétyl-saccharose en présence de l'air

par **L. Duparc** et **R. Galopin**.

(2. VI. 30.)

La détermination des propriétés optiques des cristaux organiques est un moyen d'identification qui, jusqu'à présent, n'a guère été usité. La méthode de *Féodoroff* se prête admirablement à la détermination rapide des éléments de l'ellipsoïde optique du minéral, et des caractères qui en découlent. Elle permet d'opérer sur des cristaux incomplets, de très petites dimensions, qui ne se prêtent pas aux mesures cristallographiques ordinaires.

Au Laboratoire de Minéralogie de l'Université de Genève, on s'est déjà³⁾ préoccupé de cette question. La difficulté pratique réside surtout dans le choix d'un milieu dans lequel on puisse immerger les cristaux, milieu servant en quelque sorte de support. Il faut en effet que la substance en étude soit complètement insoluble aussi bien dans le milieu même que dans son dissolvant. Nous avons alors essayé tout un ensemble de substances, et avons arrêté notre choix sur un certain nombre de celles-ci: par exemple, le silicate de sodium en solution aqueuse, le baume de Canada dans le xylène, une nitro-cellulose dans l'acétate d'amyle, etc. . . . Bon nombre de substances telles que la cire,

¹⁾ The Constitution of Sugars, London 1929 et Soc. 1929, 2469.

²⁾ Z. El. Ch. 35, 620 (1929).

³⁾ *M. Gysin*, Quelques propriétés optiques de l'acide mucique. C. r. Soc. Phys. de Genève 46, 87 (1929).

les paraffines, les gélatines sont à rejeter comme étant biréfringentes elles-mêmes. Dans cette étude, M. le Dr. *Marc Cramer* nous a suggéré l'emploi de toute une série de substances dont plusieurs se sont trouvées excellentes.

Récemment M. le Prof. *A. Pictet* nous a communiqué quelques échantillons d'octo-acétyl-saccharose pour en étudier les propriétés. Les résultats nous ont paru si curieux, qu'ils nous ont engagés à examiner également un certain nombre d'échantillons de provenances diverses. C'est le résultat de cette étude qui fait l'objet de cette note et qui n'est qu'une introduction à un travail beaucoup plus complet sur les substances organiques qui paraîtra ultérieurement.

Propriétés optiques de l'octo-acétyl-saccharose.

Le corps examiné est de couleur blanche, et se présente sous le microscope sous forme d'aiguilles mesurant de 1 à 6 mm. de longueur et de 0.05 à 0.1 de largeur, qui ont la forme de longs rectangles généralement brisés aux deux extrémités probablement par la suite d'un clivage. Ces sections rectangulaires sont composées de 4 faces parallèles deux à deux; l'une est relativement large, l'autre très étroite; les cristaux sont ordinairement couchés sur la face la plus large. En lumière convergente, celle-ci donne l'image d'une bissectrice ng centrée, que nous verrons être positive. La trace du plan des axes soit np , est parallèle au grand côté du rectangle; donc l'extinction est droite et négative. Notons arbitrairement cette face (001).

La face étroite s'éteint à 0 par rapport à l'allongement pour la vibration np également; cette face est perpendiculaire à nm , donc parallèle à $ngnp$. Examinés au *Féodoroff*, ces cristaux nous ont donné les résultats suivants:

	Coordonnées n	Coordonnées h	$J =$
1er Cristal			
Premier plan . . .	225°	22°	nm
Deuxième plan . .	163°	2°	np
Face étroite (100) .	225°	22°	\perp à (010)
• 2ème Cristal			
Premier plan . . .	293°	5°	nm
Deuxième plan . .	22°	0°	np
Face étroite (100) .	293°	5°	\perp à (100)
Cassure (010) . . .	22°	0°	\perp à (010)

Sur une série d'autres déterminations, nous avons trouvé parfois des écarts de 2° à 3° pour l'angle formé par nm avec la normale à la face désignée par (100), ce qui peut être réel, ou tombe plus vraisemblablement dans la limite des erreurs.

De ces résultats nous tirons la conclusion suivante:

1) Le cristal est orthorhombique, avec $p = (001)$, $h^1 = (100)$ et $g^1 = (010)$, avec allongement $ph^1 = (001)(100)$, et plan des axes optiques parallèle à $h^1 = (100)$.

2) Le cristal est monoclinique, avec les 3 mêmes faces et la même orientation du plan des axes optiques, et un angle β très voisin de 90° .

Le diagramme construit sur les données indiquées montre que:

1) Le plan des axes optiques est perpendiculaire à un plan de symétrie.

2) La bissectrice aiguë est positive = ng .

Quant à l'angle $2V$ des axes optiques, il présente un intérêt tout particulier, car dans le cas qui nous intéresse, il pouvait se mesurer directement et avec exactitude, les deux axes optiques pouvant être relevés successivement à la platine *Féodoroff*. L'orientation étant connue, il était facile d'opérer sur un grand nombre de cristaux. Les résultats obtenus sont donnés dans les tableaux suivants: Chaque chiffre se rapporte à un cristal différent; il est lui-même la moyenne de 4 déterminations. Nous ajouterons que nous nous sommes contrôlés mutuellement. Les chiffres donnés en série ne sont pas corrigés, et correspondent à la valeur de $2H$; la moyenne seule a été rectifiée, en prenant comme indice moyen du cristal le chiffre de 1.456, celui des demi-boules étant de 1.55.

1ère Série — *Acétyl-saccharose frais sorti des eaux-mères.*

Valeur de $2H$		Valeur de $2V$
72°	72°	
72°	71°	
70° 30'	71° 30'	
71° 30'	71° 30'	
70°		
Moyenne . . .	71° 20'	

Nous avons eu l'idée de vérifier les propriétés optiques de l'octo-acétyl-saccharose sur des cristaux provenant de préparations plus ou moins anciennes, extraits des eaux mères, et conservés en tubes. Nous ne parlerons ici que de l'angle des axes optiques, les propriétés cristallographiques restant les mêmes.

2ème Série — *Octo-acétyl-saccharose après trois jours de conservation.*

Valeur de $2H$		Valeur de $2V$
74° 30'	73° 30'	
74° 30'	72° 30'	
72° 30'	74° 30'	
Moyenne . . .	73° 40'	

3ème Série — *Octo-acétyl-saccharose après quatre jours de conservation.*

Valeur de 2 H		Valeur de 2 V
73°	72° 30'	
71°	74°	
71° 30'	72° 30'	
71°	72°	
Moyenne . . . 72° 13'		

4ème Série — *Octo-acétyl-saccharose après 10 jours de conservation.*

Valeur de 2 H		Valeur de 2 V
73° 30'	75°	
75°	74° 30'	
74°		
72° 30'		
Moyenne . . . 74° 5'		

5ème Série — *Octo-acétyl-saccharose de plus de 2 mois de conservation*

Valeur de 2 H		Valeur de 2 V	
75°	76°		
76°	75°		
75°	74° 30'		
74°	75°		
76°	76°		
74° 30'	73°		
75° 30'	74° 30'		
75°	75°		
74° 30'	74° 30'		
74° 30'	75°		
Moyenne . . . 74° 53'			80° 42'

6ème Série — *Octo-acétyl-saccharose après deux ans de conservation.*

Valeur de 2 H		Valeur de 2 V
75° 30'	75°	
75° 30'	75°	
Moyenne . . . 75° 7'		

Le tableau suivant récapitule nos observations:

Age de la préparation	2 V
1 jour	76° 44'
3 jours	79° 18'
4 jours	77° 44'
10 jours	79° 46'
2 mois	80° 42'
2 ans	80° 54'

Il résulte de cet examen qu'en présence de l'air, l'octo-acétyl-saccharose, sans changer ses caractères cristallographiques, se transforme en une substance dont l'angle $2V$ est de 4° environ inférieur à celui du produit frais. Cette transformation est révolue déjà après un mois environ, elle doit être plus ou moins rapide selon que le flacon a été ouvert plus ou moins souvent. Ainsi le produit conservé pendant 4 jours, est moins transformé que celui âgé de 3 jours seulement, le flacon contenant ce dernier ayant été ouvert plus fréquemment.

Ce qui tend à prouver l'influence de l'air dans ces transformations, est le fait qu'un produit frais sorti des eaux-mères et sitôt inclus dans le silicate de sodium, reste stable, et conserve ses propriétés optiques jusqu'à ce jour, alors que le même produit mis en tube au contact de l'air change rapidement comme nous l'avons vu plus haut.

Nous ferons remarquer que la mesure de l'angle des axes optiques par la méthode de *Fedoroff* comporte une précision de 2° à 3° ; on pourrait donc objecter que les variations que nous avons observées se trouvent dans la limite des erreurs possibles; mais en jetant un coup d'œil sur la série des mesures, on verra que les différences que nous avons constatées sont vraiment systématiques. Dans les moyennes nous n'avons écarté aucun chiffre extrême.

Nous avons maintenant examiné l'octo-acétyl-saccharose au point de vue de ses indices de réfraction par la méthode de *Becke*. Nous rappellerons qu'elle est basée sur le déplacement d'une frange lumineuse de réflexion totale quand on relève lentement le tube du microscope après la mise au point et qu'on utilise un objectif fortement grossissant. La frange monte toujours dans celui des deux corps en contact qui est le plus réfringent, qu'il soit solide ou liquide. Dans le cas d'égalité des indices des deux milieux, il n'y a plus de frange, et le relief du corps examiné disparaît complètement, si ce dernier est solide et immergé dans un liquide.

Nous avons examiné les deux produits extrêmes, celui préparé dans la journée, et celui de deux ans. Le cristal était couché sur la face (001), donnant l'indice np parallèle à l'allongement, et nm perpendiculaire. Le liquide choisi a été la glycérine d'indice $N = 1.455$. Nous avons toujours observé sur l'octo-acétyl-saccharose frais:

np = ou légèrement plus petit que 1,455
 nm notablement plus grand que 1,455.

Nous avons alors examiné le produit dans la térébenthine d'indice $N = 1.462$, et trouvé que nm est très légèrement inférieur à ce chiffre.

Si maintenant on passe à l'octo-acétyl-saccharose plus ancien, on trouve:

np notablement plus petit que 1,455
 nm = ou légèrement plus grand que 1,455 et plus petit que 1,462.

Nous ajouterons même que lorsqu'on plaçait nm parallèlement à la section du polariseur, le relief disparaissait complètement.

Comme on pouvait s'y attendre, il y a donc une différence appréciable entre les indices des deux corps.

Pour bien le vérifier, nous avons fait faire par un tiers deux préparations du produit frais et du produit ancien, pour voir si leur identification était possible. Celle-ci a été effectuée en quelques instants, avec la plus grande facilité.

Nous avons fait ensuite une seconde expérience sur deux produits, l'un frais, l'autre dont la préparation datait de 4 jours; l'identification a encore été possible, bien que déjà plus délicate.

Nous avons enfin fait 5 préparations; une seule avec le produit frais, 4 autres avec des octo-acétyl-saccharose d'âges variés. Seule la préparation du produit frais a pu être différenciée franchement des 4 autres.

Il résulte de ces différentes observations que l'octo-acétyl-saccharose frais se transforme rapidement au contact de l'air en un corps ayant les mêmes propriétés cristallographiques générales, mais se différenciant du produit fraîchement préparé par la valeur des indices de réfraction, et par celles de l'angle des axes optiques.

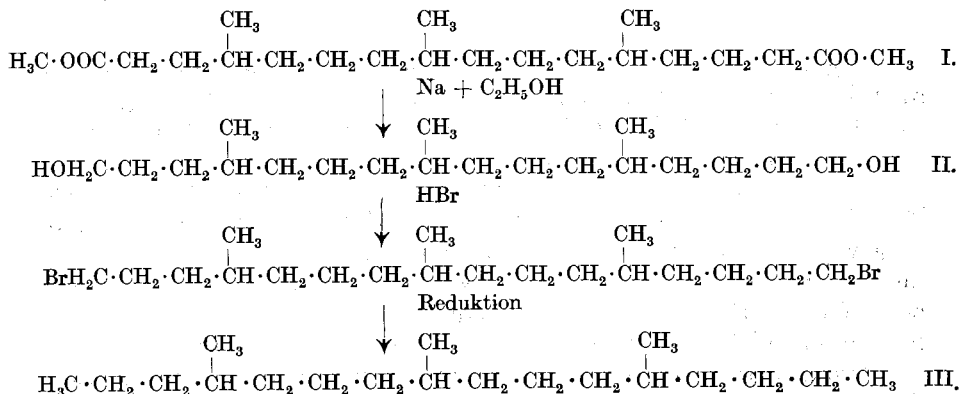
Genève, Laboratoire de Minéralogie de l'Université.

Pflanzenfarbstoffe XXI. Überführung von Crocetin in Crocetan

von P. Karrer und Th. Golde.

(23. V. 30.)

Den dem α -Crocetin zu Grunde liegenden gesättigten Kohlenwasserstoff, das 4,8,12-Trimethyl-hexadecan oder Crocetan III, haben wir aus dem Tetradekahydro- γ -crocetin I über das 4,8,12-Trimethyl-hexadecandiol-(1,16) auf folgendem Wege bereitet¹⁾:



¹⁾ Vergleiche hierzu auch die Darstellung des Bixans, R. Kuhn und L. Ehmman, Helv. 12, 904 (1929).

Crocetan ist eine farblose, optisch inaktive Flüssigkeit, die unter 0,5 mm Druck bei 135° siedet. Es wird von Petroläther, Chloroform und Schwefelkohlenstoff leicht, von Eisessig sowie Alkohol schwerer gelöst.

Experimentelles.

Reduktion des Tetradekahydro-γ-crocetins zum 4,8,12-Trimethylhexadecan-diol-(1,16).

Zu 15 g Natriumstückchen, die sich in einem 2 L-Rundkolben befinden, lässt man die Lösung von 10 g Tetradekahydro-γ-crocetin in 150 cm³ absolutem Alkohol rasch zufließen. Nach dem Abklingen der heftigen Reaktion wird die Masse so lange auf dem Wasserbad erwärmt, bis alles Natrium gelöst ist, hierauf der überschüssige Alkohol im Vakuum abdestilliert, der Rückstand mit Wasser versetzt und ausgeäthert. Der Ätherextrakt enthält das gebildete Glykol, in der alkalischen, wässrigen Schicht bleiben die noch nicht reduzierten Anteile der Dicarbonsäure.

Um die letzteren ebenfalls auszunützen haben wir sie aus der wässrigen Lösung durch Ansäuern abgeschieden, ausgeäthert und in der getrockneten Ätherlösung mit Diazomethan erneut verestert. Hierauf wurde dieser Ester wieder mit Natrium und Alkohol in der vorher beschriebenen Weise reduziert und schliesslich mit den auch jetzt noch nicht zum Glykol reduzierten Anteilen die Veresterung und die Reduktion zum dritten Mal vorgenommen. Auf diese Weise konnten im ganzen etwa 8 g Trimethyl-hexadecan-diol-(1,16) erhalten werden.

Die Verbindung, wasserdampftilliert unter 0,1 mm bei 180—181° (unkorr.). Sie ist eine ölige, wasserklare Flüssigkeit.

0,00734 g Subst. gaben 0,02050 g CO₂ und 0,00705 g H₂O.

C ₁₉ H ₄₀ O ₂	Ber. C 75,92	H 13,42 %
	Gef. „ 76,16	„ 13,14 %

Crocetan.

6 g des vorherbeschriebenen Glykols wurden in zwei Portionen in zwei Bombenröhren mit 16 g 30-proz. Bromwasserstoff-Eisessiglösung ca. 7 Stunden auf 150° erhitzt. Nach der Abkühlung waren in den Bombenröhren zwei Schichten vorhanden.

Die vereinigten Lösungen wurden mit Pentan extrahiert, und der Extrakt zuerst mit Wasser, dann mit verdünnter Lauge mehrere Male gut ausgewaschen. Nach dem Abdampfen des Pentans wird der Kolben mit dem Rückstand ca. 15 Minuten evakuiert, um den Rest des Pentans zu entfernen. Das auf diese Weise hergestellte Dibromid ist eine dunkelbraune, ölige Flüssigkeit mit starker Fluoreszenz. Ausbeute 6,2 g.

Um das Brom abzuspalten, wird das Bromid mit 15 g verkupferten Zinkflittern in 200 cm³ 60-proz. Essigsäure im Ölbad ca. 18 Stunden auf 150° erwärmt. Hernach haben wir die Lösung ausgeäthert, mit Wasser

und verdünnter Natronlauge mehrmals gut gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und schliesslich den Äther abgedampft. Die zurückgebliebene, dunkelbraune, ölige Flüssigkeit zeigt starke Fluoreszenz. Im Hochvakuum destilliert sie unter 0,5 mm Druck scharf bei 135°. Das Destillat ist fast farblos. Ausbeute 3,3 g.

Um den so erhaltenen Kohlenwasserstoff von etwaigen Beimengungen vollständig zu reinigen, wurde er in Pentan aufgenommen und mit konz. Schwefelsäure, dann mit Wasser und schliesslich mit konz. Kalilauge in einem Scheidetrichter ausgeschüttelt. Sämtliche Verunreinigungen, ca. ½ g, werden durch die Schwefelsäure entfernt.

Der so gereinigte Kohlenwasserstoff siedet scharf bei 135° (½ mm Druck) und destilliert ohne Vorlauf vollständig farblos über. Ausbeute 2,74 g.

0,010015 g Subst. gaben 0,031260 g CO₂ und 0,013275 g H₂O

C ₁₉ H ₄₀	Ber. C 84,97	H 15,03 %
	Gef. „ 85,13	„ 14,83 %

$n_D^{19,8} = 1,44937$	$d_4^{19,8} = 0,8027$
------------------------	-----------------------

Ber. Mol.-Refr. 89,94	Gef. Mol.-Refr. 89,72.
-----------------------	------------------------

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

Pflanzenfarbstoffe XXII. Ester des Xanthophylls

von P. Karrer und Seiichi Ishikawa.

(23. V. 30.)

Nachdem *P. Karrer*, *H. Wehrli* und *A. Helfenstein* nachgewiesen¹⁾ hatten, dass die sauerstoffhaltigen Carotinoide Xanthophyll, Zeaxanthin, Lutein und Fucoxanthin nicht ätherartig gebundene Sauerstoffatome, sondern Hydroxylgruppen enthalten, wurden selbstverständlich Veresterungsversuche an diesen Verbindungen begonnen, die ohne Schwierigkeiten zum Ziel führten; diese Arbeiten reichen auf den Anfang dieses Jahres zurück.

Kürzlich²⁾ haben nun *R. Kuhn*, *A. Winterstein* und *W. Kaufmann* die interessante Tatsache mitgeteilt, dass das Physalien, welches *R. Kuhn* und *W. Wiegand*³⁾ noch für eine vom Isopren C₅H₈ durch Kondensation ohne Dehydrierung sich ableitende Verbindung C₆₀H₉₆O₄ hielten, in Wirklichkeit der Di-palmitinsäure-ester des Zeaxanthins C₇₂H₁₁₆O₄ ist.

¹⁾ Helv. 13, 87, 268 (1930).

²⁾ Naturwissenschaften 1930, 418.

³⁾ Helv. 12, 499 (1929).

Zu gleicher Zeit kommen auch *L. Zechmeister* und *L. v. Cholnoky* bezügl. der Natur des Physaliens, welches sie aus Bocksdornbeeren isolierten, zum nämlichen Resultat¹⁾. (Anmerkung bei der Korrektur).

Wir veröffentlichen im folgenden einige am Xanthophyll und Lutein bisher ausgeführten Veresterungen²⁾ und beabsichtigen, dieses Gebiet, das sich auf der Erkenntnis der Alkoholnatur der Xanthophylle aufbaut, weiter zu verfolgen, und auch die Verätherung der Xanthophylle zu studieren.

Da das Blatt-xanthophyll, wie wir früher³⁾ ausführten, ein Gemisch von Stereoisomeren zu sein scheint, dürfte dies vielleicht auch für die daraus hergestellten Ester gelten.

Was die physikalischen Eigenschaften der Xanthophyll-ester anbelangt, so scheint uns am bemerkenswertesten ihre Verteilung zwischen Methylalkohol und Petroläther zu sein: im Gegensatz zu den Xanthophyllen selbst und in Übereinstimmung mit den Kohlenwasserstoffen Carotin und Lycopin werden sie im Entmischungsversuch ganz oder grossenteils vom Petroläther aufgenommen. Hieraus ergibt sich, dass die kolorimetrische Bestimmung des Carotins nach *Willstätter* und *Stoll*⁴⁾, die auf der Trennung des Xanthophylls vom Carotin durch Scheidung mittels Alkohol-Petroläther beruht, nur dann richtige Resultate geben kann, wenn Xanthophyll-ester fehlen bzw. verseift sind; anderenfalls werden diese mit Carotin mitbestimmt.

Die bisher spektroskopisch untersuchten Ester des Xanthophylls und Luteins zeigen zwei starke Absorptionsbänder, die denjenigen des Xanthophylls und Luteins sehr ähnlich, gegenüber den letzteren aber um eine Kleinigkeit gegen das langwellige Spektrum hin verschoben sind. Immerhin ist diese Verschiebung so gering, dass bei einer oberflächlichen Beobachtung das Absorptionsspektrum solcher Xanthophyll-ester mit demjenigen des Xanthophylls verwechselt werden könnte, was bei der spektroskopischen Untersuchung solcher Carotinoide inskünftig zu beachten bleibt.

Absorptionsspektre:

Xanthophyll	Xanthophyll-dibenzoat	Lutein-distearat
in Alkohol	in Alkohol	in Alkohol
488 — 472 $\mu\mu$	490 — 475 $\mu\mu$	490 — 475 $\mu\mu$
455 — 442 „	460 — 443 „	459 — 445 „
in CS ₂	in CS ₂	in CS ₂
514 — 502 $\mu\mu$	520 — 500 $\mu\mu$	520 — 505 $\mu\mu$
483 — 471 „	488 — 465 „	487 — 471 „

¹⁾ Z. physiol. Ch. **189**, 159 (1930).

²⁾ Diese Versuche wurden von den Herren *A. Helfenstein* und *H. Wehrli* unterstützt.

³⁾ Helv. **12**, 790 (1929).

⁴⁾ Untersuchungen über die Assimilation der Kohlensäure 1918, S. 19 ff.

Die Arbeit wurde teilweise mit Mitteln ausgeführt, welche die Stiftung für wissenschaftliche Forschung an der Universität Zürich in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt hatte.

Experimenteller Teil.

1. Darstellung von acetyliertem Perhydro-xanthophyll.

Perhydro-xanthophyll lässt sich durch Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat in der Wärme in das Diacetat verwandeln. Man erhitzt z. B. 3 g des Perhydrokörpers mit 8 cm³ Essigsäure-anhydrid und 2 g Natriumacetat während 2 Stunden, verdünnt hierauf die Lösung mit Wasser und verrührt einige Zeit. Hierauf wird ausgeäthert, die Ätherschicht mit Bicarbonat säurefrei gewaschen und nach dem Trocknen verdampft. Es hinterbleibt ein dickes, in Wasser unlösliches Öl, welches nach der Analyse und der Verseifungszahl Perhydro-xanthophyll-diacetat ist.

C ₄₄ H ₈₂ O ₄	Ber. C 78,27	H 12,23	CH ₃ CO 12,74 %
	Gef. „ 78,32; 78,42	„ 12,84; 12,19	„ 10,24 %

2. Bestimmung der aktiven Wasserstoffatome (OH-Gruppen) im Perhydro-xanthophyll und Perhydro-zeaxanthin.

In Ergänzung der früher an Xanthophyll und Zeaxanthin selbst ausgeführten Bestimmungen der aktiven Wasserstoffatome wurde jetzt auch an den beiden Perhydroverbindungen die Zahl der Hydroxylgruppen durch Bestimmung nach *Zerewitinoff* ermittelt. In Übereinstimmung mit den früheren Ergebnissen fanden wir auch im Perhydro-xanthophyll und Perhydro-zeaxanthin 2 Hydroxylgruppen.

Substanz	Ein- wage mg	Zimmertemp.		50°		85°	
		CH ₄ cm ³ 0°760 mm	OH- Gruppen	CH ₄ cm ³ 0°760 mm	OH- Gruppen	CH ₄ cm ³ 0°760 mm	OH- Gruppen
Perhydro-xanthophyll	22,27	1,061	1,26	1,413	1,68	1,381	1,63
Perhydro-zeaxanthin	22,66	1,168	1,37	1,552	1,82	1,489	1,75
Perhydro-zeaxanthin	17,03	1,232	1,91	1,663	2,26	1,570	2,43

3. Xanthophyll-dibenzoat.

0,25 g Xanthophyll wurden in 3 cm³ absolut trockenem Pyridin gelöst, hierauf 0,5 g Benzoylchlorid hinzugegeben, und die Reaktionsmasse 1 Stunde bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Hierauf erwärmten wir dieselbe noch 15 Minuten auf dem Wasserbad und gossen hernach in 50 cm³ Methylalkohol, wobei das Xanthophyll-dibenzoat in Form eines voluminösen, roten Niederschlages ausfiel. Dieser wurde abfiltriert und

zweimal aus absolutem Äthylalkohol umkrystallisiert, wobei das Xanthophyll-dibenzoat in mikroskopischen, roten Blättchen erhalten wurde. Es schmilzt bei ca. 165° und ist, im Gegensatz zum Xanthophyll, in Petroläther und Ligroin ziemlich leicht löslich. Wird die Petroläther-Methylalkohol-Lösung von Xanthophyll-dibenzoat durch Zusatz eines Tropfen Wassers entmischt, so geht der Farbstoff im Gegensatz zum Xanthophyll in die Petrolätherschicht.

0,008075 g Subst. gaben 0,024565 g CO₂ und 0,006030 g H₂O
 $C_{54}H_{64}O_4$. Ber. C 83,4 H 8,30 %
 Gef. „ 83,0 „ 8,29 %

4. Xanthophyll-di-[p-nitrobenzoat].

Die Veresterung des Xanthophylls mit p-Nitro-benzoylchlorid in Pyridin erfolgte in ähnlicher Weise wie dies im vorstehenden Beispiel mit Benzoylchlorid beschrieben wurde. Das p-Nitro-benzoylchlorid wurde in der doppelten der theoretisch notwendigen Menge angewandt. Beim Eingiessen der Reaktionsflüssigkeit in Alkohol fiel der Xanthophyll-di-p-nitro-benzoesäure-ester fast quantitativ in Form eines roten Pulvers aus. Er ist in Alkohol auch in der Hitze so gut wie unlöslich, sehr schwer löslich in Petroläther und Ligroin, etwas besser in Benzol, aus dem wir ihn umkrystallisierten. Er erscheint dabei in mikrokrystalliner Form; die Farbe des Pulvers ist intensiv rot. Smp. 210°. Die Substanz eignet sich infolge ihrer ausserordentlichen Schwerlöslichkeit in organischen Lösungsmitteln zur Abtrennung und Charakterisierung des Xanthophylls.

0,01013 g Subst. gaben 0,28 cm³ N₂ (19°, 725 mm)
 Ber. N = 3,2 %
 Gef. „ = 3,08 %

5. Xanthophyll-diacetat.

Die Herstellung dieser Verbindung geschah durch Einwirkung von Essigsäure-anhydrid auf Xanthophyll in Pyridinlösung. Die Reaktion ist nach einstündigem Erwärmen auf dem Wasserbad beendet. Das Xanthophyll-diacetat krystallisiert aus Benzol-Alkohol in Krystalldrusen und schmilzt bei 170°. Es ist in Benzol und Petroläther löslich, dagegen sehr wenig in Methylalkohol.

$C_{44}H_{60}O_4$ Ber. C 80,93 H 9,2 %
 Gef. „ 80,79 „ 8,9 %

6. Xanthophyll-distearat.

Zu einer Lösung von 0,5 g Xanthophyll in 6 cm³ Pyridin gibt man 2,0 g Stearinsäure-chlorid, lässt die Mischung 2 Stunden bei Zimmertemperatur stehen, erwärmt hierauf 20 Minuten auf dem Wasserbad und gießt die Reaktionsmasse in Alkohol, wobei ein roter, flockiger Niederschlag, das Xanthophyll-distearat ausfällt. Die Verbindung wird zur Reinigung in wenig warmem Benzol oder Petroläther gelöst, und mit dem doppelten Volumen warmem Alkohol versetzt, wobei beim Erkalten

das Xanthophyll-distearat in hübschen, z. T. mehreckigen, z. T. wetzsteinförmigen Blättchen auskrystallisiert. Diese scheinen unter dem Mikroskop hellgelb, in festem, getrocknetem Zustande ziemlich tiefrot. Smp. 87°. Die Verbindung löst sich leicht in Benzin und Benzol, dagegen nur spurenweise in Alkohol; sie geht daher bei der Scheidungsprobe zwischen Methylalkohol und Petroläther vollständig in den letzteren.

0,007485 g Subst. gaben 0,022675 g CO₂ und 0,007445 g H₂O.

C ₇₆ H ₁₂₄ O ₄	Ber. C 82,8	H 11,3 %
	Gef. „ 82,62	„ 11,13 %

7. Lutein-distearat.

Die Herstellung dieser Verbindung geschieht in gleicher Weise wie die Darstellung des Xanthophyll-distearats. Sie gleicht der letzteren Substanz auch bezüglich ihren Löslichkeitsverhältnissen vollkommen, und krystallisiert aus einer Mischung von Benzol und Alkohol in gelbroten Nadeln, die bei 85° schmelzen.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

Oxydation mit Fluor XVI¹⁾. Einwirkung von Fluor auf Lösungen der Salze von Zinn und Eisen; Darstellung von Kobalt(III)perchloratlösungen elektrochemisch und mit Fluor

von Fr. Fichter und Aron Goldach²⁾.

(15. IV. 30.)

1. Zinn(II)Salze und Fluor.

Die Oxydation von Kationen niederer zu solchen höherer Valenzstufe durch Fluor wurde in unserem Laboratorium bisher untersucht an Kobalt(II)salzen³⁾, an Chrom(III)sulfat und Mangan(II)sulfat⁴⁾, an Thallium(I)salzen, Mangan(II)phosphat, Kupfer(II)salzen und Blei(II)salzen⁵⁾ und endlich an Silber(I)salzen⁶⁾. *W. Bancroft* und *Newton C. Jones*⁷⁾ haben viele unserer Versuche wiederholt und bestätigt und haben insbesondere die Fluorierung von angesäuerten Blei(II)salzlösungen erfolgreich durchgeführt, indem es ihnen gelang, Blei(IV)fluoridlösungen zu gewinnen. In diesem Fall beeinträchtigt das als Nebenprodukt entstehende Wasserstoffperoxyd die Höherladung des Kations nicht.

Die bisher studierten Beispiele der Oxydation von Kationen umfassen grösstenteils Fälle, in denen sich Fluor als besonders leistungs-

¹⁾ XV, vgl. Helv. 13, 373 (1930).

²⁾ Auszug aus der handschriftl. Diss. *A. Goldach*, Basel 1930.

³⁾ Helv. 9, 1093 (1926).

⁵⁾ Helv. 12, 214 (1929).

⁴⁾ Soc. 1928, 1862.

⁶⁾ Helv. 13, 99 (1930).

⁷⁾ Tr. Am. Electrochem. Soc. 55, 183 (1929).

fähiges Oxydationsmittel bewährte. Wir haben nun auch Kationen herangezogen, bei welchen die Oxydation im Gegenteil recht leicht verläuft, und dabei einige interessante Beobachtungen gemacht.

Als erstes Beispiel wählten wir *Zinn(II)sulfat*; bei Sulfaten wird die Oxydation durch Fluor am wenigsten durch Nebenreaktionen gestört.

Zur Darstellung¹⁾ wurde Zinn(II)hydroxyd aus frisch bereitetem Zinn(II)chlorid in einem durch Kohlendioxyd von Luft befreiten Kolben mit Ammoniak gefällt und in Kohlendioxydatmosphäre abfiltriert und ausgewaschen. Ein derartiges feuchtes Hydroxyd löst sich ziemlich leicht in verdünnter Schwefelsäure auf; die Säure wurde im Überschuss angewandt²⁾. In der unter Kohlendioxyd aufbewahrten Lösung wurde der Zinn(II)gehalt jodometrisch und der Sulfatgehalt gravimetrisch bestimmt.

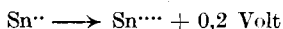
5 cm³ verbrauchten 68,8 cm³ Jodlösung vom Titre 0,915, entsprechend 62,95 cm³ 0,1-n. Jodlösung.

5 cm³ gaben 1,1674 g BaSO₄, entsprechend 96,06 g SO₄'' im Liter.

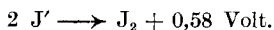
Die Lösung ist 0,629 molar an Sn⁺⁺ und 1 molar an SO₄'.

Zur Fluorierung kam die Lösung in ein Bechergläschen, in welches das Platinröhrchen des Fluorapparates eintauchte, während ein kleiner Platinrührer für gute Zerteilung der Gasblasen sorgte.

Wie bei den bisherigen Fluorierungsarbeiten wurde auch hier vor dem eigentlichen Experiment die Bestimmung von freiem Fluor im Gasstrom vorgenommen, um von den Unregelmässigkeiten des Fluorerzeugungsapparates unabhängig zu sein. Doch wenn dazu eine neutrale Kaliumjodidlösung angewandt und nachher der Oxydationseffekt in Zinn(II)sulfatlösung bei gleichlanger Fluorierung durch jodometrische Titration vor und nach der Einwirkung gemessen wurde, so zeigte sich überraschenderweise eine weit über 100% hinausgehende Ausbeute. Daran trug nicht etwa der Luftsauerstoff schuld; denn dasselbe Volumen Zinn(II)sulfatlösung im gleichen Becherglas bei derselben Temperatur und derselben Rührgeschwindigkeit gleichlang der Luft ausgesetzt, zeigte nur eine verschwindende Abnahme des Zinn(II)gehalts. Der Fehler liegt vielmehr an der ungenügenden Absorption und Ausnützung des Fluors in der Kaliumjodidlösung. Ein Vergleich der Potentiale zeigt ohne weiteres, dass die Reaktion



leichter verläuft als die Reaktion



Erst die Anwendung alkalischer Kaliumjodidlösung³⁾ zur Bestimmung des Fluorgehaltes (150—200 g KJ und 50 g KOH im Liter) sowie grössere Rührgeschwindigkeit (vgl. nächsten Abschnitt) während der Fluorierung ergaben höhere, richtigere Werte für den Fluorgehalt, die nun in Übereinstimmung standen mit der Ausbeute an Zinn(IV)ion.

¹⁾ *Bouquet*, J. pharm. [3] 11, 459 (1847); *Ditte*, Ann. chim. [5] 27, 159 (1882).

²⁾ Sonst tritt Hydrolyse ein. *Longi*, Arch. Pharm. 223, 811 (1885).

³⁾ Vgl. XV, Helv. 13, 379 (1930).

Das sei belegt durch einige typische Versuche, aus denen hervorgeht, dass die Fluorausnützung bei kurzer Fluorierung vollständig ist, während nach Massgabe der Konzentrationsverminderung der Zinn(II)-kationen die Oxydationsausbeute sinkt.

Tabelle I.

Vers. Nr.	Dauer Min.	Fluor cm ³ 0,1-n. Na ₂ S ₂ O ₃	Titer d. Sn ⁺⁺ -Lösung cm ³ 0,1-n. J ₂ vor nach der Fluorierung		Oxydierte Lösung cm ³ 0,1-n. J ₂	Oxydations-effekt %
28	5	61,3	251,8	187,57	64,23	105
29	5	64,5	„	183,0	68,8	107
30	10	122,6	„	134,5	117,3	96
31	20	230,56	„	46,66	205,14	89

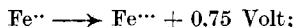
Die Versuche wurden bei Zimmertemperatur durchgeführt, da Erwärmung (bis 40°) wohl die Ausnützung des Fluors verbessert, aber die Gefahr der Abscheidung von Zinnsäure (bei 60°) mit sich bringt.

Irgend einen Beleg für das sehr wahrscheinliche Vorliegen von Stannifluorwasserstoffsäure haben wir nicht gefunden; ebensowenig führt ein Zusatz von Kaliumfluorid zur Abscheidung des (nicht genügend schwer löslichen) Kalium-hexafluorostannats K₂[SnF₆]. Die Reaktionen von Schwefeltetroxyd zeigen sich erst nach völliger Oxydation der Zinn(II)kationen; Wasserstoffperoxyd fehlt, wie stets bei Verwendung von schwefelsauren Lösungen.

Die gute Ausnützung des Fluorgases bei dieser Oxydation lässt die Möglichkeit voraussehen, den Fluorgehalt im Rohgas durch Vermittlung von Zinn(II)sulfat jodometrisch zu bestimmen¹⁾.

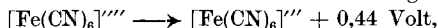
2. Eisen(II)Salze und Fluor.

Die Aufladung von Eisen(II)ion zu Eisen(III)ion verlangt bei einfachen Salzen ein Potential von



die Verhältnisse für eine gute Ausnützung der Oxydationskraft des Fluors liegen wesentlich ungünstiger als bei den Zinn(II)salzen des vorigen Abschnittes.

Die Anwendung von Komplexsalzen erniedrigt das Potential bedeutend; bei den Hexacyanokomplexen sind kaum mehr als zwei Drittel des obigen Potentials erforderlich:



und bei Verwendung von Eisen(II)fluorid mit einem genügenden Überschuss von Fluorionen wird das Potential infolge der grossen Beständigkeit des Hexafluorferrikomplexes [FeF₆]⁺⁺⁺ auf Null heruntergedrückt oder sogar auf die negative Seite verschoben²⁾.

Wir begannen unsere Versuche mit schwefelsäurehaltigen Eisen(II)-sulfatlösungen, arbeiteten dann mit Kaliumferrocyanid, und gingen

¹⁾ Das bringt freilich die Unbequemlichkeit des an der Luft veränderlichen Titers der Zinn(II)sulfatlösung mit sich.

²⁾ L. Michaelis, Oxydations- und Reduktionspotentiale, Springer, Berlin 1929, S. 43.

schliesslich, da unser Oxydationsmittel sowieso Fluorion in die Lösung hineinbringt, zu Eisen(II)fluoridlösungen als Ausgangsmaterial über.

Aber selbst in diesem günstigsten Fall und unter Zusatz von Natriumfluorid zur Zurückdrängung der Dissoziation des Ferrifluoridkomplexes bedurfte es noch einer mechanischen Verbesserung, um das Ziel völlig zu erreichen. Es zeigte sich nämlich, dass die Umdrehungszahl des kleinen Platinrührers einen wesentlichen Einfluss auf die Ausnützung des Fluorgases ausübt. Während bei 1000 Touren/Min. die Ausbeute an Eisen(III)ion, bezogen auf das eingeleitete Fluor, wenigstens bei Zimmertemperatur, nur etwa 60% beträgt, steigt sie auf fast 100%, sobald man die Umdrehungszahl auf 4000 Touren/Min. steigert. Somit haben die anfänglich mit so schlechtem Nutzeffekt verlaufenden Versuche mit Eisen(II)salzen eine wichtige Verbesserung der Methodik ergeben durch die Erkenntnis des Einflusses, den die Rührgeschwindigkeit ausübt.

Die analytische Verfolgung des Oxydationsvorgangs zeigte die bekannte Schwierigkeit¹⁾, dass bei Gegenwart von Flussäure die Titration des Eisen(II)gehaltes mit Kaliumpermanganat keine sicheren Werte liefert. Wir konnten wohl die Ausgangslösungen, auch Eisen(II)fluorid bei Gegenwart von viel Schwefelsäure oxydimetrisch bestimmen, aber in den fluorierten Lösungen haben wir den Gehalt am entstandenen Eisen(III)salz jodometrisch gemessen, indem die Lösung in einer Stöpselflasche in Kohlendioxidatmosphäre mit Kaliumjodid versetzt und mit konz. Salzsäure kräftig angesäuert wurde; nach 20 Minuten wurde das ausgeschiedene Jod mit 0,1-n. Natriumthiosulfatlösung titriert.

In der Tabelle II sind einige typische Versuche zusammengestellt. Aus Versuch 1 ergibt sich, dass bei Anwendung ca. normaler Eisen(II)sulfatlösung bei Zimmertemperatur die Fluorausnützung nicht einmal 50% erreicht; erst eine Steigerung der Temperatur auf 100° erhöht die Ausnützung auf 80% (Vers. 6). An einer halbnormalen Kaliumferrocyanidlösung (Vers. 9, 12 und 13) steigert die Vergrösserung der Umdrehungszahl des Rührers die Ausnützung von 62 auf 82%. Verwendet man als Ausgangsstoff Eisen(II)fluorid²⁾ unter Zusatz von Natriumfluorid, so lässt sich die Ausnützung des Fluors auf fast 100% bringen (Vers. 16, 17, 18, 19), während die Ausbeute an Eisen(III)ionen, bezogen auf die vorhandenen Eisen(II)ionen, fast 30% beträgt, obschon die Lösung wegen der Schwerlöslichkeit des Natriumhexafluorferriats in Beziehung auf Eisen(II)ion nur 0,182-n. ist. Durch Steigerung der Konzentration einer Eisen(II)sulfatlösung auf 1,47-n. und durch Verwendung eines grossen Überschusses dieser Lösung kann man schliesslich mit rasch laufendem Rührer in kurzem Versuch die Ausnützung des Fluors auch auf 71% steigern, wobei aber nur 2,5% des Eisen(II)salzes angepackt werden.

¹⁾ *Alex. Classen*, Theorie und Praxis der Massanalyse, 1912, 361.

²⁾ Dargestellt durch Auflösen von Eisenpulver in überschüssiger Flussäure.

Tabelle II.

Versuchsdauer durchweg 5 Minuten.

Vers. Nr.	Fluor cm ³ 0,1-n. Na ₂ S ₂ O ₃	Formel	Eisen(II)-salz Volumen der Lsg. cm ³	Konz. 0,1-n. cm ³ KMnO ₄	Temp.	Rührer Touren p. Min.	Eisen- (III)- salz cm ³ 0,1-n. J ₂	Oxydations- effekt %	
								bez. auf F ₂	bez. auf Fe ⁺⁺
1	43,0	FeSO ₄	20	211,23	18°	1000	21,0	48	9
6	52,15	„	„	211,23	100°	„	42,09	80	19
9	21,96	K ₄ [Fe(CN) ₆]	40	199,99	18°	„	13,72	62	6
12	14,64	„	„	199,99	18°	2500	9,79	66	4
13	14,45	„	„	199,99	„	4000	11,98	82	5,9
16	14,36	FeF ₂ +2,68g NaF	„	72,8	„	„	12,53	87	17
17	16,37	„	„	72,8	„	„	15,18	92	20
18	19,21	„	„	72,8	„	„	18,02	92	25
19	21,13	„	„	72,8	„	„	20,60	97	28
21	20,58	FeSO ₄	„	588,19	„	„	14,64	71	2,5

3. Elektrochemische Darstellung von Kobalt(III)perchloratlösungen.

In der XII. Mitteilung¹⁾ wurde das Problem erörtert, eine Säure zu finden, die weder als solche noch in Form ihrer Anionen durch Fluor beeinflusst wird, so dass die einfache Umladung eines niederwertigen Kations zur höheren Valenzstufe durch Fluor, nicht getrübt durch Nebenreaktionen, Bildung von Wasserstoffperoxyd, von Schwefeltetroxyd u. dgl., an den Salzen dieser Säure untersucht werden könnte. Das Verhalten von Salpetersäure und von Perchlorsäure gegen Fluor ergab nun, dass diese beiden Säuren den genannten Bedingungen nicht entsprechen, und dass beide die Bildung von Wasserstoffperoxyd veranlassen.

Um indes auch einen direkten Versuch mit einem Perchlorat durchzuführen, wählten wir das bisher unbekannte Kobalt(III)perchlorat, das wir zunächst in Anlehnung an die klassische Methode von *Hugh Marshall* durch elektrochemische Oxydation darstellten.

Kobalt(II)perchlorat, Co(ClO₄)₂ · 5H₂O²⁾, erhalten durch Auflösen von frisch gefälltem basischem Kobaltcarbonat in 20-proz. Perchlorsäure, Verjagen des Säureüberschusses und Umkrystallisieren des leicht löslichen Salzes aus Wasser, wurde in überschüssiger 30-proz. Perchlorsäure aufgelöst. Diese Lösung kam in einen Platintiegel, der als Anode diente und der mit einer Bleischlange umwunden war, durch welche tiefgekühlte Calciumchloridlösung von der Eismaschine zirkulierte. Die Kathodenflüssigkeit, ebenfalls 30-proz. Perchlorsäure, be-

¹⁾ Helv. **12**, 305 (1929).

²⁾ H. Golblum, F. Terlikowski, Bl. [4] **11**, 103, 146 (1912).

fand sich in einer Tonzelle, mit einem Platinblechstreifen als Kathode; durch verschiedene Stellung der Tonzelle liess sich der Stand der Anodenflüssigkeit im Tiegel und damit die anodische Stromdichte regeln.

Schon nach kurzer Elektrolyse schlägt die Farbe der Lösung von Rot in Blau um, und der Anolyt macht nun aus Salzsäure Chlor und aus Kaliumjodidlösung Jod frei. Diese Beobachtungen, sowie die Feststellung, dass 30-proz. Perchlorsäure, im gleichen Apparat unter den gleichen Bedingungen für sich elektrolysiert, keine nennenswerte Oxydationskraft erlangt, lassen es als unzweifelhaft erscheinen, dass die Elektrolyse des Kobalt(II)perchlorats Kobalt(III)perchlorat erzeugt hat. Die Isolierung des neuen Salzes ist aber an seiner Leichtlöslichkeit gescheitert, sowie an der grossen Unbeständigkeit, die sich äusserlich im Rückumschlagen der Farbe beim Stehen über Nacht zeigt. Über die Ausbeuten orientiert Tabelle III.

Tabelle III.
Temperatur des Anolyten durchweg -10° .

Vers. Nr.	Anolyt	Dauer Min.	Stromdichte Amp./cm ²	Coulombmeter g Cu	entspr. cm ³ 0,1-n. Na ₂ S ₂ O ₃	verbr. cm ³ 0,1-n. Na ₂ S ₂ O ₃	Stromausb. %	Stoffausb. %
16	1gCo(ClO ₄) ₂ ·5H ₂ O, 10 cm ³ 30-proz. HClO ₄ , aufgefüllt auf 20 cm ³ . .	15	0,013	0,1831	57,60	21,43	37,2	74,7
18	do.	15	0,018	0,2633	82,84	23,08	27,86	80,0
19	do.	5	0,054	0,2002	62,99	12,51	19,86	43,6
20	3gCo(ClO ₄) ₂ ·5H ₂ O, 15 cm ³ 30-proz. HClO ₄ , aufgefüllt auf 20 cm ³ . .	15	0,013	0,1568	49,33	19,59	39,71	22,7
21	6gCo(ClO ₄) ₂ ·5H ₂ O, 15 cm ³ 30-proz. HClO ₄ , aufgefüllt auf 20 cm ³ . .	15	0,013	0,1647	51,82	32,49	62,69	18,8
22	12 g do.	15	0,013	0,1580	49,70	41,22	82,94	11,9
23	18 g Co(ClO ₄) ₂ ·5 H ₂ O, 22,5 cm ³ 30-proz. HClO ₄ .	15	0,013	0,1545	48,61	43,84	90,18	8,4

Man kann aus der Tabelle entnehmen, dass eine Erhöhung der Stromdichte zur Verschlechterung der Stromausbeute führt (Vers. 16, 18, 19), vermutlich, weil dabei die steigende Erwärmung an der Anode schadet. Andererseits verbessert die Erhöhung der Konzentration an Kobalt(II)ion die Stromausbeute bis fast zum theoretischen Wert (Vers. 20—23), während begreiflicherweise die Stoffausbeute gleichzeitig sinkt.

4. Darstellung von Kobalt(III)perchloratlösungen mit Fluor.

Die Kobalt(II)perchloratlösung wird in einem von aussen gut gekühlten Platintiegel dem Fluorstrom ausgesetzt, wobei gleichzeitig durch den rasch laufenden Platinrührer für feinste Verteilung der Gasblasen gesorgt wird.

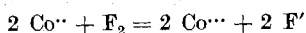
Der Farbenumschlag gegen Blau und die jodometrische Titration beweisen, dass auch bei dieser Oxydationsmethode Kobalt(III)perchlorat entsteht. Aber die Ausbeute ist bescheiden im Vergleich mit der elektrochemischen Methode; sie wächst mit der Zeit zunächst an, um bei länger dauernder Fluorierung wieder zurückzugehen. Die Temperatur war durchweg 0°.

Tabelle IV.

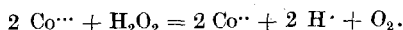
Lösung: 3 g $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ in 15 cm³ 30-proz. HClO_4

Vers.- No.	Dauer Min.	Fluor cm ³ 0,1-n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Entstandenes $\text{Co}(\text{ClO}_4)_3$ cm ³ 0,1-n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Ausbeute bezogen auf F_2 %
18	15	77,1	2,38	3
19	45	231,3	7,68	3,3
20	60	308,4	11,55	3,7
21	90	462,6	17,64	3,8
22	120	616,8	20,79	3,3
25	210	1079,4	28,1	2,6

Der Verlauf dieser Versuche lässt sich am besten so verstehen. Fluor ist durch sein Potential von + 2,8 Volt ohne weiteres zur Reaktion



befähigt. Aber neben diesem ersten Vorgang verläuft ein zweiter, die Erzeugung von Wasserstoffperoxyd, vermutlich über die Zwischenprodukte Perchlorsäure-peroxyd Cl_2O_8 und Perchlor-persäure HClO_5 , und der Erfolg der Oxydation des Kobalt(II)salzes wird zu einem erheblichen Teil wieder vernichtet nach



Begreiflicherweise kann man in den fluorierten Kobaltperchloratlösungen kein Wasserstoffperoxyd nachweisen; seine Gegenwart ist unverträglich mit dem Vorhandensein von Kobalt(III)ionen.

Basel, Anstalt für Anorganische Chemie, April 1930.

**Frühjahrsversammlung der Schweiz. Chem. Gesellschaft
Zürich, 22. Februar 1930**

im Hörsaal 2d des Eidg. Chemiegebäudes

Präsident: Prof. Dr. *W. D. Treadwell*.

Der Vorsitzende eröffnet die Sitzung um 9 Uhr 30 und begrüsst die Anwesenden, insbesondere die auswärtigen Gäste, Prof. Dr. *S. Fränkel*, Wien; Prof. *L. Hackspill*, Strasbourg; Prof. *C. Neuberg*, Berlin.

Geschäftlicher Teil.

Nach Verlesung und Genehmigung des Berichts des Vorstandes über das Jahr 1929 (vgl. Helv. **13**, 274 (1930)) orientiert der Schatzmeister, Herr Dr. *G. Engi*, die Gesellschaft an Hand seines ausführlichen Berichts (vgl. Helv. **13**, 275, (1930)) über die Jahresrechnung, woraus die erfreuliche Festigung der finanziellen Lage zu ersehen ist.

Der Bericht der Rechnungsrevisoren wird von Hrn. *Rupe* verlesen; er beantragt, dem Herrn Schatzmeister Décharge zu erteilen und ihm den besten Dank der Gesellschaft auszusprechen. Die Versammlung nimmt diesen Antrag mit lautem Beifall an.

Der Jahresbericht über die Helv. chim. acta wird von Herrn *Fichter* vorgelegt; er bringt Einzelheiten über die Zahl der 1929 eingegangenen und veröffentlichten Abhandlungen und ihre Verteilung auf die verschiedenen Sprachen, sowie über die Beteiligung der verschiedenen schweizerischen Laboratorien an dieser Produktion, wobei Zürich, Basel und Genf an der Spitze stehen. Der Bericht wird von der Versammlung mit Dank an den Redaktor genehmigt.

Herrn Dr. *H. Emde* in Basel wird für seine Arbeiten über Diastereomerie (Helv. **12**, 365—405 (1929)) die Wernerplakette nebst einem Preis von Fr. 200.— zuerteilt.

Wahlen.

Der Vorstand für die am 1. April 1930 beginnende zweijährige Amtsperiode wird wie folgt gewählt:

Präsident: Prof. Dr. *E. Briner*, Genève,
Vizepräsident: Prof. Dr. *H. de Diesbach*, Fribourg,
Beisitzer: Prof. Dr. *H. E. Pierz*, Zürich.

Für eine sechsjährige Amtsperiode werden gewählt:

Schatzmeister: Dr. *G. Engi*, Basel,
Redaktor der Helv. chimica acta: Prof. Dr. *Fr. Fichter*, Basel.

Beide gehören ebenfalls dem Vorstand an.

Für eine sechsjährige Amtsperiode werden ferner neu bestätigt, auf Vorschlag der Kommission nach Art. 13 der Statuten, folgende Mitglieder des Redaktionskomités: *E. Briner*, Genève; *P. Karrer*, Zürich; *A. Pictet*, Genève; *H. Rupe*, Basel; *W. D. Treadwell*, Zürich. Ausserdem wird das Redaktionskomité durch folgende zwei Mitglieder erweitert: *M. Daboux*, Lausanne, und *L. Ruzicka*, Zürich.

Der Vorsitzende verkündet hierauf der Versammlung die Ernennung von Prof. Dr. *H. Rupe* zum Ehrenmitglied der Schweiz. chem. Gesellschaft. Von der Versammlung wird diese Mitteilung mit dem lebhaftesten anhaltenden Beifall begrüsst.

Mit Befriedigung nimmt ferner die Versammlung die Mitteilung auf, dass Prof. *Fichter*, Basel, die Wahl zum Präsidenten des „Conseil de la Chimie suisse“ angenommen hat.

Es wird zum Schluss angezeigt, dass die Herbsttagung im Rahmen der Jahresversammlung der Schweiz. Naturforschenden Gesellschaft vom 11.—14. September in St. Gallen stattfinden wird.

Im *wissenschaftlichen Teil* werden folgende Vorträge gehalten:

1. *S. Fränkel*, Wien: Über das Unverseifbare des Eies.
2. *H. Goldstein* und *A. Grampoloff*, Lausanne: Sur l'acide 5-nitro-2-iodo-benzoïque.
3. *P. Dutoit*, Lausanne: Sulfures de phosphore et sulfures d'arsenic (d'après les expériences de MM. *Haenny* et *Vassaux*).
4. *P. Dutoit*, Lausanne: Sur quelques nouveaux complexes.
5. *E. Briner* et *J. Deshusses*, Genève: Sur la formation et la décomposition du cyanogène.
6. *T. Reichstein*, Zürich: Über Furfurylessigsäure und eine interessante Umlagerung in der Furanreihe.
7. *P. Ruggli*, Basel: Über ortho-Disazofarbstoffe.
8. *Fr. Fichter*, Basel: Über die Oxydation von Schwefelsäure und Sulfaten durch Fluor, nach Versuchen von *A. Goldach*.
9. *A. Pfau*, Genf: Über Atlanton, den Hauptbestandteil des Atlas-Cedernöls.
10. *H. Rupe*, Basel, und *A. Pfau*, Genf: Über Turmeron, den Hauptbestandteil des Curcumaöls (vorgetragen von *A. Pfau*).
11. *W. D. Treadwell* und *H. Wieland*, Zürich: Über kolloide Kieselsäure.
12. *W. N. Haworth*, Birmingham et *A. Georg*, Genève: Sur la constitution de l'isomaltose de *Fischer* (présenté par *A. Georg*).
13. *N. Brunner*, Zürich: Über den Mechanismus der langsamen Verbrennung.
14. *E. Baur*, Zürich: Über Knallgasphotolyse.
15. *H. Decker*, Lausanne: Über En-onium-konjugation, ein Prinzip, das die Reaktionen ungesättigter Oxy- und Amino-Verbindungen beherrscht.

Nicht gehalten wurden die im Programm verzeichneten Vorträge der Herren *L. Dede*, Bad Nauheim; *H. E. Fierz*, Zürich; *G. Lunde*, Stavanger, da die Autoren verhindert waren, an der Tagung teilzunehmen.

Zwischen dem 8. und 9. Vortrag wurde das gemeinsame Mittagessen im Zunfthaus zu Zimmerleuten eingenommen. Während des Essens erfolgten kurze Ansprachen des zurücktretenden Präsidenten, des neugewählten Präsidenten und des Schatzmeisters.

Schluss der Tagung 18 Uhr 30.

Der Schriftführer: *M. Zürcher*.

Liste bibliographique
des travaux de chimie faits en Suisse
1930.

Janvier.

1. *Abelin (I.)*. Zur Brotfrage, Bern. Univ. — Bioch. Z. **215**, 162.
2. *Anderes (H.)*. Die Schwefelgeschmäcke im Wein. Zug. — Schweiz. Wein-Zeitung, **37**, 521.
3. *Büchi (Jakob)*. Über Merkaptole und Disulfone hydroaromatischer und aromatischer Merkaptane. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Eder).
4. *Dutoit (P.)* et *Zbinden (Chr.)*. Analyse spectrographique des cendres d'organes. Lausanne. — C. r. **190**, 172.
5. *Engler (Rudolf)*. Recherches sur les réactions entre l'oxyde d'azote et l'acide nitrique. Thèse. Genève (Prof. Briner).
6. *Ernst (Willy)*. Neue Synthesen von Azinfarbstoffen und Beziehungen zwischen Diazinen und Fluorindinen. Diss. Lausanne (Prof. Kehrman).
7. *Feitknecht (W.)*. Über die Oxydation des Kupfers bei hoher Temperatur. Bern. Anorg. Lab. d. Univ. — Z. El. Ch. **36**, 16.
8. *Gaza (Claro)*. Über die katalytische Hydrierung von Phenol- und Naphtoläthern mit Platin und Wasserstoff. Diss. Univ. Zürich (Prof. Waser).
9. *Goldfinger (Paul)*. Versuch zur Verallgemeinerung der Stereochemie. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Kuhn).
10. *Henri (Victor)*. Chaleur de dissociation de la molécule d'oxygène et énergie d'activation de l'atome d'oxygène. Zurich. — C. r. **190**, 179.
11. *Humm (W.)*. Die Kontrolle des Turmbetriebes in Sulfitzellstoffabriken. Solothurn. — Wochenbl. Papierfabr. **60**, 1641.
12. *Kohlschütter (V.)*. Vom Atom zur Gestalt. Bern. — Koll. Z. **50**, 1.
13. *Laar (J. J. van)*. Über die Verschiebung des heterogenen Gleichgewichts von zwei geschmolzenen Metallen mit ihren Salzen durch einen dritten, indifferenten Stoff. Tavel sur Clarens. — Z. anorg. Ch. **185**, 35.
14. *Laar (J. J. van)*. Nochmals die Oberflächenspannung und Verdampfungswärme. Tavel sur Clarens. — Z. anorg. Ch. **185**, 425.
15. *Labanukrom (Toa)*. Zur Chemie krystalliner Aggregationsformen. Untersuchungen an basischen Kupferverbindungen. Diss. Bern und Kolloidehem. Beihefte, **29**, 80.
16. *Lang (Georges)*. 2,6-Dimethyl-hexan-äthinoxid. Diss. Basel (Prof. Rupe).
17. *Liem (Han T.)* Über die Reinheitsprüfung offizineller Alkaloide. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Eder).
18. *Maverick (G.)*. Sur la compressibilité à 0° et au-dessous de 1 atmosphère et l'écart à la loi d'Avogadro de plusieurs gaz. Azote, ammoniacque et hydrogène sulfuré. Genève. Lab. de ch. théor. de l'Univ. — J. chim. phys. **27**, 36.
19. *Pritzker (J.)*. Zur Bestimmung des Butterfettes in butterhaltigen Kochfetten. Basel. — Z. Unters. Lebensmittel, **58**, 592.
20. *Sänger (R.)* und *Steiger (O.)*. Temperaturempfindlichkeit der Molekularpolarisation von Gasen und Dämpfen. Methyl-, Äthyl- und Propylchlorid. Zürich. Physik. Inst. d. T. H. — Helv. Phys. Acta **2**, 411.

21. *Schlatter (C.)*. Sur la compressibilité à 0° et au-dessous de 1 atmosphère et l'écart à la loi d'Avogadro de plusieurs gaz. Oxyde de carbone, oxyde d'azote et acide chlorhydrique. Genève. Lab. de ch. théor. de l'Univ. — J. chim. phys. **27**, 44.
22. *Schultz (Th.)*. Réactions photochimiques de dissociation. Décomposition photochimique de l'acide chlorhydrique gazeux en lumière ultraviolette totale et monochromatique. Diss. Univ. Zürich (Prof. Henri) et J. chim. phys. **26**, 506.
23. *Staudt (Erich)*. Heizbäder für Aufschliessungen bei Stickstoffbestimmungen nach Kjeldahl. St. Gallen. — Ch. Z. **54**, 9.
24. *Steenseth (Ove Andreas)*. Zur Kenntnis der Autoxydation bei Kolophonium, Mastix und Sandarak. Diss. Bern (Prof. Tschirch).
25. *Weidinger (Alexänder)*. Untersuchungen über Eiweissstoffe. Diss. Univ. Zürich (Prof. Gränacher).
26. *Zohner (Karl)*. Untersuchungen über die Konstitution des Lupinins. Diss. Univ. Zürich (Prof. Karrer).

Février.

27. *Berthoud (A.)*. Sur un prétendu maximum de conductibilité moléculaire de certains électrolytes. Neuchâtel. Lab. de ch. inorg. et de ch. phys. de l'Univ. — Helv. **13**, 17.
28. *Berthoud (A.)*. Encore quelques remarques au sujet de la théorie thermodynamique de la catalyse (réponse à M. Dubrisay). Neuchâtel. Inst. de ch. de l'Univ. — J. chim. phys. **27**, 112.
29. *Briner (E.)* et *Lugrin (J. P.)*. Réaction du peroxyde d'azote sur le phosphate de calcium. Genève. Lab. de ch. techn. et théor. de l'Univ. — Helv. **13**, 76.
30. *Briner (E.)*, *Lugrin (J. P.)* et *Monnier (R.)*. Les réactions du peroxyde d'azote et de l'oxyde d'azote sur le carbonate de calcium et la chaux. Genève. — Lab. de ch. techn. et théor. de l'Univ. — Helv. **13**, 64.
31. *Briner (E.)* et *Monnier (R.)*. Les réactions de l'anhydride sulfureux sur le carbonate et le phosphate de calcium. Genève. Lab. de ch. techn. et théor. de l'Univ. — Helv. **13**, 80.
32. *Emde (Hermann)*. Ephedrin. Basel. Pharmazeut. Anstalt der Univ. — Arch. Pharm. **268**, 83.
33. *Emde (Hermann)* und *Spaenhauer (Fritz)*. Über Diastereomerie. Diastereomerie und Krystalsymmetrie des Ephedrins. Basel. Pharmazeut. Anstalt und Mineralog.-petrogr. Anstalt der Univ. — Helv. **13**, 3.
34. *Feitknecht (W.)*. Untersuchungen über die Umsetzung fester Stoffe in Flüssigkeiten. Über einige basische Zinksalze. Bern. Anorg. Lab. d. Univ. — Helv. **13**, 22.
35. *Fichter (Fr.)*. Versuch einer indirekten Temperaturbestimmung an arbeitenden Elektroden. Basel. Anstalt für anorg. Ch. — Helv. **13**, 89.
36. *Fichter (Fr.)* und *Goldach (Aron)*. Einwirkung von Fluor auf Lösungen von Silbersalzen. Basel. Anstalt für anorg. Ch. — Helv. **13**, 99.
37. *Fichter (Fr.)* und *Schnider (Albert)*. Über die Kolbe'sche Synthese bei der Cyansigsäure. Basel. Anstalt für anorg. Ch. — Helv. **13**, 103.
38. *Fierz (Hans Ed.)*. Die Kunstseide. — Neujahrsblatt der naturf. Ges. in Zürich auf das Jahr 1930.
39. *Fierz-David (Hans Eduard)* und *Brunner (August)*. Bemerkung über die Lilienfeldseide (Nuera-Seide). Zürich. Chem.-techn. Lab. d. T. H. — Helv. **13**, 47.
40. *Greinacher (H.)*. Über das Verhältnis der Massen von Proton und Elektron. Bern. Physikal. Inst. der Univ. — Z. Physik **60**, 285.
41. *Jungkunz (Rob.)*. Betrachtungen und Untersuchungen über die hydrolytische Dissoziation von Seifenlösungen. Basel. — Seifensieder-Zeitung **56**, 386.
42. *Karrer (P.)* und *Helfenstein (A.)*. Über die Natur der Carotinoide im Schaf- und Kuhkot. Zürich. Chem. Inst. der Univ. — Helv. **13**, 86.

43. *Karrer (P.), Helfenstein (A.) und Wehrli (H.)*. Weiterer Beitrag zur Konstitution der Carotinoide. Zürich. Chem. Inst. der Univ. — Helv. **13**, 87.
44. *Karrer (P.) und Kehl (W.)*. Über die Konfiguration des l-Phenylalanins, l-Tyrosins und l-Dioxy-phenylalanins. Zürich. Chem. Inst. der Univ. — Helv. **13**, 50.
45. *Kuhn (Richard) und Wagner-Jauregg (Theodor)*. Molekelverbindungen und Farbreaktionen der Poly-ene. Zürich. Lab. für allg. und anal. Ch. der T. H. — Helv. **13**, 9.
46. *Laar (J. J. van)*. Eenige eenvoudige voorbeelden van phasenevenwichten door toepassing van de theorie van den thermo-dynamischen potentiaal. Tavel sur Clarens, — Chem. Weekblad **27**, 66.
47. *Merkelbach (Otto)*. Die Löslichkeit des Cholesterins in der Galle. Basel. Physiolog. Anstalt der Univ. — Schw. med. Wochenschrift **59**.
48. *Pritzker (J.) und Jungkunz (Rob.)*. Über eine schnelle Methode zur Wasserbestimmung in Drogen, Gewürzen und Chemikalien. Basel. — Pharm. Acta Helv. **5**, 1.
49. *Rosenthaler (L.)*. Über ein mikrochemisches Verseifungsverfahren. Bern. Univ. — Mikrochemie **8**, 72.
50. *Rosenthaler (L.)*. Beiträge zum Nachweis organischer Verbindungen. Über das Verhalten von Alkoholen und Aceton gegen Schiffsches Reagens. Bern. — Pharmaz. Zeitung **75**, 272.
51. *Signer (R.)*. Eine Beobachtung zur Romijn'schen Formaldehyd-titration. Zürich. Chem. Lab. der T. H. — Helv. **13**, 43.
52. *Woker (Gertrud) und Blum-Sapas (Elsa)*. Die Peroxydasereaktion im Verlauf der alkoholischen Gärung und die Natur ihres Trägers. Bern. Univ. — Bioch. Z. **217**, 236.
A. P.

Bei der Redaktion eingelaufene Bücher:

(Die Redaktion verpflichtet sich nicht zur Besprechung der eingesandten Werke).

Livres reçus par la Rédaction:

(La rédaction ne s'engage pas à publier des analyses des ouvrages qui lui sont soumis).

Ausführung quantitativer Analysen, von *H. Biltz* und *W. Biltz*, 402 SS., 49 Fig. Verlag S. Hirzel, Leipzig 1930. Geb. RM. 20.—.

Anorganisch-chemisches Praktikum, Qual. Analyse und anorgan. Präparate, von *Dr. E. H. Riesenfeld*, a. o. Prof. an der Univ. Berlin, 9. Aufl., Verlag S. Hirzel, Leipzig 1930, geb. RM. 9.—.

Raffaello Nasini, I soffioni e i lagoni della Toscana e la Industria boracifera. Roma, Tipografia editrice Italia 1930.

Erratum.

Helv. **13**. 394, Abhandlung *P. Karrer* und *A. Helfenstein*, Zeile 21 von oben, lies: γ -Crocetinkrystalle, statt α -Crocetinkrystalle.

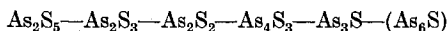
D.

Sur une réaction photochimique entre le soufre et l'arsenic jaune

par Ch. Haenny.

(12. VI. 30.)

On peut remarquer en prenant connaissance des mémoires où les sulfures de phosphore et d'arsenic sont traités que le phosphore donne avec le soufre davantage de composés que l'arsenic, dont cinq seulement sont bien décrits:



Ces combinaisons se retrouvent en partie comme combinaisons analogues parmi les sulfures de phosphore, tandis que d'autres de ces derniers ne paraissent pas avoir été obtenus avec l'arsenic, ce qui peut provenir du fait que les sulfures d'arsenic ont toujours été préparés en partant de l'arsenic combiné, le sulfure se formant alors par double décomposition, ou en partant de cet élément sous sa forme métallique.

En faisant l'étude des propriétés encore peu connues de l'arsenic jaune qui est, de la même manière que le phosphore blanc, la forme allotropique chimiquement la plus active, il nous a paru intéressant de rechercher, ce qui fait l'objet de ce travail, les conditions d'une réaction entre l'arsenic jaune et le soufre et la nature des sulfures formés par cette voie.

Préparation de l'arsenic jaune.

Les vapeurs d'arsenic jaune doivent être refroidies brusquement d'une température supérieure à 738—750⁰¹) où cette forme est stable pour subsister solide, jaune, dans un état métastable à la température ordinaire.

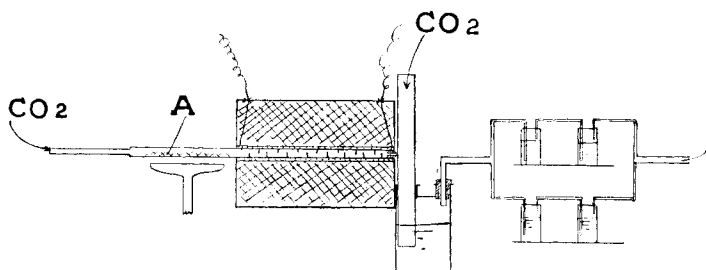
L'arsenic jaune se conserve dans l'obscurité tandis qu'à la lumière du jour, il se transforme en arsenic gris en deux ou trois minutes. Cette sensibilité à la lumière est fortement diminuée s'il est dissous dans du sulfure de carbone, de l'arsenic brun précipite lentement par irradiation. Disons de suite que la vitesse de cette transformation photochimique augmente par la présence d'un catalyseur tel que l'iode.

En principe, la préparation de l'arsenic jaune solide consiste simplement en une trempe rapide dans l'obscurité. Nous l'avons de suite dissous pour le stabiliser. Le schéma de la figure 1 donne une idée du dispositif expérimental utilisé²⁾.

¹⁾ P. N. Sashchenko, Soc. 121, 972 (1922).

²⁾ Erdmann et v. Unruh, Z. anorg. Ch. 32, 449 (1902), et Erdmann et Reppert, A. 361, 9 (1908) se sont servis d'un appareil quelque peu différent.

Un courant de gaz carbonique circule de gauche à droite, entraînant les vapeurs émises par de l'arsenic métallique chauffé en *A* à une température voisine de 450° par la flamme facilement réglable d'une rampe à gaz, dans un four à résistance électrique porté à la température convenable au meilleur rendement de l'opération, ce qui correspondait à 800–900° pour nos conditions expérimentales. De cette manière les vapeurs d'arsenic arrivent à une température supérieure au point de transition de la forme jaune, à l'extrémité du four terminé par un canal de laiton de petit diamètre (0,5 cm.) pour déboucher dans un tube de diamètre plus fort (2 cm.), également en laiton, où elles sont condensées par un courant de gaz carbonique froid avec lequel la poussière d'arsenic est entraînée au travers de flacons laveurs contenant du sulfure de carbone et protégés contre la lumière. On ne réussit naturellement jamais à éviter la formation d'arsenic métallique insoluble facilement séparé de la solution par filtration. Le rendement est assez élevé pour qu'en réglant les débits gazeux nous ayons pu préparer 8 gr. d'arsenic jaune en deux heures avec un four de 50 cm. de long et de 2 cm. de diamètre.



Réaction entre le soufre et l'arsenic jaune.

Bien qu'il paraisse, de prime abord, préférable, pour éviter la formation d'arsenic brun, de chercher à combiner le soufre et l'arsenic jaune dans l'obscurité, nous avons constaté qu'en absence de lumière il n'y a aucune combinaison, une solution de ces deux éléments dans le sulfure de carbone reste limpide encore plusieurs jours après avoir été préparée, il a fallu cinq mois pour que de la solution, devenue opaque, se dépose un léger précipité qui présente les caractères de l'arsenic rouge d'*Erdmann* et *v. Unruh* (loc. cit.). Cette solution évaporée donne un résidu sec constitué par du soufre et de l'arsenic jaune qui devient rapidement gris à la lumière, il ne se forme donc aucun sulfure soluble. Nous avons essayé de favoriser une réaction en élevant la température, mais une même solution chauffée en tube scellé à 60° pendant plusieurs jours ne donne lieu à aucune combinaison chimique.

La lumière provoque par contre une réaction toute différente de la transformation qu'elle fait subir à l'arsenic jaune s'il est seul en solution; la présence du soufre modifie considérablement l'allure du phénomène. Si la solution est faite dans l'obscurité avec une quantité de soufre suffisante (plus concentrée en soufre qu'en arsenic), l'éclairage du jour ne précipite plus d'arsenic brun mais une substance pulvérulente amorphe dont la couleur varie du jaune à l'orange, dans laquelle il est impossible de trouver de l'arsenic ou du soufre à l'état libre. Cette réaction s'effectue lentement, la solution se trouble peu à peu et nous

avons pu constater la formation d'un dépôt sur le fond de la fiole conique que nous avons utilisée, une ou deux heures après l'avoir exposée au plein jour, sur le bord d'une fenêtre, par exemple.

La phase solide s'accroît pendant plusieurs jours que peut durer la réaction jusqu'au moment où la solution du soufre en excès devient à nouveau claire, malgré la transformation photochimique du soufre soluble en soufre insoluble, car la vitesse de cette réaction est trop faible pour qu'un précipité visible se produise en quelques heures. Le composé de soufre et d'arsenic ainsi obtenu est séparé par filtration de la solution surnageante et lavé avec du sulfure de carbone dans lequel il est insoluble.

Propriétés du corps formé.

La couleur de cette poudre varie du jaune à l'orange suivant sa composition et, dans une moindre mesure, suivant la grosseur des grains qui la composent. Elle reste inaltérée à l'air et à la lumière où elle paraît se conserver indéfiniment. L'eau et les acides en général ne l'attaquent pas, l'acide nitrique fumant seul fait exception parmi les acides courants et l'oxyde partiellement en laissant vraisemblablement les particules les plus grosses. Les solutions d'alcalis caustiques, par contre, et celles des sulfures alcalins surtout, versées sur cette poudre jaune, la dissolvent tout en donnant un précipité brun analogue à celui qui résulte de la même attaque sur le réalgar. Nous ne connaissons pas de véritable dissolvant de ces corps, le sulfure de carbone, le benzène, le naphthalène fondu, le trichlorure de phosphore, n'en dissolvent pratiquement rien. La solubilité dans le sulfure de carbone est particulièrement faible comme nous l'avons constaté dans l'expérience suivante faite pour savoir si ce produit contenait du soufre non combiné: un échantillon de quelques grammes a été traité au sulfure de carbone dans un appareil à extraction de *Soxhlet* pendant 70 heures. Comme le soufre insolubilisé par irradiation se dissout à nouveau dans l'obscurité, nous avons voulu nous placer dans les meilleures conditions pour l'extraction du soufre en faisant l'expérience dans une chambre noire.

L'analyse a donné: avant, 1,10 atome de soufre pour un atome d'arsenic et après, 1,105; l'échantillon traité a conservé sa composition et son poids. Le sulfure de carbone n'a donc pratiquement rien dissous.

Ces composés se montrent résistants à la chaleur, ils peuvent être chauffés au-dessus de 100° sans décomposition, sans se modifier, entre 130 et 150°, la poudre devient brune, couleur de chocolat; sous le microscope elle est toujours homogène. Si la température s'élève plus haut, des sulfures connus prennent naissance et distillent. Nous avons ainsi recueilli contre les parties froides de l'ampoule utilisée de petites quantités de trisulfure, As_2S_3 et surtout du sulfure As_2S_2 . La masse fondue est un liquide noir semblable à d'autres sulfures d'arsenic en fusion.

Analyse.

Nous avons dosé les ions arsénique et sulfurique obtenus par l'oxydation des composés d'arsenic et de soufre en suivant les indications données par *Treadwell* et *Boll*¹⁾. L'oxydation a été faite de deux manières différentes:

- 1^o par fusion avec un mélange formé d'une partie de chlorate de potassium pour cinq parties de carbonate de sodium. Le mélange du sulfure et des sels alcalins a été recouvert d'une couche épaisse de sels alcalins seuls pour empêcher les pertes par distillation. Malgré ces précautions cette méthode ne donne pas une sécurité suffisante et nous lui avons préféré la suivante dans la majorité des cas.
- 2^o par l'acide nitrique fumant en tube scellé chauffé à 150° pendant trois heures, l'oxydation qui s'est produite est sans aucun doute complète, l'accord entre les résultats des analyses faites en double est excellent.

Variations de composition de ces sulfures.

La composition des corps préparés (que nous appelons des sulfures d'arsenic comme étant des composés de soufre et d'arsenic) varie d'un essai à l'autre avec le rapport des concentrations en soufre et en arsenic $\frac{S}{As}$, toutes les autres conditions restant les mêmes. Le sulfure contient d'autant plus de soufre que la solution en est plus riche. On voit dans le tableau suivant que ce rapport $\frac{S}{As}$ est beaucoup plus petit pour la phase solide du sulfure que pour la solution et qu'il augmente simultanément pour les deux. Il en résulte qu'au fur et à mesure de la précipitation la solution ne peut plus donner lieu aux mêmes sulfures puisque, s'appauvrissant plus rapidement en arsenic qu'en soufre, la valeur du rapport $\frac{S}{As}$ augmente, mais il se forme avec le temps des produits dont la teneur en soufre devient toujours plus élevée.

Tableau I.

Composition de la solution			Composition des sulfures
molécules-grammes dans 100 cm ³ de solution			
$\frac{S}{As}$	S	As	$\frac{S}{As}$
1	0,00645	0,00645	0,69
2	0,0129	0,00645	0,78
2	0,0195	0,0097	0,83
4	0,0230	0,00572	1,12
8	0,118	0,0147	1,20
16	0,065	0,004	1,37
18	0,217	0,012	1,45

¹⁾ Manuel de chimie analytique, 4ème édit., p. 427, 665, 193.

Nous n'avons pas trouvé entre les valeurs du rapport $\frac{S}{As}$ de la première et dernière colonne de tableau, correspondantes aux phases liquide et solide, les relations auxquelles on pourrait s'attendre si le produit préparé résultait d'une forte adsorption (déjà peu vraisemblable par ailleurs) où s'il existait un coefficient de partage. La série des essais dont les résultats sont donnés dans le tableau précédent n'est pas suffisamment complète pour permettre d'indiquer si, entre certaines limites de concentration, il se forme uniquement un sulfure de formule chimique définie.

Les termes limites, les plus riches en arsenic ou en soufre, semblent être As_2S et AsS_2 . Le premier se prépare difficilement par suite de la formation d'arsenic brun qui le souille. Nous avons, une fois, réussi à l'obtenir en exposant graduellement à la lumière vive du jour une solution diluée où le rapport $\frac{S}{As}$ était inférieur à 1. Nous n'avons par contre jamais préparé le sulfure AsS_2 pur; nous avons précipité un sulfure correspondant à $AsS_{1,83}$ en ajoutant chaque jour de petites quantités d'arsenic jaune à une solution de soufre irradiée.

L'iode n'a pas sur cette réaction de formation des sulfures la même action catalytique que sur la transformation de l'arsenic jaune dans sa forme brune insoluble. Les sulfures précipités en présence ou en absence d'iode, toutes autres conditions égales, ne montrent que de petites différences dans leurs compositions et leurs vitesses de précipitation restent sensiblement les mêmes. Les chiffres suivants permettent de se rendre compte d'une légère action de l'iode dans le sens de la formation de sulfures plus riches en arsenic. Pendant la réaction de précipitation la coloration violette de l'iode disparaît pour revenir sitôt après, il doit donc jouer un rôle.

Tableau II.

Solution $\frac{S}{As}$	Sulfures $\frac{S}{As}$	Jours d'exposition à la lumière du jour
2 sans iode	1,10	6
2 } + 2 cm ³ d'une solu-	1,05	7
3 } tion d'iode 0,0001-n.		6
3 + un cristal d'iode		0,94

Conclusion.

On peut interpréter les résultats ci-dessus en faisant trois hypothèses différentes suivant que l'on considère le corps préparé comme un mélange des deux éléments, soufre et arsenic, ou comme un mélange de sulfures connus ou de sulfures nouveaux.

Il nous paraît difficile d'admettre que l'arsenic puisse former avec le soufre un mélange ou un produit d'adsorption tel que les caractères de ces deux éléments soient masqués au point de ne plus les reconnaître.

Les sulfures préparés ne peuvent guère contenir les sulfures suivants, antérieurement connus: As_4S_3 , soluble dans le sulfure de carbone, As_3S , de couleur brune ou As_2S_5 qui, fondant facilement, se séparerait des autres sulfures par la chaleur. Ces composés étudiés présentent davantage d'analogie avec le réalgar dont ils diffèrent toutefois nettement.

Dans l'impossibilité d'accepter l'une des deux premières hypothèses nous nous bornons à constater que la dernière seule doit être retenue. Il serait actuellement prématuré de proposer comme corps nouveaux des sulfures tels que As_2S , AsS , As_6S_5 , dont les formules sont uniquement établies par l'analyse, sans être en possession de critères de la réalité chimique de ces composés. On peut encore faire remarquer l'analogie qu'ils présentent dans leur mode de préparation et dans leurs propriétés avec plusieurs sulfures de phosphore, ce sont toutes des combinaisons faciles à réaliser, plus fragiles que les combinaisons ordinaires, de valences électroniques¹⁾. Peut-être pourra-t-on, soit par l'emploi combiné du microscope et des méthodes de microdosage séparer des composés définis comme cela a été entrepris avec succès dans ce laboratoire pour les sulfures de phosphore, soit par l'analyse au moyen des rayons X, décider de l'existence de sulfures d'arsenic nouveaux.

Résumé.

On trouvera dans cette note la description de la méthode suivie pour la préparation de l'arsenic jaune et une première étude d'une réaction photochimique entre l'arsenic jaune et le soufre dissous dans le sulfure de carbone qui donne lieu à des sulfures insolubles dont les propriétés ne sont ni celles d'un mélange de ces éléments ni exactement celles des sulfures d'arsenic connus jusqu'à maintenant.

Le produit préparé a une composition variable suivant la valeur du rapport des concentrations en arsenic et en soufre dissous.

Considérant d'une part la relation entre la valeur de ce rapport et la teneur en soufre du sulfure précipité par la lumière, d'autre part les propriétés de ces corps, on est amené à admettre l'existence de sulfures d'arsenic comparables à certains sulfures de phosphore.

Ce travail a été effectué en 1928 au Laboratoire de Chimie minérale de l'Université de Lausanne sous la direction de M. le Professeur P. Dutoit; qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma profonde gratitude pour l'intérêt avec lequel il a suivi les recherches que j'ai faites dans son laboratoire et pour les conseils qu'il m'a prodigués.

Lausanne, Laboratoire de Chimie minérale.

¹⁾ P. Dutoit, Un aspect du problème de la valence en chimie minérale. Bl. [4] 43, 799 (1925).

Studien zu einer dynamischen Stereochemie I und II

von Hans Erlenmeyer.

(17. VI. 30.)

I. Teil: Einleitung und Theorie.

Wie *A. Werner* in der Einleitung zu seinem Lehrbuch der Stereochemie¹⁾ bemerkt, hat die Stereochemie es insbesondere mit zwei Aufgaben zu tun. Als statische Stereochemie hat sie die Grundlage abzugeben für die Systematik der chemischen Verbindungen und als dynamische Stereochemie hat sie die Abhängigkeit der chemischen Reaktionen vom strukturellen Aufbau der Molekel zu deuten.

Werner hat diese Einteilung des Stoffes in seinem Lehrbuch nicht durchgeführt, weil die damals vorhandenen stereochemischen Tatsachen zu wenig zahlreich waren, um eine Behandlung in diesem Sinne zu ermöglichen.

Inzwischen ist das Material durch die Bearbeitung zahlreicher Autoren so umfangreich geworden, dass hier nur einige die Entwicklung angedeutete Arbeiten erwähnt werden können.

Was die statische Stereochemie anlangt, die ja für die dynamischen Betrachtungen als Bezugssystem zu dienen hat, so bildet den Ausgangspunkt für eine vollständige systematische Erfassung der Kohlenstoffverbindungen die klassische Theorie von *van't Hoff*²⁾ und *Le Bel*³⁾, die — bis auf wenige in neuerer Zeit bekannt gewordene Fälle — allen Isomeren eindeutig in dem durch die drei Hypothesen⁴⁾ definierten System einen Platz zuweisen konnte.

Während hier für die klassische Theorie charakteristisch ist, dass die Zahl der im System enthaltenen Konfigurationen auch in der Wirklichkeit wieder gefunden werden muss, kann man den Begriff der Stereochemie, wie es *K. Weissenberg*⁵⁾ mit Erfolg getan hat, auch weiter fassen und die Stereochemie als eine Art Geometrie betrachten. Die Invarianten dieser Geometrie sind diejenigen Beziehungen zwischen den Atomkoordinaten einer Molekel, die vom beschreibenden Koordinatensystem unabhängig sind, und diese Invarianten, als deren wesentlichste *K. Weissenberg* die Symmetrie erwählt, können dazu dienen, um eine Systematik aller möglichen Konfigurationen zu erstellen. Dadurch, dass die Symmetrie als Ordnungsprinzip gewählt wird, entspricht das für die Stereochemie grundlegende, alle möglichen — dabei nicht not-

¹⁾ Verlag G. Fischer (Jena), 1904.

²⁾ Lagerung der Atome im Raume, 3. Aufl., Braunschweig 1908.

³⁾ Bl. [2] **22**, 338 (1874).

⁴⁾ *K. Auwers* und *V. Meyer*, B. **21**, 784 (1888).

⁵⁾ B. **59**, 1526 (1926); Z. Kryst. **62**, 13, 52 (1925); **63**, 221 (1926).

wendig wirklichen — Konfigurationen enthaltende Tabellenwerk den bekannten Zusammenstellungen in der Krystallographie. Diese Anlehnung ist insofern gegeben, als die Analyse der Krystalle mit Hilfe von Röntgenstrahlen das meiste experimentelle Material zur Bestimmung der Symmetrieklasse einer Molekelkonfiguration beiträgt¹⁾. Inwieweit die von *K. Weissenberg* und von *H. Reis*²⁾ diskutierte Forderung einzuschränken ist, dass die stereochemischen Konfigurationsbestimmung im Krystallverband auch Aufschluss gibt über die amorphe Molekel, soll im nachfolgenden II. Teil erörtert werden.

Für die Ausgestaltung der Systematik ist durch diese Arbeiten ein neuer Weg gewonnen worden. Weniger der Anwendung fähig scheinen diese Überlegungen für das Problem der dynamischen Stereochemie.

Die dynamische Stereochemie wird nun charakterisiert durch die Aufgabe, Konfiguration und Wirkung der verschiedenen Molekeln zueinander in Beziehung zu setzen. Über die Konstitution soll die statische Stereochemie Auskunft geben, während die Wirkung in den mannigfaltigsten Methoden — wie Messung der optischen Aktivität, der Reaktionsgeschwindigkeit, der biochemischen Wirkung u. a. m. — vergleichbar messend festgestellt wird.

Wie jedes System definiert auch die stereochemische Systematik einen Grad von Verwandtschaft zwischen zwei Verbindungen, der ungefähr angegeben werden kann durch die Zahl der Operationen — Substitution, Addition, Spiegelung u. a. — die am Modell ausgeführt werden müssen, um eine Molekel in die andere Molekel zu verwandeln. Die dynamische Stereochemie sucht nun nach der Möglichkeit, eine Transformation zu finden, die es erlaubt, die Ähnlichkeiten im Gebiet der Wirkung als Verwandtschaftsbeziehungen in der statischen Stereochemie wiederzuerkennen.

Häufig wird zu diesem Zwecke die Konfigurationsformel der statischen Stereochemie nicht nur als Ordnungszeichen gedeutet, sondern eine räumlich geometrisch Interpretation versucht, um aus geometrischen Ähnlichkeiten das chemische Verhalten zu begreifen³⁾. Gewiss tragen die Formelbilder der klassischen Stereochemie den Charakter von geometrischen Aussagen, aber man darf nicht übersehen, dass die Geometrie, die hier zur Beschreibung verwandt wird, keineswegs eine metrische Geometrie ist, indem ja keinerlei Angaben über die Winkel und Abstände gemacht werden. Eine solche Geometrie,

¹⁾ Rein chemisch liegen ja zahlreiche Verbindungen vor, die verlangen, dass die Symmetrie, bzw. Asymmetrie der gesamten Molekel zur Erklärung der gefundenen Isomeriefälle herangezogen wird. Literatur: *F. M. Jaeger*, *Principe de symétrie*, 2. Aufl. 1925.

²⁾ *B.* **59**, 1543 (1926).

³⁾ Siehe z. B. den Begriff der sterischen Hinderung. *Lit. L. Anschütz*, *Z. angew. Ch.* **41**, 691 (1928).

wo von Entfernungen und Winkeln nicht mehr die Rede ist, wo also Kreis und Ellipse nicht unterschieden werden, nennt man eine affine Geometrie¹⁾. So muss man also sagen, die klassische Stereochemie beschreibt ihre Konfigurationen in einer affinen Geometrie, wodurch ihre Aussagen in systematischen Fragen eindeutig werden, aber in allen für die dynamische Stereochemie so wichtigen Fragen über den feineren Bau der Molekel unbestimmt bleiben. Das Problem, bestimmtere Aussagen über die Konfiguration zu erhalten, ist auf mannigfaltige Arten angegriffen worden. Es war beinahe selbstverständlich, sich die Konfiguration in einer metrischen Geometrie zu denken und zu versuchen, die nötigen Bestimmungsstücke hierfür zu gewinnen.

Einen generellen Vorschlag dazu kann man in den Bemühungen von *Ph. A. Guye*²⁾ sehen, mit Hilfe eines mechanisch definierten Asymmetrieproduktes die optische Aktivität einer Molekel zu errechnen und damit die Richtigkeit der benützten mechanischen Modellvorstellungen darzutun. Ein Beweis für die generelle Anwendbarkeit seines Asymmetrieproduktes konnte nicht erbracht werden. Innerhalb einer homologen Reihe liessen sich gewisse Regelmässigkeiten erkennen. Wie hier, so bei zahlreichen anderen Forschungen ist nicht zu verkennen, dass das Problem der dynamischen Stereochemie in einem engeren Bezirke sich angenähert formulieren lässt. Erinnerung sei an die Teillösungen, die das Problem der sterischen Reihen³⁾ erfahren hat, an die Zusammenhänge zwischen optischer Drehung und Konstitution⁴⁾, wie sie zahlreiche Untersuchungen erkennen lassen, an die Konfigurationsbestimmungen⁵⁾, die mit Hilfe der optischen Aktivität ausgeführt wurden.

Während in den meisten Arbeiten auf diesem Gebiet die im Experiment zu beobachtende Wirkung einer bestimmten Molekelstruktur zugeordnet wird, die man so behandelt, „als ob“ eine starre räumliche Konfiguration anzunehmen sei, wird in anderen Arbeiten auch versucht, diese fiktive Starrheit zu lösen, um dadurch für das Problem der dynamischen Stereochemie eine andere Grundlage zu schaffen.

Qualitativ wertvoll ist die Vorstellung einer Molekelverzerrung⁶⁾, die zur Behauptung führt, dass eine Molekel im Kraftfeld einer anderen eine Strukturänderung erleidet. Dies wird sowohl statisch gedeutet — wobei die neueren Vorstellungen über den Atombau zur modellmässigen

¹⁾ Siehe „Über die Systematik und Grundlegung der Geometrie“ in *F. Klein*: Elementarmathematik vom höheren Standpunkt, Bd. II, Geometrie, 3. Aufl. Springer, Berlin, 1925.

²⁾ C. r. **116**, 1378, 1451 (1893).

³⁾ Siehe z. B. *P. Karrer*, *K. Escher* und *R. Widmer*, *Helv.* **9**, 301 (1926).

⁴⁾ *H. Rupe* und *A. Kopp*, *A.* **440**, 215 (1924); *L. Tschugueff* und *Ogorodnikoff*, *Z. physikal. Ch.* **73**, 503 (1910); *Lifschütz*, *Z. physikal. Ch.* **105**, 27 (1923); **114**, 485 (1924).

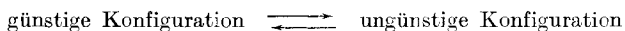
⁵⁾ *Hudson*, *Am. Soc.* **48**, 1424 (1926); *Emde*, *Helv.* **12**, 365 (1929).

⁶⁾ *Raschig*, *Z. angew. Ch.* **19**, 1748 (1926); *H. Erlenmeyer*, *Diss.* Berlin (1922); *Haber*, *Naturwiss.* **10**, 1048 (1922); *Bodenstein*, *A.* **440**, 182 (1924); *Mittasch*, *B.* **59**, 28 (1926); *Frankenburger*, *Z. El. Ch.* **32**, 491 (1926); *Boësenken*, *R.* **45**, 458 (1926).

Erklärung herangezogen werden —, als auch kinetisch in dem Sinne, dass ein vorhandenes Gleichgewicht zwischen mehreren isomeren Formen der Molekel, von denen nur eine wirksam ist, gestört werden kann.

Dass die Starrheit der Molekel nur eine Fiktion bedeutet, betont schon *van't Hoff* in seiner Theorie. Durch die Erfahrung wurden eine Reihe von Autoren zu konkreten Vorstellungen bewegt. So spricht *Neuberg*¹⁾ von „passageren Modifikationen“ bei einer Reihe biochemisch wichtiger Stoffe. An Hand der *Hudson*'schen Untersuchungen bei Kohlehydraten stellt *Leibowitz*²⁾ fest, dass der Begriff der normalen Struktur eines Zuckers in Frage gestellt ist, und man je nach Umständen verschiedene Reaktionsformen anzunehmen hat. Bei seinen aufschlussreichen Studien über die feinere Struktur der Cyclohexandiole kommt *J. Boëseken*³⁾ zu der Ansicht, dass die cyclischen sechs- und mehratomigen Ringsysteme zu vergleichen sind mit einer gebogenen Fläche, die niemals in Ruhe ist, sondern sich in wellenförmigen Schwingungen durch den Raum fortbewegt. Zu ähnlichen Vorstellungen von Beweglichkeit für den aromatischen Sechsring kommt auch *R. Kuhn*⁴⁾, der den ebenen Ring als zeitliches Mittel auffasst.

Einen interessanten Versuch, ein Gleichgewicht verschiedener isomerer Modifikationen einer Molekel systematisch im Sinne einer dynamischen Stereochemie zu behandeln, hat *P. Hermans*⁵⁾ unternommen. Er nimmt eine gewisse innere Beweglichkeit der Molekel an — gegeben schon durch die freie Drehbarkeit um die $-C-C-$ Achse⁶⁾ — welche dazu führt, dass z. B. die an verschiedenen Kohlenstoffatomen gebundenen Hydroxylgruppen eine Reihe von verschiedenen räumlichen Lagen zueinander einnehmen können. Die energetisch nicht gleichwertigen Konfigurationen werden mit einer durch die *Maxwell-Boltzmann*'schen Verteilungsgesetze bestimmten Häufigkeit vorkommen. Eine der möglichen Konfigurationen wird die für die Reaktion günstige Konfiguration darstellen. Mit Hilfe des *Boëseken*'schen Borsäureprinzips konnte bei verwandten Verbindungen⁷⁾ Einblick in das Gleichgewicht



erhalten werden. Theoretisch drückt sich dies aus, indem ein sterisches Inkrement eingeführt wird als Teilfunktion des kritischen Inkrements, wie *Marcelin* die Energiedifferenz zwischen normaler und aktiver Molekel nennt.

¹⁾ Bioch. Z. **51**, 502 (1913).

³⁾ B. **56**, 2411 (1923).

²⁾ Z. angew. Ch. **39**, 1143, 1240 (1926).

⁴⁾ A. **475**, 134 (1929).

⁵⁾ Z. physikal. Ch. **113**, 337 (1924).

⁶⁾ Gegen eine freie *Rotation* und für eine *Oszillation* sprechen eine Reihe von Beobachtungen, siehe *L. Ebert* in *Dipolmoment und Chemische Struktur*, Leipziger Vorträge 1929, S. 73.

⁷⁾ Vorausgesetzt wird, dass bei verwandten Verbindungen die Konstanten der Gleichgewichte der Diole mit Borsäure nicht sehr verschieden sind.

Alle diese Arbeiten geben durch ihre Annahmen zu verstehen, dass der klassischen statischen Stereochemie ausschliesslich ordnender systematischer Wert zukommt, dass ihr also ein wichtiges Element fehlt, um sie als geeignetes vergleichendes System in einer dynamischen Stereochemie zu benützen.

Die bleibende Tragik im Problem von Konstitution und Wirkung scheint mir am klarsten in einer Arbeit von *R. Kuhn*¹⁾ „Über die Polarität von Substituenten am Benzolkern“ ausgesprochen zu sein. Diese Arbeit wurde unternommen, um den Einfluss der Substituenten auf die Dissoziationskonstante ionisierender Derivate des Benzols zu erfassen. Die Funktion, nach der sich die Konstitutionsänderungen auswirken sollten, hatte *Flürscheim* angegeben. Sie konnte in keiner Weise als anwendbar erwiesen werden. Das Resultat formuliert *Kuhn* in folgender Feststellung:

„Wenn man erkennt, wie vielfach bedingt der zahlenmässige Ausdruck einer Erscheinung ist, und der Versuch fehlgeschlagen hat, sie durch Überlagerung charakteristischer und konstanter Einzelwerte zu deuten, muss man sich fragen, ob die versuchte Zerlegung überhaupt von Wert ist.“

„Der eine wird weiterhin am Postulate der charakteristischen und konstanten Einzelwerte festhalten und behaupten, dass nur die Art, in der die Superposition versucht wurde, unzutreffend war. Der andere wird auf eine Zerlegung von vorneherein verzichten, die Molekel als Ganzes betrachten und als ‚Eigenwertproblem‘ zu behandeln versuchen.“

„Der erstere wird zu immer komplizierteren Funktionen gelangen und Gefahr laufen, dass die Einzelwerte, die er durch seine Funktionen verknüpft, zu reinen Rechengrössen herabsinken, denen der anfangs unterlegte physikalische Sinn verloren geht. Es ist möglich, dass er dabei zu denselben Ergebnissen geführt wird, zu denen der andere unter Vermeidung von Postulaten gelangt.“

Für das ganze Problem der dynamischen Stereochemie entscheidend sind nach meiner Ansicht die Einsichten, die *F. Ebel* und *E. Bretscher*²⁾ bei ihren Untersuchungen über die Bindungsfestigkeiten gewinnen. Die Unterschiede, die zwischen den wirksamen Bindungsfestigkeiten bzw. Trennungsarbeiten und den von *Fajans*³⁾ errechneten Trennungsarbeiten bestehen, führen *Ebel* und *Bretscher* zu der Hypothese, dass in der Molekel eine periodische Verschiebung, ein Hin- und Herfluten der inneren Energie von Bindung zu Bindung stattfindet, oder, wie *C. N. Hinshelwood*⁴⁾ zur Erklärung der Aktivierungsenergie monomolekularer Reaktionen es ausspricht, eine entferntere

¹⁾ *R. Kuhn* und *A. Wassermann*, *Helv.* **9**, 3 (1928).

²⁾ *F. Ebel* und *E. Bretscher*, *Helv.* **12**, 443, 450 (1929).

³⁾ *B.* **53**, 643 (1920).

⁴⁾ *C. N. Hinshelwood*, *Reaktionskinetik gasförmiger Systeme*. Leipzig 1928.

Bindung vermag durch die Molekel hindurch Energie zu liefern an eine Reaktionsstelle.

Qualitative Beobachtungen über Wirkungen, die sich durch — C — C-Ketten fortpflanzen, liegen eine ganze Reihe vor¹⁾, so dass nichts Befremdliches in dieser Annahme von *Ebel* und von *Hinshelwood* liegt. Neu ist die Erklärung dieser Übertragungen — die ja das Hauptproblem der dynamischen Stereochemie berühren — durch einen in der Molekel sich vollziehenden periodischen Wechsel der Energie-Akkumulation. In welcher Weise solche Energiewanderungen periodisch in der Molekel zustande kommen, lässt sich aus dem Wesen der homöopolaren Bindung verstehen, wie sie auf Grund der Wellenmechanik durch *London*²⁾ aufgefasst wird.

Die Wechselwirkungsenergie zwischen zwei Atomen, die voneinander den Abstand a haben, setzt sich zusammen aus

$$W(a) = A(a) \pm \alpha(a)$$

wo $A(a)$ die *Coulomb'sche* Wechselwirkung der Atome und $\alpha(a)$ hingegen einen quantenmechanischen Resonanzeffekt angibt. Wirkt ein drittes Atom auf die beiden in einer Molekel vereinigten Atome, so³⁾ „zeigen die Resonanzglieder ein kompliziertes Wechselspiel, das man als eine Art Influenz der Resonanzkräfte bezeichnen kann: Das Heranbringen des dritten Atoms beeinflusst die Kräfte, die zwischen den Atomen des Moleküls bestehen und zwar kann man folgendes aus den angegebenen Formeln herauslesen. Durch das Heranbringen des Atoms werden die innermolekularen Bindungskräfte, sofern sie auf Resonanz beruhen, herabgesetzt.“

In ganz analoger Weise darf man auch innerhalb einer Molekel eine dauernde gegenseitige Beeinflussung der verschiedenen Bindungen annehmen. Die Energieübertragung zwischen zwei Molekeln lässt sich, wie *Haber*⁴⁾ bemerkt, vergleichen mit der Art, wie ein schwingendes Pendel Energie an ein ruhendes abgibt. Innerhalb einer Molekel führt dieser Vorgang zu einer periodischen Erscheinung, die man in gleicher Weise zwischen zwei Pendeln als Schwebung beobachten kann, und die dem entsprechen dürfte, was *Ebel* unter dem Vorgang der Energieflutung versteht.

Wir dürfen also vermuten, dass die Molekel in einem bestimmten Zeitintervall eine ganze Reihe von Zuständen verschiedener Energieverteilung durchläuft, die in der Art von Schwebungen sich periodisch wiederholen und verbunden sind mit wechselnder Lockerungen und Verfestigungen der verschiedenen Bindungen. Es liegt nahe, in

¹⁾ *Vorländer*, B. **52**, 263 (1919); *E. Weitz*, Z. El. Ch. **34**, 538 (1928); *N. Bjerrum*, Z. physikal. Ch. **106**, 237 (1923); *K. L. Wolf*, Z. physikal. Ch. [B] **6**, 174 (1929); *Wittig*, B. **63**, 943 (1930).

²⁾ Quantentheorie und Chemie, Leipziger Vorträge 1928, S. 58.

³⁾ Aus *London*, Z. El. Ch. **35**, 552 (1929).

⁴⁾ Z. El. Ch. **35**, 534 (1929).

diesen Vorstellungen den Schlüssel zum Verständnis der dynamisch stereochemischen Probleme zu suchen, d. h. zu vermuten, dass die verschiedenartige Wirkung der gleichen chemischen Gruppe in verschiedenen Molekeln diesen inneren Zusammenhängen entspricht.

Zum Ausgangspunkt zurückkehrend, lässt sich nach allem sagen, dass wir nicht hoffen dürfen, eine stereochemische Strukturformel zu erhalten mit wohl definierten räumlichen Winkeln und Abständen, oder, anders ausgedrückt, der Versuch, aus der affinen Geometrie als beschreibende Grundlage der Stereochemie eine metrische Geometrie zu erhalten, muss aufgegeben werden.

Die erwähnten Überlegungen tun dar, dass diese in Frage kommenden Bestimmungsstücke in ihren Werten variieren, und zwar in einer charakteristischen Weise; mit anderen Worten: die Eigenart der chemischen Wirkung kann nicht nur aus der Angabe der stofflichen Zusammensetzung und einer nur räumlichen Gestalt erschlossen werden, sondern wir haben eine andere Eigenschaft der Molekel hinzuzunehmen, für deren analytische Erfassung uns bisher die Mittel fehlten, die aber durch ihren Charakter die chemische Wirkung zu bedingen scheint, und die wir in einer raum-zeitlichen¹⁾ Gestalt der Molekel sehen möchten.

Die klassischen Strukturformeln haben also, indem sie die räumlichen Verhältnisse der Molekel, wie sie die metrische Geometrie verlangt, unberücksichtigt liessen, etwas Richtiges getroffen, d. h. sie führen dazu, dass man versucht, für die Schaffung von Strukturbildern, durch deren geometrischen Vergleich Anhaltspunkte für die Wirkung chemischer Stoffe erhalten werden sollen, eine allgemeinere Geometrie zu definieren. Eine solche Geometrie sollte es ermöglichen, in einsichtiger Weise die durch die zeitlichen Energieschwankungen auseinander entstehenden Formen der Molekel doch nur zu einem geometrischen Gebilde zusammenzufassen.

Voraussetzung für jede Art von Strukturbeschreibung ist die Annahme von kontinuierlichen Raum-Zeitfunktionen; nur wo die Verwendung solcher Funktionen möglich ist, können wir überhaupt von Strukturen sprechen.

Muss nun, wie im Falle der Stereochemie, die Struktur durch Zusammenfassung vieler Einzelaussagen — gegeben durch die innere Beweglichkeit der Molekel — erhalten werden, so würde man in der klassischen Theorie ganz im Sinne der klassischen Physik die auf diese Weise erhaltene Struktur auffassen als eine kollektive Zusammenfassung der Einzelaussagen über das Geschehen an jeder Raumstelle in jedem Zeitpunkt.

¹⁾ A. v. Weinberg charakterisiert diese Tatsache in seiner Studie „Kinetische Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen“, Braunschweig (1914), mit den Worten „War man auch von der Ebene zum Raum fortgeschritten, so fehlte doch der Raumformel die Bewegung.“

Auf das Irrtümliche einer solchen Auffassung weist *E. Schrödinger*¹⁾ in seiner Arbeit: „Die Erfassung der Quantengesetze durch kontinuierliche Funktionen“ hin.

Als die gegebene Methode, um Aussagen über den Zustand oder das Verhalten einer Molekel oder eines Systems zu gewinnen, kann man die Gestaltanalyse betrachten, in der bestimmte Gestalteeigenschaften der kontinuierlichen Raum-Zeitfunktionen benützt werden.

Am Beispiel eines Lichtwellenzuges zeigt *Schrödinger*, dass die Frage, ob dieser Wellenzug in einem bestimmten Punkte eine photochemische Wirkung ausüben wird, lediglich von der Gestalt des Wellenzugs abhängt, die durch geeignete mathematische Methoden — *Fourier*sche Darstellung der Wellenfunktion — oder experimentelle Zerlegung durch ein Gitter, bestimmt werden kann. D. h. allgemein: eine Gestalteeigenschaft wird erst erkennbar, indem die ursprüngliche Kurve mit Hilfe von Testfunktionen transformiert wird in eine Kurve, welche dann gewisse Gestaltselemente der ursprünglichen Kurve kollektiv zusammenfasst, und zwar in dem Sinne, dass jetzt jedes einzelne Gestalt-element nicht der unendlich nahen Umgebung eines Punktes der ursprünglichen Kurve entspricht, sondern dem Gesamtverlauf der ursprünglichen Kurve. „Jede Ordinate der transformierten Kurve misst, so kann man sagen, den Anteil, den eine von den Testfunktionen zur Gestalt der ursprünglichen Kurve beisteuert.“

Übertragen wir diese Methode der Gestaltanalyse auf die Strukturformeln der chemischen Molekel. Wir haben sehen müssen, dass es ein vergebliches Unterfangen ist, das Gestalt-element der starren Strukturformel, den Valenzstrich, als direktes Zeichen für Richtung und Abstand zu deuten, dass es aber auch nicht angeht, ihn als einen Mittelwert aufzufassen. Die chemische Bindung steht, wie durch verschiedene Autoren wahrscheinlich gemacht worden ist, in periodischem Energieaustausch mit allen anderen Bindungen der Molekel, es ist also die Gestalt der Valenz durch die Ganzheit der Molekel bedingt.

Halten wir notwendigerweise zur Beschreibung an einem starren Strukturbild in der uns anschaulich gegebenen Geometrie²⁾ fest, so stellt im Sinne der Gestaltanalyse der Valenzstrich schon eine transformierte Kurve dar, an dessen Aufbau die gesamten anderen Bindungen beteiligt sind, und zwar sind in ihm diese Beteiligungen im Sinne der Gestaltanalyse kollektiv zusammengefasst. Nur bei einer solchen Interpretation der Strukturformeln scheinen mir die heutigen Erfahrungen gebührend berücksichtigt. Die Analyse des Valenzstriches würde demnach nicht die Feststellung von Länge und Richtung anzustreben haben, sondern sie hätte eine Gestaltsanalyse zu sein. Den Beitrag, den die experimentierende Chemie zu dieser Analyse zu liefern hätte — eine

¹⁾ Naturwiss. 17, 486 (1928); s. a. *W. Köhler*, Die physischen Gestalten, Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn, 1920.

²⁾ Siehe hierüber *W. Köhler*, Naturwiss. 17, 395 (1929).

vollständige theoretische Analyse wird nur von der Physik zu erwarten sein — wäre die Feststellung, welchen Anteil an der Gestalt einer Valenz besitzen andere Teile der Molekel.

Nimmt man die Intensität dieses Anteils als Mass, so könnte man, um ein „Strukturbild“ zu erhalten, den reziproken Wert der Intensität als „chemischen Abstand“ definieren und in die gewöhnliche Strukturformel von Bindung zu Bindung eintragen, ohne aber daran räumliche Vorstellungen knüpfen zu dürfen.

Die experimentelle Bestimmung dieses „chemischen Abstands“ stösst auf Schwierigkeiten. Die gewöhnlichen Valenzäusserungen, die wir nennen können, z. B. die Reaktionsgeschwindigkeiten, entsprechen stets der zusammengesetzten Valenz, geben also keinen Aufschluss über die einzelnen Einflüsse anderer Molekelbestandteile auf diese Valenz. Vergleiche gleicher Valenzen in verschiedenen Molekeln können nicht zu genauen Messungen benützt werden, da stets unkontrollierbare Voraussetzungen angenommen werden müssen¹⁾.

Eine Methode hingegen, die geeignet ist, um eine derartige Analyse der Valenz vorzunehmen, scheint in der asymmetrischen Synthese vorhanden zu sein, deren Theorie und Anwendung im folgenden II. Teil Gegenstand einer Untersuchung ist.

Die durch eine Valenzanalyse für das Problem der Strukturbeschreibung gewonnenen Ansätze sind für das eigentliche Problem der dynamischen Stereochemie, das der Strukturvergleichung, auszuwerten. Es bleibt zu untersuchen, welche „chemischen Abstände“ bei physikalischen und chemischen Transformationen invariant bleiben.

II. Teil: Über die Theorie der asymmetrischen Synthese und die Abhängigkeit der chemischen Struktur vom Aggregatzustand.

Der Begriff der asymmetrischen Synthese²⁾ ist von *Emil Fischer*³⁾ aufgestellt worden und wurde von *Marckwald*⁴⁾, dem die erste experimentelle Durchführung einer solchen Synthese gelang, mit folgenden Worten präzis gefasst: „Asymmetrische Synthesen sind solche, welche aus symmetrisch konstituierten Verbindungen unter intermediärer Benützung optisch aktiver Stoffe, aber unter Vermeidung jedes analytischen Vorganges optisch aktive Substanzen erzeugen.“

Es sind dann besonders durch *Al. Mc. Kenzie* einige im Mechanismus durchsichtige asymmetrische Synthesen ausgeführt worden⁵⁾, und auch

¹⁾ Siehe *P. Hermans*, loc. cit. S. 343.

²⁾ Wir müssen eine totale asymmetrische Synthese, bei der das gesamte chemische Ausgangsmaterial symmetrisch ist, unterscheiden von einer induzierenden asymmetrischen Synthese, die Gegenstand vorliegender Arbeit ist. Über die totale asymmetrische Synthese siehe *W. Kuhn* und *E. Braun*, *Naturwiss.* **17**, 227 (1929); *A. Cotton*, *C. r.* **189**, 1211 (1930); früher siehe *Byk*, *Naturwiss.* **13**, 17 (1925).

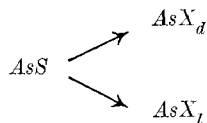
³⁾ *B.* **27**, 3230 (1894).

⁴⁾ *B.* **37**, 349, 1368 (1904).

⁵⁾ *Soc.* **85**, 1249 (1904); **87**, 1373 (1905); **89**, 365 (1906); *Al. Mc. Kenzie* und *Wren*, *Soc.* **89**, 688 (1906); **89**, 365 (1906); *Al. Mc. Kenzie* und *H. A. Müller*, *Soc.* **95**, 544 (1904).

in anderer Hinsicht die von asymmetrischen Molekeln ausgehenden Wirkungen experimentell gestaltet worden¹⁾.

Die Kinetik der asymmetrischen Synthese hat *Fajans*²⁾ gegeben. Ist *As* der optisch aktive Hilfsstoff, *S* der symmetrische Ausgangsstoff und *X_a* und *X_l* die daraus entstehenden optisch aktiven Substanzen, so laufen bei einer asymmetrischen Synthese nebeneinander die Reaktionen



und zwar mit verschiedenen Geschwindigkeiten, so dass die beiden Isomeren *X_a* und *X_l* in ungleichen Mengen entstehen.

Zu erklären bleibt nur noch, warum die Geschwindigkeiten der beiden Reaktionen verschieden gross sind, da ja doch die Ausgangsstoffe für jede Reaktion völlig strukturgleich sind³⁾. Diese Wirkung des Endproduktes einer nicht umkehrbaren Reaktion auf die Reaktionsgeschwindigkeit zu verstehen, erlauben die Vorstellungen, die *London*⁴⁾ über den Aktivierungsvorgang entwickelt hat. Hiernach ist es ohne weiteres einzusehen, wie in den beiden isomeren Systemen, die durch Annäherung eines Atoms an *AsS* entstanden sind, die Aktivierung, d. h. die Zufuhr von Energie, die nötig ist zur Einebnung der Schwelle, eine verschiedene ist, da die Resonanz der beiden Kombinationen *X_a* und *X_l* mit dem übrigen asymmetrischen Teil der Molekel eine völlig verschiedene sein wird. Dadurch wird in dem einen Falle die Potentialschwelle häufiger überschritten und die primäre Abstossung in eine Anziehung übergehen. Nur durch einen solchen Mechanismus ist überhaupt die asymmetrische Synthese verständlich, bei der aus gleichen Ausgangsbedingungen mit verschiedener Reaktionsgeschwindigkeit verschiedene Produkte entstehen.

Auf der anderen Seite bietet die asymmetrische Synthese die Möglichkeit, das Problem der inneren Resonanz experimentell anzugreifen, da in einer Synthese stets zwei Vorgänge mit verschiedenen Geschwindigkeiten — deren Differenz durch die optische Aktivität des isolierten Endproduktes gemessen wird — sich abspielen, und wo die Verschiedenheit eindeutig einer definierten Stelle in der Molekel, d. i. der vorhan-

¹⁾ Soc. **107**, 440 (1915); *Mc. Kenzie* und *Walker*, Soc. **121**, 349 (1922); *Mc. Kenzie*, *Plenderleith* und *Walther*, Soc. **123**, 2875 (1923); *Mc. Kenzie*, *Roger* und *Wills*, Soc. **59**, 779 (1926); *Mc. Kenzie* und *Mills*, B. **62**, 284 (1929); *Mc. Kenzie* und *Deimler*, B. **60**, 220 (1927); *Roger* und *Mc. Kenzie*, B. **62**, 272 (1929); *Mc. Kenzie* und *Mitchell*, Bioch. Z. **208**, 456, 471 (1929).

²⁾ Z. physikal. Ch. **73**, 69 (1910).

³⁾ Über die Theorie der asymmetrischen Induktion siehe *E. Erlenmerger jun.*, Bioch. Z. **97**, 198, 262 (1919); *H. Erlenmeyer*, Diss. Berlin 1922; *Lowry*, Nature **113**, 565 (1924); *Al. Mc. Kenzie* und *Mitchell*, Bioch. Z. **208**, 456, 471 (1929).

⁴⁾ Z. El. Ch. **35**, 552 (1929).

denen asymmetrischen Gruppe, zugewiesen werden kann. Es sollte auf diesem Wege also möglich sein, festzustellen, mit welcher Intensität dieser Einfluss auf ein entstehendes asymmetrisches Kohlenstoffatom wirksam ist. Die gefundene Aktivität des isolierten, also vom Stoff *A*s befreiten, Endproduktes ist als Mass dieser Wirkung zu nehmen und würde in ihrem reziproken Wert den chemischen Abstand angeben, den in dieser Molekel das Asymmetriezentrum von der während der asymmetrischen Synthese in Reaktion getretenen Bindung besitzt.

Allgemein ist ja das Problem der Wirkung schon an zahlreichen Konstanten untersucht worden, nur werden hierbei immer die Reaktionswerte von verschiedenen Molekeln genommen unter der Voraussetzung, dass bei geringfügigen Änderungen in der Konstitution die Änderung der Wirkung ganz nur von der neuentstandenen Gruppe in der Molekel bestritten wird und die anderen Teile identisch die gleichen geblieben sind¹⁾. Nach allen Erfahrungen der dynamischen Stereochemie trifft diese Voraussetzung aber nicht zu²⁾.

Bevor diese Frage der dynamischen Stereochemie nach der Invarianz der Struktur gegenüber gewissen chemischen Eingriffen (Transformationen) experimentell angegriffen wird, scheint es von Wichtigkeit, einmal zuerst festzustellen: wie verhält sich die Struktur der Molekel gegenüber den physikalischen Eingriffen, insbesondere wieweit liegt Strukturidentität in den verschiedenen Aggregatzuständen vor?

Wohl reichen die Energiedifferenzen zwischen zwei Phasen nicht aus, um eine neue Bindung zu betätigen, aber die Frage, ob die Energiebewegung innerhalb der Molekel, ein, wie der vorstehende erste Teil der Arbeit zu zeigen versuchte, für das chemische Verhalten wichtiges Merkmal, in allen Phasen die gleiche ist, wird hierdurch noch nicht berührt.

Die Frage, ob im Sinne einer dynamischen Stereochemie die Ergebnisse, gewonnen aus der Molekel im Krystallgitter, zu übertragen sind auf die amorphe Molekel, diese Frage unter Benützung von asymmetrischen Synthesen anzugreifen, ergab sich somit als eine der ersten Aufgaben.

Zu diesem Zwecke musste ein System gefunden werden, bei dem sich die asymmetrische Synthese, sowohl an der amorphen Molekel in der Lösung, als auch topochemisch³⁾ im Krystallgitter durchführen liess. Es gelingt diese Synthese von zwei asymmetrischen Kohlenstoffatomen in beiden Phasen durch Addition von Brom an Zimtsäure. Diese Reaktion, die zum Zimtsäure-dibromid führt, gelingt ohne

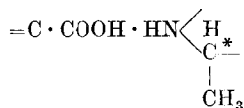
¹⁾ P. H. Hermans, Z. physikal. Ch. 113, 343 (1924).

²⁾ Siehe z. B. die Unterschiede des Methyl- und Äthyl-camphan-ketons, H. Rupe und E. Kopp, A. 440, 215 (1924).

³⁾ Über den Begriff der Topochemie siehe V. Kohlshütter, Z. El. Ch. 29, 30 (1923).

weiteres in Lösungen und auch topochemisch durch Einwirkung von Bromdämpfen auf Krystalle von Zimtsäure¹⁾.

Schwieriger war es, eine gegen Brom indifferente, optisch aktive Substanz zu finden, die sich mit Zimtsäure verbinden liess. Die ersten Versuche wurden mit d- α -Pipicolin angestellt. Aus zimtsaurem d- α -Pipicolin wurde einmal in einem indifferenten Lösungsmittel, als welches Chloroform diente, und das anderemal topochemisch im Krystallgitter das dibrom-zimtsaure d- α -Pipicolin gewonnen. Beide Synthesen gingen sauber und ohne Schwierigkeiten, nur erwies sich nach dem Abtrennen des d- α -Pipicolins das gereinigte entstandene Zimtsäuredibromid als optisch inaktiv. Mit anderen Worten, der durch die Methylgruppe im d- α -Pipicolin bedingten Asymmetrie des Piperidinkerns gelingt es nicht, ihren Einfluss durch die Bindungen



hindurch geltend zu machen.

d- α -Pipicolinsäure gibt mit Zimtsäure kein Salz.

Nach einigem Suchen gelang es schliesslich, im d-Cinchotin, dem hydrierten d-Cinchonin, eine Substanz zu finden, die als Salz gegen Brom in Chloroformlösung widerstandsfähig ist und auch in fester Form in Bromdämpfen von nicht zu hohen Partialdrucken nicht zerstört wird.

Bei diesen Versuchen mit zimtsaurem d-Cinchotin gelang es, die Synthese asymmetrisch durchzuführen, sowohl in Lösung als auch im Krystall.

Das vom Cinchotin befreite Zimtsäuredibromid erwies sich als optisch aktiv²⁾. Dass die Befreiung eine vollständige war, wurde mit Hilfe des sehr empfindlichen Kalium-Wismutjodid-Reagenz festgestellt.

Die optische Untersuchung ergab, dass die Präparate aus dem Krystallversuch bestanden:

1. zu 51,3% aus d-Zimtsäuredibromid
2. „ 51,9% „ „
3. „ 51,4% „ „

Die Präparate aus dem Versuch in der Lösung bestanden:

1. zu 58,3% aus d-Zimtsäuredibromid, ausgeführt bei 20°
2. „ 57,8% „ „ „ „ 20°
3. „ 58,2% „ „ „ „ 0°

Mit anderen Worten, die Übertragung der Asymmetrie vom d-Cinchotin auf die entstehenden asymmetrischen Kohlenstoffatome des Zimtsäuredibromids gelingt in der amorphen Molekel, d. i. in Lösung,

¹⁾ *Sudborough* und *Thompson*, Soc. **83**, 669 (1903).

²⁾ Herrn Prof. Dr. *Rupe* sei auch an dieser Stelle für die freundliche Erlaubnis, seinen Polarisations-Apparat zu benutzen, herzlichst gedankt, desgleichen Fräulein Dr. *Schärer* für die Ausführung der optischen Untersuchungen in dieser Arbeit.

wirksamer als in der im Krystallverband befindlichen Molekel. Daraus folgt, dass die beiden Molekel nicht strukturidentisch sind, sondern im Sinne der im vorangegangenen I. Teil der Arbeit entwickelten Stereochemie verschiedene Gestalten besitzen. Versuche, die bei 0° vorgenommen wurden, ergaben im wesentlichen die gleichen Ergebnisse wie Versuche bei 20°.

Ein zweites System, an dem die Synthese asymmetrisch vollzogen werden konnte, wurde im zimtsauren Glucamin gefunden. Die Synthese im krystallisierten Zustand vollzog sich glatt, hingegen konnte kein indifferentes Lösungsmittel gefunden werden, in dem die Synthese sich hätte ausführen lassen. In Wasser besteht wegen der Dissoziation des Salzes keine Gewissheit, inwieweit die Molekel als Ganzes von der Synthese betroffen wird. Dafür konnte aus wässriger Lösung an Tierkohle zimtsaures Glucamin adsorbiert werden und die Bromierung vorwiegend an den adsorbierten Molekeln vollzogen werden.

Das vom Glucamin befreite, gereinigte Zimtsäure-dibromid besteht im

Krystallversuch zu 51,1% aus d-Zimtsäure-dibromid
Adsorptionsversuch „ 54,2% „ „

Auch hier ergibt sich ein Unterschied in der Gestalt der Verbindung in den beiden verschiedenen Systemen. Jedenfalls zeigen die Versuche, dass die Fähigkeit zur asymmetrischen Induktion abhängig ist von der morphologischen Struktur des Systems.

Während den in der Natur vorhandenen Systemen augenscheinlich das Vermögen zukommt, zu hundert Prozent die Asymmetrie zu übertragen, gelingt die Übertragung in den bisherigen Laboratoriumsbeispielen nur zu wenigen Prozenten. Ob dies in der Wahl der Stoffe liegt oder in der morphologischen Unzulänglichkeit der Systeme, ist dabei noch unentschieden.

Die hier mitgeteilten Versuche sind erste orientierende Ansätze, um die Strukturen chemischer Verbindungen auf Grund der entwickelten stereochemischen Hypothesen kennen zu lernen und sodann die Abhängigkeit dieser Strukturen von morphologischen wie auch von chemischen Eingriffen zu studieren.

Experimenteller Teil.

Herstellung von zimtsaurem d- α -Pipecolin.

α -Pipecolin wurde aus α -Picolin „Kahlbaum“ durch Reduktion nach den Angaben von *Ladenburg*¹⁾ gewonnen. Die Spaltung in die beiden optischen Komponenten lässt sich glatt nach *W. Marckwald*²⁾ mit Hilfe von d-Weinsäure vollziehen.

¹⁾ A. 247, 62 (1888); B. 17, 388 (1883); 18, 47 (1885).

²⁾ B. 29, 43 (1896); s. *Ladenburg*, B. 26, 854 (1893); 27, 853 (1894).

Das aus dem Bitartrat gewonnene und durch Destillation gereinigte d- α -Pipicolin hatte den Sdp. 119° und ergab im Polarisationsapparat:

$$0,5 \text{ dm-Rohr; } \alpha_D = +14,7^\circ; \text{ daraus } [\alpha]_D^{20} = \frac{14,7}{0,5 \times 0,86} = +34,18^\circ$$

Zur Herstellung des zimtsauren Salzes wurde aus Wasser umkrystallisierte Zimtsäure¹⁾ vom Smp. 133° benützt.

Zur Bereitung wurden 20 g d- α -Pipicolin (1 Mol = 99,1 g) mit wenig Wasser verdünnt und im ganzen 30 g Zimtsäure (1 Mol = 148,06 g) portionsweise eingetragen. Die Lösung wurde auf dem Wasserbade bei 70—80° eingeeengt. Verjagt man alles Wasser, so verbleibt eine nicht zum Erstarren zu bringende zähe Masse. Unterbricht man jedoch zu einem Zeitpunkt, wo die Masse noch eine nicht zu hohe Viskosität besitzt und kühlt unter Rühren mit einem Glasstab ab, durch Aufstellen auf Eis, so erstarrt ziemlich plötzlich die ganze Masse zu kleinsten Krystallen. Die noch etwas salbige Konsistenz wird behoben durch Aufstreichen auf einen Porzellanteller und Stehenlassen im Exsikkator über Calciumchlorid. Ohne weitere Reinigungsversuche zeigte das erhaltene Pulver einen unkorrigierten Schmelzpunkt von 96°.

Zur Bromierung der krystallinen Phase wurden 6 g Substanz auf einem Uhrglas ausgebreitet und in einen Exsikkator mit Schwefelsäure gelegt. Durch den Exsikkator wurde mit Bromdämpfen beladene Luft gesogen, die aus einer Waschflasche, in der Brom unter Wasser sich befand, kam, und zuvor in einer zwischengeschalteten Waschflasche mit Schwefelsäure und in einem mit Marmorstücken gefüllten Trockenturm gereinigt wurde.

Das bromierte, leicht gelblich gefärbte, feste Produkt wurde zur Entfernung von überschüssigem Brom 24 Stunden im Vakuum gehalten. Die Spaltung des Salzes wurde durch Schütteln mit verdünnter Salzsäure in Gegenwart von Äther vorgenommen. Das in Freiheit gesetzte Zimtsäure-dibromid wird aus der getrockneten ätherischen Lösung durch Verjagen des Äthers gewonnen und aus Chloroform mehrere Male umkrystallisiert. Die weissen Krystalle zeigten den Zersetzungspunkt des Zimtsäure-dibromids von 198°.

0,6 g Substanz zu 12 cm³ in absolutem Alkohol gelöst, ergab keinerlei Drehvermögen.

In analoger Weise wurden 6 g zimtsaures d- α -Pipicolin in Chloroformlösung mit 4 g Brom, in Chloroform gelöst, versetzt. Nach der Entfernung des Chloroforms im Vakuum wurde der Rückstand wie oben aufgearbeitet. Auch hier konnte an dem gereinigten Zimtsäure-dibromid in alkoholischer Lösung keine optische Aktivität festgestellt werden.

¹⁾ von der A.-G. vorm. B. Siegfried, Zofingen.

Herstellung der d- α -Pipicolinsäure.

Die Herstellung wurde nach den Vorschriften von *F. Mende*¹⁾ unternommen. Es resultierte eine d- α -Pipicolinsäure vom Smp. 264⁰.

0,6 g zu 12 cm³ Wasser im 1 dm-Rohr = $\alpha_D = +1,6^0$, also $[\alpha]_D^{20} = +32^0$

Die Säure liess sich nicht mit Zimtsäure zu einem Salz vereinigen. Aus den Lösungen krystallisierten die beiden Säuren stets getrennt.

Herstellung von zimtsaurem d-Cinchotin.

d-Cinchotin, das in der Vinylseitenkette hydrierte d-Cinchonin, konnte aus diesem durch milde katalytische Hydrierung in guter Ausbeute erhalten werden. Als Katalysator diente der von *H. Rupe*²⁾ beschriebene Nickelkatalysator³⁾. Die freie Base d-Cinchotin wurde aus Benzol umkrystallisiert und bekam so den in der Literatur angegebenen Schmelzpunkt von 268⁰.

Das zimtsaure Salz erhält man aus einer absolut alkoholischen Lösung der Komponenten (1 Mol Cinchotin = 296,2 g; 1 Mol Zimtsäure = 148 g) durch vorsichtiges Einengen im Vakuum. Das fein krystallisierte Produkt hat den Smp. 195⁰.

Bei der Bromierung der Krystalle darf der Partialdruck des Broms nicht zu gross sein, da sich sonst erhebliche Mengen Brom auf der Substanz kondensieren und der Eingriff weiter geht als erwünscht. Um den Partialdruck zu regulieren, wurde die in den Exsikkator eintretende Luft in einem Zylinder mit Bromdämpfen beladen. Die Öffnung des in den geschlossenen Zylinder eintauchenden Einleitungsrohres hatte von der Öffnung des Ableitungsrohres einen veränderlichen Abstand, so dass die durchtretende Luft je nach Belieben auf 1 cm oder 40 cm mit der bromdampfgesättigten Atmosphäre des Zylinders in Berührung blieb. Die Bromierung wurde so geführt, dass die Substanz sich nur leicht gelb verfärbt. An einzelnen kleinen Krystallen kann es dabei zu einer leichten Verschmierung kommen. Die Bromierungsdauer betrug zwei Tage für 7 g Substanz.

In einer anderen Versuchsanordnung wurde das zimtsaure d-Cinchotin mit einem Überschuss von Calciumcarbonat-Pulver gemischt und unter dauerndem Umrühren in einem Exsikkator Bromdämpfen ausgesetzt.

Zur Aufarbeitung wurde in der ersten Versuchsanordnung das Salz direkt, in der zweiten Anordnung der nach der Extraktion mit

¹⁾ B. **29**, 2887 (1896); s. a. *H. Weidel*, B. **12**, 1992 (1879); *Ladenburg*, B. **24**, 640 (1891).

²⁾ *Helv.* **1**, 452 (1918).

³⁾ Herrn Prof. Dr. *Rupe* und Herrn *K. Engel* sei auch an dieser Stelle gedankt für die Unterstützung, die sie mir bereitwilligst bei der Herstellung des Cinchotins zuteil werden liessen.

Alkohol und nach dem Verjagen des Alkohols verbleibende Rückstand mit verdünnter Salzsäure zerlegt und gleichzeitig das Zimtsäure-dibromid mit Äther aufgenommen.

Die nach dem Verjagen des Äthers verbleibenden Rückstände waren etwas rötlich gefärbt und gaben auch an Chloroform einen rot färbenden Stoff ab. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Chloroform konnten aber stets reine, weisse Produkte von Zimtsäure-dibromid erhalten werden. Um sicher zu sein, dass keinerlei Spuren von Cinchotin in den Präparaten enthalten sind, wurde stets eine Lösung in verdünntem Alkohol mit Kaliumwismutjodid geprüft, wobei bei keinem der Zimtsäuredibromid-Präparate sich ein Hinweis für die Anwesenheit von Cinchotin finden liess. In Kontrollversuchen war festgestellt worden, dass mit diesem Reagenz unter den vorliegenden Bedingungen noch 0,0002 g Cinchotin in 100 cm³ sicher nachgewiesen werden können, also eine Menge, die keinerlei Einfluss auf die optischen Messungen ausüben kann.

Die Präparate wurden in absolutem Alkohol gelöst (je 0,6 g auf 12 cm³) auf ihr Drehungsvermögen im 1 dm Rohr untersucht.

Tabelle I.

Ver- such	α_D^{20}	Gesamt- konzentration = C'	$[\alpha]_D^{20}$	Konzentration ¹⁾ an optisch aktivem Zimtsäure- dibromid = C'	% Gehalt des Präparates an aktivem Zimtsäure- dibromid
1	+0,09 ^o	5	+1,8 ^o	0,13	51,3%
2	+0,13 ^o	5	+2,6 ^o	0,19	51,9%
3	+0,10 ^o	5	+2,0 ^o	0,14	51,4%

Das gleiche Präparat von zimtsaurem d-Cinchotin wurde in Chloroformlösung bromiert. 7 g Substanz wurden in 250 cm³ Chloroform gelöst und dazu tropfenweise eine Lösung von 3 g Brom in 50 cm³ Chloroform gegeben. Hierbei darf sich kein Niederschlag bilden. Die klare Lösung wird nach 24 Stunden im Vakuum eingengt und der bromfreie Rückstand mit verdünnter Salzsäure in Gegenwart von Äther zerlegt. Das Zimtsäure-dibromid wurde durch Umkrystallisieren aus Chloroform gereinigt, mit Kaliumwismutjodid die Reinheit festgestellt und in absolutem Alkohol die optische Drehung der Substanz untersucht. Der gleiche Versuch wurde bei einer Temperatur des Lösungsmittels von 0^o wiederholt (Tabelle II).

¹⁾ Errechnet nach der Formel $C' = \frac{100 \cdot \alpha}{[\alpha]l}$, wobei $[\alpha]$ zu +68^o (siehe E. Erlenmeyer *jun.*, B. 39, 791 (1906)) angenommen wurde.

Tabelle II.

0,6 g Substanz in 12 cm³, im 1 dm-Rohr:

Ver-such	Tem-peratur	α_D^{20}	Gesamt-konzentration = C	$[\alpha]_D^{20}$	Konzentration an optisch-aktivem Zimtsäure-dibromid	% Gehalt des Präparates an aktivem Zimtsäure-dibromid
1	20°	+0,57°	5	+11,4°	0,83	58,3%
2	20°	+0,53°	5	+10,6°	0,78	57,8%
3	0°	+0,56°	5	+11,2°	0,82	58,2%

Bei allen Versuchen wurde aus der salzsauren Lösung durch Ammoniak unverändertes d-Cinchotin wiedergewonnen, das nach dem Umkrystallisieren aus Benzol, wie verlangt, bei 268° schmolz.

Versuche mit zimtsaurem Glucamin.

Glucamin wurde aus Traubenzucker (reinst, wasserfrei, *E. Merck*) gewonnen über Glucosoxim¹⁾ nach den Angaben von *M. Roux*²⁾. Eine wässrige Lösung nimmt Zimtsäure auf und scheidet beim vorsichtigen Einengen zimtsaures Glucamin ab. Das so erhaltene, fein krystallisierte Produkt wurde nach der beim zimtsauren d-Cinchotin zuerst beschriebenen Methode bromiert. Die Zerlegung des bromfreien Produktes wurde mit Oxalsäure vorgenommen und der Rückstand aus der ätherischen Lösung wieder mehrere Male aus Chloroform umkrystallisiert. Smp. 198°.

0,6 g Substanz in 12 cm³ im 1 dm-Rohr

$$\alpha_D^{20} = +0,08^\circ, \text{ also } [\alpha]_D^{20} = +1,6^\circ; C = 0,117$$

d. i. das Präparat enthält 51,1% d-Zimtsäure-dibromid.

Für die Versuche an Tierkohle wurden 3 g zimtsaures Glucamin in 100 cm³ Wasser mit 10 g Tierkohle (*Merck*) während drei Stunden geschüttelt, darauf 2 g Brom hinzugegeben und weitere zehn Stunden geschüttelt. Zur Aufarbeitung wurde in Gegenwart von verdünnter Oxalsäurelösung das ganze erschöpfend ausgeäthert und aus dem Äther in der angegebenen Weise das Zimtsäure-dibromid gewonnen und gereinigt. Smp. 198°.

0,6 g Substanz in 12 cm³ im 1 dm-Rohr

$$\alpha_D^{20} = +0,29^\circ, \text{ also } [\alpha]_{20}^D = +5,8^\circ; C = 0,426$$

d. i. das Präparat enthält 54,2% d-Zimtsäure-dibromid.

Basel, Anstalt für Anorganische Chemie.

¹⁾ *A. Wohl. B.* **26**, 730 (1893).

²⁾ *Ann. chim.* [8] **1**, 72 (1904).

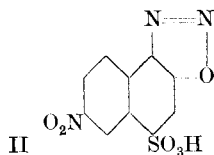
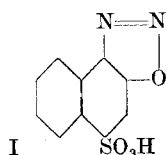
Über die reduktive Spaltung von Eriochromschwarz und die 1,6-Diamino-2-naphtol-4-sulfosäure

(2. Mitteilung über Azofarbstoffe und ihre Zwischenprodukte)

von Paul Ruggli, A. Zimmermann und F. Knapp.

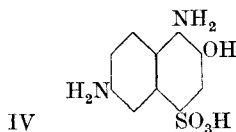
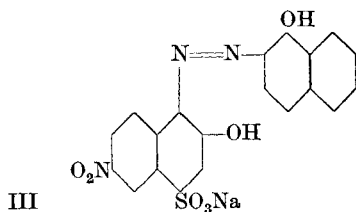
(18. VI. 30.)

In der ersten Mitteilung¹⁾ konnten wir zeigen, dass die Nitrierung der 1-Diazo-2-naphtol-4-sulfosäure (I) entgegen den bisherigen Erwartungen in der β -Stellung erfolgt und zu einer 6-Nitroverbindung (Formel II) führt.



Wir können demnach jetzt das Eriochromschwarz T der Firma *J. R. Geigy* (Erfinder *Hans Hagenbach*), welches durch Kupplung der nitrierten Diazoverbindung mit α -Naphtol²⁾ entsteht, mit Sicherheit entsprechend der Formel III formulieren. Die vorliegenden Versuche verfolgen den Zweck, die reduktive Aufspaltung dieses Farbstoffs und die dabei entstehenden Spaltungsprodukte näher zu untersuchen.

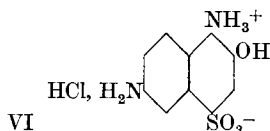
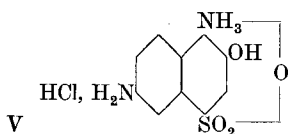
Erhitzt man den Farbstoff (III) mit überschüssigem Stannochlorid in salzsaurer Lösung, so wird die Azogruppe aufgespalten und zugleich die Nitrogruppe zur Aminogruppe reduziert. Man erhält demnach neben 2-Amino-1-naphtol, welches durch seine Reaktionen identifiziert wurde, eine neue Diamino-naphtol-sulfosäure. Auf Grund der gesicherten Struktur des Eriochromschwarz können wir diese „Spaltsäure“ als 1,6-Diamino-2-naphtol-4-sulfosäure (Formel IV) ansprechen. Sie wird in Form ihres Mono-chlorhydrates erhalten und kann analog der Sulfanilsäure als inneres Salz (V) oder genauer im Sinne der Anschauungen von *P. Pfeiffer*³⁾ als dipolares Gebilde (VI) formuliert werden.



¹⁾ Helv. **12**, 1034 (1929).

²⁾ Die Kupplung in o-Stellung ist von *H. E. Pierz* und *H. Brütsch* bewiesen; Helv. **4**, 380 (1921).

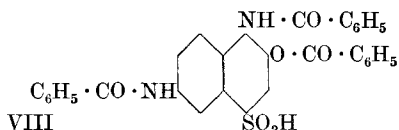
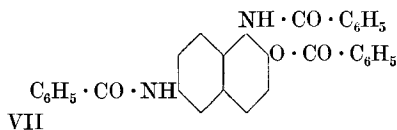
³⁾ B. **55**, 1762 (1922).



Die Säure ist als Chlorhydrat in krystallisierter Form gut haltbar und färbt sich erst nach monatelangem Stehen grau. In alkalischer Lösung erleidet sie aber leicht Oxydation unter Dunkelfärbung, sodass es zweckmässig ist, bei ihren Umsetzungen nach Möglichkeit in saurer Lösung zu arbeiten bzw. Alkalien erst dann zuzusetzen, wenn die empfindlichen Gruppen reagiert haben. Einige Umsetzungen wurden auch in Pyridin ausgeführt.

Die Diamino-naphtol-sulfosäure zieht beim Färbeversuch auf Wolle annähernd farblos auf, gibt aber dann beim Nachbehandeln mit Kaliumdichromatlösung eine tiefschwarze Färbung, die auf einer Oxydation beruht.

Die Sulfogruppe sitzt recht fest. Dass man sie mit Natriumamalgam in saurer Lösung nicht abspalten kann, hängt wohl mit ihrer inneren Salzbildung nach Formel V oder VI zusammen. In der Tat werden ja Naphtylaminsulfosäuren in der Regel alkalisch entsulfoniert¹⁾. Aber auch alkalisch liess sich die Sulfogruppe in unserem Falle nur schwer, d. h. mit schlechter Ausbeute herausnehmen. Die luftempfindliche alkalisch-wässrige Lösung, welche Diamino-naphtol neben vorwiegend Diamino-naphtol-sulfosäure enthalten musste, wurde sogleich benzoyliert. So erhielten wir Tribenzoyl-1,6-diamino-2-naphtol (Formel VII) neben Tribenzoyl-1,6-diamino-2-naphtol-4-sulfosäure (VIII).

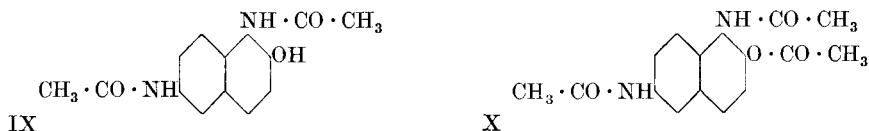


Die letztere Verbindung lässt sich durch ihre Löslichkeit in alkali- oder pyridinhaltigem Wasser leicht abtrennen. Präparativ haben wir sie natürlich am besten durch direkte Benzoylierung der „Spaltsäure“ dargestellt und dann als Pyridinsalz isoliert.

Die Abspaltung der Sulfogruppe, die bei der freien Diamino-naphtol-sulfosäure, wie gesagt, auf Schwierigkeiten stösst, gelingt nun sehr leicht, wenn man die Substanz zunächst acetyliert. Die Acetylierung wurde auch deshalb untersucht, um die Substanz in ein bekanntes Literaturpräparat überzuführen. Mit Rücksicht auf die Alkaliempfindlichkeit wurde dabei zweckmässig so verfahren, dass die Substanz mit

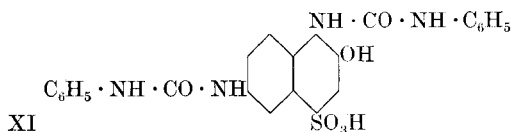
¹⁾ *Houben-Weyl*, Die Methoden der organischen Chemie, II. Aufl., 2. Bd., S. 362. Die auffallend leichte Abspaltung der Sulfogruppe aus 5-Nitro-naphtionsäure durch einfaches Kochen mit verdünnter Schwefelsäure dürfte wohl durch die Nachbarschaft der Nitrogruppe bedingt sein. Vergl. *R. Nietzki* und *J. Zübelen*, B. **22**, 452 (1889).

Essigsäure-anhydrid geschüttelt und dann vorsichtig unter Kühlung mit Natronlauge versetzt wurde¹⁾. So entstand eine mehrfach acetylierte Diamino-naphtol-sulfosäure, welche zwecks Abspaltung der Sulfo-Gruppe sogleich weiter mit Natriumamalgam behandelt wurde. Die entstehende Substanz erwies sich als N,N-Diacetyl-1,6-diamino-2-naphtol (IX). Vielleicht war vorübergehend eine dritte Acetylgruppe (am Hydroxyl) eingetreten, doch sind derartige Substanzen empfindlich gegen Natronlauge und erleiden leicht eine Verseifung der am Sauerstoff stehenden dritten Acetylgruppe.



Dementsprechend liess sich in die Substanz durch Nachbehandlung mit Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat noch eine dritte Acetylgruppe einführen, und wir erhielten das Triacetyl-1,6-diamino-2-naphtol der Formel X. Dieses erwies sich als identisch mit einem nach der Methode von C. Loewe²⁾ dargestellten Vergleichspräparat, wodurch auch an dieser Stelle der Kontakt mit einem bekannten Präparat hergestellt ist. Durch Schütteln mit verdünnter Natronlauge geht das Triacetylderivat (X) unter Freilegung der Hydroxylgruppe und Auflösung wieder in das Diacetylderivat (IX) über.

Durch Einwirkung von Phenylisocyanat und Pyridin erhielten wir aus der Diamino-naphtol-sulfosäure ein Phenyl-naphtyl-harnstoffderivat, welches durch Addition von zwei Molekeln Phenylisocyanat entstanden ist. Da im Ausgangsmaterial drei reaktionsfähige Gruppen vorliegen (NH₂, NH₂, OH), kommen für dieses Produkt drei Formeln in Betracht, die durch Harnstoff- oder Urethanbildung entstanden sein können. Wir formulieren das Produkt vorläufig als Harnstoff der Formel XI, ohne die beiden andern Möglichkeiten ausschliessen zu wollen.



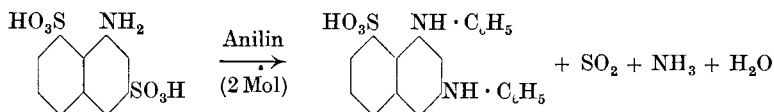
Es wurden auch Umsetzungen mit Phenylsenföl und mit Toluol-sulfochlorid ausgeführt, doch waren die erhaltenen Produkte weniger charakteristisch.

Nachträglich stellten wir noch fest, dass unsere Diamino-naphtol-sulfosäure leicht entsulfoniert wird, wenn man sie mit Anilin und wenig Anilin-chlorhydrat drei Stunden auf 160° erwärmt. Die Sulfo-Gruppe

¹⁾ Bei einigen Versuchen wurde die Substanz in konz. Schwefelsäure gelöst und mit Essigsäure-anhydrid behandelt; doch wurde das Produkt nicht weiter untersucht.

²⁾ B. 23, 2543 (1890).

wird unter Entwicklung von Schwefeldioxyd durch den Anilino-Rest ersetzt, und die Aminogruppen werden unter Abspaltung von Ammoniak, das wir ebenfalls nachgewiesen haben, phenyliert. Die Reaktion steht in Analogie zu dem in der Technik bekannten Vorgang¹⁾



und scheint in unserem Fall, nach den Eigenschaften des Produktes, zu einem Körper vom Typus des Tetra-anilino-naphtalins geführt zu haben, der sich aus Amylalkohol umlösen liess, aber dunkel und nicht deutlich krystallin war. Die Reinigung solcher wenig beständiger Körper stösst bekanntlich schon in einfacheren Fällen auf Schwierigkeiten.

Der Chemischen Fabrik *J. R. Geigy* in Basel danken wir bestens für die freundliche Überlassung von Eriochromschwarz.

Experimenteller Teil.

1,6-Diamino-2-naphtol-4-sulfosäure (Chlorhydrat) (Formel IV, V, VI).

20 g Eriochromschwarz T supra der Firma *J. R. Geigy* in Basel werden in 500 cm³ kochendem Wasser gelöst und eine heisse Lösung von 65 g (ber. 49 g) reinem krystallisiertem Stannochlorid in 150 cm³ konz. Salzsäure auf einmal zugegeben. Nachdem die lebhaftere Reaktion nachgelassen hat, kocht man auf dem *Babo*-Trichter noch zwei Stunden am Rückflusskühler, bis die Lösung hell (meist noch etwas orange) geworden ist. Nun gibt man zweckmässig nochmals 500 cm³ heisses Wasser zu, kocht weitere 30 Minuten, versetzt mit 150 cm³ konz. Salzsäure und Tierkohle und giesst nach einer weiteren halben Stunde durch ein Faltenfilter. Beim Erkalten scheiden sich 9—9,5 g farblose, bisweilen noch etwas gelbliche Nadeln aus, die aus dem Mono-chlorhydrat der 1,6-Diamino-2-naphtol-4-sulfosäure bestehen („Spaltsäure“).

Wenn man das Filtrat auf dem Wasserbad bis auf etwa 100 cm³ eindampft, scheiden sich beim Erkalten 8 g 2-Amino-1-naphtol in Blättchen aus, die meist etwas rosa gefärbt sind. Sie geben die charakteristischen Reaktionen: Beim Schütteln mit warmem Wasser und wenig Ammoniak tritt augenblickliche Grünfärbung auf, dann allmähliche Ausscheidung einer violetten, metallisch glänzenden Haut an der Oberfläche.

Die Diamino-naphtol-sulfosäure ist als Chlorhydrat in krystallisierter Form gut haltbar, erleidet aber in alkalischer Lösung leicht Oxydation. In reinem Wasser löst sie sich, wohl infolge einer geringen Hydrolyse, nicht klar, hingegen gut auf Zusatz von wenig Salzsäure, namentlich in der Wärme, während sie durch starke Salzsäure wieder ausgefällt wird. Die schwach salzsaure Lösung gibt mit Ferrichlorid

¹⁾ *Bayer & Co.*, D. R. P. 75 296; *Frdl.* 3, 500.

eine violettstichige Blaufärbung, die nach einiger Zeit in rot übergeht. Mit verdünnter Chromsäure wird sie erst blau, dann missfarbig.

Zur Reinigung werden je 8 g Rohprodukt mit 40 cm³ Alkohol befeuchtet und mit 400 cm³ heissem Wasser aufgeköcht. Darauf gibt man in kleinen Portionen etwa 30 cm³ konz. Salzsäure zu, bis klare Lösung erfolgt. Nach kurzer Behandlung mit Tierkohle wird heiss filtriert und mit etwa 50 cm³ konz. Salzsäure versetzt, worauf sich die Substanz als farbloser dicker Krystallbrei ausscheidet.

Zur Analyse wurde nach zweimaliger Wiederholung des Umfällens im Exsikkator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Das Produkt enthält dann nach der Analyse noch eine Molekel Wasser, ist aber in dieser Form doch hygroskopisch.

21,075 mg Subst. gaben 30,215 mg CO₂ und 8,785 mg H₂O

0,2748 g Subst. gaben 22,0 cm³ N₂ (14°, 737 mm)

6,760 mg Subst. gaben 0,57 cm³ N₂ (22°, 727 mm)

20,115 mg Subst. gaben 15,520 mg BaSO₄

0,1656 g Subst. gaben 0,0756 g AgCl

0,2816 g Subst. gaben 0,1257 g AgCl

C₁₀H₁₀O₄N₂S, HCl, H₂O Ber. C 38,92 H 4,21 N 9,17 S 10,37 Cl 11,36%
 Gef. „ 39,11 „ 4,67 „ 9,08; 9,33 „ 10,60 „ 11,29; 11,05%

Färberische Eigenschaften: Löst man die Substanz in angesäuertem heissem Wasser, so zieht sie auf Wolle in kochendem Bad zunächst ohne nennenswerte Färbung auf, wird aber beim Nachchromieren tiefschwarz. (Auf fertig chromierter Wolle entsteht nur eine schwach braune Färbung, die durch Zusatz von Ammoniak etwas dunkler wird.)

Abspaltung der Sulfogruppe; Tribenzoyl-1,6-diamino-2-naphtol
 (Formel VII).

a) Versuch in saurer Lösung: 3 g Substanz wurden in schwach salzsauer gehaltener Lösung bei 50° mit überschüssigem Natriumamalgam behandelt, doch ergab die Aufarbeitung unveränderte Sulfo Säure; auch nach Wiederholung der Behandlung blieb das Produkt schwefelhaltig.

b) Abspaltung in alkalischer Lösung: 3 g „Spaltsäure“ wurden in 100 cm³ warmem Wasser unter Zusatz von wenig verdünnter Salzsäure gelöst und nach Erkalten auf Zimmertemperatur unter gutem Rühren Natriumamalgam eingetragen, wobei die Reaktion rasch alkalisch wurde. Ein gleichzeitig eingeleiteter kräftiger Kohlendioxidstrom diente hauptsächlich dazu, die in alkalischer Lösung luftempfindliche Substanz zu schützen. So wurden innerhalb einer Stunde 340 g 3-proz. Natriumamalgam eingetragen; die Temperatur stieg auf 35°.

Darauf wurde die stark alkalische Lösung unter weiterem Rühren sofort mit einem grossen Überschuss an Benzoylchlorid (20 cm³) behandelt und am folgenden Tage Flüssigkeit und Niederschlag vom Quecksilber getrennt. Der Niederschlag wurde abgesaugt und zunächst durch Auskochen mit 100 cm³ 20-proz. Alkohol von Benzoesäure befreit.

Das Ungelöste enthielt neben Tribenzoyl-diamino-naphtol vorwiegend Tribenzoyl-diamino-naphtol-sulfosäure. Letztere wurde durch Behandeln mit 100 cm³ kochendem pyridinhaltigem Wasser (Wasser: Pyridin wie 10:1) als Pyridinsalz weggelöst.

Das ungelöste Tribenzoyl-diamino-naphtol (VII) wog nach Waschen mit Alkohol 0,5 g und war schwefelfrei. Es wurde aus wenig Trichlorbenzol umkrystallisiert und nochmals mit Alkohol gewaschen. Farbloses Krystallpulver vom Smp. 267—269°.

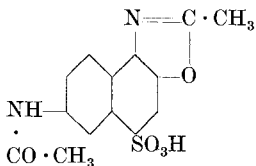
4,065 mg Subst. gaben 11,300 mg CO₂ und 1,770 mg H₂O

3,425 mg Subst. gaben 0,1867 cm³ N₂ (21°, 718 mm)

C ₃₁ H ₂₂ O ₄ N ₂	Ber. C 76,52	H 4,56	N 5,76%
	Gef. „ 75,84	„ 4,87	„ 5,98%

Acetylierung der 1,6-Diamino-2-naphtol-4-sulfosäure; Abspaltung der Sulfogruppe. Di- und Tri-acetyl-derivat der 1,6-Diamino-2-naphtol-4-sulfosäure (Formel IX und X).

Die ersten Versuche wurden so ausgeführt, dass 2 g „Spaltsäure“ (Chlorhydrat) in 10 cm³ konz. Schwefelsäure gelöst, allmählich mit 10 cm³ Essigsäure-anhydrid versetzt und eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erwärmt wurden. Nach dem Erkalten liessen sich mit Wasser Krystalle fällen, die, aus Wasser umkrystallisiert, chlorfrei waren. Die Analyse ergab 8,86 bzw. 8,90% N und 10,41 bzw. 10,50% S. Die Anhydrobase eines Di-acetats von nebenstehender Formel verlangt 8,75% N und 10,01% S; eine (offene) Monoacetylverbindung + 1 H₂O verlangt 8,88 und 10,15%. Die Substanz wurde nicht weiter untersucht, weil uns das folgende Acetylierungsverfahren zweckmässiger erschien.



3 g „Spaltsäure“ wurden in 10 cm³ Essigsäure-anhydrid unter Rühren eingetragen, mit Eis-Kochsalz äusserlich gekühlt und unter weiterem Rühren 20 g Eis und dann tropfenweise 20 cm³ konz. Natronlauge zugegeben. Nach einer halben Stunde war die Reaktion dauernd alkalisch. Unter weiterem Rühren wurde mit Eisessig neutralisiert, wobei eine zunächst hellbraune Substanz ausfiel. Beim Aufkochen löste sie sich wieder und krystallisierte beim Stehen allmählich aus. Daneben bildeten sich einige grosse, deutlich erkennbare Krystalle von Natriumacetat, die sich leicht entfernen liessen. Nach Stehen in Eis wurde abgesaugt und 4,6 g einer Acetylverbindung der 1,6-Diamino-2-naphtol-4-sulfosäure erhalten.

Das Produkt wurde direkt mit Natriumamalgam behandelt, um die Sulfogruppe abzuspalten. Die 4,6 g wurden in 50 cm³ Wasser gelöst und unter lebhaftem mechanischem Rühren abwechselnd Natriumamalgam und konz. Salzsäure in kleinen Anteilen zugegeben, wobei die Temperatur unterhalb 80° gehalten wurde. Nachdem im ganzen 330 g 3-proz. Natriumamalgam und 43 cm³ konz. Salzsäure zugegeben waren, war die Reaktion beendet, was u. a. daran erkannt wurde, dass der Geruch nach Schwefeldioxyd aufhörte und etwas Schwefelwasserstoff auftrat. Die Zeitdauer variierte bei verschiedenen Versuchen zwischen 40 und 90 Minuten.

Während der Reaktion trübt sich die Lösung und scheidet ein graues Pulver ab. Man dekantiert vom Quecksilber und lässt erkalten. Dann saugt man den Niederschlag ab, wäscht ihn mit Wasser und trocknet ihn auf Ton. Die Ausbeute beträgt 1,6 g.

Das Rohprodukt enthält bisweilen noch Spuren von Schwefel, die sich durch Umkrystallisieren leicht entfernen lassen. Das Analysenpräparat wurde aus Eisessig und dann aus Wasser umkrystallisiert, doch kann man auch ausschliesslich Wasser verwenden. Das auf dem Wasserbad getrocknete Produkt zeigte den Smp. ca. 235°.

4,335 mg Subst. gaben 10,090 mg CO₂ und 2,135 mg H₂O

4,185 mg Subst. gaben 9,710 mg CO₂ und 2,090 mg H₂O

3,945 mg Subst. gaben 0,3852 cm³ N₂ (20°, 717 mm)

3,920 mg Subst. gaben 0,3920 cm³ N₂ (21°, 710 mm)

Tri-acetylderivat C ₁₆ H ₁₆ O ₄ N ₂	Ber. C 63,98	H 5,37	N 9,33%
Di-acetylderivat C ₁₄ H ₁₄ O ₃ N ₂	Ber. „ 65,09	„ 5,46	„ 10,85%
	Gef. „ 63,50; 63,30	„ 5,51; 5,58	„ 10,73; 10,85%

Die Werte für Kohlenstoff stimmen besser auf ein Tri-acetyldiamino-naphtol, die für Stickstoff besser auf ein Di-acetyl-diamino-naphtol, während der Wasserstoffwert mit beiden Formeln übereinstimmt. Es kann sich aber nur um das Diacetyl-derivat (Formel IX) handeln, erstens weil die Substanz (wenigstens vorübergehend) mit Alkali in Berührung war, wodurch ein primär etwa entstandenes Triacetat erfahrungsgemäss¹⁾ die am Hydroxyl stehende Acetylgruppe verliert, zweitens weil die Substanz auch in Ammoniak löslich ist und drittens auf Grund anderweitiger Synthese (vgl. unten).

Die Einführung des dritten Acetyls wurde folgendermassen ausgeführt: 0,6 g Substanz wurden mit 0,6 g wasserfreiem Natriumacetat verrieben und mit 1,8 cm³ Essigsäure-anhydrid übergossen. Nach gutem Durchmischen wurde die Masse 20 Minuten am Steigrohr im Paraffinbad gekocht und nach Erkalten in 30 cm³ Wasser gegossen. Nach mehrstündigem Stehen und zeitweisem Verreiben ging die anfangs ölige Fällung in feste pulvrige Form über. Das Pulver wurde abgesaugt und zweimal aus heissem Wasser umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt lag bei 203° (unkorr.). Die Substanz erwies sich durch die Mischprobe mit einem Vergleichspräparat als das Tri-acetyl-derivat des 1,6-Diamino-2-naphtols (Formel X).

Das erforderliche Vergleichspräparat wurde auf folgendem Wege erhalten: Nach *C. Graebe* und *A. Drews*²⁾ wurde β -Naphtylamin diazotiert und mit verdünnter Salpetersäure verkocht, wobei bekanntlich 1,6-Dinitro-2-naphtol entsteht. Diese wurde nach *C. Loewe*³⁾ mit Stannochlorid (im Original Zinn und Salzsäure) reduziert, das Zinn-doppelsalz mit Schwefelwasserstoff zerlegt und das Chlorhydrat des 1,6-Diamino-2-naphtols gewonnen, welches nach Angaben desselben

¹⁾ *F. Kehrman* und *M. Matis*, B. 31, 2413 (1898).

²⁾ B. 17, 1171 (1884).

³⁾ B. 23, 2543 (1890).

Verfassers mit Natriumacetat und Essigsäure-anhydrid vollständig acetyliert wurde. Das so erhaltene Tri-acetylderivat (Formel X) zeigte den angegebenen Smp. 203⁰ und gab bei der Mischprobe mit unserem Tri-acetylderivat keine Depression.

Wir konnten weiter die Angabe von F. Kehrman und M. Matis¹⁾ bestätigen, dass beim Behandeln mit kalter verdünnter Natronlauge die am Sauerstoff stehende Acetylgruppe abgespalten wird, wobei die Substanz infolge Freilegung eines phenolischen Hydroxyls in Lösung geht. Auf Zusatz von Essigsäure lässt sich das N,N-Di-acetylderivat des 1,6-Diamino-2-naphtols ausfällen; es wurde aus Wasser (nach der Literatur aus Alkohol) umkrystallisiert und zeigte den Smp. 235⁰. Die Mischprobe mit unserem weiter oben genannten Präparat vom Smp. ca. 235⁰ ergab die Identität.

Benzoylierung der 1,6-Diamino-2-naphtol-4-sulfosäure; Tri-benzoyl-derivat (Formel VIII).

6 g „Spaltsäure“ wurden auf dem Wasserbad in 180 cm³ Pyridin gelöst und nach Erkalten unter Schütteln 20 cm³ Benzoylchlorid tropfenweise zugesetzt, wobei durch mässige Kühlung dafür gesorgt wurde, dass die Temperatur nicht über 80⁰ stieg. Nach beendigter Zugabe wurde noch 15 Minuten weiter geschüttelt und schliesslich 10 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt. Nach zweistündigem Stehen wurde die Masse mit 600 cm³ Wasser versetzt, wobei sich zunächst ein hellrot gefärbtes krystallines Pulver abschied. Das abgesaugte Rohprodukt (11 g) wurde aus einer Mischung von 30 cm³ Pyridin und 270 cm³ Wasser umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt lag unscharf bei etwa 276⁰. Die Analyse ergab, dass hier das Pyridinsalz der Tribenzoyl-1,6-diamino-2-naphtol-4-sulfosäure vorlag; dementsprechend zeigte die Substanz beim Erwärmen mit Natronlauge starken Pyridingeruch.

4,210 mg Subst. gaben 10,190 mg CO₂ und 1,580 mg H₂O

3,865 mg Subst. gaben 0,2200 cm³ N₂ (18⁰, 729 mm)

19,310 mg Subst. gaben 6,800 mg BaSO₄

22,250 mg Subst. gaben 8,190 mg BaSO₄

C₃₁H₂₂O₇N₂S + C₅H₅N Ber. C 66,94 H 4,21 N 6,51 S 4,96%

Gef. „ 66,03 „ 4,20 „ 6,41 „ 4,84; 5,06%

Bei dem Versuch, die Sulfogruppe mit Natriumamalgam abzuspalten, erhielten wir eine nahezu schwefelfreie Substanz, die aber nicht gut zu reinigen war. Das Tribenzoyldiamino-naphtol (Formel VII) wird zweckmässig auf dem weiter oben beschriebenen Wege dargestellt.

Einwirkung von Phenylisocyanat.

3,8 g „Spaltsäure“ wurden mit 30 cm³ Pyridin übergossen und 6 g Phenylisocyanat zugegeben. Unter Aufschäumen stieg die Temperatur von selbst auf 90⁰, wobei sich alles mit dunkelbrauner Farbe löste. Nachdem die Hauptreaktion vorüber war, wurde noch vier Stunden auf dem Wasserbad erwärmt, nach Erkalten mit wässrigem Alkohol verdünnt und der braune Niederschlag abgesaugt. Durch wiederholtes Auskochen mit Alkohol wurde der beigemengte Diphenyl-

¹⁾ B. 31, 2413 (1898).

harnstoff weggelöst. Der Rückstand wurde in heissem Pyridin gelöst, filtriert, mit heissem Wasser versetzt und mit Essigsäure angesäuert. Diese Reinigung wurde nochmals wiederholt und ergab braune Kryställchen vom Smp. 221°.

Beim Erwärmen mit Natronlauge zeigt die Substanz Pyridingeruch; es liegt also das Pyridinsalz einer Sulfosäure vor, die nach der Analyse durch Eintritt von zwei Mol Phenylisocyanat in die Molekel der Diamino-naphtol-sulfosäure entstanden ist. Wir geben ihr die Formel XI; doch bleiben hier für die Verteilung der Gruppen noch zwei weitere Möglichkeiten offen.

4,060 mg Subst. gaben 9,135 mg CO₂ und 1,735 mg H₂O

2,970 mg Subst. gaben 0,3288 cm³ N₂ (19°, 719 mm)

22,210 mg Subst. gaben 9,250 mg BaSO₄

C ₂₄ H ₂₀ O ₆ N ₄ S + C ₅ H ₅ N	Ber. C 61,06	H 4,41	N 12,26	S 5,60%
	Gef. „ 61,38	„ 4,78	„ 12,24	„ 5,72%

Basel, Anstalt für Organische Chemie.

Über die 6-Amino-2-naphtol-4-sulfosäure als Farbstoffkomponente

(3. Mitteilung¹⁾ über Azofarbstoffe und ihre Zwischenprodukte)

von Paul Ruggli und Arthur Zimmermann.

(18. VI. 30.)

In der ersten Mitteilung²⁾ haben *P. Ruggli* und Mitarbeiter das Nitrierungsprodukt der 1,2-Diazoxyd-naphtalin-4-sulfosäure als 6-Nitroverbindung (Formel I) nachgewiesen und durch Entazotierung daraus die 6-Nitro-2-naphtol-4-sulfosäure (II) dargestellt. Durch Reduktion ging diese letztere in eine Amino-naphtol-sulfosäure der Formel V über.

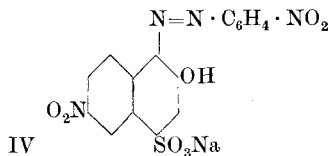
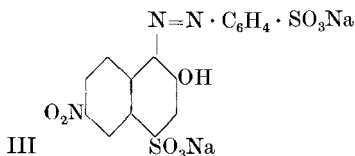


Da die bisher bekannten Amino-naphtol-sulfosäuren, insbesondere die J-Säure (2-Amino-5-naphtol-7-sulfosäure), γ -Säure (2-Amino-8-naphtol-6-sulfosäure) und Chicagoblausäure oder S-Säure (1-Amino-8-naphtol-4-sulfosäure), wertvolle Farbstoffkomponenten sind, lag es nahe, auch die neue 6-Amino-2-naphtol-4-sulfosäure auf ihre Eigenschaften in dieser Hinsicht zu prüfen.

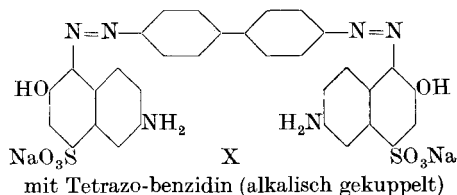
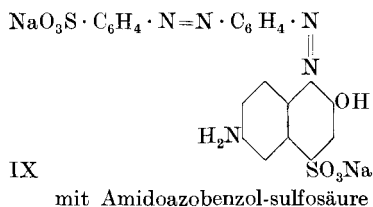
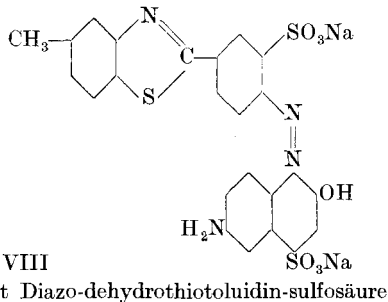
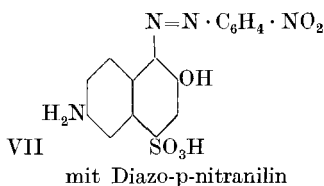
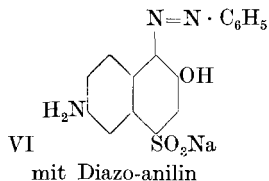
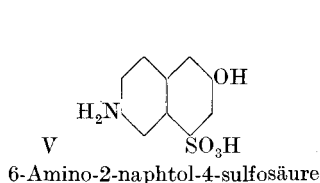
¹⁾ Vergl. die vorangehende Mitteilung.

²⁾ Helv. 12, 1034 (1929).

Zuvor haben wir mit der entsprechenden Nitro-naphtol-sulfosäure (II) zwei Kupplungen ausgeführt. Mit Diazo-sulfanilsäure entsteht ein lebhaft roter Farbstoff III, der Wolle in essigsauerm Bade orangerot färbt. Mit diazotiertem p-Nitranilin erhält man den scharlachroten Farbstoff IV. Beide Farbstoffe sind saure Wollfarbstoffe und natürlich nicht substantiv gegen Baumwolle; der letztere zieht etwas auf Acetatseide auf.



Darauf wurde die 6-Amino-2-naphtol-4-sulfosäure (V) als Kupplungskomponente zur Darstellung der folgenden Farbstoffe benutzt:



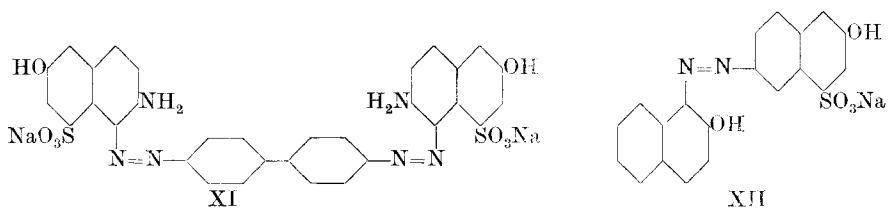
Zur Sicherheit haben wir die alkalischen Kupplungen im Stickstoffstrom ausgeführt, um eine Oxydation der Amino-naphtol-sulfosäure zu vermeiden, doch scheint die Kupplung auch ohne diese Vorsichtsmaßregel in gleicher Weise zu verlaufen.

Farbstoff X gibt in 3-proz. Färbung auf Baumwolle mit 15% Glaubersalz ein bläuliches Grau, das in der Nuance an Benzoechtgrau

erinnert, aber schwächer ist. Es ist säureempfindlich und schlägt mit 5-proz. Essigsäure nach grauviolett um. Das Bad zieht schlecht aus, so dass ein Nachzug fast ebenso stark gefärbt erscheint. Wolle wird in essigsaurer 3-proz. Färbung schön schwarz.

Die Farbstoffe X, VIII und XII färben Viskose schön an, erstere beide bläulich grau, letzterer weinrot.

Zum Vergleich mit dem durch alkalische Kupplung dargestellten blaugrauen bis schwarzen Farbstoff X aus Benzidin und 6-Amino-2-naphtol-4-sulfosäure haben wir auch die entsprechende essigsaurer Kupplung untersucht; sie gab den isomeren rotbraunen Farbstoff XI; der Einfluss des Kupplungsortes, der in bekannter Weise von der Alkalität oder Acidität abhängt, ist also ähnlich wie bei dem bekannten Paar Diaminschwarz RO (Benzidin \rightarrow 2 Mol γ -Säure, alkalisch) und Diaminviolett N (Benzidin \rightarrow 2 Mol γ -Säure, sauer), nur dass in unserem Fall eine Graukomponente hinzukommt. Überhaupt zeichnen sich die Kupplungsprodukte mit unserer Amino-naphtol-sulfosäure durch eine mehr Grau enthaltende Farbe aus.



Auch als Diazokomponente haben wir unsere Amino-naphtol-sulfosäure in einem Fall untersucht und durch Eintragen ihrer festen (abfiltrierbaren) Diazoverbindung in alkalische β -Naphthollösung den bordeaux- bis granatroten Farbstoff XII erhalten, der, obwohl nur ein Mono-azofarbstoff, auch auf Baumwolle substantiv ist. In diesem Punkt ist also eine gewisse Ähnlichkeit mit der J-Säure vorhanden¹⁾, in anderen Punkten allerdings nicht.

Die allgemeine Frage der Affinität zu verschiedenen Textilfasern, die uns bei diesen Farbstoffen am meisten interessiert, zeigt insofern eine bemerkenswerte Abweichung vom Bekannten, als der Farbstoff X (Benzidin \rightarrow 2 Mol 6-Amino-2-naphtol-4-sulfosäure, alkalisch gekuppelt) nur etwa halb so grosse Baumwollaffinität zeigt als die analogen Kupplungsprodukte aus Benzidin mit andern gebräuchlichen Amino-naphtol-sulfosäuren, und der sauer gekuppelte Farbstoff XI ist überhaupt nur schwach substantiv. Genauere Angaben gedenken wir später mitzuteilen.

Jedenfalls kommen wir zu der Ansicht, dass scheinbar geringfügige Unterschiede, die durch Isomerie oder Substitution

¹⁾ Die Monoazofarbstoffe aus Diazo-J-Säure und den üblichen Kupplungs-Komponenten sind nach *M. Battegay* und *A. Wolff* substantiv. Bl. [4] **33**, 1481 (1923).

bedingt sind, in der Adsorbierbarkeit durch Baumwolle bedeutende Verschiedenheiten hervorrufen, wie dies für Farbstoffe aus gewissen Substitutionsprodukten des Benzidins und aus isomeren Dehydro-thiitoluidinen¹⁾ bereits bekannt ist. Zeigt sich doch auch bei gewissen adsorptiv wirksamen Heilmitteln wie dem bekannten „Bayer 205“ die Tatsache, dass geringfügige Änderungen (Verschiebung einer Methylgruppe) die Wirkung völlig aufheben oder stark herabsetzen. Wir hoffen bald in der Lage zu sein, an weiterem experimentellem Material den Einfluss von Konstitution, Löslichkeit, Dispersitätsgrad, Restvalenzen, Assoziationsfähigkeit usw. auf die Farbstoffeigenschaften im einen oder andern Punkt etwas präziser formulieren zu können.

Experimenteller Teil.

Farbstoff III aus Sulfanilsäure und 6-Nitro-2-naphtol-4-sulfosäure.

6 g Nitro-naphtol-sulfosäure²⁾ (0,02 Mol) werden in 75 cm³ Wasser unter Erwärmen gelöst und durch äussere Kühlung auf 0° gebracht. Unter gutem Rühren wird in kleinen Anteilen eine Diazolösung zugegeben, die aus 3,5 g Sulfanilsäure (0,02 Mol) in bekannter Weise bereitet und mit 8 g Natriumacetat in 50 cm³ Wasser versetzt ist.

Die Lösung wird dunkelrot, ohne dass der Farbstoff ausfällt. Nach Beendigung des Zusatzes wurde noch zwei Stunden bei 0°, dann eine Stunde bei Zimmertemperatur und eine Stunde bei 30° gerührt. Am folgenden Tage wurde auf 80° erwärmt und 60 g pulverisiertes Kochsalz unter Rühren eingetragen. Die Lösung trübte sich, und beim Erkalten fiel der Farbstoff vollständig aus. Er wurde abgesaugt und auf dem Wasserbad, dann im Trockenschrank bei 110° getrocknet; 9 g leuchtend rotes Pulver. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rot.

Der sehr leicht lösliche Farbstoff färbt Wolle orangerot.

Farbstoff IV aus p-Nitranilin und 6-Nitro-2-naphtol-4-sulfosäure.

14 g Nitro-naphtol-sulfosäure (0,05 Mol) wurden in 100 cm³ heissem Wasser gelöst und auf 0° gekühlt. Unter Rühren und weiterer Kühlung wurde in feinem Strahl eine Diazolösung zugegeben, welche aus 6,9 g (0,05 Mol) p-Nitranilin bereitet und vor der Kupplung mit 20 g Natriumacetat in 50 cm³ Wasser versetzt war. Sofort trat Rotfärbung auf, und der Farbstoff schied sich vollständig aus. Nach mehrstündigem Rühren, wobei die Temperatur langsam von 0 bis 30° gesteigert wurde, wurde mit verdünnter Sodalösung neutralisiert und über Nacht stehen gelassen.

Zur Reinigung wurde der Filterkuchen mit 3 l. 50-proz. Alkohol am Rückflusskühler gekocht und heiss durch ein Faltenfilter gegossen.

¹⁾ R. Anschütz und G. Schultz, B. 58, 64 (1925).

²⁾ Helv. 12, 1042 (1929).

Der gut krystallisierende Farbstoff wurde noch ein zweites Mal in gleicher Weise umkrystallisiert, dann abgesaugt, auf dem Wasserbad und schliesslich bei 110° getrocknet, bis er gewichtskonstant war. So wurden 15 g reiner Farbstoff = 70% der Theorie als rotes Krystallpulver erhalten. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist rot.

0,1517 g Subst. gaben 16,6 cm³ N₂ (13°, 739 mm)

0,1953 g Subst gaben 0,0308 g Na₂SO₄

C₁₆H₉O₈N₄SNa Ber N 12,73 Na 5,22%

Gef. „ 12,51 „ 5,19%

Die Wollfärbung ist leuchtend orangerot, etwas röter als diejenige mit dem vorigen Farbstoff. Auch Acetatseide wird etwas angefärbt.

Farbstoff VI aus Anilin und 6-Amino-2-naphtol-4-sulfosäure,
alkalisch gekuppelt.

12 g Amino-naphtol-sulfosäure¹⁾ (0,05 Mol) wurden in einen Dreihalskolben gebracht, der mit Rührer, Thermometer und Zuleitungsrohr für Stickstoff versehen war, und im Stickstoffstrom durch Zugabe einer Lösung von 10 g wasserfreiem Natriumcarbonat in 150 cm³ Wasser gelöst. Nach Kühlung auf 0° wurde eine Diazolösung zugegeben, die aus 4,65 g Anilin (0,05 Mol) bereitet war. Sofort trat Violettfärbung auf; der Farbstoff blieb gelöst. Es wurde vier Stunden bei 0° gerührt, wobei keine Farbänderung eintrat, die auf eine Oxydation hätte schliessen lassen.

Am andern Tag wurde auf 60° erwärmt und mit dem gleichen Volum warmer Kochsalzlösung ausgesalzen. Nach dem Erkalten wurde der Farbstoff abgesaugt und auf dem Wasserbad getrocknet; 14 g violett-schwarzes Pulver. Die Färbung mit konz. Schwefelsäure ist rotbraun.

Wolle wird in essigsaurem Bad stumpf bordeaux gefärbt; beim Nachchromieren wird die Färbung mehr bräunlich.

Farbstoff VII aus p-Nitranilin und 6-Amino-2-naphtol-4-sulfosäure,
alkalisch gekuppelt.

2,7 g Amino-naphtol-sulfosäure (0,01 Mol) wurden in einer Lösung von 2,65 g wasserfreier Soda (0,05 Äquivalente) in 50 cm³ Wasser gelöst und bei 0° — in diesem einen Falle ohne Durchleiten von Stickstoff — mit einer Diazolösung aus 1,38 g p-Nitranilin (0,01 Mol) gekuppelt. Die Lösung färbte sich dunkelbraun ohne Ausscheidung von Farbstoff. Am andern Tag wurde bei 60° mit dem gleichen Volum Kochsalzlösung ausgesalzen. Der Farbstoff bildet in trockenem Zustand ein dunkles Pulver, das in Wasser leicht mit brauner Farbe löslich ist. Die Färbung in konz. Schwefelsäure ist rotbraun. Wolle wird dunkelbraun gefärbt; durch Nachchromieren wird die Farbe wenig verändert.

¹⁾ Helv. 12, 1045 (1929).

Farbstoff VIII aus Dehydro-thiitoluidin-sulfosäure und 6-Amino-2-naphthol-4-sulfosäure, alkalisch gekuppelt.

16,85 g umkrystallisiertes Ammoniumsalz der Dehydro-thiitoluidin-sulfosäure (0,05 Mol) wurden in 200 cm³ Wasser unter Zusatz von 2,5 g Natriumhydroxyd gelöst und unter Rückfluss bis zum Verschwinden des Geruchs nach Ammoniak gekocht. Die Lösung wurde mit verdünnter Essigsäure neutralisiert und dann bei 0° mit 12,5 cm³ konz. Salzsäure und 3,5 g Natriumnitrit in wenig Wasser zwei Stunden lang diazotiert. Der abgesaugte Diazokörper wurde in 200 cm³ Wasser suspendiert.

12 g Amino-naphthol-sulfosäure (0,05 Mol) wurden im Stickstoffstrom in 200 cm³ Wasser, die 10 g wasserfreies Natriumcarbonat enthielten, gelöst und die Diazosuspension in Portionen zugegeben. Die Lösung wird sofort violettblau; der Farbstoff bleibt gelöst. Nach vierstündigem Rühren bei 0° wurde der Farbstoff am andern Tag bei 60° ausgesalzen und nach Erkalten abgesaugt. Er wurde zweimal aus 50-proz. Alkohol umkrystallisiert und bei 110° getrocknet. So wurden 10 g gereinigtes Produkt als dunkles Pulver erhalten, das in Wasser violettblau löslich ist. Die Färbung in konz. Schwefelsäure ist violettstichig rot.

Bei der Titration mit Titantrichlorid erwies sich der Farbstoff als 95,3-prozentig. Als Derivat des Dehydro-thiitoluidins ist der Farbstoff etwas substantiv gegen Baumwolle¹⁾; er färbt sie graugrün. Einprozentige Salzsäure bewirkt Umschlag nach Violett. Auf Wolle im essigsäuren Bad ist schon eine 3-proz. Färbung schwarz; durch Nachchromieren wird sie wenig verändert.

Farbstoff IX aus Aminoazobenzol-sulfosäure und 6-Amino-2-naphthol-4-sulfosäure.

16,68 g Aminoazobenzol-sulfosäure (0,05 Mol) wurden in 300 cm³ Wasser und 2 g Natriumhydroxyd warm gelöst und auf 0° gekühlt. Nach Zusatz von 3,7 g Natriumnitrit wurden 40 cm³ 10-proz. Salzsäure langsam zugetropft. Das hellgelbe Diazoniumsalz wurde nach dreistündigem Rühren bei 0° abgesaugt und in 250 cm³ Wasser suspendiert.

Die Herstellung der Kupplungslösung aus 12 g Amino-naphthol-sulfosäure erfolgte wie im vorigen Beispiel. Auf Zusatz der Diazoverbindung wurde die Lösung in der Aufsicht grün, ohne dass Ausscheidung erfolgte. Auf Filtrierpapier gebracht, erschien die Lösung oliv. Am andern Tag wurde bei 60° ausgesalzen, der abgesaugte Farbstoff wieder in heissem Wasser gelöst, mit dem gleichen Volum kochendem Alkohol versetzt und sofort filtriert. Der beim Erkalten auskrystallisierende Farbstoff wurde nochmals ebenso umkrystallisiert und auf dem Wasserbad, dann bei 110° getrocknet. So wurden 12 g eines dunklen, in Wasser leicht löslichen Pulvers erhalten. Die in der Aufsicht olivgrünliche Lösung erscheint in der Durchsicht mehr rotbraun. Die Färbung in konz. Schwefelsäure ist grün.

Nach der Titration mit Titantrichlorid war der Farbstoff 97,8-proz.

Er färbt Baumwolle schwach oliv an, ist aber nicht eigentlich substantiv. Auf Wolle entsteht ein hässliches und unegales Olivgrün.

¹⁾ Vergl. P. Ruggli und S. Pestalozzi, Helv. 9, 364 (1926).

Farbstoff X aus Benzidin und 6-Amino-2-naphtol-4-sulfosäure,
alkalisch gekuppelt.

23,9 g Amino-naphtol-sulfosäure (0,1 Mol) wurden in 200 cm³ Wasser und 25 g wasserfreier Soda gelöst und bei 0° eine Diazolösung aus 9,3 g Benzidin (0,05 Mol) in Portionen zugegeben. Es bildete sich sofort ein dunkler Farbstoff, der sich teilweise ausschied. Nach fünf-stündigem Rühren, zuerst bei 0°, dann bei Zimmertemperatur, war der Farbstoff ziemlich vollständig, aber fein verteilt ausgeschieden. Um ihn besser filtrierbar zu machen, wurde er am andern Tag auf 60° erwärmt und mit einem Drittel seines Volumens an gesättigter warmer Kochsalzlösung ausgesalzen. Nach Erkalten wurde der Farbstoff abgesaugt und zweimal aus 50-proz. Alkohol umkrystallisiert. So erhielt man nach dem Trocknen bei 110° 15 g violettschwarze Kryställchen, die auf Grund ihrer Titration mit Titantrichlorid 92,6% trockenem Farbstoff enthielten.

Der Farbstoff ist in Wasser ziemlich leicht mit graublauer Nuance löslich. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blau.

Baumwolle wird im Glaubersalzbad schön bläulichgrau gefärbt, aber das Bad zieht schlecht aus. Wolle wird in essigsauerm Bad schwarz gefärbt.

Farbstoff XI aus Benzidin und 6-Amino-2-naphtol-4-sulfosäure,
sauer gekuppelt.

Die Kupplung wurde analog der Vorschrift für Diaminviolett¹⁾ in essigsaurer Lösung ausgeführt und der Farbstoff als Natriumsalz isoliert. Dunkles Pulver, das in Wasser mit rotbrauner Farbe ziemlich schwer löslich ist. Der Farbstoff zieht nur schwach auf Baumwolle und gibt auf Wolle ein unschönes Braun.

Farbstoff XII aus 6-Amino-2-naphtol-4-sulfosäure und β -Naphtol.

12 g (0,05 Mol) 6-Amino-2-naphtol-4-sulfosäure wurden mit 150 cm³ Wasser zur teilweisen Lösung erwärmt, mit 7,4 cm³ konz. Salzsäure versetzt und nach Kühlen auf 0° mit 3,6 g Natriumnitrit in 20 cm³ Wasser diazotiert. Nach halbstündigem Rühren wurde die abgeschiedene Diazoverbindung abgesaugt und in 100 cm³ Wasser suspendiert.

Sie wurde in kleinen Anteilen bei 0° zu einer Kupplungslösung gegeben, die aus 7,2 g β -Naphtol (0,05 Mol), 100 cm³ 2-proz. Natronlauge und 2,65 g wasserfreier Soda in 50 cm³ Wasser bereitet war. Sofort färbte sich die Flüssigkeit intensiv violett, und der Farbstoff schied sich aus. Er bildete zunächst eine gallertartige Paste, die über Nacht dünnflüssiger wurde, aber schwer filtrierbar war. Daher wurde bei 60° mit dem gleichen Volum Kochsalzlösung ausgesalzen, nach Erkalten filtriert und auf dem Wasserbad getrocknet. So wurden 14 g dunkelbraunes Pulver erhalten, das in Wasser mit bordeauxroter Farbe ziemlich

¹⁾ Möhlau-Bucherer, Farbenchemisches Praktikum, III. Aufl., S. 162.

schwer löslich ist; durch Alkohol wird die Farbe rein rot (Erhöhung der Dispersität). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist violett.

Der Farbstoff ist gegen Baumwolle „ziemlich“ substantiv, was hier wohl mit seiner Schwerlöslichkeit zusammenhängt, und färbt sie bordeauxrot. Wolle wird tief granatrof gefärbt, nachchromiert unschön braunrot.

Zur Analyse wurde der Farbstoff zweimal aus 50-proz. Alkohol umkrystallisiert und bei 110° getrocknet.

0,4649 g Subst. gaben 27,7 cm³ N₂ (17°, 731 mm)

C₂₀H₁₃O₅N₂SNa Ber. N 6,73 Gef. N 6,62%

Basel, Anstalt für Organische Chemie.

Über Monoacetyl-1,5-naphtylendiamin und seine Kupplung

(4. Mitteilung¹⁾ über Azofarbstoffe und ihre Zwischenprodukte)

von Paul Ruggli und Franz Knapp.

(18. VI. 30.)

Es ist bekannt, dass die Kupplung einer Diazoverbindung mit einem der üblichen Phenole oder Amine normalerweise in Parastellung zum Auxochrom vor sich geht; im Falle einer Behinderung der Parastellung tritt in der Regel Orthokupplung ein. Letzteres ist nicht nur der Fall, wenn die Parastellung selber besetzt ist, sondern auch dann, wenn sie durch störende Substituenten in Peristellung (oder in gewissen Fällen in Orthostellung) in ihrer Reaktionsfähigkeit beeinträchtigt ist. Als „störender“ Substituent ist aus den Beispielen der Technik namentlich die Sulfogruppe²⁾ bekannt und gerade deswegen oft erwünscht, weil sie zur Bildung der technisch wertvolleren Orthooxy- und Orthoamido-azofarbstoffe Veranlassung gibt.

Es ist weiter bekannt, dass es sich beim Einfluss störender Substituenten meist nur um eine Beeinträchtigung, aber nicht völlige Blockierung gewisser Stellungen handelt. Bei der Croceinsäure (2-Naphtol-8-sulfosäure) und G-Säure (2-Naphtol-6,8-disulfosäure), wo nur eine Kupplungsmöglichkeit (in 1-Stellung) vorliegt, wirkt die periständige Sulfogruppe nur verlangsamernd auf die Kupplung.

Über die Frage, wieweit die peri-Nachbarschaft anderer Gruppen eine Parakupplung verhindern kann, scheint nicht viel Material vorzuliegen. Da hierbei eine ganze Reihe von Faktoren zu berücksichtigen ist (vor allem die Art des Auxochroms u. s. w.), überlassen wir die Be-

¹⁾ Vergl. die vorangehende Mitteilung.

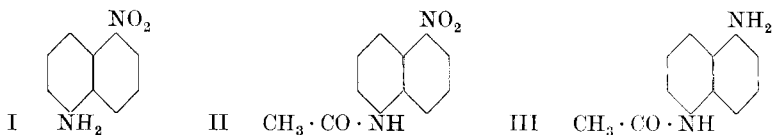
²⁾ Vergl. u. a. L. Gattermann und H. Schulze, B. **30**, 50 (1897).

sprechung der Literatur einer späteren Zusammenfassung und berichten vorläufig über einen Einzelfall, die Kupplung des Monoacetyl-1,5-naphtylendiamins (Formel III).

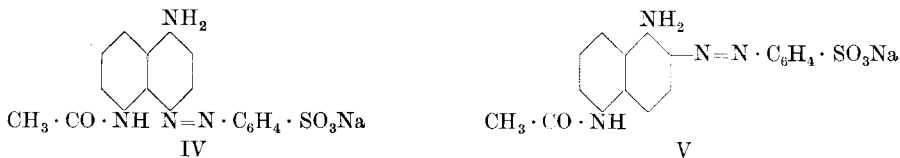
Zur Darstellung dieser Substanz gingen wir vom 1-Nitro-5-naphtylamin (I) aus. Dasselbe wurde von *F. Beilstein* und *A. Kuhlberg*¹⁾ durch Teilreduktion von 1,5-Dinitro-naphthalin mit Ammoniumsulfid, von *R. Meldola* sowie *Morgan* und *Micklethwait*²⁾ durch Nitrierung von α -Naphtylamin in konz. Schwefelsäure erhalten. Am besten wird es jedoch nach *R. Nietzki* und *J. Zübelen*³⁾ durch Nitrieren von Acetylnaphthionsäure und Verseifung mit verdünnter Schwefelsäure dargestellt, wobei neben der Acetylgruppe in bemerkenswerter Weise auch die Sulfogruppe leicht abgespalten wird.

Wir haben eine weitere Methode zu seiner Herstellung ausgearbeitet, indem wir 1,5-Dinitro-naphthalin mit Phenylhydrazin in Xylol zur Hälfte reduzierten, doch ist diese Methode nicht so gut wie diejenige von *Nietzki* und *Zübelen*, die nach unserer Prüfung die weitaus zweckmässigste ist.

Durch Acetylierung der Amino-nitro-Verbindung erhielten wir das 1-Nitro-5-acetamino-naphthalin (Formel II) in gelben Krystallen und durch Reduktion des letzteren mit Eisen in schwach essigsaurer Lösung das 1-Amino-5-acetamino-naphthalin (Monoacetyl-1,5-naphtylendiamin, Formel III).



Für den Ort der Kupplung ist die 1-Aminogruppe massgebend. Die Kupplung mit Diazo-sulfanilsäure konnte möglicherweise in p-(4-)Stellung eintreten und zu einem Farbstoff IV führen. Wenn aber diese 4-Stellung durch die peri-ständige Acetamino-gruppe behindert war, so war eine Kupplung in o-Stellung zur freien Aminogruppe und Bildung des Farbstoffs V zu erwarten.



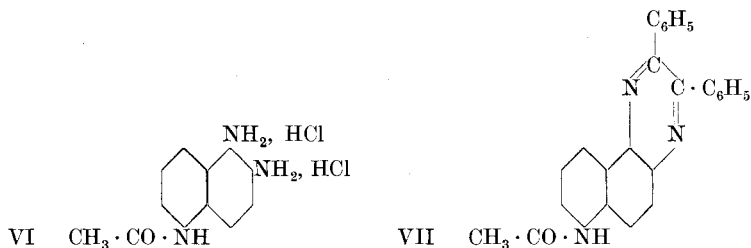
Der Versuch entschied zu Gunsten der Orthokupplung (V) und zeigte damit, dass die periständige Acetamino-gruppe einen störenden Einfluss auf die 4-Stellung ausübt. Der Beweis für die Struktur V des violettrotten o-Amino-azofarbstoffs ging daraus hervor, dass bei der

¹⁾ A. 169, 87 (1873).

²⁾ Soc. 63, 1054 (1895).

³⁾ B. 22, 451 (1889).

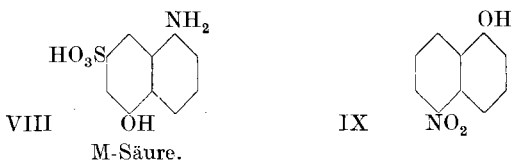
Reduktion mit Stannochlorid ein Monoacetyl-triamin (VI) erhalten wurde, in welchem sich die o-Stellung zweier Aminogruppen an der Kondensierbarkeit mit Benzil zu einem Chinoxalin VII erkennen liess.



Diese Tatsachen stimmen gut zu einer Beobachtung von *C. Finzi*¹⁾, der beim freien 1,5-Naphtyldiamin die Kupplung in 2-Stellung feststellte.

Eine Hydroxylgruppe in 5-Stellung wirkt hingegen nicht störend auf die 4-Stellung, wie das Beispiel der 4-Kupplung der M-Säure (1-Amino-5-naphtol-7-sulfosäure, Formel VIII) in saurer Lösung nach *H. E. Fierz*²⁾ beweist.

Eine Nitrogruppe scheint (allerdings bei den leichter kuppelnden Naphtolen!) nur wenig störend auf die 4-Stellung zu wirken, denn 5-Nitro-1-naphtol (IX) kuppelt nach *F. Kaufler* und *E. Bräuer*³⁾ zur Hauptmenge in 4-Stellung und nur zu 10% in 2-Stellung. Da die Kupplung eines Naphtols aber nicht massgebend für die des analogen Naphtylamins ist, untersuchen wir zur Zeit noch die Kupplung des 5-Nitro-1-naphtylamins (I).



Experimenteller Teil.

1-Nitro-5-naphtylamin (Formel I).

Die Substanz wird am besten nach *R. Nietzki* und *J. Zübelen*⁴⁾ dargestellt. Wir bringen im folgenden kurz eine weitere Methode, die wieder auf die Teilreduktion des 1,5-Dinitro-naphtalins zurückgreift. Während *F. Beilstein* und *A. Kuhlberg* mit Ammoniumsulfid reduzierten, verwandten wir Phenylhydrazin, doch ist die Methode auch in dieser Form bei weitem nicht so gut wie die von *Nietzki* und *Zübelen*.

¹⁾ Ann. Chim. Applicata **15**, 55–62 (1925); C. **1925**, I. 2494.

²⁾ Künstliche Organische Farbstoffe (Springer 1926), S. 105.

³⁾ B. **40**, 3269 (1907).

⁴⁾ B. **22**, 451, 452 (1889). Vergl. auch *F. Beilstein* und *A. Kuhlberg*, A. **169**, 87 (1873) sowie *Morgan* und *Micklethwait*, Soc. **63**, 1054 (1895).

20 g 1,5-Dinitro-naphtalin werden in 200 cm³ Xylol heiss gelöst und in einer tubulierten, mit Innenthermometer versehenen Retorte mit 30 g Phenylhydrazin versetzt. Man erwärmt im Glycerinbad; bei 120° beginnt die Reaktion unter Stickstoffentwicklung und wird bei 130—140° lebhafter, während zugleich der grösste Teil des Xylols überdestilliert. Wenn eine lebhaft Gasentwicklung im Gang ist, wird die Reaktion durch Herausnehmen der Retorte aus den Bad und im Bedarfsfalle durch Eintauchen in heisses Wasser gemässigt, so dass die Innentemperatur nicht über 160° steigt. Nach 1½ Stunden lässt man sie kurz auf 175°, aber nicht höher, steigen, wobei die Anwesenheit von 2—3 cm³ Xylol günstig ist. Nach Erkalten wird der dunkelrote Rückstand mit 30 cm³ heissem Alkohol herausgespült und das unveränderte Dinitro-naphtalin (11 g) abfiltriert. Das dunkelrote alkoholische Filtrat hinterlässt nach dem Eindampfen auf 10 cm³ dunkelrote Krystalle, welche auf Ton gebracht werden; 9 g. Durch Umkrystallisieren aus heissem Wasser wird das 1-Nitro-5-naphtylamin rein erhalten. Die Ausbeute an reiner Substanz beträgt 68%, bezogen auf den umgesetzten Teil des Dinitro-naphtalins. Der Nachteil des Verfahrens besteht darin, dass die Reaktion Überwachung erfordert und nicht gut mit grossen Mengen ausgeführt werden kann. Eine tabellarische Zusammenstellung der Ausbeuten unter verschiedenen Reaktionsbedingungen findet sich in der Dissertation von *Franz Knapp*, Basel 1930.

1-Nitro-5-acetamino-naphtalin (Formel II).

10 g 1-Nitro-5-naphtylamin werden in 25 cm³ Essigsäure-anhydrid und 5 cm³ Eisessig gelöst und während 15 Minuten auf dem Wasserbad auf 85° erwärmt. Schon nach einigen Minuten bildet sich das Acetyl-derivat als ein zunächst dunkeloliv gefärbter Niederschlag. Es wird nach Erkalten abgesaugt und wiegt 11,8 g; der Schmelzpunkt der rohen Substanz liegt bei 215°. Nach Umkrystallisieren aus wenig heissem Alkohol erhält man gelbe Krystalle vom Smp. 218°.

0,2224 g Subst. gaben 23,23 cm³ N₂ (11°, 744 mm)

C₁₂H₁₀O₃N₂ Ber. N 12,17 Gef. N 12,13%

Die Substanz ist gut löslich in Alkohol, Eisessig, Essigester und warmer konz. Salzsäure, wenig löslich in Benzol, Äther und Wasser.

1-Amino-5-acetamino-naphtalin (*Monoacetyl-1,5-naphtylen-diamin*)
(Formel III.)

Die Reduktion des vorigen Präparates wurde in Anlehnung an die Vorschrift von *R. Nietzki*¹⁾ zur Darstellung von p-Amino-acetanilid vorgenommen.

4 g 1-Nitro-5-acetamino-naphtalin werden in 100 cm³ 50-proz. Alkohol suspendiert und mit der berechneten Menge Eisenpulver (2,8 g)

¹⁾ B. 17, 343 (1884).

und 1,2 g Eisessig (20% der Theorie) auf dem Wasserbad 4½ Stunden erwärmt. Das Reduktionsprodukt wird dann vorsichtig mit etwa 2 cm³ Ammoniak zur Ausfällung des Eisens alkalisch gemacht, nochmals aufgekocht und filtriert.

Das rötlichbraune Filtrat wird mit wenig Tierkohle entfärbt; beim Erkalten fällt das 1-Amino-5-acetamino-naphtalin aus. Der Schmelzpunkt liegt konstant bei 164°. Die Ausbeute beträgt 2,8 g = 80% der Theorie.

0,1133 g Subst. gaben 13,80 cm³ N₂ (10°, 736 mm)
 C₁₂H₁₂ON₂ Ber. N 13,99 Gef. N 14,05%

Es wurde auch versucht, die Substanz durch Halb-acetylierung von Naphtylendiamin darzustellen, in Anlehnung an eine Vorschrift von *H. Schiff* und *A. Ostrogowich*²⁾, doch erhielten wir dabei das Ausgangsmaterial zurück.

Bei dieser Gelegenheit wurde auch das Di-acetyl-1,5-naphtylendiamin von *F. Kunkell* und *H. Schneider*⁴⁾ nachgeprüft, da die Substanz bei 360° noch nicht schmelzen und hautreizende Wirkung haben soll. Bei der gut umkrystallisierten und von uns nochmals analysierten Substanz konnten wir die Angabe über den hohen Schmelzpunkt bestätigen, eine Hautreizung aber nicht beobachten; eine solche wird auch von der Chemischen Fabrik *R. Scheuble & Co.*³⁾ bestritten.

Farbstoff aus Diazo-sulfanilsäure und 1-Amino-5-acetamino-naphtalin
 (Formel V).

2,5 g ($\frac{1}{7}$ Mol) 1-Amino-5-acetamino-naphtalin werden in 175 cm³ Wasser unter Zusatz von 20 cm³ Alkohol in der Wärme gelöst, auf 15° abgekühlt und eine Diazolösung aus 2,5 g Sulfanilsäure auf einmal zugegeben. Dann setzt man 50 cm³ 10-proz. Natriumacetatlösung zu und lässt über Nacht stehen. Der violettrote Farbstoff scheidet sich teilweise aus; er wird weiterhin durch Zusatz von 200 cm³ gesättigter Kochsalzlösung vollständig ausgesalzen und nach mehrstündigem Stehen abgesaugt. Die Ausbeute beträgt ungefähr 4 g.

Reduktive Aufspaltung des Farbstoffs: Dichlorhydrat des 5-Acetamino-1,2-naphtylendiamins (Formel VI).

8 g Farbstoff werden in 100 cm³ heissem Wasser gelöst und in eine Lösung von 16 g krystallisiertem Stannochlorid in 60 cm³ konz. Salzsäure gegeben, worauf man noch drei Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Nach Behandlung mit Tierkohle erhält man ein schwach gelbes Filtrat, aus welchem sich beim Erkalten ein farbloses Zinn-doppelsalz abscheidet. Dieses wird in heissem salzsäurehaltigem Wasser gelöst und durch Einleiten von Schwefelwasserstoff von Zinn befreit. Aus der vom Zinnsulfid abfiltrierten Lösung gewinnt man das Dichlorhydrat des 5-Acetamino-1,2-naphtylendiamins in nahezu farblosen Nadeln. Bei etwa 175° zersetzt sich die Substanz unter Braunfärbung.

¹⁾ A. 293, 373 (1896).

²⁾ Ch. Z. 36, 1021 (1912).

³⁾ C. 1912, II. 1776.

Zur Analyse wurde 1 g in 20 cm³ 10-proz. Salzsäure gelöst, mit Tierkohle gekocht und filtriert. Die nach Kühlen mit Eis erhaltenen Krystalle wurden abgesaugt und über Natronkalk bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0,1296 g Subst. gaben 16,20 cm³ N₂ (13°, 742 mm)

0,1027 g Subst. gaben 0,1006 g AgCl

C ₁₂ H ₁₃ ON ₃ , 2 HCl	Ber. N 14,59	Cl 24,61%
	Gef. „ 14,41	„ 24,73%

Kondensation des 5-Acetamino-1,2-naphtylendiamins mit Benzil:
5-Acetamino-1,2-naphtylen-diphenyl-chinoxalin (Formel VII).

0,5 g Chlorhydrat des Acetamino-naphtylendiamins wurden mit 0,5 g Benzil in 20 cm³ Alkohol und 5 cm³ Wasser gelöst und in einer Kohlendioxydatmosphäre während 75 Minuten gekocht. Es schieden sich 0,65 g (ber. 0,67 g) Kondensationsprodukt ab, die aus Alkohol umkrystallisiert zitronengelbe Krystalle vom Smp. 248—250° bildeten.

0,6640 g Subst. gaben 5,8 cm³ N₂ (11°, 747 mm)

C₂₆H₁₉ON₃ Ber. N 10,76 Gef. N 10,18%

Basel, Anstalt für Organische Chemie.

Über das Naphthalingrün V

von Franz Frisch.

(24. VI. 20.)

Das Naphthalingrün V, auch Eriogrün B oder Alkaliechtgrün V genannt, ist ein saurer Diphenyl-naphtyl-methanfarbstoff von mässiger Licht-, Wasch- und Alkaliechtheit. In dieser Hinsicht übertrifft es die gewöhnlichen Säuregrün, denen es im Farbton nahe steht. Es färbt auf Wolle und Seide ein reines, kräftiges Grün und zeichnet sich durch ein gutes Egalisiervermögen aus. Das Naphthalingrün vereinigt die reinen Töne der unechten Säuregrün mit den Echtheiten der blaustichig färbenden Wollgrün S, Blaugrün S und Neptungrün S. Dieser Eigenschaft verdankt es seine Stellung unter den Triphenylmethanfarbstoffen und es hat, gemeinsam mit dem Wollgrün S, die andern grünen Farbstoffe dieser Klasse fast völlig verdrängt.

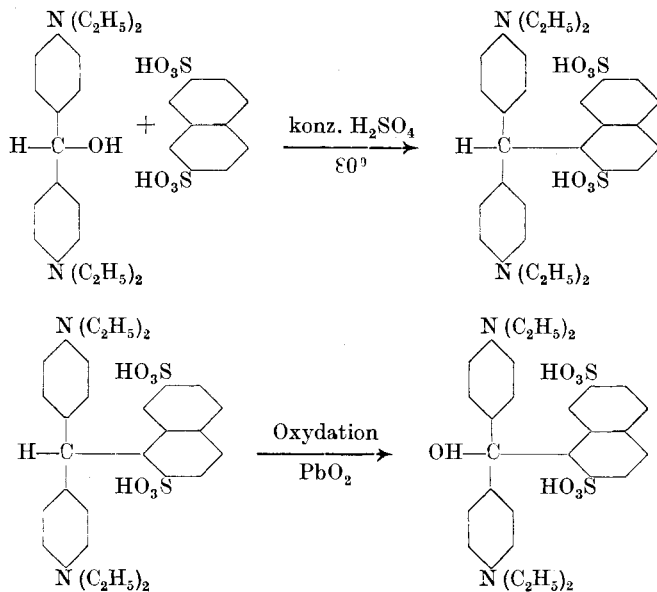
Die ersten Versuche, Benzhydrole anstatt mit Benzolderivaten mit Naphthalinderivaten zu kondensieren, liegen etwa 40 Jahre zurück¹⁾. Man hatte Naphthalin- α - und - β -monosulfosäuren als dritte Komponente eingeführt und gelangte so zu Leukosulfosäuren, die sich aber nur unvollständig zu den Farbstoffen oxydieren liessen. Wegen ihrer geringen Verwandtschaft zur Faser sind sie ohne praktisches Interesse geblieben.

¹⁾ D. R. P. 58 969 (1890).

Als die Monosulfosäuren durch die Disulfosäuren ersetzt wurden, zeigte es sich, dass unter den gleichen Bedingungen keine Kondensation mit dem Hydrol eintritt.

Erst zehn Jahre später gelang es *Hermann* durch Einhalten besonderer Bedingungen, Disulfosäuren mit Tetra-alkyldiamino-benzhydrolen quantitativ zu Leukodisulfosäuren zu vereinigen, die ihrerseits durch Oxydation leicht in die Farbstoffe überführbar waren. Diese zeigten nun weit besseres Egalisiervermögen und waren auch in bezug auf Licht- und Alkaliechtheit den Monosulfo-Farbstoffen bedeutend überlegen.

Die *Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning* brachten kurz darauf das Naphthalingrün V in den Handel, dessen Zusammensetzung vorerst noch nicht veröffentlicht wurde. Man vermutete nur, dass es durch nachträgliche Sulfurierung der Tetra-methyl-diamino-diphenyl-naphthyl-methan-monosulfosäure mittels rauchender Schwefelsäure und nachfolgender Oxydation dargestellt werde. Heute wissen wir jedoch, dass das nicht der Fall ist, sondern dass direkt die 2,7-Naphthalin-disulfosäure mit Tetra-äthyl-diamino-benzhydrol in konz. Schwefelsäure bei 80° kondensiert wird, wie folgendes Schema zeigt¹⁾.

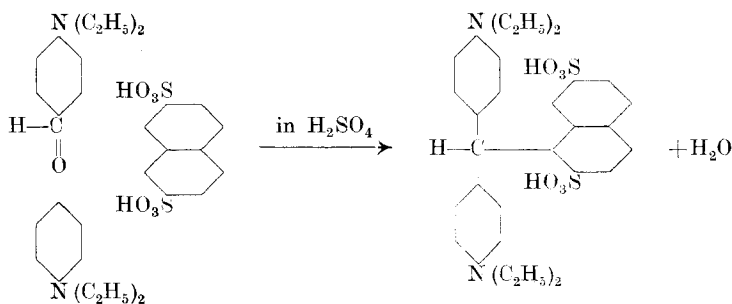


Erst später ist das Naphthalingrün V durch Kondensation des Tetra-äthyl-diamino-benzhydrols mit Naphthalin und nachträgliche Sulfurierung und Oxydation gewonnen worden²⁾. *Sandmeyer* hat den Farbstoff in einem Umgehungsverfahren nach der allgemein anwendbaren Aldehydsynthese aus einem Mol p-Diäthylamino-benzaldehyd, einem Mol Diäthylanilin und einem Mol Naphtalin-2,7-disulfosäure dargestellt³⁾:

¹⁾ D. R. P. 110 086 (1898).

²⁾ D. R. P. 108129.

³⁾ D. R. P. 169929.



Obschon keine der drei Methoden die obige Formel zu stützen vermag, hat sie in der Literatur allgemein Eingang gefunden. Im Gegensatz dazu ist aus Analogieschlüssen die bisher anerkannte Konstitution von vorneherein zweifelhaft. Wird nämlich die Naphthalin-2,7-disulfosäure nitriert, so tritt die Nitrogruppe in 4-Stellung ein, und es ist nicht einzusehen, warum die 4-Stellung bei der Kondensation mit einem Benzhydrol nicht auch bevorzugt sein soll.

Aber diese Analogie allein könnte nicht genügen, berechnigte Zweifel über die obige Konstitutionsformel dieses Farbstoffes aufkommen zu lassen, wenn nicht auch seine Eigenschaften deutlich dagegen sprechen würden.

Mehrere Autoren¹⁾ haben schon früher gezeigt, dass durch Einführung eines Orthosubstituenten bei Triphenylmethanfarbstoffen eine Verschiebung der Nuance von Grün nach Blau stattfindet. So sind die *o*-Sulfomalachitgrün mit Benzolkernen rein blau, während durch Vergrößerung der Molekel durch Substitution des *o*-Sulfobenzkerns durch einen Naphthalinkern rein grüne Töne erhalten werden. Diese verschieben sich erst durch weitere Substitution in Orthostellung nach Blau, wie das Beispiel des Neu-Patentblau B deutlich veranschaulicht. Das Naphthalingrün obiger Formel sollte daher blaugrün bis blau sein. Auf Grund dieser mangelhaften Übereinstimmung mit den theoretischen Erwartungen hat *H. E. Fierz* als erster die bisherige Formel in Frage gestellt.

Auch im Hinblick auf die Empfindlichkeit gegen Alkali erweist sich die bestehende Anschauung als unhaltbar. Zwar wird dem Naphthalingrün V in der Literatur²⁾ gute Alkaliechtheit zugeschrieben, und es wird sogar dem äusserst alkaliunechten Säuregrün SF gegenüber gestellt, mit dem Hinweis auf die orthoständige Sulfogruppe³⁾.

Das ist durchaus unrichtig, denn der quantitativ-kolorimetrische Vergleich der Alkaliechtheit mit orthosubstituierten Farbstoffen bekannter Konstitution ergibt einen wesentlichen graduellen Unterschied. Während z. B. Xylenblau VS und Neupatentblau B selbst durch Lauge

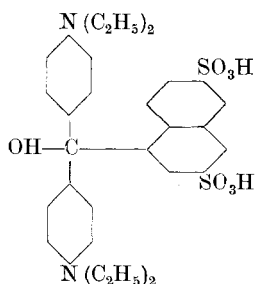
¹⁾ *H. E. Fierz*, *Künstl. org. Farbstoffe*, S. 226.

²⁾ *Colour-Index; Schultz-Tabellen*.

³⁾ *H. E. Fierz*, *Künstl. org. Farbstoffe*, S. 223.

nur langsam angegriffen werden, so entfärbt sich das Naphthalingrün V schon mit Ammoniak langsam in der Kälte, schneller beim Erwärmen. Diese Tatsache widerspricht allen bisherigen Beobachtungen, die ergeben, dass Triphenylmethanfarbstoffe mit nur einem Orthosubstituenten wenigstens noch ammoniakerecht sind.

Auf Grund dieser Erwägungen wäre man geneigt, dem Naphthalingrün V folgende Konstitution zu erteilen:

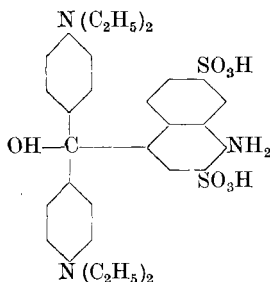


(Die Angaben des Colour-Index, der das Tetramethylprodukt als Naphthalingrün V bezeichnet, sind unrichtig.)

Um aber zwischen den beiden, durch die Darstellungsweise einzig möglichen Formeln zu entscheiden, waren die genannten Eigenschaften wohl wegleitend, nicht aber hinreichend, und es bedurfte daher eines einwandfreien Konstitutionsbeweises.

Da es noch keine Methode gibt, Triphenylmethanfarbstoffe ähnlich den Azofarbstoffen durch Aufspaltung in ihre Komponenten zu identifizieren, so haben wir den umgekehrten Weg der Synthese gewählt.

Zu diesem Zweck wurde der um eine Aminogruppe reichere isomere Farbstoff herangezogen, dessen Konstitution durch Eigenschaften und Bildungsweise einwandfrei feststeht:



Das entsprechende Tetramethylprodukt ist unter dem Namen Echtsäureblau B¹⁾ im Handel und stellt einen rotstichig blauen Farbstoff mit mässigen Echtheiten, aber lebhafter Nuance dar. Er wird gewonnen durch Kondensation von Tetra-methyl-diamino-benzhydrol mit der 1-Naphthylamin-2,7-disulfosäure und nachherige Oxydation des isolierten Leukokörpers. Da die 1-Naphthylamin-2,4,7-trisulfosäure unter Abspaltung von ein Mol Schwefelsäure denselben Farbstoff ergibt,

¹⁾ D. R. P. 76073 (1894).

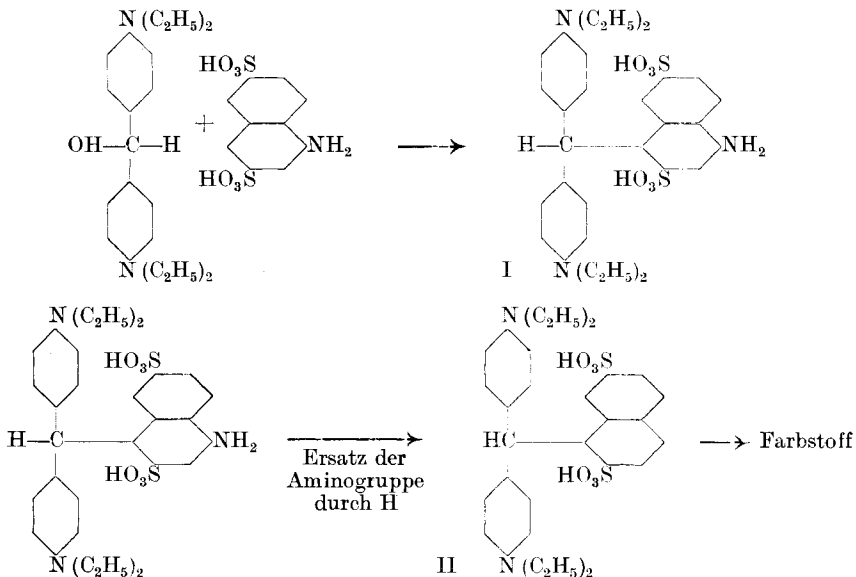
ist nur obige Formel möglich. Unter gleichen Bedingungen entsteht der für den Konstitutionsbeweis des Naphthalingrüns verwendete Farbstoff aus Tetra-äthyl-diamino-benzhydrol und der Naphthylamin-2,4,7-trisulfosäure, ebenfalls unter Abspaltung der paraständigen Sulfogruppe als Schwefelsäure. Der so erhaltene Farbstoff färbt etwas blauer, hat aber dieselben Eigenschaften wie das Echtsäureblau B.

Durch die Substitution der Aminogruppe gelangt man zu grünen bis blau-grünen Farbstoffen, die sich infolge Ausscheidens der Aminogruppe als Auxochrom sowohl in der Nuance als auch zum Teil in der Echtheit dem Naphthalingrün V nähern.

Als Substitutionsprodukte des Aminowasserstoffes wurden das Monoacetyl- und das Monophthaloylprodukt dargestellt. Der völlige Ersatz der Aminogruppe durch Chlor und die Sulfogruppe nach der Sandmeyer'schen Reaktion ergab ebenfalls grüne Farbstoffe, die sich in jeder Beziehung dem Naphthalingrün anschliessen.

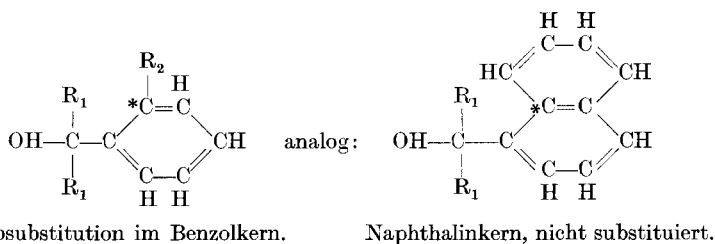
Ganz besonderes Interesse bot natürlich der Ersatz der Aminogruppe durch Wasserstoff, weil dadurch entweder das Naphthalingrün V selbst, oder aber ein Isomeres davon mit deutlich anderer Nuance und schlechterer Alkaliechtheit entstehen musste. Der Versuch zeigte den Erwartungen gemäss die völlige Identität dieses Farbstoffes mit dem Naphthalingrün V des Handels, was die von uns aufgestellte Formel sicher beweist.

Damit soll aber durchaus nicht gesagt sein, dass ein Farbstoff, dem die ursprüngliche Naphthalingrün-Formel zukommt, nicht existenzfähig sein kann. Es wäre im Gegenteil denkbar, dass er nach folgendem Schema leicht zu gewinnen wäre:



Es ist uns indessen noch nicht gelungen, den Leukokörper I rein genug zu erhalten, um damit die Abspaltung der Aminogruppe vornehmen zu können. Der Grund für diese unerwartete Erschwerung der Kondensation ist wahrscheinlich in einer Art sterischen Hinderung zu suchen, welche durch die in Nachbarschaft zum Carboniumkohlenstoff stehenden Sulfogruppen bedingt ist. Der Farbstoff I ist der Erwartung gemäss rein blau.

Ein massgebender Grund für die allgemeine Anerkennung der bisherigen Formel des Naphthalingrün V ist zweifellos seine im Vergleich zu den Säuregrün gute Alkaliechtheit. Diese Erscheinung liess sich durch die angenommene orthoständige Sulfogruppe ohne weiteres erklären. Warum es aber trotz des Fehlens eines Orthosubstituenten alkaliechter ist als seine Analogen der Triphenylmethanreihe, kann auf Grund des bestehenden experimentellen Materials nicht befriedigend erklärt werden. Immerhin lässt sich diese Tatsache in eine gewisse Beziehung zu den orthosubstituierten Farbstoffen bringen, wenn man bedenkt, dass bei dem einen Benzolkern des Naphthalins in Orthostellung eine (—CH=)-Gruppe des zweiten Benzolkerns angreift. In beiden Fällen kann die Existenz eines quaternären Kohlenstoffatoms als Grund der Alkaliechtheit betrachtet werden, wobei dahingestellt bleibe, wie man sich chemisch-theoretisch diese relative Alkaliechtheit vorstellt. Ob auch hier die von anderen Autoren¹⁾ zur Erklärung der Alkaliechtheit herangezogene Möglichkeit der Bildung eines inneren Anhydrides zwischen dem orthoständigen Wasserstoff des Naphthalinkerns und dem Carbinol-Hydroxyl vorliegt, erscheint zweifelhaft, da auch neutrale Gruppen, wie Cl und CH₃ denselben Effekt hervorbringen:



Die 1-Naphthylamin-2,4,7-trisulfosäure, eines der Zwischenprodukte der dargestellten Farbstoffe, wird im experimentellen Teil beschrieben. Da sie in der Literatur bisher nur kurze Erwähnung fand, ist sie in vorliegender Arbeit durch ihre Salze charakterisiert worden. Die Darstellung und Eigenschaften des Tetra-äthyl- bzw. Tetra-methyl-diaminobenzhydrols sind anderorts beschrieben²⁾.

¹⁾ H. E. Fierz, Künstl. org. Farbstoffe, S. 232.

²⁾ Diss. R. Feer, E. T. H., 1929.

Experimenteller Teil

Darstellung der 1-Naphthylamin-2,4,7-trisulfosäure¹⁾.

1 Teil möglichst reine 1,7-Cleve-Säure wird langsam und unter gutem Rühren in 3,5 Teile Oleum von 25% SO₃ eingetragen, und wenn sich alles gelöst hat, wird drei bis vier Stunden auf 50—60° erwärmt. Wenn sich eine Probe in kaltem Wasser klar löst, hat die Bildung der 1-Naphthylamin-4,7-disulfosäure quantitativ stattgefunden. Man lässt erkalten und gibt langsam und ebenfalls unter gutem Rühren 1,2 Teile Oleum von 66% SO₃ hinzu, indem man die Temperatur innert einer Stunde auf 50° steigert. In dieser Zeit soll das Oleum zugetropft sein und man erhöht innert zwei Stunden auf 85—90°. Auf dieser Temperatur wird solange belassen, bis eine Probe mit Diazo-sulfanilsäure nicht mehr zu einem roten Farbstoff kuppelt. Dies ist meist in 4—5 Stunden der Fall. Andernfalls wird unter Zusatz von weiterem Oleum von 66% länger erhitzt.

Nach Beendigung der Sulfuration wird die braunrote Lösung auf Eis gegossen unter Zusatz von soviel Wasser, dass in der Kälte eben Lösung eintritt. Zu dieser Lösung gibt man pro Mol Cleve-Säure unter gutem Rühren ca. 2 Liter gesättigte Kochsalzlösung, wobei das saure Natriumsalz der 1-Naphthylamin-2,4,7-trisulfosäure als dicker Brei ausfällt. Man hat also nicht nötig zu kalkan, da das saure Natriumsalz in saurer Lösung so schwer löslich ist, dass es quantitativ ausfällt. Das Salz wird abgesaugt, mit wenig angesäuertem gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und abgepresst. Getrocknet ist es grau-weiss, in einer Reinheit von 80—85%. Die Ausbeute, auf 100-proz. Salz bezogen, ist 90—93%.

Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus heissem, mit Salzsäure angesäuertem Wasser kann es chemisch rein gewonnen werden. Es ist so rein weiss, färbt sich aber beim Trocknen und Aufbewahren leicht rötlich-grau. Durch langsames Abkühlen einer heiss gesättigten Lösung krystallisiert es in schönen, büschelig angeordneten Nadelchen aus.

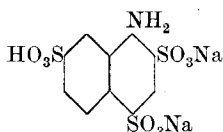
Eigenschaften der Säure und ihrer Salze.

Saures Natriumsalz.

Sowohl die Salze als auch die freie Säure fluoreszieren in Lösung stark blau. Eine ebenfalls gemeinsame Eigenschaft ist die starke Tendenz zur Bildung übersättigter Lösungen und daher die schlechte Krystallisationsfähigkeit. In besonders starkem Masse zeigen das die neutralen Salze, welche viel leichter löslich sind und wegen ihrer schwierigen Reinigung nicht zur Charakterisierung der Säure beigezogen wurden. Das saure Natriumsalz krystallisiert mit 1,5 Mol Krystallwasser.

¹⁾ D. R. P. 22545; D. R. P.-Anmeldung F. 6550. Kl. 22 (versagt).

$C_{10}H_7O_9NS_3Na_2$ (wasserfrei) Ber. Na 10,8 Gef. Na 10,5%



Löslichkeit in Wasser von:	
20°	80°
185 g im Liter	271 g im Liter

In mineralsaurer Lösung ist die Löslichkeit erheblich kleiner, ein Umstand, der erlaubt, die Sulfurationsmasse, ohne zu kalken, direkt in der Kälte mit Kochsalz auszusalzen.

Saures Bariumsalz.

Man erhält das saure Bariumsalz direkt durch Übersättigen einer Lösung des sauren Natriumsalzes mit Bariumcarbonat in der Hitze. Nach dem Filtrieren fällt aus der konzentrierten Lösung das saure Bariumsalz beim Abkühlen krystallin aus. Es wird mit reinem Wasser gewaschen und umkrystallisiert. Es bildet so weisse, schön ausgebildete Nadeln und enthält 3 Mol Krystallwasser.

$C_{10}H_7O_9NS_3Ba$ (wasserfrei) Ber. Ba 26,5 Gef. Ba 26,5%

Löslichkeit in Wasser von	
20°	80°
25 g im Liter	257 g im Liter

Freie 1-Naphthylamin-2, 4, 7-trisulfosäure.

Die freie Trisulfosäure diente als Ausgangsmaterial für die übrigen Salze und wurde aus dem Bariumsalz mittels Schwefelsäure dargestellt. Man löst das reine saure Bariumsalz in heissem Wasser und gibt etwas mehr als die berechnete Menge reiner Schwefelsäure zu der kochenden Lösung. Das Bariumsulfat wird abfiltriert und die Lösung zur Trockne verdampft. Die ausgeschiedene Trisulfosäure wird durch mehrmaliges Digerieren mit Alkohol und Äther von der überschüssigen Schwefelsäure befreit. Darauf wird sie aus Wasser umkrystallisiert und bildet rein weisse, feine, zu Rosetten vereinigte Nadelchen, die 2 Mol Krystallwasser enthalten.

$C_{10}H_7O_9NS_3$ (wasserfrei) Ber. S 25,0 Gef. S 24,9%

Löslichkeit in Wasser von:	
20°	80°
184 g im Liter	315 g im Liter

Saures Calciumsalz.

Es wurde aus der reinen Säure durch Neutralisieren mit Calciumcarbonat erhalten. Dabei entsteht nicht das neutrale, sondern direkt das saure Salz. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren erhält man es als weisse, feine, zu Rosetten angeordnete Nadelchen von rötlichem Schimmer, mit 1 Mol Krystallwasser.

$C_{10}H_7O_9NS_3Ca$ (wasserfrei) Ber. Ca 9,5 Gef. Ca 9,2%

Löslichkeit in Wasser von	
20°	80°
169 g im Liter	320 g im Liter

Saures Kaliumsalz.

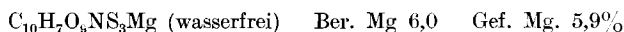
Dieses konnte nicht auf dieselbe Weise gewonnen werden wie die vorher genannten Salze, da man durch Neutralisation der Säure das neutrale Salz erhalten würde. Es musste daher durch Auflösen von genau 1 Mol Kaliumcarbonat in 1 Mol Säure dargestellt werden. Diese Bildungsweise macht eine Analyse des Salzes überflüssig. Es ist ebenfalls weiss und krystallisiert in feinen mikroskopischen Nadelchen, die sich an der Luft langsam rötlich färben; sie enthalten 1,5 Mol Krystallwasser.

Löslichkeit in Wasser von:	
20°	80°
293 g im Liter	663 g im Liter

Das Kaliumsalz ist auffallend leicht löslich in heissem Wasser und erreicht unter den untersuchten Salzen das Maximum der Löslichkeit.

Saures Magnesiumsalz.

Es wurde, wie die andern Erdalkalisalze, aus der Säure mittels Magnesiumcarbonat erhalten und durch Umkrystallisieren gereinigt. Es bildet lange, fächerförmig geordnete Nadeln von schwach rötlichem Schimmer mit 1½ Mol Krystallwasser.



Löslichkeit in Wasser von:	
20°	80°
193 g im Liter	235 g im Liter

Echtsäureblau B¹⁾.

44 g 1-naphthylamino-2,4,7-trisulfosaures Calcium werden mit 27 g Tetra-methyl-diamino-benzhydrol unter Zusatz von 64 g 10-proz. Schwefelsäure und 88 g 50-proz. Essigsäure und von soviel Wasser, dass in der Hitze eben Lösung eintritt, einige Stunden bei Wasserbadtemperatur unter Rühren erhitzt, bis alles Hydrol verschwunden ist. Aus der heiss filtrierten Lösung scheidet sich die Leukosulfosäure beim Erkalten aus und kann durch Absaugen isoliert werden. Sie krystallisiert in feinen Nadeln von bläulicher Farbe. Ausbeute 90—100%.

Um den Farbstoff zu erhalten, werden 19 g Leukosulfosäure in 200 cm³ Wasser und der zur Lösung der Sulfosäure nötigen Menge Alkali gelöst und mit der berechneten Menge (24 g einer 30-proz. Paste) Bleidioxid gut verrührt²⁾. Hierauf gibt man bei gewöhnlicher Temperatur unter gutem Rühren 25 g 50-proz. Essigsäure zu, wobei die Farbstoff-

¹⁾ D. R. P. 76 073 (1894).

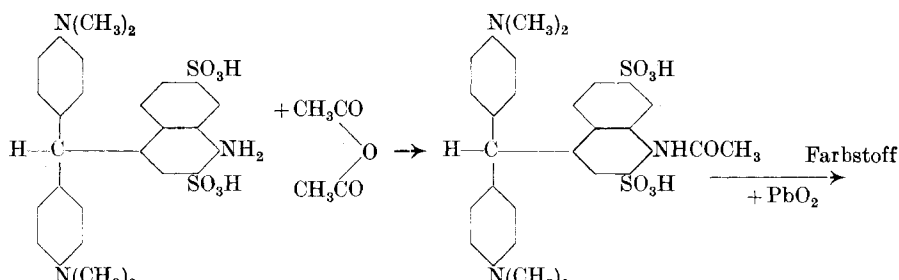
²⁾ Die Bleidioxid-Paste muss stets frisch hergestellt werden. Man gewinnt sie am besten durch Auflösen der berechneten Menge Bleiacetat oder -nitrat in Wasser, welche Lösung kochend mit filtrierter Chlorkalklösung gefällt wird. Der Niederschlag von PbO₂ wird mehrmals durch Dekantieren mit heissem Wasser gewaschen und kann sofort als Aufschwemmung zur Oxydation verwendet werden.

bildung sofort erfolgt. Durch 5 g Natriumsulfat wird das Bleiion ausgefällt und die Farbstofflösung vom Bleisulfat abfiltriert. Durch Eindampfen gewinnt man das Echtsäureblau in bronzierenden Krusten, die noch Salz enthalten. Die Ausbeute an Farbstoff ist gut.

Das so gewonnene Echtsäureblau B färbt Wolle in schön blauen Tönen von guter Alkaliechtheit und mässiger Lichtechtheit. Es ist zudem ausgezeichnet durch langsames Aufgehen auf die Faser und daher durch gutes Egalisiervermögen.

In ganz analoger Weise wird der Farbstoff aus Tetra-äthyl-diaminobenzhydrol und der 1-Naphthylamin-2,4,7-trisulfosäure gewonnen. Die Ausbeute an Leukokörper erreicht im besten Fall aber nur 25%, so dass hier das Tetra-äthylprodukt im Gegensatz zum Naphthalingrün V sich schlechter zu kondensieren scheint. Der Farbstoff färbt ein etwas grünlicheres Blau als der Tetra-methylfarbstoff, ist aber in seinen Eigenschaften diesem gleich. Er hat, offenbar wegen der schlechten Ausbeute, keine technische Bedeutung erlangt.

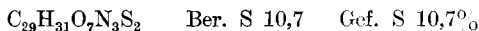
Farbstoff aus Echtsäureblau B durch Acetylieren.



55,5 g (0,1 Mol) reiner Leukokörper werden in 200 g technischem Essigsäure-anhydrid unter Zusatz von einigen Tropfen konz. Schwefelsäure gelöst. Wenn die eigene Erwärmung nach gründlichem Durchmischen nachgelassen hat, wird eine halbe Stunde zum Sieden erhitzt. Das Acetylprodukt scheidet sich alsbald als zähe, orangefarbige Masse am Boden ab. Nach dem Erkalten wird die überstehende Flüssigkeit so gut als möglich abgegossen. Das noch anhaftende Essigsäure-anhydrid wird durch Zusatz von wenig Alkohol entfernt, wodurch die zähe Masse in ein krystallinisches Pulver übergeht, das abgesaugt und mit wenig Alkohol oder Äther gewaschen wird. Es stellt ein grünlich graues Krystallpulver dar, das in Wasser und Alkalien leicht löslich ist. Durch Kochen mit Säuren und Alkalien wird es langsam unter Rückbildung des Echtsäureblau-Leukokörpers verseift.

Der Acetyl-Leukokörper kann aus wenig heissem Wasser unter Vermeidung längeren Kochens umkrystallisiert werden und bildet so kleine weisse Würfel, die sich an der Luft langsam grünlich färben.

Die Ausbeute an Rohprodukt ist 100%. Durch das Umkrystallisieren erleidet man Verluste bis zu 30%.



Zur Darstellung des Farbstoffes ist es nicht nötig, den Leukokörper zu reinigen, sondern man giesst die überstehende Flüssigkeit ab und gibt Wasser zu, wobei die sich bildende Essigsäure gerade für die folgende Oxydation genügt. Zu der wässrigen Lösung des Leukokörpers gibt man wenig Eis und hierauf unter gutem Rühren die berechnete Menge Bleidioxid als frisch bereitete Aufschwemmung. Die Oxydation zum blaugrünen Farbstoff findet momentan statt. Nach einer halben Stunde wird mit 15 g wasserfreiem Natriumsulfat versetzt und vom Bleisulfat abfiltriert. Die Farbstofflösung wird auf dem Dampfbad zur Trockne verdampft und stellt dann ein schön bronzierendes Krystallpulver dar. Es enthält noch das aus der Umsetzung entstandene Natriumacetat, von dem es durch Umlösen mit heissem Alkohol grösstenteils befreit werden kann. Es bildet prächtig bronzierende Krusten in einer Ausbeute von gegen 90% des Leukokörpers.

Wegen der grossen Löslichkeit kann der Farbstoff nicht ausgesalzen werden, und man trachtet daher von Anfang an, möglichst wenig Salz in der Lösung zu haben.

Der Acetylfarbstoff färbt ein lebhaftes, reines Grün von annähernd gleicher Nuance wie das Naphthalingrün V. Er zieht gut auf Wolle und unbeschwerte Seide.

λ in Wasser = 644,0

Eigenschaften:

Die Lichtechtheit ist mässig, aber eine Spur besser als diejenige des Naphthalingrün V.

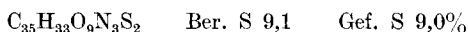
Die Prüfung auf Alkaliechtheit wurde in allen hier beschriebenen Fällen unter genau gleichen Bedingungen ausgeführt, indem die Farbstofflösungen in der gleichen Stärke und Menge immer mit der gleichen Menge des betreffenden Alkalis versetzt wurden. Es wurden die reinen Farbstoffe als 1-promillige Lösungen verwendet, von denen je 10 cm³ mit 0,1 cm³ 25-proz. Ammoniak bzw. 10-proz. Soda bzw. 5-proz. Lauge versetzt wurden. Die angegebenen Resultate erlauben daher einen direkten Vergleich miteinander:

	Ammoniak	Soda	Natronlauge
kalt:	unverändert	langsam blau	blau-violett
heiss:	kaum verändert	blau	entfärbt

Der Farbumschlag nach Blau erklärt sich durch die Verseifung der Acetylgruppe unter Rückbildung des Echtsäureblau B, soweit dieses durch das Alkali nicht auch zerstört wird.

Farbstoff aus Echtsäureblau B und Phthalsäure-anhydrid.

5,5 g (0,01 Mol) trockener reiner Leukokörper werden mit 20 g gepulvertem Phthalsäure-anhydrid gut gemischt und in einem verschlossenen Rohr oder einem Autoklaven im Ölbad während 2—3 Stunden auf 135—145° erhitzt. Nach dem Erkalten wird die hellgrüne harte Masse herausgeschlagen, fein pulverisiert und hierauf zwei Stunden lang im Soxhlet-Apparat mit trockenem Benzol extrahiert, wobei das überschüssige Phthalsäure-anhydrid in Lösung geht. Der getrocknete Leukokörper stellt ein olivgrünes Pulver dar und ist in Wasser und verdünnten Säuren schwer löslich. Alkalien lösen ihn leicht unter Bildung der betreffenden Salze. Die freie Leukosäure fällt jedoch durch Zusatz von Mineralsäure nicht wieder aus, sondern bildet schwer krystallisierbare übersättigte Lösungen. In Benzol, Alkohol und Äther sind weder die freie Säure noch deren Salze löslich. Da dieser Leukokörper im Gegensatz zum Ausgangsprodukt nicht mehr diazotierbar ist, muss der Phthaloylrest in die Aminogruppe eingetreten sein. Die Analyse ergibt ein Monophthaloylprodukt.



Zur Überführung in den Farbstoff werden 7,0 g Leukokörper in der nötigen Menge verdünnter Natronlauge kalt gelöst und mit der berechneten Menge Bleidioxid versetzt. Unter gutem Rühren werden hierauf etwas mehr als die der Natronlauge äquivalente Menge verdünnte Schwefelsäure bei Zimmertemperatur auf einmal zugegeben. Sofort tritt die Bildung des blaugrünen Farbstoffes ein. Das Bleisulfat und ein Teil des Farbstoffes fallen aus. Man löst durch Zugabe von wenig Ammoniak und unter Erhitzen den Farbstoff wieder auf, filtriert heiss und salzt den Farbstoff nach dem Erkalten mit Kochsalz aus. Man filtriert und wäscht mit Kochsalzlösung nach. Spuren von unkondensiertem Echtsäureblau-Leukokörper laufen hier als Farbstoff weg, da er nicht ausgesalzen wird. Man erhält nach dem Trocknen einen noch salzhaltigen, aber stark bronzierenden Farbstoff in einer Ausbeute von ca. 80%. Er zieht schlecht auf die Faser und färbt ein unscheinbares, blautichiges Grün, das jedoch erheblich lichtechter ist als das des Naphthalingrün V. Der Farbstoff verseift sich ziemlich leicht, zum Teil schon in der Färbeflotte, wodurch die Ausfärbungen bei längerem Kochen blauer werden.

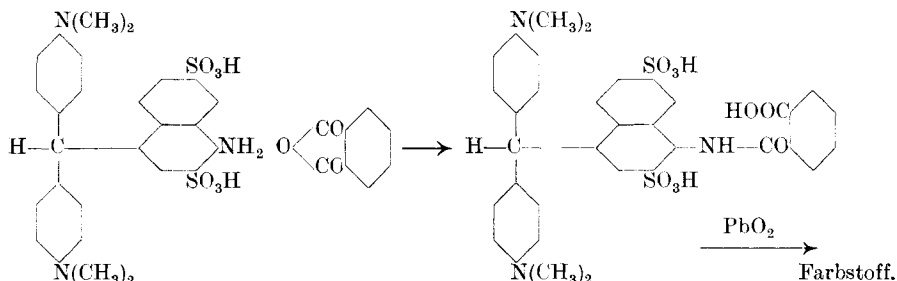
λ in Wasser = 635,5

Ammoniak	Soda	Natronlauge
kalt: langsam entfärbt heiss: blau, entfärbt	unverändert langsam entfärbt	blau entfärbt

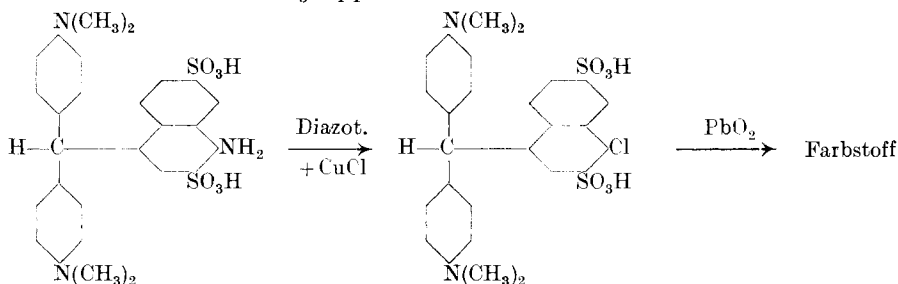
Durch Veresterung der freien Carboxylgruppe dieses Farbstoffes mittels Äthylalkohol in Gegenwart von wenig konzentrierter Schwefelsäure gelangt man zu einem rein blauen, ebenfalls schwer egalisierenden Farbstoff von etwas besserer Sodaechtheit, aber sehr schlechter Lichtechtheit.

λ in Wasser = 621,5

Ammoniak	Soda	Natronlauge
kalt: langsam entfärbt	unverändert	langsam entfärbt
heiss: langsam entfärbt	unverändert	entfärbt



Ersatz der Aminogruppe durch Chlor im Echtsäureblau B¹⁾.



27 g (0,05 Mol) Leukokörper werden in 40 cm³ 2-n. Natronlauge kalt gelöst und mit einer Lösung von 3,5 g Natriumnitrit in 10 cm³ Wasser versetzt. Man erniedrigt die Temperatur durch Aussenkühlung auf 0° und gibt zu dieser Lösung unter gutem Rühren auf einmal 12 g konz. Salzsäure. Die Lösung färbt sich erst dunkel, hellt aber bald zu gelb auf. Nach etwa einer Viertelstunde tropft man die immer kalt gehaltene Diazolösung zu einer kochenden Lösung von 5 g Kupfer(I)chlorid in 50 cm³ konz. Salzsäure. Jeder Tropfen löst eine stürmische Stickstoffentwicklung aus und die Bildung des Chlor-Leukokörpers findet statt. Nachdem alle Diazolösung eingetragen ist, kocht man die Salzsäure möglichst weg und versetzt hierauf kochend mit Lauge bis zur deutlich alkalischen Reaktion. Nach Zusatz von 500 cm³ Wasser kocht man rasch auf und filtriert heiss vom Kupfer(I)oxyd ab. Der Leukokörper wird direkt in dieser Lösung zum Farbstoff oxydiert, da er immer schleimig ausfällt und nicht filtriert werden kann.

¹⁾ T. Sandmeyer, B. 17, 1633 (1884).

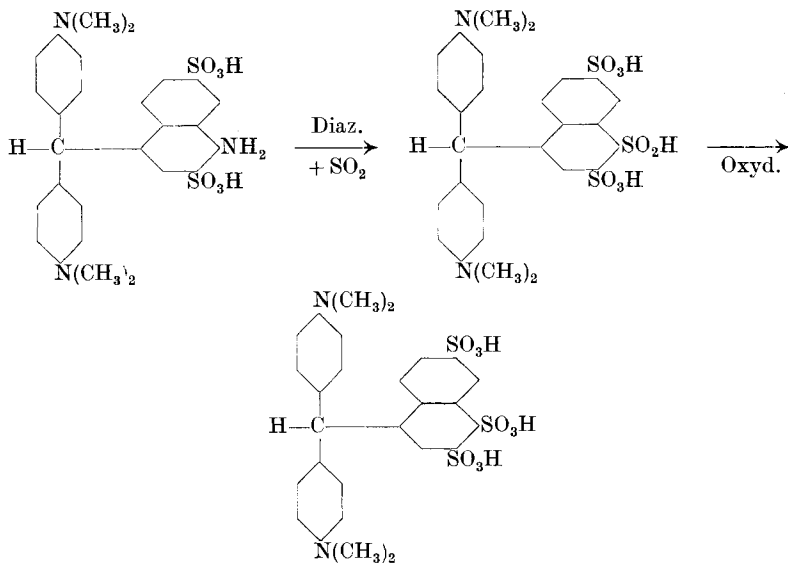
Bevor man zum Farbstoff oxydiert, dampft man die mit Schwefelsäure wieder angesäuerte Lösung soweit ein, dass in der Kälte noch keine Salzausscheidung stattfindet (ca. 1½ l). In diese erkaltete Lösung wird auf einmal unter gutem Rühren die berechnete Menge Bleidioxyd gegeben. Das Bleidioxyd kann auf eine 100-proz. Ausbeute an Leukokörper berechnet werden, da ein Überschuss nichts schadet, sondern die Ausbeute im Gegenteil erhöht. Nach einer halben Stunde filtriert man die dunkelblaugrüne Lösung vom Bleisulfat ab und engt auf dem Dampfbad soweit ein, bis sich an der Oberfläche der Farbstoff als zähe Haut abscheidet. Diese wird abgehoben und weiter eingedampft, bis sich erneut eine Haut gebildet hat. Dieses Verfahren wird möglichst lange wiederholt, bis sich viel Salz abzuscheiden beginnt. Der so gewonnene Farbstoff erstarrt beim Abkühlen zu einer dunklen bronzierenden Masse. Der Farbstoff ist etwa 90-proz. und entsteht in einer Ausbeute von gegen 60% des Echtsäureblau-Leukokörpers. Er kann aus Alkohol gereinigt werden.

Wolle und Seide werden in egalen, blautichig grünen Tönen angefärbt. Die Lichtechtheit ist gut. (Besser als Naphthalingrün V.)

λ in Wasser = 638,0

Ammoniak	Soda	Natronlauge
kalt: kaum verändert heiss: blau, entfärbt	unverändert blau, entfärbt	wenig verändert entfärbt

Ersatz der Aminogruppe durch die Sulfogruppe im Echtsäureblau B¹⁾.



¹⁾ D. R. P. 97286 (Neupatentblau B)

55,5 g (0,1 Mol) Leukokörper werden in 100 cm³ 2-n. Natronlauge und 600 cm³ Wasser unter Rühren gelöst und in der Kälte mit einer konzentrierten Lösung von 7 g Natriumnitrit versetzt. Durch Zutropfen einer abgekühlten Lösung von 100 g konz. Schwefelsäure in 100 cm³ Wasser wird bei höchstens + 5° diazotiert. In diese eiskalte Diazolösung leitet man unter gutem Rühren und in Gegenwart von 10 g Kupferpulver Schwefeldioxyd ein. Unter Entweichen von Stickstoff findet die Bildung der Sulfinsäure statt. Die Reaktion ist nach etwa einer halben Stunde beendet. Die Sulfinsäure wird wegen ihrer grossen Löslichkeit nicht abgeschieden, sondern direkt in dieser Lösung zur Sulfosäure oxydiert. Infolge der starken Autoxydationsfähigkeit der Sulfinsäure ist es nicht nötig, die Oxydation wie in anderen Fällen mit Kaliumpermanganat vorzunehmen, sondern man leitet in die kalte Lösung einen kräftigen Luftstrom, bis ein Tropfen Kaliumpermanganatlösung nicht mehr entfärbt, sondern momentan tief grün gefärbt wird. Das ist nach ungefähr einer halben Stunde der Fall, und die klare Lösung wird eingengt, bis sich an der Oberfläche reichlich Krystalle abscheiden. Dann wird rasch abgekühlt, wodurch sich die freie Sulfosäure in kleinen filzigen Nadelchen von rötlicher Farbe abscheidet. Durch Umfällen aus Lauge mittels Salzsäure unter nachherigem Waschen kann sie rein weiss erhalten werden. Die Ausbeute an roher Trisulfosäure beträgt 75—78%.



Die Oxydation zum Farbstoff kann sowohl mit Kaliumpermanganat als auch mit Bleidioxyd oder den üblichen Oxydationsmitteln ausgeführt werden. Ich ziehe hier jedoch das Bleidioxyd aus dem Grunde vor, weil der Farbstoff sehr leicht löslich ist und nicht ausgesalzen werden kann, so dass die Oxydationslösung möglichst salzfrei sein muss, um einen annähernd reinen Farbstoff zu erhalten. Aus Alkohol kann er wegen zu geringer Löslichkeit nicht gereinigt werden.

Die Leukotrisulfosäure wird in der nötigen Menge verdünnter Natronlauge kalt gelöst und mit der berechneten Menge plus 5% Überschuss an Bleidioxyd versetzt. Der Überschuss von Bleidioxyd erhöht die Ausbeute und ist bei Farbstoffen, die keine freie Aminogruppe mehr haben, meist unschädlich. (Vergl. Chlor-Farbstoff, ferner Lichtgrün SF usw.) Unter Kühlung und gutem Rühren wird soviel verdünnte Schwefelsäure zugetropft, dass die Lösung am Schluss eben sauer ist. Nach einer halben Stunde wird die dunkelblaugrüne Farbstofflösung vom Bleisulfat abfiltriert und zur Trockne verdampft. Der Farbstoff wird durch Digerieren mit wenig kaltem Alkohol von der überschüssigen Schwefelsäure befreit und bildet dann eine dunkelgrüne, nicht bronzierende Krystallmasse. Die Ausbeute dürfte 90% sein, bezogen auf den Leukokörper.

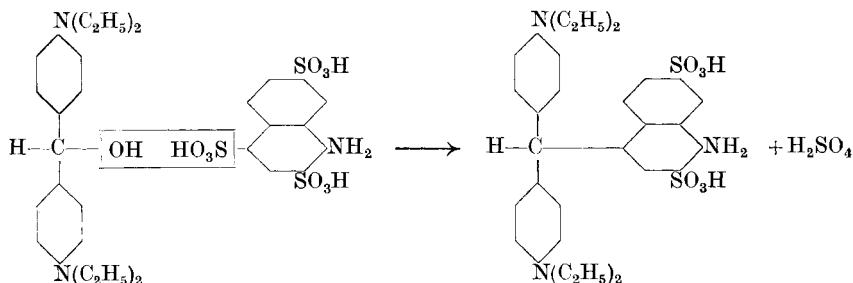
Der Trisulfo-Farbstoff färbt Wolle in lebhaften grünen Tönen an, die dem Naphthalingrün V sehr nahe kommen. Er egalisiert gut, zieht aber schlecht auf Seide. Die Lichtechtheit kommt ungefähr derjenigen des Naphthalingrün V gleich.

λ in Wasser = 645,6

Alkaliechtheit:

Ammoniak	Soda	Natronlauge
kalt: unverändert heiss: unverändert	unverändert kaum verändert	langsam entfärbt entfärbt

Farbstoff aus Tetra-äthyl-diamino-benzhydrol und der 1-Naphthylamin-2,4,7-trisulfosäure.

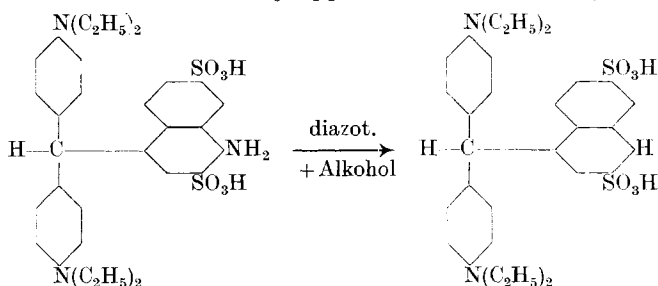


40 g (0,1 Mol) saures Natriumsalz der 1-Naphthylamin-2,4,7-trisulfosäure werden mit 29 g möglichst reinem Tetra-äthyl-diamino-benzhydrol in 250 cm³ 50-proz. Schwefelsäure und 150 cm³ 50-proz. Essigsäure gelöst. Man gibt noch soviel Wasser zu, dass in der Hitze gerade Lösung eintritt. Dann wird die klare, graugrüne Lösung unter Rühren 8—10 Stunden auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Nach dieser Zeit ist das Hydrol fast ganz verschwunden, ohne dass sich jedoch der Leukokörper ausscheidet. Man lässt abkühlen, verdünnt mit Wasser (ca. 150 cm³) und macht mit kalzinierter Soda beinahe neutral. Die Leukodisulfosäure scheidet sich aus, wird abfiltriert und mit wenig verdünnter Salzsäure gewaschen. Die Mutterlauge scheidet durch weiteres Abstumpfen nach längerem Stehen noch kleine Mengen aus. Die Gesamtausbeute beträgt 16 g oder 25%.

In mehreren Experimenten wurde versucht, durch Variation der Konzentration und Acidität der Lösung die Ausbeute zu erhöhen, was jedoch nicht gelang.

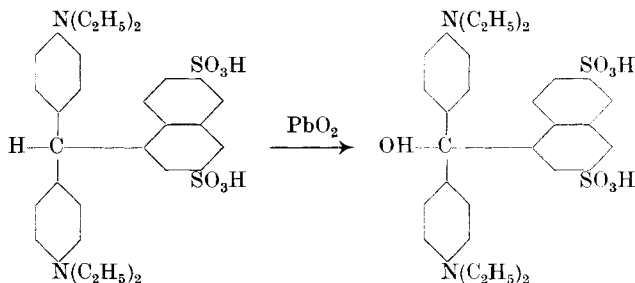
Das Rohprodukt wird durch Umfällen aus Sodalösung mittels Salzsäure chemisch rein in weissen, mikroskopischen Nadelchen erhalten.

Ersatz der Aminogruppe durch Wasserstoff¹⁾.



58 g (0,1 Mol) Leukodisulfosäure werden in der nötigen Menge verdünnter Natronlauge gelöst. Zu der auf + 5° gekühlten Lösung gibt man 200 cm³ 96-proz. Alkohol und eine konzentrierte Lösung von 12 g Natriumnitrit. Nun tropft man unter gutem Rühren und fortwährender Kühlung 80 g 50-proz. Schwefelsäure zu. Durch Einstreuen von Kupfer-(I)oxyd wird die Umsetzung der Diazoverbindung beschleunigt. Nach Beendigung der Stickstoffentwicklung wird filtriert, der Alkohol vertrieben und mit Wasser auf ca. 500 cm³ verdünnt. Nach einigen Stunden ist der neue Leukokörper als weisses, sandiges Pulver ausgefallen, das abgesaugt und mit reinem Wasser gut gewaschen wird. Die Ausbeute ist gegen 70%.

Oxydation zum Farbstoff (Naphthalingrün V).



Der Leukokörper wird in verdünnter Natronlauge gelöst und mit der berechneten Menge Bleidioxyd versetzt. Unter Rühren gibt man bei Zimmertemperatur verdünnte Schwefelsäure bis zur sauren Reaktion hinzu, wobei sofort Farbstoffbildung erfolgt. Man filtriert vom Bleisulfat ab, verdampft zur Trockne unter Zusatz von wenig Soda oder Ammoniak (zur Abstumpfung der überschüssigen Schwefelsäure) und löst den Farbstoff aus Alkohol um. Er wird in prächtig bronzierenden Flitterchen erhalten. Die Ausbeute an gereinigtem Produkt ist 90 bis 92%.

Der Farbstoff ist identisch mit dem Naphthalingrün V des Handels. (Sammlungspräparat von der *I. G. Farbenindustrie A.-G.*)

¹⁾ D. R. P. 80 982.

Eigenschaften:

Wässrige Lösung blau-grün. Alkoholische Lösung grün.

Wasser				Äthylalkohol			
Absorpt.	HCl	NH ₃	KOH	Absorpt.	HCl	NH ₃	KOH
$\lambda = 641,1$	gelb	—	—	$\lambda = 638,4$	—	—	entfärbt

Ammoniak	Soda	Natronlauge
kalt: unverändert heiss: langsam entfärbt	unverändert langsam entfärbt	unverändert entfärbt

Zusammenfassung.

1. In der vorliegenden Arbeit wurde die in der Literatur allgemein verbreitete Formel des Naphthalingrün V als falsch erkannt und zugleich die richtige Konstitution durch Synthese ermittelt.
2. Die 1-Naphthylamin-2,4,7-trisulfosäure wurde sowohl als freie Säure wie auch durch einige ihrer Salze charakterisiert.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. *H. E. Fierz-David*, für das rege Interesse an dieser Arbeit und die vielseitigen Anregungen meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.

Zürich, Technisch-chemisches Laboratorium der Eidg. Techn. Hochschule.

Nouvelle méthode de dosage de la nicotine dans les tabacs orientaux

par **James Burmann.**

(3. VII. 30.)

Après avoir étudié la plupart des méthodes actuellement en vogue pour le dosage de la nicotine dans les extraits de tabac, et non directement dans le tabac lui-même, nous avons dû abandonner provisoirement celle de *Chapin* au silicotungstate. Nous nous sommes inspiré des méthodes de *Toth* et de celle de *Ulex*, en les modifiant légèrement dans le sens de celles de nos Pharmacopées pour le dosage des alcaloïdes des drogues héroïques et qui ont le grand avantage d'être exactes, expéditives, tout en ne nécessitant que quelques grammes de matière première. En somme, il s'agit d'une semi-micro-méthode à l'instar de celles instaurées en clinique et qui, bien conduite, donne des résultats de haute précision. Il va sans dire que dans ces cas on s'adressera

à des réactifs d'une extrême pureté, à des solutions exactement titrées, à des burettes officiellement étalonnées. Enfin, des dosages de contrôle sont nécessaires et à cet effet, comme étalon, je recommande la nicotine purissime de *Merck* à Darmstadt, titrant 98—99%.

J'ai procédé à une centaine d'analyses en recourant aux diverses méthodes que nous trouvons dans la bibliographie pour m'arrêter à celles basées sur l'extraction étherée, car la nicotine passe intégralement dans ce dissolvant si on a préalablement alcalinisé une poudre de tabac déshydratée par du plâtre de Paris. Toutefois, il y a lieu de rendre attentif l'opérateur au choix du véhicule, en l'espèce l'éther qui doit être absolu et fraîchement distillé sur du pentoxyde de phosphore, car si on recourt à la volumétrie, toute trace d'ammoniacque doit être rigoureusement éliminée. D'autre part, cette méthode a sur les autres le grand avantage d'éviter la longue et fastidieuse distillation à la vapeur d'eau.

Au cours de ces recherches j'ai eu le loisir d'essayer différents indicateurs pour les titrages avec une solution acide centième normale (acide chlorhydrique, acide sulfurique). L'hématoxyline ou le bromocrésol à 1% sont qualifiés pour ce genre d'analyse. Le bromocrésol pourpre est le plus sensible, car une goutte pour 50—100 cm³ de solutions de nicotine à environ 0,01 à 0,02% donne des virements très nets qu'il est facile de contrôler à la rigueur avec le colorimètre à l'aide d'une solution-étalon d'alcaloïde exactement titrée.

Mode opératoire.

a) *Dosage de l'humidité*: Peser au centigramme près:

10 gr. de tabac qu'on étalera sur une feuille de papier pour être placés dans une étuve bain-marie, chauffée à 100° et ventilée. Après 3 heures (temps suffisant), laisser refroidir et peser.

La perte de poids multipliée par 10 donnera le % d'eau (qui peut atteindre 16%). — Ce tabac sec est tout de suite moulu à un degré de finesse voisin de celui de la poudre à priser et conservé dans un flacon sec bouché hermétiquement, les tabacs orientaux étant très hygroskopiques.

b) *Dosage de la nicotine*: Peser exactement:

3,00 gr. de poudre de tabac qu'on mettra dans une capsule de porcelaine d'environ 10 cm. de diamètre. Ajouter:

3 cm³ de solution de soude ou potasse caustique à 30% et triturer le tout avec une baguette de verre pendant quelques minutes. — Remarque: On constatera à ce moment qu'une grande partie d'ammoniac s'évapore. — Incorporer peu à peu:

3.00 gr. de plâtre de Paris, malaxer pendant quelques minutes. Le tout deviendra pulvérulent et sec.

Introduire cette poudre dans un flacon d'environ 150 cm³ muni d'un bouchon de caoutchouc pourvu d'un robinet de verre à trois voies. A l'aide de la trompe à eau, faire le vide . . . laisser rentrer l'air . . . refaire le vide pour éliminer la majeure partie d'ammoniac.

Ajouter ensuite:

75 gr. d'éther pur (voir ci-haut) et secouer de temps en temps pendant une heure.

Laisser reposer une heure ou deux. Filtrer rapidement sur filtre plissé recouvert d'un verre de montre.

Prélever:

50 gr. de solution éthérée claire (= deux gr. de tabac sec) dans un verre d'Erlenmeyer de 150 cm³ et chasser l'éther par distillation au bain-marie à environ 50°.

Reprendre le résidu par trois fois avec 5 cm³ d'éther pur absolu, distiller.

Les traces d'ammoniac disparaîtront. Finalement dissoudre le résidu dans:

20 cm³ éther pur, ajouter:

50 cm³ eau distillée neutre (p_H = 7). Chasser l'éther au bain-marie, laisser refroidir, ajouter:

1 goutte d'une solution de bromocrésol pourpre à 1% (alcool). Titrer avec acide chlorhydrique 0.01-n. en comparant avec un témoin (50 cm³ H₂O + 1 goutte bromo + une goutte ClH 0.01-n.).

Calcul: Comme nous avons affaire à deux grammes de tabac:

% nicotine = le nombre de cm³ d'acide chlorhydrique 0.01-n. multiplié par 0.081.

Contrôle: Pour vérifier l'exactitude de cette semi-micro-méthode, je me suis adressé à l'Établissement fédéral de chimie agricole à Lausanne, spécialisé dans ce genre de dosages et j'ai eu la satisfaction de voir que nos résultats concordaient. Exemple: Un même tabac qui titrait selon ma méthode volumétrique 1,28% en nicotine, envoyé à Lausanne a donné (méthode au silicotungstate) 1,27%. La concordance ne saurait être plus parfaite, si l'on songe que je ne suis parti que de 3 gr. de tabac (3 cigarettes de format ordinaire).

Il est d'ailleurs aisé de contrôler les résultats obtenus par la volumétrie en la complétant par la gravimétrie.

A cet effet, il suffit de filtrer la solution neutre qu'on vient de titrer, laver et amener le volume à 100 cm³.

Introduire 2 cm³ acide chlorhydrique concentré (1.19) puis:

3 cm³ sol. acide silicotungstique à 12%. Agiter.

Laisser reposer pendant 24 heures. Décanté, puis filtrer au vide sur un filtre à amiante de Gooch préalablement taré. Laver avec quelques cm³ d'eau dist., puis à l'alcool et finalement à l'éther absolu. Sécher à 100° et peser le précipité refroidi dans un dessiccateur à acide sulfurique. Le poids trouvé multiplié par 0.0506 donnera le % en nicotine du tabac. Voici les chiffres obtenus:

Volumétrie trouvé 0.97%

Gravimétrie „ 0.96%

Conclusions. — Si j'ai tenu à publier ces quelques notes c'est exclusivement dans l'intérêt de nos collègues analystes qui seraient appelés à s'occuper de tels dosages surtout à une époque où la vogue et la mode exigent de ne recourir qu'à des produits exempts ou à peu près, de principes nocifs (café, thé, tabac, etc.).

Qu'il me soit permis de remercier ici, la Manufacture *Laurens S. A.*, et son directeur M. *Werner*, qui ont bien voulu mettre à ma disposition tout ce dont j'avais besoin pour cette étude.

Genève, Laboratoire de l'auteur.

Oxydo-Reduktionen mit Chlorophyll und anderen Sensibilatoren

von Ferdinand Allisson.

(5. VII. 30.)

Man spricht von sensibilierter¹⁾ Photolyse, wenn ein irgendwie farbiger, lichtabsorbierender Stoff die von ihm aufgenommene Lichtenergie derart auf andere Stoffe überträgt, dass diese zersetzt werden, während der Sensibilator selbst ungeändert aus dem Prozess hervorgeht. Im allgemeinen sind die sensibilisierten Photolysen Oxydo-Reduktionen. Entweder wird ein Stoff hälftig oxydiert und hälftig reduziert, oder es werden von zwei Stoffen der eine oxydiert und der andere reduziert, ähnlich wie bei einer Elektrolyse. Augenscheinlich wirkt der photodynamische Stoff, der Lichtempfänger *E*, als Oxydator-Reduktor. Hierzu ist er dann befähigt, wenn der phototrope Zustand, in den er durch die Absorption eines Lichtquants versetzt wird, so beschaffen ist, dass an der Molekel eine positive und eine negative Stelle auftritt, ähnlich der Anode und Kathode in einer elektrolytischen Zelle. Diesen phototropen Zustand des Lichtempfängers *E* geben wir nach *Emil Baur* durch das Symbol



wieder, welches die Befähigung des Sensibilators zur molekularen Elektrolyse zum Ausdruck bringen soll. Aus dieser Annahme fließt eine Theorie der sensibilisierten Photolyse, deren verschiedene Sätze von *E. Baur* in mehreren Abhandlungen entwickelt worden sind, auf welche verwiesen sei²⁾.

Es sind namentlich zwei Folgerungen zu ziehen:

1. Der anodische und der kathodische Zweig der photolytischen Oxydo-Reduktion sind von einander unabhängig, im übrigen gelten für die möglichen zu erwartenden Anoden- und Kathodenvorgänge alle diejenigen allgemeinen und speziellen Gesetze, die von der Elektrochemie her bekannt sind.

2. Die photolytische Umsetzung eines gegebenen chemischen Systems muss weitgehend unabhängig sein von der Natur des Lichtempfängers oder Sensibilators. D. h. die Sensibilatoren müssen sich grundsätzlich gegeneinander austauschen lassen.

Zur Prüfung dieser These sind im hiesigen Institut eine Reihe von Untersuchungen ausgeführt worden, auf welche verwiesen sei³⁾. Diesen Arbeiten schließt sich die vorliegende als deren Fortsetzung an.

¹⁾ Bezüglich der Formen „sensibilisiert“, „Sensibilator“ vergleiche Fussnote Helv. **12**, 793 (1929). *Red.*

²⁾ Helv. **1**, 186 (1918); Z. El. Ch. **34**, 595 (1928); Helv. **12**, 793 (1929).

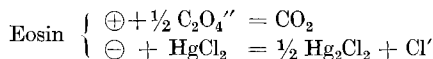
³⁾ *A. Perret*, J. chim. phys. **23**, 97 (1926); *K. Burgherr*, Z. wiss. Phot. **24**, 393 (1927); *V. Sihvonen*, Ebenda, **25**, 1 (1927); *C. Neuweiler*, Ebenda, **25**, 187 (1928); *J. Böhi*, Helv. **12**, 121 (1929).

Nachdem von *C. Neuweiler* Zinkoxyd und photodynamische Farbstoffe in Parallele gesetzt worden waren, und *J. Böhi* diese Parallele auf Chlorophyll ausgedehnt hatte, verblieb die weitere Aufgabe, die Zahl der einander vertretenden Reduktoren und Oxydatoren zu erweitern. Dies kann nicht und braucht nicht in erschöpfender Weise zu geschehen. Vielmehr muss man irgendwie belangreiche Fälle herausgreifen.

In Fortsetzung der Versuche *Böhi's* mit Chlorophyll schien es zunächst interessant, das Verhalten der Oxalsäure und des Oxalations kennen zu lernen. Oxalsäure sollte sowohl anodisch wie kathodisch depolarisieren. Die kathodische Wirkung wäre die wichtigere. Ich bin indessen hierzu nicht mehr gekommen, da sich vorgängig die Frage nach Eignung des Wasserstoffs als anodischer Depolarisator dazwischen schob. Nach einigen Versuchen über die anodische Wirkung der Oxalsäure beansprucht diese Frage, also die anodische Wirkung des Wasserstoffs, den grössern Teil der nachfolgend zu schildernden Untersuchung.

1. *Oxalsäure und Oxalation als anodischer Depolarisator im homogenen und heterogenen System.*

Oxalation wirkt als anodischer Depolarisator in der sogenannten *Eder'schen* Lösung (2 Vol. 4-proz. Ammoniumoxalat in Wasser + 1 Vol. 5-proz. Quecksilber(II)chlorid in Wasser), wenn dieselbe z. B. durch Eosin sensibilirt wird, entsprechend der Gleichung:



Man kann fragen, ob sich in diesem System Eosin durch Chlorophyll ersetzen lässt. Bleibt man bei der wässerigen Lösung, so muss das Chlorophyll in einem anderen Lösungsmittel gelöst werden, d. h. man muss zu einem heterogenen System übergehen. Oder man löst in Alkohol, z. B. in Methylalkohol, dann muss an Stelle des darin unlöslichen Ammoniumsalzes die freie Oxalsäure genommen werden. Als nicht wässrige, mit Wasser unmischnbare Lösungsmittel für das Chlorophyll wurden genommen:

Amylalkohol, Olivenöl, Benzol, Phenol, Tetrachlorkohlenstoff.

Das Chlorophyll, das ich verwendete, war das von *Böhi* dargestellte und verwendete Präparat¹⁾.

Es hat sich herausgestellt, dass sämtliche Systeme, sowohl die homogenen wie die heterogenen, unwirksam waren²⁾. Die Ursache ist die, dass das Sublimat dem Chlorophyll die Eignung, als photodyna-

¹⁾ A. a. O. S. 143.

²⁾ Untersuchung durch jodometrische Titration des Hg_2Cl_2 nach *Hempel, Mohr's* Titriermethoden, 7. Auflage, S. 347 (1896).

mischer Farbstoff zu dienen, benimmt. Denn als das Sublimat durch andere kathodische Depolarisatoren, nämlich durch einige der von *Böhi* hierzu verwendeten reduzierbaren Farbstoffe, z. B. Azofarbstoffe, ersetzt wurden, zeigte sich, dass die Oxalsäure oder das Oxalation in den entsprechenden homogenen (Methylalkohol als Lösungsmittel) oder heterogenen Systemen in normaler Weise anodisch depolarisiert. Wie schon *Böhi* bemerkte, sind die heterogenen Systeme weniger empfindlich, und zwar umso weniger, je gröber die Emulsion ausfällt. Die beste Emulsion erhält man mit Olivenöl, mit welchem daher die besten Effekte erzielt werden.

Die Belichtung der Emulsionen erfolgt, wie bei *Böhi*, luftfrei in verschlossenen Reagensröhren, die an einer sich drehenden Scheibe befestigt sind, vor einer 3000 Kerzen Osram-Nitra-Lampe oder im Sonnenlicht. Beobachtet wird die Ausbleichung (Reduktion) des Farbstoffes, die nach der Belichtung nach Trennung der Emulsion, z. B. durch Zentrifugieren, festgestellt wird. In Leerversuchen überzeugt man sich, dass der Effekt abhängt von der gleichzeitigen Gegenwart von Oxalsäure (oder Oxalation) und reduzierbarem Farbstoff. Die homogenen (methylalkoholischen) Lösungen sind so zu untersuchen¹⁾, dass nach der Belichtung durch Verdünnen mit Wasser und Ausschütteln des Chlorophylls mit Äther die verbleibende wässrige Phase auf das stattgefundenen Ausbleichen des reduzierbaren Farbstoffs untersucht wird.

1. Beispiel (homogenes System). Es wird angesetzt:

- 1) 5 cm³ 2-proz. Oxalsäure (in Methylalkohol) +
1 cm³ Cochenille (1:1000 in Wasser) +
5 cm³ Chlorophyll (1:50000) (in Methylalkohol) +
5 cm³ Methylalkohol
- 2) Dasselbe im Dunkeln.
- 3) Dasselbe ohne Chlorophyll.
- 4) Dasselbe ohne Oxalsäure.

Nach achtstündiger Besonnung von 1), 3) und 4) ist die Cochenille in 1) entfärbt. 3) und 4) sind unverändert, desgleichen die Dunkelkontrolle 2).

Ebenso verläuft der Versuch mit Diaminrosa und Lanacylblau. Der letztere Farbstoff ist schon nach zwei Stunden Besonnung ausgebleicht.

2. Beispiel (heterogenes System). Es wird angesetzt:

- 1) 5 cm³ 4-proz. Ammonoxalat +
1 cm³ Cochenille (1:1000) +
5 cm³ Wasser +
5 cm³ Chlorophyll in Olivenöl (1:50000)
- 2) Dasselbe im Dunkeln.
- 3) Dasselbe ohne Chlorophyll.
- 4) Dasselbe ohne Ammonoxalat.

¹⁾ Vergl. *Böhi*, a. a. O. S. 148.

Nach zehnstündiger Besonnung ist in 1) die Cochenille entfärbt, 2) und 3) sind ungeändert, in 4) ist das Chlorophyll ausgebleicht, Cochenille-Farbe etwas geschwächt. Das Chlorophyll braucht also zu seinem Schutze des Reduktors, sonst wird es selbst oxydiert.

In gleicher Weise verläuft der Versuch mit Echtrot AV, Lanacyl-blau, Diaminrosa.

Es war damit zu rechnen, dass das Olivenöl selbst die Rolle des Reduktors würde übernehmen können. Dies ist indessen nicht beobachtet worden.

Natürlich kann man die Oxalsäure durch andere Reduktoren ersetzen, z. B. durch Terpentinöl. Man erhält dann dieselben Ausbleicheffekte, grundsätzlich in Übereinstimmung mit Böhi's Befunden (der aber unempfindlichere, weil gröbere Emulsionen hatte).

Es ergibt sich also:

1. Die Eder'sche Lösung scheidet für Chlorophyll aus, da das Sublimat das Chlorophyll unwirksam macht.
2. Im übrigen kann Oxalsäure in Systemen mit Chlorophyll als anodischer Depolarisator ebenso dienen, wie andere, früher untersuchte Reduktionsmittel.

2. Wasserstoff als anodischer Depolarisator.

Aus verschiedenen Gründen wäre es vorteilhaft, an Stelle von Zucker und anderen organischen Reduktoren den Wasserstoff in die sensibilisierte Photolyse einzuführen. Abgesehen von der analytischen Vereinfachung hätte man den Vorteil eines Depolarisators von bestimmtem Reduktionspotential, das zudem wahrscheinlich höher ist als das effektive (uneigentliche) Reduktionspotential der in Betracht kommenden organischen Reduktoren. Ich habe daher untersucht, mit welchem Erfolg es möglich wäre, in den von C. Neuweiler und J. Böhi untersuchten Systemen, bestehend aus Sensibilisator, organischem Reduktor und einem reduzierbaren Farbstoff (Akzeptor), den organischen Reduktor durch Wasserstoff zu ersetzen.

Als Belichtungsgefäße eigneten sich Waschflaschen mit Glasfrittenboden, welche eine ausgiebige Durchspülung der Versuchslösung mit Wasserstoff gewährleisten. Die Versuchslösung besteht aus einer geeignet verdünnten Lösung zweier Farbstoffe, eines photodynamischen und eines anderen, auf den gewirkt werden soll. Der Wasserstoff wird vorgängig durch Hydrosulfitlösung von Sauerstoff befreit und durchspült die Farbstofflösung solange, bis man sicher sein kann, dass dieselbe luftfrei geworden ist. Dann wird mit einer 3000 Kerzen-Lampe belichtet. Wenn nötig, wird das Belichtungsgefäß in einer Glaswanne unter Wasser gehalten, um Erwärmung zu vermeiden. Handelt es sich um Chlorophyll als Sensibilisator, so kommen methylalkoholische Lösungen zur Anwendung. Ich habe eine längere Reihe von Systemen in dieser Weise geprüft, nämlich die folgenden:

Sensibilator	Akzeptor	Sensibilator	Akzeptor
Erythrosin	Victoriaviolett	Chlorophyll	Cochenillerot
„	Neufuchsin	„	Chromotrop 8 B
„	Methylviolett	„	Lanacylviolett
„	Neutralblau	„	Biebricher-Scharlach
Rhodamin B	Gallocyanin	„	Tuchrot
Fluoreszein	Methylenblau	„	Congorot
Chlorophyll	Gallocyanin	„	Janusgrün
„	Ponceau 2 F	„	Janusdunkelblau
„	Victoriaviolett	„	Diaminrosa
„	Echtrot A V	„	Methylenblau

Alle diese Systeme geben Ausbleicheffekte, wenn als anodischer Depolarisator einer der üblichen organischen Reduktoren (Rohrzucker, Glycerin, Benzidin, Phenylhydrazin, Terpentinöl usw.) zugesetzt wird. Aber mit Wasserstoff bleibt jede Wirkung in allen Fällen aus.

Dieses Versagen bedeutet nichts anderes, als dass Wasserstoff als Gas in Photolysen ebensowenig als Reduktionsmittel zu gebrauchen ist, wie für gewöhnliche chemische Reaktionen. Für diese nun können wir die Verhältnisse sofort ändern, wenn wir den Wasserstoff durch Platinschwarz aktivieren. Somit war es naheliegend, dieses Hilfsmittel auch auf Photolysen anzuwenden. Der Erfolg entsprach den Erwartungen.

Es wurde mit zwei Katalyten gearbeitet:

1. mit Platinschwarz, und
2. mit Palladium auf Bariumsulfat niedergeschlagen.

Beide Präparate wurden so hergestellt, wie es für katalytische Hydrierungen in der organischen Praxis vorgeschrieben wird¹⁾. Belichtungsgefäße und allgemeine Versuchsanordnungen bleiben dieselben wie zuvor. Sämtliche Belichtungen werden in der Wasserwanne bei etwa 13° C ausgeführt (Akkumulatorenwanne von ca. 50 Liter Inhalt, ständig von Leitungswasser durchflossen). Besondere Beachtung ist hier dem gleichzeitig laufenden Dunkelversuch zu schenken. Die Flasche befindet sich verdunkelt mit im Thermostaten und wird in gleicher Weise durch den Glasfrittenboden mit Wasserstoff gespeist, wie der Lichtversuch. Es war ja damit zu rechnen, dass der Platinwasserstoff auch im Dunkeln mehr oder weniger reduzierend wirken würde. Im Falle des Chlorophylls wurden methylalkoholische Lösungen verwendet. Neben dem vollständigen System (Sensibilator + Akzeptor + Pt, H₂) werden zur Kontrolle die binären Systeme (einmal ohne Sensibilator,

¹⁾ Nach *J. Houben*, Die Methoden der organischen Chemie, 3. Auflage, S. 496 und 500, Leipzig 1925.

einmal ohne Pt, H₂) mitbelichtet. Belichtung mit der 3000 Kerzen-Lampe in 50 cm Abstand. In der folgenden Tabelle S. 794 sind die Ansätze und die Beobachtungen zusammengestellt.

Die Gehalte der Stammlösungen der Farbstoffe waren gewöhnlich 1:1000. Im Fall des Chlorophylls (in Methylalkohol) 1:50000. Pt bedeutet Platinschwarz, Pd Palladium auf BaSO₄ niederschlagen. Die Zahlen in den Spalten 5, 6, 7, 8 geben den Betrag der Ausbleichung des Akzeptors in Prozenten an (Schätzung nach Augenmass). Die Feststellung geschieht, nachdem das Platinschwarz oder Palladium abfiltriert ist und der Sensibilator durch Ansäuern ausgefällt ist. Im Falle des Chlorophylls wird zuerst mit Wasser verdünnt, dann das Chlorophyll mit Äther ausgeschüttelt.

Im einzelnen ist zu den Versuchen zu bemerken:

Zu VI. Janusdunkelblau ist ein mit Safranin gekuppelter Azofarbstoff. Nach Reduktion der Azokomponente zur Hydrazostufe und des Safranins zur Küpe tritt Entfärbung ein. Wenn Luft Zutritt — es muss ja zur Untersuchung das Chlorophyll mit Äther ausgeschüttelt werden —, so bildet sich Safranin zurück und macht sich durch seine rote Farbe kenntlich. Eine violette Färbung bedeutet, dass eine teilweise Reduktion des blauen Farbstoffs stattgefunden hat.

Zu VIII. Auch Janusgrün ist ein mit Safranin gekuppelter Azofarbstoff. Der Farbton wechselt hier von grün über farblos nach rot.

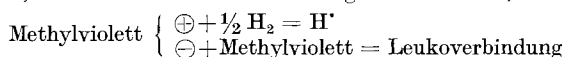
Zu IX. Gallocyanin ist ein Farbstoff, der die Gruppe der Gallussäure enthält. Der entfärbte Farbstoff bildet sich an der Luft nicht zurück. Es könnte also sein, dass er nicht bloss verküpt, sondern tiefer verändert worden sei. Insbesondere hätte vielleicht die Carboxylgruppe reduziert sein können, sei es zu Kohlenoxyd oder zu Formaldehyd¹⁾. Ich habe daher den Versuch mehrfach, auch im Sonnenlicht, wiederholt, um auf diese Produkte zu prüfen. Auf Kohlenoxyd suchte ich mit der Blutprobe im Spektroskop. Der aus dem Belichtungsgefäss austretende Wasserstoff geht durch eine Waschflasche mit verdünntem Blut. Auf Aldehyd wurde mit fuchsin-schwefeliger Säure geprüft. Weder die eine, noch die andere Prüfung hatte ein positives Ergebnis.

Zu XII (vergl. Versuch V). Diaminrosa ist der einzige unter den geprüften Farbstoffen, der schon im Dunkeln durch Wasserstoff nicht unerheblich, und noch mehr im Licht (ohne Sensibilator) reduziert wird. Beide stärker mit Platin als mit Palladium. Durch den Sensibilator (Chlorophyll) wird Diaminrosa reduziert, auch wenn kein anodischer Depolarisator zugegen ist. Der Farbstoff muss dann zum Teil auch oxydiert werden. Immerhin ist im vollständigen (ternären) System die Wirkung sichtlich verstärkt.

Zu XIII. Das System ist unbrauchbar, da die Farbstoffe (Nilblau und Eosin) ausflockten. Es zeigte sich, dass das sensibilatorfreie System für sich lichtempfindlich ist. Die gleiche Erscheinung zeigt sich in XVI. und XVII, vergleiche daselbst.

Zu XV. Das System ist unbrauchbar aus dem gleichen Grunde wie XIII.

Zu XVI und XVII. Man macht hier die merkwürdige Erfahrung, dass das sensibilatorfreie System lichtempfindlicher ist als das sensibilatorhaltige. Der Grund ist offenbar ein chemischer. Die basischen Farbstoffe Fuchsin und Methylviolett gehen mit dem sauren Farbstoff Erythrosin Verbindungen ein (das gleiche gilt für XV und XIII), in denen das letztere seine sensibilierenden Eigenschaften grösstenteils eingebüsst hat. Bleibt das Erythrosin weg, so entfalten die Triphenylmethanfarbstoffe ihre eigene photodynamische Kraft, d. h. sie sensibilieren ihre eigene Reduktion, nach dem Schema:



Ich wiederholte noch den Versuch mit Neufuchsin und Methylviolett in Methylalkohol als Lösungsmittel. Es wurden also die folgenden Vergleiche angestellt:

¹⁾ Vergl. *E. Baur*, Versuche zur Reduktion der Kohlensäure im Licht. *Z. physikal. Ch.* **131**, 143 (1927).

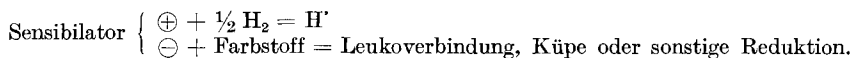
(1) Bezeichnung des Sensibilisators	(2) Bezeichnung des Akzeptors	(3) Zusammensetzung des vollständigen Ansatzes (Die Zahlen bedeuten cm ³ der Stammlösungen)	(4) Be- lichtungs- zeit in Stunden	(5) Sensibi- lator + Farb- stoff + H ₂	(6) Sensibi- lator + Farb- stoff in Luftleit	(7) Farbstoff + H ₂	(8) Sensibi- lator + Farb- stoff + H ₂ in Dunkeln	(9) Versuchs- nummer
Erythrosin	Neutralblau B	10 Erythrosin, 20 Neutralblau, 500 Wasser, 0,2 g Pd	5	90	10	10	0	I.
Fluoreszein	Chromotrop 8 B	10 Fluoreszein, 20 Chromotrop, 500 Wasser, 0,1 g Pd	1½	100	10	10	0	II.
Fluoreszein	Echtröt A V	5 Fluoreszein, 20 Echtröt, 500 Wasser, 0,1 g Pd	1½	100	10	5	0	III.
Chlorophyll	Azofuchsin	5 Chlorophyll, 20 Azofuchsin, 300 Methylalkohol, 0,1 g Pd	3	100	20	20	0	IV.
Chlorophyll	Diaminrosa	5 Chlorophyll, 12 Diaminrosa, 300 Methylalkohol, 0,1 g Pd	6	100	40	30	0	V.
Chlorophyll	Janusdunkelblau	5 Chlorophyll, 12 Janusdunkelblau, 300 Methylalkohol, 0,1 g Pd	3	rot	violett	violett	blau	VI.
Erythrosin	Victoriaviolett	10 Erythrosin, 20 Victoriaviolett, 500 Wasser, 0,2 g Pd	1½	100	20	20	10	VII.
Chlorophyll	Janusgrün	5 Chlorophyll, 20 Janusgrün, 300 Methylalkohol, 0,2 g Pd	3	rot	blau-grün	blau-grün	grün	VIII.
Rhodamin B	Gallocyanin	10 Rhodamin B, 20 Gallocyanin, 500 Wasser, 0,2 g Pd	3	100	0	—	0	IX.
Phosphin	Chromotrop 8 B	10 Phosphin, 20 Chromotrop, 500 Wasser, 0,04 g Pt	1	100	0	5	10	X.
Eosin	Diaminbrillant- violett B	10 Eosin, 20 Diaminbrillantviolett, 500 Wasser, 0,04 g Pt	¾	100	10	10	0	XI.
Chlorophyll	Diaminrosa	5 Chlorophyll, 5 Diaminrosa, 150 Methylalkohol, 0,04 g Pt	2	100	40	50	30	XII.
Eosin	Nilblau	10 Eosin, 20 Nilblau, 500 Wasser, 0,04 g Pt	2	ausgeflockt	0	100	ausgeflockt	XIII.
Fluoreszein	Pseudo-Purpurin	10 Fluoreszein, 20 Pseudopurpurin, 500 Wasser, 0,1 g Pt	15	90	10	60	10	XIV.
Phosphin	Formylviolett	10 Phosphin, 20 Formylviolett, 500 Wasser, 0,1 g Pt	20	ausgeflockt	ausgeflockt	20	0	XV.
Erythrosin	Neufuchsin	10 Erythrosin, 20 Neufuchsin, 500 Wasser, 0,1 g Pt	1	10	10	100	0	XVI.
Erythrosin	Methylviolett	10 Erythrosin, 20 Methylviolett, 500 Wasser, 0,1 g Pt	2	10	10	100	0	XVII.

Ansatz:		Veränderung im Licht:
5 Neufuchsin,	150 Wasser, Pt, H ₂	wird farblos
5 „	150 Methylalkohol Pt, H ₂	bleibt unverändert
5 Methylviolett,	150 Wasser, Pt, H ₂	wird farblos
5 „	150 Methylalkohol Pt, H ₂	bleibt unverändert

Belichtungszeit: 2 Stunden.

Es scheint hieraus hervorzugehen, dass die Erniedrigung der Ionisation der beiden Farbsalze in Methylalkohol (gegenüber den Verhältnissen in hoch verdünnten wässrigen Lösungen) entweder der Reduzierbarkeit oder den photodynamischen Eigenschaften der Triphenylmethanfarbstoffe abträglich ist.

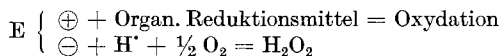
Im allgemeinen lehrt die Tabelle, dass es gelingt, Wasserstoff als Reduktor in sensibilisierte Photolysen einzuführen, wenn derselbe durch eine Platin- oder Palladium-Dispersion aktiviert wird. Das allgemeine Schema der untersuchten Umsetzungen lautet:



Prüft man die Tabelle auf die spektroskopischen Eigenschaften von Sensibilator und Akzeptor, so findet man, dass sich die Regel *Neuweiler's*¹⁾, wonach der Akzeptor sein Absorptionsband auf der linken Seite desjenigen des Sensibilators haben soll, insofern bestätigt, als diese Systeme in der Tat die empfindlichsten sind; aber die Regel wird auch durchbrochen. Der durch Platin aktivierte Wasserstoff ist so stark, dass die Photolyse auch dann einzusetzen vermag, wenn jene Akzeptor-Aktivierung durch Resonanz, die der Sinn der *Neuweiler's*chen Regel ist, nicht in Mitwirkung getreten ist.

3. Die Knallgasphotolyse.

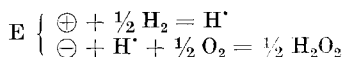
Das Gegenstück zu den Oxydo-Reduktionen des vorliegenden Abschnittes, in denen Wasserstoff als anodischer Depolarisator auftritt, bilden diejenigen Oxydo-Reduktionen, in denen Sauerstoff als kathodischer Depolarisator erscheint. Diese sind von *E. Baur* und *C. Neuweiler*²⁾ behandelt worden. Die Untersucher stellten Systeme zusammen nach dem allgemeinen Schema:



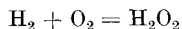
Es wurde nachgewiesen, dass der Sauerstoff zu Hydroperoxyd reduziert wird, ähnlich wie wir dies von der Elektrolyse wissen, wenn Sauerstoff eine Kathode depolarisiert. Von besonderem Belang wäre nun offenbar eine Vereinigung dieser Systeme mit denen des vorigen Abschnittes. Wir würden dann zu einer Knallgasphotolyse kommen, die nach dem folgenden Schema vor sich ginge:

¹⁾ Z. wiss. Phot. **24**, 216 (1928).

²⁾ Helv. **10**, 901 (1927).



oder zusammengezogen:



Einen Vorstoss in dieser Richtung hat auch schon *J. Böhi*¹⁾ unternommen. Er belichtete feuchtes Zinkoxyd in Gegenwart von Knallgas und beobachtete Verschwinden des Knallgases und Bläuung der Kaliumjodidstärke, d. h. Auftreten von aktivem Sauerstoff in Form von Hydroperoxyd bzw. Zinkperoxyd. Dieses Versuchsergebnis zu übertragen auf Farbstoffe als Sensibilatoren wollte zuerst nicht gelingen. Nachdem wir nun aber im Platinschwarz das geeignete katalytische Hilfsmittel gefunden haben, konnte der Knallgasphotolyse durch sensibilisierende Farbstoffe wieder näher getreten werden. Der Versuch ist auch wohl gelungen, wie im folgenden gezeigt werden soll.

Mit Chlorophyll in methylalkoholischer Lösung geht es selbst ohne Platin. Schliesslich sind noch Sensibilatoren gefunden worden, die eine Knallgasphotolyse in wässriger Lösung ohne Platin in Gang zu setzen vermögen.

a) Mit Platinschwarz.

Die Versuchsanordnung veranschaulicht Fig. 1. Eine geräumige Wasserwanne von 50 Liter Inhalt enthält, an einem Gelenk *F* beweglich aufgehängt und durch einen Exzenter in schaukelnde Bewegung versetzt, eine Lochplatte aus Aluminiumblech, auf welche die Belichtungsgefässe gebunden werden, flache Medizinalflaschen, 12 cm lang, 7 cm breit, mit 250 cm³ Inhalt. In der Fig. 1 ist ein solches Gefäss gezeichnet. Gewöhnlich wurden drei Flaschen nebeneinander belichtet. Die Gefässe sind mit Schliff und Glasrohr versehen, wie aus der Figur ersichtlich. Der Schliff wird aussen mit Picein festgemacht. Durch kapillaren Vakuumschlauch sind die Gefässe mit graduierten Büretten von 10 cm³ Inhalt mit Hahn *E* verbunden (Sperrflüssigkeit: Quecksilber), weiterhin

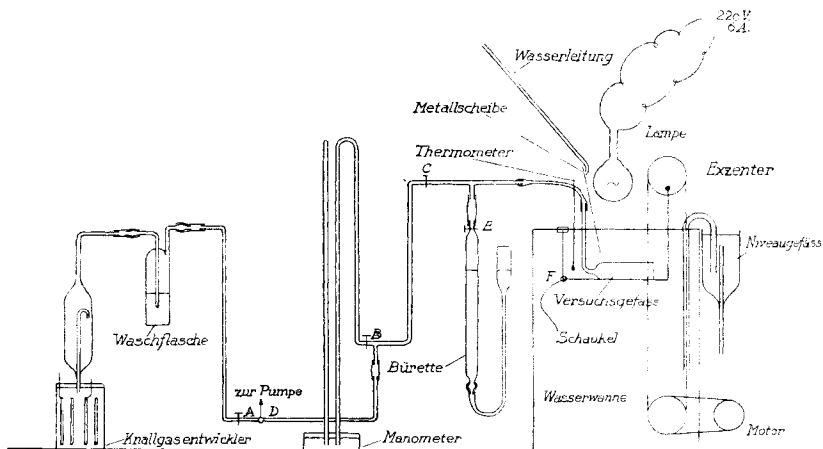


Fig. 1.

¹⁾ Helv. **12**, 141 (1929).

über die Hähne *A*, *B*, *C*, *D* mit einem Knallgas-Entwickler, einem Manometer und der Pumpe. Die Wanne ist von Wasserleitungswasser durchflossen, wodurch die Temperatur dauernd auf 12–13° gehalten wird. Belichtung von oben mit einer 3000 Kerzen-Lampe im Abstand von 50 cm zwischen Glühdraht und Belichtungsgefäß.

Nach der Beschickung wird ausgepumpt, hierauf mit Knallgas gefüllt, auf Atmosphärendruck gebracht, die Bürette eingestellt und Hahn *C* geschlossen. Durch Nachrücken des Niveaugefäßes der Bürette wird der Gasverbrauch verfolgt, nachdem die Schaukel in Gang gesetzt worden ist. Dunkelkontrollen laufen, wenn erforderlich, gleichzeitig auf der Schaukel in mit Stanniol umwickelten Gefässen. Die Beschickung besteht aus der Sensibilatorlösung unter Zusatz von Platinschwarz wie in Abschnitt 2 und unter Zusatz von etwas Barytwasser oder Kalkmilch. Der letztere Zusatz hatte den Zweck, das zu erwartende Hydroperoxyd zu binden (abzufangen). Alkalische Reaktion war ohnedem nötig, da in saurer Lösung die Knallgaskatalyse im Dunkeln unter der Wirkung der Platindispersion viel zu stark war. Durch die Bedingung schwach alkalischen Mediums sind wir zunächst auf die Farbstoffe der Eosingruppe beschränkt.

Die Absicht war, nach der Belichtung in der Versuchslösung Hydroperoxyd nachzuweisen und zu titrieren. Hierzu musste die Lösung angesäuert und von der Platindispersion und vom ausgeschiedenen Farbstoff abfiltriert werden. Es zeigte sich, dass dann im Filtrat kein Hydroperoxyd nachzuweisen war. Es bleibt dahingestellt, ob dasselbe nach dem Ansäuern zerstört wurde, was wahrscheinlich ist, oder ob es schon während der Photolyse weiter reagiert hat. (Vergleiche weiter unten die Versuche ohne Platin.) Es wird so gearbeitet, dass abwechselnd belichtet und verdunkelt wird, um so die sich überlagernden Effekte der Dunkel-Platinkatalyse und der Photolyse zu trennen.

Die folgenden Tabellen enthalten die Messungen, die Verläufe sind auf Fig. 2 und Fig. 3 graphisch veranschaulicht.

Die Stammlösungen der benutzten Farbstoffe sind 1-proz. *L* bedeutet Licht; *D* bedeutet dunkel.

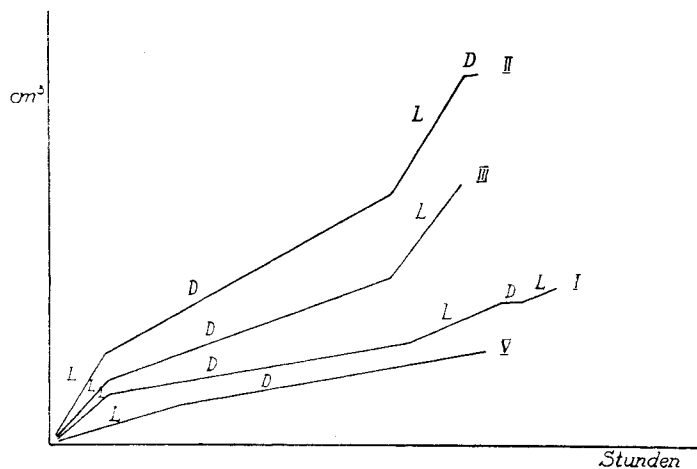


Fig. 2.

Versuchs- Nummer	Ansatz	Zeit in Stunden	Stand in der Bürette cm ³	Mittlere Abnahme im Licht cm ³ pro Stunde	Mittlere Abnahme im Dunkeln cm ³ pro Stunde
I.	5 Eosin 50 Wasser 5 Baryt- wasser 0,047 Pt	0	10		
		3	8,45 ^L		
		19	8,04 ^D		
		20	7,80 ^L		
		21	7,60 ^L		
		23	7,10 ^L		
		24	6,80 ^L		
		25	6,75 ^D		
		26	6,45 ^L		
		27	6,25 ^L		
42	4,50 ^D		0,34	0,10	
II.	5 Fluores- zein 50 Wasser 0,05 Pt 5 Baryt- wasser	0	10		
		1	9,25 ^L		
		2	8,25 ^L		
		3	7,50 ^L		
		18	3,25 ^D		
		19	3,00 ^D		
		20	2,30 ^L		
		21	1,55 ^L		
		23	1,10 ^D		
		23	10		
		24	9,25 ^L		
		25	8,00 ^L		
		26	7,70 ^L		
		27	7,55 ^D		0,75
III.	5 Eosin 50 Wasser 0,05 Pt 2 Kalk- milch	0	9,00		
		1	8,40 ^L		
		2	7,80 ^L		
		3	7,25 ^L		
		18	4,45 ^D		
		19	3,90 ^L		
		20	3,50 ^L		
21	3,10 ^L		0,52	0,19	

Versuchs- Nummer	Ansatz	Zeit in Stunden	Stand in der Bürette cm ³	Mittlere Abnahme im Licht cm ³ pro Stunde	Mittlere Abnahme im Dunkeln cm ³ pro Stunde
IV.	1 Fluores- zein 50 Wasser 0,05 Pt 2 Kalk- milch	0	10	0,42	0,21
		2	9,15 ^L		
		4	8,30 ^L		
		6	7,50 ^L		
		21	4,30 ^D		
		23	4,10 ^D		
V.	1 Fluores- zein 50 Wasser 0,02 Pt 2 Kalk- milch	0	12	0,17	0,09
		4	11,5 ^L		
		7	10,9 ^L		
		23	9,4 ^D		
VI.	2 Fluores- zein 20 Wasser 0,02 Pt 2 Baryt- wasser	0	11	0,30	0,10
		1	10,70 ^L		
		2	10,40 ^L		
		3	10,05 ^L		
		4	9,75 ^L		
		5	9,45 ^L		
		6	9,35 ^D		
		7	9,20 ^D		
		8	9,10 ^D		
VII.	2 Fluores- zein 20 Wasser 0,02 Pt 4 Baryt- wasser	0	11	0,60	0,40
		3	9,10 ^L		
		4	8,60 ^L		
		6	7,40 ^L		
		8	6,00 ^L		
		20	1,00 ^D		
		21	0,50 ^L		
		22	0,00 ^L		

Versuchs- Nummer	Ansatz	Zeit in Stunden	Stand in der Bürette cm ³	Mittlere Abnahme im Licht cm ³ pro Stunde	Mittlere Abnahme im Dunkeln cm ³ pro Stunde
VIII.	0,2 Fluores- zein 20 Wasser 0,02 Pt 2 Baryt- wasser	0	10		
		4	9,90 ^L		
		7	9,80 ^L		
		20	0,50 ^D	0,025	0,023
		24	9,40 ^L		
IX.	0,2 Eosin 20 Wasser 0,02 Pt 2 Baryt- wasser	0	10		
		3	7,90 ^L		
		6	4,70 ^L		
		8	2,00 ^L		
		8	10		
		19	4,80 ^D		
		20	4,00 ^L	0,80	0,47
		25	1,70 ^L		
X.	0,5 Ery- throsin 20 Wasser 0,01 Pt 2 Kalk- milch	0	12		
		3	11,50 ^D		
		6	10,90 ^D		
		7	10,40 ^L		
		8	10,00 ^L		
		12	7,40 ^L		
		22	5,40 ^D	0,58	0,20

Zu den Versuchen ist zu bemerken, dass die Lichtwirkung aus ihnen wohl klar hervorgeht. Im einzelnen verlaufen die Versuche etwas unregelmässig, was wir der nicht genau zu regulierenden Gleichförmigkeit der Platindispersion zur Last legen müssen. Zuviel Barytwasser oder Trübung durch Kalkmilch scheint schädlich. Der Einfluss der Konzentration des Sensibilators ist deutlich. Versuch VIII gibt für Fluoreszein die untere Grenze der Empfindlichkeit. Eosin (Versuch IX) ist deutlich empfindlicher. Gegen Ende der Belichtung (vergleiche IX) bemerkt man manchmal ein Nachlassen der Wirkung, was am wahrscheinlichsten auf Flockung von Platin zurückzuführen sein wird.

Versuche im sauren Medium mit Phosphin, Rhodamin B und Hexaoxy-anthrachinon-disulfosäure geben keinen deutlichen Lichteffect, da die Dunkelgeschwindigkeit viel zu gross ist (etwa 300 cm³ pro Stunde).

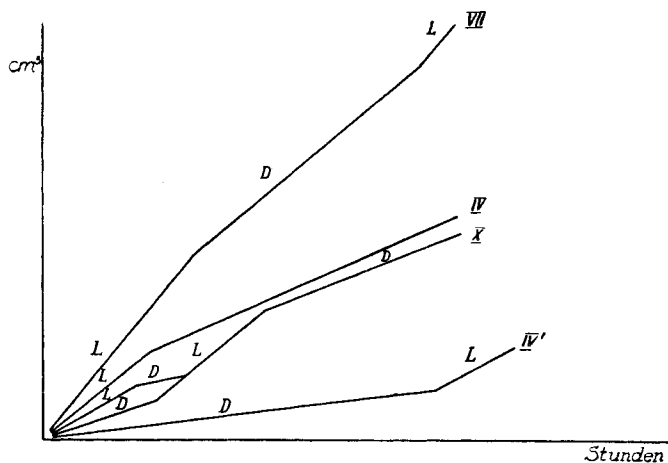
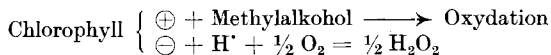


Fig. 3.

b) Ohne Platinschwarz.

Schon wegen der genannten analytischen Schwierigkeit des Nachweises des Hydroperoxyds, aber auch überhaupt war es wünschenswert, Sensibilatoren zu finden, mit denen die Knallgas-Photolyse ohne Platin gehen würde. Mit Zinkoxyd ist es der Fall, offenbar weil dasselbe, als Ultraviolett absorbierend, stärker erregt. Nun besitzt Chlorophyll zweifellos besonders ausgeprägte Erreger-Eigenschaft. Daher war wohl zu vermuten, dass Chlorophyll die Knallgas-Photolyse auch ohne Platin hervorrufen würde. Diese Erwartung fand ich auch durch den Versuch bestätigt. Leider muss man beim Arbeiten mit Chlorophyll einen anderen störenden Umstand in Kauf nehmen. Wie sich zeigte, wirkt Chlorophyll nur in alkoholischen Lösungen, in diesen kann aber der Alkohol neben dem Wasserstoff depolarisieren, nach dem Schema:



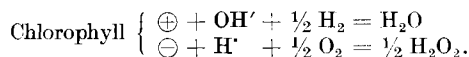
Ausserdem bekommen wir natürlich auch noch einen Dunkeleffect, indem der Sauerstoff den Alkohol für sich oxydiert. (Geruch nach Aldehyd wahrnehmbar.) Diese beiden Nebeneffekte sind bedeutend kleiner als der Haupteffect und können für sich bestimmt werden: der erste durch Belichtung in Luft, der zweite im Dunkelversuch. Die Knallgas-Photolyse wird nicht verdeckt. Ausserdem lässt sich das Hydroperoxyd leicht nachweisen und bestimmen. Der Nachweis geschieht nach der Belichtung nach Ansäuern, Verdünnen mit Wasser,

Ausäthern des Chlorophylls und Versetzen der wässrigen Lösung mit Titanschwefelsäure oder Kaliumjodid-Stärke. Das ausgeschiedene Jod kann mit Thiosulfat titriert werden, eine Bestimmung, die in den folgenden Versuchen gewöhnlich durchgeführt wird. Es zeigt sich, dass man ungefähr diejenigen Mengen Hydroperoxyd auffindet, die nach der voraufgegangenen Sauerstoffzehrung im Licht zu erwarten waren.

Die Belichtungen werden ebenso durchgeführt wie im vorigen Abschnitt. In der folgenden tabellarischen Zusammenstellung S. 803 lasse ich die Einzelablesungen in den aufeinanderfolgenden Abschnitten der Belichtung und Verdunkelung weg und gebe nur die Mittelwerte des Licht- und des Dunkeleffektes.

Die Stammlösungen sind: Chlorophyll in Methylalkohol 1:100000, Aufschlemmung von Bariumhydroxyd, 0,5 g Ba(OH)₂ auf 20 cm³ Methylalkohol, Aufschlemmung von Calciumhydroxyd 0,5 g CaO auf 20 cm³ Methylalkohol. Die Tabelle enthält auch Versuche mit anderen Lösungsmitteln. Konzentration des Chlorophylls wie oben. Kalk und Baryt können auch durch Natronlauge ersetzt werden. Ohne Alkalität kommt die Lichtwirkung zum Stillstand. Die Dunkelwirkung bringt kein Hydroperoxyd hervor. Um also den Gasverbrauch mit der H₂O₂-Titration in Beziehung zu setzen, muss man diejenige Sauerstoffzehrung, die dem Dunkeleffekt entspricht (und natürlich auch während der Belichtung weiter wirkt), von der Bruttoabsorption abziehen. Der verbleibende Rest ist nach Massgabe der stöchiometrischen Beziehung H₂+O₂=H₂O₂ zu halbieren und auf Hydroperoxyd umzurechnen. In dieser Weise sind die gerechneten H₂O₂-Werte der Tabelle gewonnen.

Der Leerversuch zeigt, dass ohne Chlorophyll keine Knallgas-Photolyse zu beobachten ist. Die Versuche mit absolutem Alkohol und Tetrachlorkohlenstoff zeigen, dass im trockenen System keine Wirkung zu verzeichnen ist. Dies ist im Sinne der Theorie, welche sich der Ionen des Wassers bedient, etwa in der Formulierung:



Die Einführung der Ionen des Wassers könnte zwar umgangen werden, immerhin dürfte der Umstand, dass die Photolyse nur auf dem nassen Wege stattfindet, eine Stütze für die elektrolytischen Prozesse sein, die von der Theorie gefordert werden.

c) Ohne Platinschwarz und ohne alkoholisches Medium.

Ausgehend von der Ansicht, dass ein Ultraviolett absorbierender Farbstoff dasselbe leisten dürfte wie Chlorophyll, stellte ich einen Versuch mit Amino-G-Salz (1-Amino-2-naphthol-6,8-disulfosaures Natrium) an, das von *E. Staechelin*¹⁾ auf seinen *Bequerel*-Effekt untersucht worden ist. Da störende Nebenwirkungen, die vom Platin einerseits und vom Alkohol andererseits ausgehen, dann wegfallen, war zu hoffen, dass die Photolyse, wenn sie ohnedem gelänge, frei oder fast frei von Dunkeleffekt einhergehen würde. Der Versuch ergab, dass

¹⁾ Z. physikal. Ch. **94**, 542 (1920).

25 cm ³ Chlorophyll- lösung Lösungsmittel	Zusatz	Knallgasverbrauch		Prüfung auf H ₂ O ₂ qualitativ	Knallgasverbrauch		H ₂ O ₂ titriert mg	H ₂ O ₂ gerechnet mg	Bemerkung
		im Licht cm ³ /Stde.	im Dunkeln cm ³ /Stde.		ins- gesamt cm ³	davon reine Licht- wirkung cm ³			
Methylalkohol . . .	2 cm ³ CaO	1,50	0,05	positiv	—	—	—	—	
„ . . .	2 cm ³ Ba(OH) ₂	1,07	0,05	„	—	—	—	—	
„ . . .	4 cm ³ Ba(OH) ₂	2,05	0,40	„	—	—	—	—	
„ . . .	4 cm ³ CaO	2,13	0,50	„	—	—	—	—	
Methylalkohol ohne Chlorophyll	4 cm ³ Ba(OH) ₂	0,40	0,40	negativ	—	—	—	—	Leerversuch
Äthylalkohol . . .	2 cm ³ Ba(OH) ₂	0,70	0,10	positiv	—	—	—	—	
„ . . .	2 cm ³ CaO	1,40	0,15	„	—	—	—	—	
abs. Alkohol . . .	0,1 g CaO	0,20	0,20	negativ	—	—	—	—	wasserfrei
„ . . .	0,01 g CaO	0,025	0,00	„	—	—	—	—	satz von etwas H ₂ O wie unter „Äthyl- alkohol“
Äthylalkohol . . .	2 cm ³ Ba(OH) ₂	0,70	0,20	positiv	17,6	11,8	7	9	Vergleich mit dem vorhergehenden Versuch ergibt die H ₂ -Wirkung allein
Äthylalkohol . . .	2 cm ³ Ba(OH) ₂	0,18	0,075	Luftverbrauch	4,4	2,23	1	3	
Butylalkohol . . .	2 cm ³ Ba(OH) ₂	0,28	0,075	positiv	—	—	—	—	
„ . . .	2 cm ³ CaO	0,19	0,10	„	—	—	—	—	
Tetrachlor- kohlenstoff . . .	0,1 g CaO	0	0	negativ	—	—	—	—	wasserfrei
Äthylalkohol . . .	Einige Tropfen Natronlauge	1,43	0,29	positiv	22	18	7	13,7	
Methylalkohol . . .	Einige Tropfen Natronlauge	1,48	0,13	positiv.	11,2	8,1	4,7	6	

zwar die Photolyse tatsächlich geht, allein der Dunkeleffekt verschwand doch nicht ganz. Der Versuch verläuft wie folgt:

Ansatz:

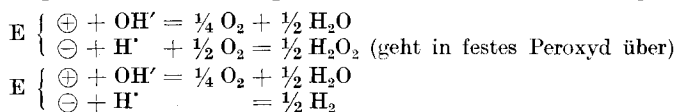
5 cm³ Amido-G-Salz (1:200), 20 cm³ Wasser, 5 cm³ Kalkmilch

Belich- tungs- zeit inStunden	Stand in der Bürette cm ³	Durchschnittlicher Gasverbrauch	
		im Licht cm ³ pro Std.	im Dunkeln cm ³ pro Std.
0	12		
19	4,7 ^L		
27	2,5 ^L		
42	1,6 ^D		
51	0,4 ^L	0,30	0,06

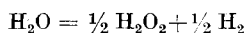
Prüfung auf H₂O₂ mit KJ-Stärke: positiv. Derselbe Ansatz 51 Stunden mit Knallgas im Dunkeln geschüttelt, absorbierte 5 cm³. Prüfung auf H₂O₂: negativ. Ähnlich verläuft der Versuch mit Barytwasser.

4. Versuche zur Wasserphotolyse.

Von der Knallgas-Photolyse sollte man zur Wasserphotolyse fortschreiten können. Wenn ein photodynamischer Farbstoff bloss auf Wasser wirkt, so sollte sich Sauerstoff und Wasserstoff entwickeln. Wirkt der Sauerstoff sofort auf die Kathode unter Bildung von Hydroperoxyd und wird dieses sofort gebunden als unlösliches Peroxyd, so war es nach Ansicht von Herrn Prof. *Baur* denkbar, dass die so hervorgerufene Depolarisation ein Freiwerden des Wasserstoffs erleichtern würde. Die folgenden Elementarprozesse müssten ineinandergreifen:



Oder zusammengezogen:



Ich habe verschiedene Versuche gemacht, die den geforderten Bedingungen gerecht werden sollten, führe sie aber nur summarisch an, da sie alle versagten.

Als Lichtempfänger diente zuerst Zinkoxyd, auch in Kombination mit Eosin, mit und ohne Zusatz von Bariumhydroxyd. Dann ging ich zu Chlorophyll (in Methylalkohol) über, sodann zu Amido-G-Salz alkalisch, schliesslich zu Chininsulfat, schwefelsauer, in welchem Fall Terpentinöl (zwei Stunden lang auf 110° erwärmt und destilliert) zur Fixation des aktiven Sauerstoffs zugesetzt wurde. Man belichtet, nachdem luftleer gemacht ist, und beobachtet, ob sich Gasblasen entwickeln. Nach zehnstündiger Belichtung an der Sonne prüft man auf Peroxyd. Die Prüfung fiel negativ aus und Gasblasen konnte man nicht sehen.

Ebenso wichtig wäre Sauerstoffentwicklung, die vielleicht zu erwarten wäre, im binären System: Sensibilator + Akzeptor (reduzierbarer Farbstoff). Zwar wissen wir aus dem ersten Teil dieser Arbeit, dass diese Systeme nicht gehen. Auch wenn man eine Emulsion bestehend aus Akzeptor in Wasser und Chlorophyll in Tetrachlorkohlensstoff belichtet (unter Luftabschluss), so wird der Akzeptor nicht reduziert. Dies tritt erst im ternären System ein, nämlich, wenn ein anodischer Depolarisator, z. B. Terpentinöl, zugegen ist. Liesse sich in diesem Fall im Terpentinöl nach der Belichtung aktiver Sauerstoff, z. B. in Form von Pinen-peroxyd nachweisen, so wäre dieser Befund dem Auftreten freien Sauerstoffs nahe gleichwertig. Allein man findet so keinen Peroxydsauerstoff.

Zusammenfassung.

1. Die Vertretbarkeit von Chlorophyll und anderen photodynamischen Farbstoffen bei photochemischen Oxydo-Reduktionen wird durch neue Beispiele belegt.

2. Platinwasserstoff kann in sensibilisierten Oxydo-Reduktionen die Funktion des Reduktors übernehmen.

3. Die Knallgas-Photolyse lässt sich teils mit, teils ohne Platin-schwarz durch zahlreiche Sensibilatoren bewirken, namentlich durch Chlorophyll.

Diese Arbeit wurde im Physikalisch-chemischen Institut der E. T. H. in Zürich vom Frühling 1929 bis Sommer 1930 ausgeführt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. E. Baur, für seine mannigfachen Ratschläge herzlich zu danken.

Zürich, Physikalisch-chemisches Institut der Eidg. Techn.
Hochschule.

Über hochpolymere Verbindungen.

44. Mitteilung¹⁾

Über das Poly-vinylbromid

von H. Staudinger, M. Brunner²⁾ und W. Feisst³⁾.

(9. VII. 30.)

Vor einer Reihe von Jahren war es zum ersten Male gelungen, den Bau eines hochmolekularen Körpers, und zwar des Poly-oxymethylens im Sinne der *Kekulé'schen* Strukturlehre definitiv aufzuklären und nachzuweisen, dass der polymere Körper dadurch entsteht, dass ca. 100

¹⁾ 43. Mitteilung erscheint gleichzeitig in Z. physikal. Ch.

²⁾ Vergl. Diss. M. Brunner, Zürich 1926.

³⁾ Vergl. Diss. W. Feisst, Freiburg i. B., 1930. Die Arbeit ist 1928 abgeschlossen.

Einzelmolekeln durch normale Covalenzen in einer langen Kettenmolekel vereinigt sind¹⁾. Die Poly-oxymethylene sind gut kristallisiert. Dadurch erhält man das weitere, wichtige Ergebnis, dass auch sehr hochmolekulare Stoffe kristallisieren können²⁾, und zwar bildet sich das Kristallgitter derart, dass die langen Molekeln, die die Form von Fäden haben, sich parallel lagern³⁾.

Diese Befunde waren für die Cellulose von Bedeutung — im Hinblick auf die Konstitutionsaufklärung dieses Stoffes sind die Poly-oxymethylenarbeiten unternommen worden — und machten die Annahme wahrscheinlich, dass auch in der Cellulose Fadenmolekeln vorliegen, die event. aus 100 Einzelbausteinen aufgebaut sein können. Vor allem war durch die obigen Resultate zum ersten Male bewiesen, dass die Kristallisation der Cellulose mit dem Aufbau aus grossen Molekeln vereinbar sei, also dass die Schlüsse über den Bau der kristallisierten Cellulose, wie sie von *Sponster*⁴⁾ und *Dore* und später von *K. H. Meyer* und *H. Mark*⁵⁾ gezogen worden sind, Berechtigung haben.

Bei hochpolymeren Produkten, die eine Kohlenwasserstoffkette enthalten, fehlt ein solcher definitiver Beweis für den Aufbau. Bei Kautschuk und Guttapercha wurde angenommen, dass die Molekeln lange Kohlenwasserstoffketten darstellen, und zwar auf Grund der Reduktion⁶⁾ und des Abbaus⁷⁾ dieser Kohlenwasserstoffe. Aber andererseits brachte *Pummerer* eine Reihe gewichtiger Argumente für seine Auffassung, nach der die Molekel des Kautschuks aus acht Isoprenresten aufgebaut sei, und zwar schloss er diese aus Molekulargewichtsbestimmungen des Kautschuks⁸⁾, des Hydrokautschuks⁹⁾ und vor allem des Kautschuk-isonitrons¹⁰⁾.

Deshalb versuchten wir, an synthetischen, hochmolekularen Stoffen den sicheren Nachweis zu führen, dass eine Verkettung von Einzelmolekeln zu einer langen Kohlenwasserstoffkette möglich ist. Dazu ist das Poly-vinylbromid und Poly-dichloräthylen ein geeignetes Ausgangsmaterial. Diese Produkte haben die Eigenschaften von hochmoleku-

¹⁾ *H. Staudinger, M. Lüthy, Helv. 8, 41 (1925); H. Staudinger, B. 59, 3019 (1926).*

²⁾ Früher nahm man häufig an, dass hochmolekulare Stoffe amorph sind.

³⁾ *H. Staudinger, H. Johner, R. Signer, G. Mie und J. Hengstenberg, Z. physikal. Ch. 126, 425 (1927).*

⁴⁾ *O. L. Sponster und W. H. Dore, Colloid-Symposium monograph 1926, 176.*

⁵⁾ *K. H. Meyer und H. Mark* geben für die Hauptvalenzketten der Cellulose ungefähr diese Länge an; vergl. *B. 61, 593 (1928)* u. folg. Arbeiten. Sie schliessen auf diese aus der Bestimmung der Kristallitgrösse der Cellulose und machen dabei die Annahme, dass eine Fadenmolekel durch den ganzen Kristallit hindurchläuft. Diese sehr weitgehenden Hypothesen sind durch den Nachweis gestützt, dass bei den Poly-oxymethylenen Ketten von derartiger Länge vorliegen.

⁶⁾ *H. Staudinger und J. Fritsch, Helv. 5, 785 (1922).*

⁷⁾ *H. Staudinger und H. F. Bondy, A. 468, 1 (1929).*

⁸⁾ *R. Pummerer, H. Nielsen und W. Gündel, B. 60, 2167 (1927).*

⁹⁾ *R. Pummerer und Koch, A. 438, 303 (1924).*

¹⁰⁾ *R. Pummerer und W. Gündel, B. 61, 1591 (1928).*

laren Körpern. Sie sind schwer löslich. Über den Polymerisationsgrad ist nichts bekannt. Das Molekulargewicht dieser Stoffe lässt sich infolge der Schwer- oder Unlöslichkeit derselben nicht direkt bestimmen. Charakteristische Endgruppen sind hier im Gegensatz zu den Polyoxymethylenen nicht vorhanden, so dass auch auf diesem Weg keine Bestimmung der Molekelgröße zu erreichen ist. Dagegen lassen sich die zwei genannten Hochpolymeren durch Reduktion in hochmolekulare Paraffinkohlenwasserstoffe überführen, deren Bau und Molekelgröße bekannt ist. Da in diesen Paraffinen Kohlenstoffketten von mindestens 60 Kohlenstoffatomen vorliegen, so ist damit der sichere Beweis gegeben, dass in den Hochpolymeren eine Verkettung von mindestens 30 Einzelmolekeln zu einer langen Kohlenstoffkette eingetreten ist. Es ist also an einem weiteren Beispiel bewiesen, dass in den hochpolymeren Stoffen sehr zahlreiche Einzelmolekeln zu langen Ketten, Fadenmolekeln, durch normale Covalenzen verbunden sind. Dieser Beweis erlaubte den Rückschluss, dass auch beim Kautschuk und bei der Balata sehr lange Ketten vorliegen; die *Pummerer*'schen Beobachtungen müssen deshalb auf andere Weise erklärt werden¹⁾.

Die Poly-vinylhaloide, vor allem das Poly-dichloräthylen, sind kristallisiert²⁾. Somit ist an einem weiteren Beispiel eines hochmolekularen Stoffes, dessen Konstitution aufgeklärt ist, bewiesen, dass sehr lange Molekeln sich gitterartig anordnen können, und zwar kristallisieren diese Stoffe, obwohl die Molekeln nicht gleich lang sind. Ein gleiches Resultat erhält man auch bei den hochmolekularen Paraffinen³⁾, die bei der Reduktion dieser Halogenderivate entstehen. Ein hochmolekularer Stoff muss also, um zu kristallisieren, nicht aus gleichlangen Molekeln aufgebaut sein, sondern es genügt, dass die ungleich grossen Molekeln einen gleichartigen Bau haben⁴⁾. Dieses Resultat war von Bedeutung, da es zeigt, dass die Krystallisation des Kautschuks nicht etwa mit der Auffassung seines hochmolekularen Baus in Widerspruch steht. Diese zum Teil schon Jahre zurückliegenden Versuche begründeten also ganz wesentlich unsere Auffassung über die Konstitution der Hochpolymeren. Sie sollen jetzt veröffentlicht werden, wenn sie auch noch nicht völlig abgeschlossen sind, weil sie die Schwierigkeiten und Möglichkeiten zeigen, die sich bei der Konstitutionsaufklärung eines hochmolekularen Stoffes im Sinne der *Kekulé*'schen Strukturlehre bieten.

¹⁾ *H. Staudinger, M. Asano, H. F. Bondy und R. Signer, B. 61, 2575 (1928)*. Auf die Gegenbemerkung von *R. Pummerer* wird an anderer Stelle eingegangen.

²⁾ Die röntgenographische Untersuchung dieser Produkte wurde von *J. Hengstenberg, H. Hertlein und H. Sauter* ausgeführt. Diesen Herren, sowie Herrn Geheimrat *Mie*, in dessen Institut die Untersuchungen ausgeführt wurden, möchte ich auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank aussprechen. *Staudinger*.

³⁾ Vergl. *J. Hengstenberg, Z. Kryst. 67, 583 (1927)*.

⁴⁾ Vergl. *H. Staudinger und R. Signer, Z. Kryst. 70, 193 (1929)*.

Historisches.

Das monomere Vinylbromid, welches von *V. Regnault*¹⁾ entdeckt wurde, erleidet nach *A. W. Hofmann*²⁾ eine molekulare Umbildung. *E. Baumann*³⁾ sieht darin eine Polymerisation und stellt fest, dass das Sonnenlicht diese Polymerisation beschleunigt. Er beschreibt das Polymerisationsprodukt als eine amorphe zähe Masse, die nur in geringer Menge in Chloroform und Benzol löslich ist. In gleicher Weise verändert sich auch das Vinylchlorid und geht beim Belichten in eine weisse, schwerlösliche Masse über³⁾.

Besonders eingehend ist dann vor einiger Zeit von *J. Ostromysslenski*⁴⁾ das polymere Vinylbromid untersucht worden, der dasselbe als Kauprenbromid bezeichnet, um die Beziehungen dieses Stoffes zum Bromid des Erythrenkautschuks darzutun. Er unterscheidet drei Modifikationen durch die Löslichkeit und Darstellungsart als α -, β -, γ -Produkt. Das lösliche α -Kauprenbromid ist nach der Molekulargewichtsbestimmung 16-fach polymer und stellt einen 32-Ring dar. Gleichzeitig beobachtet er als Nebenprodukt der Polymerisation in geringer Menge ein Tribrom-cyclohexan. Wesentlich für die *Ostromysslenski*'sche Anschauung ist die bestimmte Vorstellungsart, die er über die Bindung der Einzelmolekeln in der polymeren Molekel hat, nämlich, dass zahlreiche Grundmolekeln in dem höhermolekularen Körper gebunden sind. Diese Auffassungen, die er auch gleichzeitig auf Kautschuk überträgt, sind zutreffend, wenn auch seine Ansichten über die Molekelgrösse und die Modifikationen nicht stimmen.

Auch das Poly-vinylchlorid ist hauptsächlich in den letzten Jahren von *Ostromysslenski* und von anderen Forschern bearbeitet worden, vielfach in technischer Hinsicht; um Kunststoffe daraus herzustellen. *G. Flumiani*⁵⁾ hat weiter versucht, die Molekelgrösse des Poly-vinylchlorids auf osmotischem Weg zu bestimmen; dabei ist er aber auf besondere Schwierigkeiten gestossen; denn in konzentrierter Lösung ist das Molekulargewicht scheinbar geringer als in ganz verdünnter. Ebenso hängt das Molekulargewicht nach ihm von der Vorgeschichte der Herstellung der Lösung ab. Es ist nicht gleichgültig, ob die Lösung durch direktes Auflösen des Produktes oder durch Verdünnen einer konzentrierten Lösung hergestellt wird. Endlich verringert sich das Molekulargewicht, also die Teilchengrösse beim längeren Erwärmen.

Wie im folgenden Abschnitt gezeigt werden soll, können wir den Schlussfolgerungen, die *Flumiani* aus seinen Molekulargewichtsbestimmungen zieht, nicht in allen Punkten zustimmen.

1) *V. Regnault*, A. **15**, 63 (1835).

2) *A. W. Hofmann*, A. **115**, 271 (1860).

3) *E. Baumann*, A. **163**, 312 (1872).

4) *J. Ostromysslenski*, Ж **44**, 204; C. **1912**, I, 1980; ders. Ж **47**, 1915; C. **1916**, I, 1027; ders. ebenda **47**, 1937; C. **1916**, I, 1068; ders. C. **1913**, II, 1187; D. R. P. Kl. 39 b, Nr. 264123.

5) C. **1923**, IV, 606, Z. El. Ch. **32**, 221 (1926). Vergl. weiter Koll. Z. **45**, 152 (1928). Vergl. ferner Anm. 2 auf S. 810.

Über den Polymerisationsgrad der Poly-vinylhaloide.

Bei der Polymerisation des Formaldehyds¹⁾, des Styrols²⁾ und anderer Äthylenderivate³⁾ war festgestellt worden, dass sich die Grundmolekeln bei der Polymerisation zu langen Ketten vereinigen, deren Endvalenzen entweder wie bei den Poly-oxymethylenen durch andere Gruppen abgesättigt werden, oder wie beim Poly-styrol unter Ringschluss sich absättigen⁴⁾. Dabei entsteht in beiden Fällen ein Gemisch von polymer-homologen Produkten.

In gleicher Weise findet die Polymerisation des Vinylbromids resp. Vinylchlorids statt. Sobald Molekeln des Monomeren durch Licht aktiviert sind, erfolgt durch Kettenreaktion die Bildung hochmolekularer Produkte, die sich als Kruste ausscheiden. Dabei ist merkwürdig, dass das polymere Produkt in dem monomeren unlöslich ist. Deshalb erhält man hier während der Polymerisation keine hochviskosen Lösungen, wie es bei Beginn der Polymerisation des Styrols und des Isoprens der Fall ist, wo das Polymere im Monomeren löslich ist⁵⁾.

Wenn sich bei der Polymerisation des Vinylbromids zahlreiche Einzelmolekeln zu langen Ketten zusammenlagern, so entsteht nicht ein einheitlicher Körper, wie es *Flumiani* annahm, auch nicht etwa nur drei Produkte nach der Auffassung von *Ostromyslenski*, sondern ein Gemisch von höher- und niederpolymeren Produkten, das sich schätzungsweise aus ca. 50 Polymer-homologen zusammensetzen kann.

Die niederen Glieder dieses Gemisches sind leichter löslich als die höhermolekularen, und so lässt sich ein solches Gemisch durch geeignete Lösungsmittel wie z. B. Benzol, Schwefelkohlenstoff usw. in leichter und schwerer lösliche Teile trennen. Die Reindarstellung eines Produktes von einem bestimmten Polymerisationsgrad z. B. eines 16-fach polymeren Produktes aus einem solchen Gemisch gelingt nicht; denn die benachbarten Glieder, das 14- und 15-fach polymere Vinylbromid, ebenso wie das 17- und 18-fach polymere sind in ihren Eigenschaften so wenig von dem 16-fach polymeren verschieden, dass sie sich nicht trennen lassen. Wenn also *Ostromyslenski* bei einem löslichen Poly-vinylbromid (dem α -Kauprenbromid) einen Polymerisationsgrad von 16 festgestellt hat, so handelt es sich hier nicht um einen einheitlichen

¹⁾ *H. Staudinger* und *M. Lüthy*, *Helv.* **8**, 41 (1925); *H. Staudinger*, *H. Johner*, *R. Signer*, *G. Mie* und *J. Hengstenberg*, *Z. physikal. Ch.* **126**, 425 (1928). Ferner *A. 474*, 145 (1929).

²⁾ *B.* **59**, 3031 (1926); *B.* **62**, 241 (1929). Diss. *M. Brunner* und *S. Wehrli*, Zürich 1926.

³⁾ Vergl. z. B. die Polymerisation des Indens, *Helv.* **12**, 934 (1929). Über die Polymerisation des Poly-vinylacetates vergl. *H. Staudinger*, *K. Frey* und *W. Starck*, *B.* **60**, 1782 (1927).

⁴⁾ Über die Möglichkeiten der Absättigung der Endvalenzen vergl. *H. Staudinger*, *B.* **59**, 3035 (1926). Ferner *Helv.* **12**, 942 (1929).

⁵⁾ Dabei ist es nicht notwendig, 2 Arten Polymerisation anzunehmen, wie es *A. Kronstein*, *B.* **35**, 4150 (1902) tat. Vergl. *H. Staudinger* und *E. Urech*, *Helv.* **12**, 1112 (1929).

Körper, sondern um ein Gemisch von diesem Durchschnittspolymerisationsgrad¹⁾). Eine Unterscheidung der Polymeren in α -, β -, γ -Kauprenbromid hat keinen Zweck, sondern ähnlich wie bei den Poly-indenen, Poly-styrolen, Poly-oxymethylenen kann man ein solches Gemisch nur durch den Durchschnittspolymerisationsgrad charakterisieren.

Dabei ist es hier besonders schwierig, durch Molekulargewichtsbestimmungen den Polymerisationsgrad festzustellen, denn diese Polyvinylhaloide sind in den meisten Lösungsmitteln in der Kälte recht schwer löslich, beim Erhitzen in Lösung werden sie aber leicht zersetzt. Endlich sind sie gegen Licht empfindlich, wie die starken Farbänderungen, die diese Produkte bei längerem Belichten aufweisen, zeigen. Wenn also *Flumiani* darauf hinweist, dass die Vorgeschichte der Darstellung der Poly-vinylchloridlösung für das Molekulargewicht von Bedeutung ist, wenn nach ihm weiter nach längerem Erwärmen kleinere Molekulargewichte gefunden werden als nach direktem Auflösen, so besteht hauptsächlich im letzteren Fall die Möglichkeit, dass sich die Lösungen, z. B. durch Abspaltung von Chlorwasserstoff, verändert haben. Aus den Molekulargewichtsbestimmungen *Flumiani's* in ganz verdünnten Lösungen²⁾ kommt dem löslichen Poly-vinylchlorid ein ungefährer Polymerisationsgrad von 100, also ein Durchschnittsmolekulargewicht von 6200 zu.

Zu den gleichen Ergebnissen führen auch die chemischen Untersuchungen, über die in den nächsten Abschnitten berichtet wird.

Die löslichen Poly-vinylhaloide sind also zu den Hemikolloiden und nicht zu den Eukolloiden³⁾ zu rechnen. Damit stimmt auch überein, dass ihre Lösungen relativ niederviskos sind⁴⁾. Eukolloide Lösungen

¹⁾ Ein einheitlicher Körper von diesem Polymerisationsgrad könnte aus dem Gemisch nur durch sehr häufiges Fraktionieren erhalten werden. Aus den Versuchen *Ostrowski's* geht nicht hervor, dass er in dieser Weise vorgegangen ist.

²⁾ Man könnte die Beobachtung *Flumiani's*, der mit steigender Konzentration beim Poly-vinylchlorid geringere Molekulargewichte fand, in der gleichen Weise erklären, wie *Ostwald* die anormalen Molekulargewichte des Kautschuks in konzentrierter Lösung. Vergl. Koll. Z. **49**, 60 (1929). In konzentrierter Lösung sollte die Gefrierpunktdepression nicht nur durch den osmotischen Druck, sondern auch durch den Quellungsdruck bedingt sein. Diese Erklärung ist aber hier nicht möglich; denn diese anormalen Erscheinungen treten nur bei Eukolloiden auf, also beim Vorliegen von Makromolekeln, die schon in sehr verdünnter Lösung nicht normale Lösungen, sondern Gellösungen liefern. Eine 4-proz. Poly-vinylchloridlösung, bei der *Flumiani* diese starken Abweichungen beobachtete, ist nicht eine Gellösung, sondern eine normale Lösung. Bei hemikolloiden Poly-styrolen, Poly-indenen wurden in diesen Konzentrationen keine Abweichungen gefunden. Vergl. *H. Staudinger*, B. **63**, 222 (1930). Die Abweichungen, die *Flumiani* in konzentrierter Lösung beobachtet hat, beruhen ev. darauf, dass dort die empfindlichen Molekeln stärker zersetzt sind, als in verdünnter.

³⁾ Über die Nomenklatur vergl. *Wo. Ostwald*, Koll. Z. **32**, 2 (1923), und *H. Staudinger*, B. **59**, 3019 (1926) und B. **62**, 2893 (1929).

⁴⁾ Viskositätsbestimmungen der verschiedenen Fraktionen des Poly-vinylchlorids sollen jetzt durchgeführt werden, nachdem wir neuerdings gefunden haben, dass sich dieselben in Dioxan auch in der Kälte relativ leicht auflösen. Über den Zusammenhang zwischen Viskosität und Molekulargewicht vergl. *H. Staudinger*, Koll. Z. **51**, 71 (1930).

Das Polymerisationsprodukt II wäre identisch mit dem Dibromid des Nor-Kautschuks (III), vorausgesetzt, dass die Durchschnittsmolekülgrösse die gleiche ist. Das Poly-vinylbromid und die Dibromide von Kautschuk und Nor-Kautschuk zeigen auch einige Ähnlichkeit, z. B. im physikalischen Verhalten, im Aussehen und weiter in einigen Farbreaktionen beim Erhitzen mit Phenol, worauf *Ostromysslenski* hinweist. Doch darf man aus solchen Vergleichen nicht wie dieser Forscher auf eine Identität beider Produkte schliessen. Schon *C. Harries*¹⁾ weist darauf hin, dass diese Produkte nicht identisch sein können. Die normalen Methoden zur Identifizierung einheitlicher organischer Verbindungen wie die Mischprobe versagen hier; man kann bei Hochpolymeren nur dann von identischen Produkten sprechen, wenn nachgewiesen ist, dass der Bau und vor allem auch die Durchschnittsmolekülgrösse ungefähr die gleichen sind. Letzteres lässt sich, da andere Methoden versagen, durch Viskositätsbestimmungen an Lösungen²⁾ nachweisen, jedoch sind solche bisher hier nicht durchgeführt. Es ist überhaupt zweifelhaft, ob der Bau des Poly-vinylbromids dem des Dibromids des Nor-Kautschuks entspricht, ob also demselben Formel II zukommt, denn dann müsste beim Oxydieren mit Salpetersäure unter anderem Bernsteinsäure entstehen. Diese konnte nicht nachgewiesen werden³⁾.

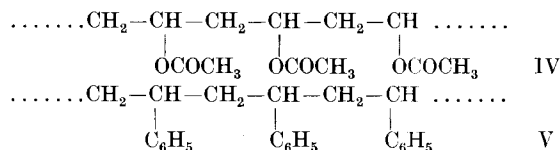
Was schliesslich die Besetzung der Endvalenzen betrifft, so lässt sich darüber heute noch nichts Endgültiges sagen. Es ist möglich, dass, wie bei den Poly-styrolen, Poly-methyl-styrolen⁴⁾ und Polyindenen⁵⁾ vielgliedrige Ringe vorliegen. Es kann aber auch hier bei diesem empfindlichen Produkt neben der Polymerisation eine Zersetzung einzelner Molekeln unter Abspaltung von Bromwasserstoff vor sich gegangen sein, der dann die Endvalenzen besetzt. In diesem Fall würden einfache Fadenmolekeln vorliegen, während die hochmolekularen vielgliedrigen Ringe Doppelfäden zu vergleichen sind.

Diese Fragen konnten bisher noch nicht entschieden werden. Die nachstehenden Untersuchungen haben sich wesentlich damit befasst, definitiv nachzuweisen, ob die polymeren Produkte aus kleinen Indi-

¹⁾ *C. Harries*, A. **395**, 216 (1913).

²⁾ Vergl. *H. Staudinger*, B. **59**, 3019 (1926).

³⁾ Auch bei anderen polymeren Vinylderivaten, wie dem Poly-vinylacetat (vergl. *H. Staudinger*, *K. Frey* und *W. Starck*, B. **60**, 1782 (1927), Formel IV, und dem Poly-styrol, Formel V, ist folgender Bau anzunehmen:



⁴⁾ *H. Staudinger* und *F. Breusch*, B. **62**, 442 (1929).

⁵⁾ *Helv.* **12**, 943 (1929).

vidualgruppen mit besonderen Gitterkräften aufgebaut seien, oder aus Makromolekeln mit starken zwischenmolekularen Kräften, also ob die geschilderte Auffassung über den Bau der hochmolekularen Substanzen zutreffend ist. Die ersten Untersuchungen, die zur Lösung dieser Frage angestellt wurden, führten anfangs zu widerspruchsvollen Ergebnissen.

Konstitutionsbestimmung auf Grund physikalischer Eigenschaften.

Um die Bindungsart der Einzelmolekeln in der polymeren Molekel festzustellen, kann man die physikalischen Eigenschaften der Produkte heranziehen. Beim Vorliegen einer grösseren Zahl von polymer-homologen Verbindungen kann man durch Vergleich der physikalischen Eigenschaften der niederen Glieder, bei denen Bau und Molekulargewicht zu bestimmen sind, mit den physikalischen Eigenschaften der höheren Glieder auf deren Bau und deren Molekulargewicht schliessen. Aber, wie gesagt, fehlen hier die Anfangsglieder der polymer-homologen Reihen, bei denen sich das Molekulargewicht einwandfrei bestimmen liesse, so dass sich keine Zusammenhänge zwischen diesem und den physikalischen Eigenschaften, wie z. B. der Löslichkeit, beobachten lassen.

Unterschiede in der Flüchtigkeit lassen sich zur Konstitutionsermittlung der Hochmolekularen nicht verwenden, da schon relativ niedermolekulare Stoffe nicht flüchtig sind. Man kann also nicht entscheiden, ob ein Stoff vom Polymerisationsgrad 10, 50 oder 100 vorliegt, die wesentliche Frage nach dem Molekulargewicht lässt sich also aus der Nichtflüchtigkeit nicht beantworten¹⁾.

Bei höherem Erhitzen werden die Poly-vinylhaloide unter Halogenwasserstoffabspaltung zersetzt, ohne dass sich das Monomere zurückbildet. Sie unterscheiden sich so vom Poly-styrol, das sich beim Erhitzen grösstenteils zum Monomeren entpolymerisiert. Im letzteren Fall nahm man früher einen besonderen Bau der Polymeren an und glaubte, dass Molekelaggregate vorliegen, in denen die Einzelmolekeln ihre Selbständigkeit nicht völlig verloren haben²⁾. Ein derartiger prinzipieller Unterschied im Bau der Polymeren ist zur Erklärung des unterschiedlichen Verhaltens in der Hitze nicht anzunehmen. Die Polyvinylhaloide stellen eine polyhalogensubstituierte Paraffinkette dar, und hier tritt bei höherer Temperatur primär Abspaltung von Halogenwasserstoff ein, dann voraussichtlich Cyclisierung³⁾ und endlich Zerfall der Ketten unter starker Verkohlung. Beim Poly-styrol ist dagegen die Kohlenwasserstoffkette infolge der Phenylgruppen gelockert, so dass hier beim Erhitzen Spaltung der Kette und Rückbildung des Monomeren eintreten kann⁴⁾.

¹⁾ Vergl. *K. H. Meyer*, *Z. angew. Ch.* **41**, 935 (1928).

²⁾ *H. Meerwein, Houben-Weyl*, *Methoden der org. Chemie*, II. Aufl., III. Bd., S.1016.

³⁾ Die Kautschuk-hydrohalogenide zerfallen beim Erhitzen ebenfalls unter Halogenwasserstoffabspaltung und nachfolgender Cyclisierung schliesslich in kleine Bruchstücke.

⁴⁾ Vergl. *H. Staudinger, E. Geiger, E. Huber*, *B.* **62**, 263 (1929).

Die Dichte der polymeren Produkte ist allgemein grösser als die der monomeren; dies ist, wie *Baumann*¹⁾ festgestellt hat, auch bei den Poly-vinylhaloiden der Fall:

Vinylbromid $D_{40}^{140} = 1,5167$	Poly-vinylbromid $D = 2,075$
Vinylchlorid ²⁾ $D = \text{ca. } 1$	Poly-vinylchlorid $D = 1,406$

Die Molekeln sind danach im Polymeren viel dichter gelagert als im Monomeren³⁾. Nach *Bergmann* könnte dies allerdings dadurch erklärt werden, dass das Monomere in allotropen Modifikationen existiert, die sich durch die Stärke der zwischenmolekularen Kräfte unterscheiden⁴⁾. Nach unserer Auffassung sind dagegen zahlreiche Grundmolekeln durch normale Covalenzen zu grossen Molekeln vereinigt; dadurch nimmt die Zahl der intermolekularen Zwischenräume, die in der Grössenordnung ca. 5 Å betragen, ab, während die Zahl der chemischen Bindungen, bei denen die Abstände der Atomschwerpunkte ca. 1,5—2 Å sind, zunimmt⁵⁾.

Durch Bestimmung der Molekularrefraktion der Grundmolekel im polymeren Produkt sollte sich endlich ergeben, ob die Doppelbindung bei der Polymerisation verschwunden ist. Dieser Weg, der zum Nachweis der Konstitution der Poly-oxymethylderivate⁶⁾, der Poly-acrylsäure⁷⁾ und des Kautschuks⁸⁾ diene, konnte hier nicht begangen werden, weil es bisher nicht gelang, grössere durchsichtige Stücke von Polyvinylchlorid und Polyvinylbromid herzustellen.

Es bleibt also hier hauptsächlich der chemischen Methode vorbehalten, über die Bindungsart der Grundmolekeln im polymeren Produkt zu entscheiden. Dieser Entscheid ergibt sich durch die leichte

1) *Baumann*, A. **163**, 312 (1872).

2) Das spez. Gewicht des Vinylchlorids ist etwas höher, als das des Äthylchlorids, das $D_{20}^{20} = 0,92$ beträgt, denn Äthylbromid hat $D_{40}^{200} = 1,455$; Vinylbromid $D_{40}^{140} = 1,5167$.

3) Die Polymerisation sollte danach stark exotherm verlaufen. Ein explosionsartiger Polymerisationsverlauf, wie er bei der stark exothermen Polymerisation des Äthylenoxyds beobachtet worden war und wie er auch beim Butadien, bei der Acrylsäure eintritt, ist uns bei unseren Versuchen nicht begegnet; doch ist die Möglichkeit eines solchen nicht ausgeschlossen. Vergl. *H. Staudinger*, *O. Schweitzer*, B. **62**, 2395 (1929). Um die Wärmetönung bei der Reaktion festzustellen, soll die Verbrennungswärme des monomeren und polymeren Polyvinylbromids noch bestimmt werden.

4) In dieser Weise könnte man auch den Unterschied zwischen gelbem und rotem Phosphor auffassen. Doch ist es zweckmässig, ganz analog auch den roten Phosphor als ein Polymerisationsprodukt des gelben Phosphors zu bezeichnen. Diese Auffassung, dass eine Molekel in zwei allotropen Modifikationen existieren könnte, ist z. B. von *L. Auer*, Koll. Z. **42**, 288 (1927) geäussert worden, um die beiden Styrolmodifikationen, das monomere und polymere Styrol zu erklären.

5) Vergl. das spez. Gewicht von Poly-oxymethylderivaten, *H. Staudinger* und *R. Signer*, A. **474**, 182 (1929).

6) *H. Staudinger* und *R. Signer*, A. **474**, 178 (1929).

7) *H. Staudinger* und *E. Urech*, *Helv.* **12**, 1117 (1929).

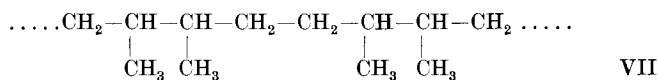
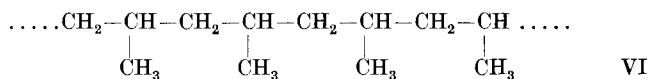
8) *H. Staudinger*, *Kautschuk* **1925**, August- und Septemberheft.

Überführung von Poly-vinylbromiden in höhermolekulare Kohlenwasserstoffe, bei denen das Molekulargewicht einwandfrei bestimmt werden konnte, zugunsten der Kettenformel.

Überführung von Poly-vinylbromid in Kohlenwasserstoffe mit Zinkalkylen.

Nach Entdeckung des Hydro-kautschuks, eines hochmolekularen Paraffinkohlenwasserstoffs durch *H. Staudinger* und *J. Fritschl*¹⁾ wurde versucht, hochmolekulare Paraffinkohlenwasserstoffderivate auf andere Weise zu erhalten, um diese mit dem Hydro-kautschuk zu vergleichen. Denn sowohl Hydro-kautschuk wie auch Hydro-Butadien-Kautschuk²⁾ zeigen auffallende Unterschiede im Vergleich mit hochmolekularen Paraffinen. Letztere sind schon bei relativ geringem Durchschnittsmolekulargewicht schwer löslich, wie z. B. das Di-myricyl, das ein Molekulargewicht von 842 besitzt. Hydro-kautschuk und Hydro-Butadien-Kautschuk, die viel höhermolekular sind, lösen sich dagegen in zahlreichen Lösungsmitteln leicht auf. Weiter krystallisieren die hochmolekularen Paraffine, während Hydro-kautschuk und Hydro-Nor-Kautschuk amorph sind³⁾.

Durch Einwirkung von Zinkdimethyl auf Poly-vinylbromid sollte man, je nachdem dieses die Formel I oder II besitzt, einen der beiden folgenden Kohlenwasserstoffe (vgl. Formel VI und VII) erhalten:



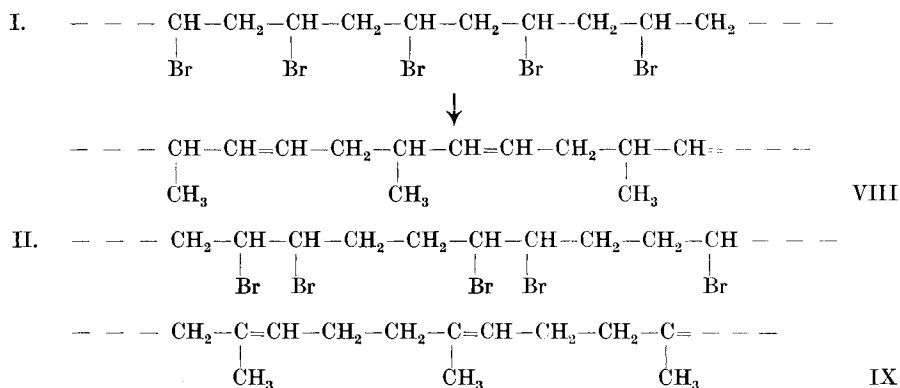
Ein Kohlenwasserstoff der Formel VII sollte identisch mit dem Hydro-methyl-kautschuk sein⁴⁾. Das Umsetzungsprodukt hat aber nicht die erwartete Zusammensetzung, sondern besitzt die Formel des Kautschuks. Danach hat sich nur ein Bromatom mit Zinkdimethyl umgesetzt, während das zweite sich als Bromwasserstoff abgespalten hat. Aus dem Poly-vinylbromid der Formel II könnte auf diese Weise Kautschuk entstehen (vgl. Formel IX), aus dem der Formel I ein mit dem Kautschuk isomerer Kohlenwasserstoff (vgl. Formel VIII):

¹⁾ *Helv.* **5**, 785 (1922).

²⁾ Vergl. *E. Geiger*, Diss. Zürich 1926.

³⁾ Dies hängt mit dem unsymmetrischen Bau der Hydrierungsprodukte zusammen, worauf in einer späteren Arbeit eingegangen wird.

⁴⁾ Dieser Hydro-methyl-kautschuk wurde vor einigen Jahren hergestellt. vergl. Diss. *M. Brunner* und *E. Geiger*, Zürich 1926, nachdem uns die *I. G. Farbenindustrie A.-G.*, Ludwigshafen, in entgegenkommender Weise das Ausgangsmaterial zur Verfügung gestellt hatte.



Der erhaltene Kohlenwasserstoff hat aber nicht pro Grundmolekel C_5H_8 eine Doppelbindung wie der Kautschuk, sondern enthält deren weniger. Bei der Einwirkung von Ozon wurde weder Lävulinsäure, noch Methyl-bernsteinsäure, die aus dem Kohlenwasserstoff Formel VIII entstehen sollte, erhalten, sondern höhermolekulare amorphe Spaltprodukte. Dieses Ergebnis wurde verständlich, nachdem von *E. Widmer*¹⁾ gefunden worden war, dass bei der Abspaltung von Halogenwasserstoff aus Kautschuk-haloiden Cyclisierung erfolgen kann. Die aus Polyvinylbromid mit Zinkdimethyl erhaltenen Produkte sind also nicht Kautschuk, sondern eher Cyclo-kautschuk zu vergleichen. Dieser Kohlenwasserstoff $(C_5H_8)_x$ hat auf Grund von Gefrierpunktsbestimmungen in Benzol ein Molekulargewicht von ca. 2000. Er hat also hemikolloiden Charakter wie die Cyclo-kautschuke und Poly-indene. Seine Lösungen sind niederviskos.

Für die Beurteilung der Konstitution des Poly-vinylbromids ist diese Überführung in einen höhermolekularen Kohlenwasserstoff von Bedeutung; denn dieser ist, wie die anderen hemikolloiden Kohlenwasserstoffe, molekular löslich²⁾; bei Bestimmung des Molekulargewichts nach der osmotischen Methode erhält man bei diesen Produkten richtige Werte und nicht etwa infolge Micellbildung vorgetäuschte, zu hohe Molekulargewichte. Da das Poly-vinylbromid durch einfache chemische Umsetzungen in diesen hochmolekularen Kohlenwasserstoff übergeführt wurde, so müssen auch in jenem die Grundmolekeln durch normale chemische Valenzen zu einer längeren Kette vereinigt sein.

Aus der Molekelgrösse des Kohlenwasserstoffs kann man weiter schliessen, dass mindestens 60—80 Grundmolekeln Vinylbromid im Poly-vinylbromid durch normale Covalenzen gebunden sind.

¹⁾ Vergl. *W. Widmer*, Diss. Zürich 1925; *H. Staudinger* und *W. Widmer*, *Helv.* **9**, 529 (1926).

²⁾ *H. Staudinger*, *B.* **59**, 3019 (1926). Dies wurde z. B. bei den Poly-indenen nachgewiesen, *Helv.* **12**, 934 und 962 (1929).

Über die Reduktion des Poly-vinylbromids mit Metallen.

Diese Reaktion bot in verschiedener Hinsicht Interesse. *Ostromysslenski*¹⁾ gibt nämlich an, dass aus Poly-vinylbromid resp. Poly-vinylchlorid durch Einwirkung von Zinkstaub oder mit anderen Metallen ein mit dem Butadien-kautschuk identischer Stoff entsteht. Dies ist nur möglich, wenn dem Poly-vinylbromid die Formel II und nicht I zukommt.

*C. Harries*²⁾ konnte diesen Befund nicht bestätigen, und auch wir konnten bei unseren Versuchen kein kautschukähnliches Produkt erhalten. Dass ein solches bei dieser Reaktion entstehen kann, ist auch wenig wahrscheinlich, da beim Abspalten von Halogenwasserstoff aus Kautschuk-haloiden sehr leicht Cyclisierung eintritt³⁾.

Ein auffallendes Resultat hatten wir in einem Fall bei der Reduktion von Poly-vinylbromid in kochendem Xylol mit Zinkstaub und Eisessig unter gleichzeitigem Einleiten von Chlorwasserstoff, also unter Bedingungen, unter denen Kautschuk in Cyclo-kautschuk³⁾ übergeht. Dabei wurde ein Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung $C_{16}H_{26}$ erhalten, der auf Grund der Molekularrefraktion und seiner Eigenschaften ein völlig substituierter Benzolkohlenwasserstoff ist, also ein Dimethyl-tetraäthyl-benzol darstellen kann. Die Überführung dieses Produktes in Mellithsäure liess sich allerdings bisher nicht durchführen, doch standen uns zur Oxydation nur geringe Mengen zur Verfügung. Ein solcher Kohlenwasserstoff könnte aus 8 Vinylbromidmolekeln entstanden sein und man könnte denken, dass das Poly-vinylbromid ein 8-fach polymeres Vinylbromid ist, ein Ergebnis, das mit der *Pummerer*-schen Auffassung⁴⁾ über die Konstitution des Kautschuks, den er für ein 8-fach polymerisiertes Isopren hält, in gutem Einklang stehen würde. Da wir am Anfang unserer Untersuchungen über hochpolymere Produkte bei anderen synthetischen Polymeren ebenfalls Erfahrungen machten, die mit dieser Auffassung⁵⁾ in Einklang zu bringen sind⁶⁾, so massen wir obigem Versuch grosse Bedeutung zu⁷⁾; aber wir konnten trotz vielfacher Wiederholung diesen Kohlenwasserstoff nicht wieder rein erhalten.

Was die Bildung des Kohlenwasserstoffs angeht, so kann ein solches Produkt auch aus Xylol und monomerem Vinylbromid entstanden sein, und letzteres könnte sich durch Spaltung des Polymeren gebildet

1) Vergl. *Ostromysslenski*, C. 1913, II, 1187; C. 1912, I, 1980; C. 1923, IV, 606.

2) *C. Harries*, A. 395, 216 (1913).

3) *H. Staudinger* und *Widmer*, Helv. 9, 529 (1926).

4) *R. Pummerer* und *W. Gündel*, B. 61, 1591 (1928). Vergl. dazu *H. Staudinger*, *Asano*, *H. F. Bondy*, *R. Signer*, B. 61, 2575 (1928).

5) Vergl. *P. Karrer*, *Polymere Kohlehydrate*, Leipzig 1927.

6) *H. Staudinger*, 50. Mitteilung über Ketene: Über die hochmolekularen Reaktionsprodukte aus Dimethyl-ketenen und Phenyl-isocyanat. Helv. 8, 307 (1925).

7) Vergl. *Kautschuk* 1929, Juniheft S. 126.

haben. Aber aus Xylol und monomerem Vinylbromid konnten wir einen gleichen Kohlenwasserstoff nicht gewinnen. Wir machten weiter auch Versuche in Dioxanlösungen und behandelten Poly-vinylbromid und Poly-vinylchlorid in Dioxan mit Zink und Eisessig, und erhielten dort nur geringe Mengen höhersiedender Kohlenwasserstoffe, die nicht völlig identisch mit dem zuerst erhaltenen Produkt waren. Die Reaktion wurde später nicht weiter verfolgt, hauptsächlich nachdem durch die nachstehende Reaktion in einwandfreier Weise die Konstitution der Poly-vinylhaloide geklärt war. Diese Beobachtung sei aber angeführt, weil sie Schwierigkeiten bei der definitiven Konstitutionsbestimmung der Hochmolekularen erkennen lässt¹⁾.

Reduktion des Poly-vinylbromids zu Paraffinkohlenwasserstoffen.

Beim Erhitzen von Poly-vinylbromid mit Jodwasserstoff hat *M. Lwow*²⁾ ein Reduktionsprodukt vom Smp. 95° erhalten, über dessen Konstitution keine weiteren Angaben gemacht werden. Nach unseren Versuchen bilden sich bei der Reduktion mit Jodwasserstoff zur Hauptsache unlösliche Reduktionsprodukte. Besser gelingt die Reduktion mit Jodwasserstoff und Phosphor. Dabei erhält man Reduktionsprodukte, die zu ca. 96—97% aus Kohlenwasserstoff bestehen und 1—3% Phosphor enthalten. Durch Umlösen in Tetralin und Ausfällen mit Alkohol, merkwürdigerweise aber auch durch Behandeln mit metallischem Kalium oder Kalilauge lässt sich dieser Phosphorgehalt nicht verringern, ebenso nicht bei vorsichtiger Oxydation mit Salpetersäure oder beim Erhitzen mit Jod und Jodwasserstoff. Beim Destillieren über Natronkalk im Hochvakuum erhält man einen phosphorfreen hochmolekularen Paraffinkohlenwasserstoff, der ein Durchschnittsmolekulargewicht von 750 hat. Er schmilzt bei ca. 88—89°, und besteht aus einem Gemisch, das sich mit Äther in einen leichter löslichen Teil, Smp. 74—75°, vom Durchschnittsmolekulargewicht 500 trennen lässt, und einen schwerer löslichen Teil, Smp. ca. 95°, vom Durchschnittsmolekulargewicht 850. Dieser letzte Paraffinkohlenwasserstoff gleicht in seinen Eigenschaften dem von *F. Fischer* und *H. Tropsch*³⁾ durch Reduktion von Kohlenoxyd bei Gegenwart von Katalysatoren hergestellten Produkt. Er hat ungefähr das gleiche Molekulargewicht wie das Di-myricyl (842). Letzteres ist allerdings schwerer löslich als der von uns erhaltene Kohlenwasserstoff, besitzt aber sonst die gleichen

¹⁾ Wir vergleichen diese Reaktion mit der Umsetzung der Poly-oxymethylene mit Benzoylchlorid, die zu dimolekularen Produkten führt. Auch diese Reaktion könnte zu falschen Schlüssen über den Bau der Poly-oxymethylene führen, also zur Annahme, dass den Poly-oxymethylenen ein dimolekulares Polymeres zugrunde liegt. Vergl. *H. Staudinger* und *M. Lüthy*, *Helv.* **8**, 41 (1924).

²⁾ *Lwow*, *B.* **11**, 1259 (1878).

³⁾ *F. Fischer* und *H. Tropsch*, *B.* **60**, 1330 (1927). Für die liebenswürdige Überlassung eines Vergleichspräparates möchte ich auch an dieser Stelle den beiden Herren meinen verbindlichsten Dank aussprechen. *Staudinger*.

Eigenschaften und das gleiche Aussehen. Die Unterschiede in der Löslichkeit sind darauf zurückzuführen, dass der von uns hergestellte Paraffinkohlenwasserstoff ein Gemisch von Polymer-homologen ist, während das Di-myricyl einen einheitlichen Körper darstellt. Die Beobachtung, dass Gemische von Homologen, resp. Polymer-homologen, leichter löslich sind als einheitliche Stoffe, macht man sehr häufig¹⁾. Dass die von uns durch Reduktion erhaltenen Kohlenwasserstoffe sonst mit dem Di-myricyl gleichgebaut sind, zeigen die Röntgenuntersuchungen von *J. Hengstenberg*²⁾.

Durch diese Reduktion ist es also gelungen, Poly-vinylbromid und Poly-vinylchlorid in einen hochmolekularen Kohlenwasserstoff von bekannter Konstitution überzuführen. Ein Paraffinkohlenwasserstoff vom Durchschnittsmolekulargewicht 850 kann aber aus den Poly-vinylhaloiden nur entstehen, wenn 30 Grundmolekeln zu einer langen Kette in denselben verbunden sind. Diese Zahl gibt einen unteren Wert an, denn bei der hohen Reaktionstemperatur, vor allem aber bei der Destillation mit Natronkalk kann ein Verkracken längerer Ketten erfolgt sein.

Aus dem Molekulargewicht der unverkrackten, noch phosphorhaltigen Paraffinkohlenwasserstoffe ergibt sich, dass ca. 75 Grundmolekeln zu einer Kette gebunden sind. Man erhält also dasselbe Ergebnis wie aus den Molekulargewichtsbestimmungen des Kohlenwasserstoffes, der durch Umsetzung des Poly-vinylbromids mit Zinkdimethyl erhalten wurde. Aber dieser Wert ist nicht sicher, weil man nicht weiss, ob der Phosphor in einem Phosphin gebunden vorliegt, oder ob er nur adsorbiert ist³⁾.

Da *F. Fischer* und *Tropsch* hochmolekulare Paraffinkohlenwasserstoffe bei der Reduktion des Kohlenoxyds allerdings unter ganz anderen Bedingungen erhalten haben, so könnte man auch diesen Beweis für den Bau der Hochpolymeren nicht für stichhaltig ansehen, da bei der Reduktion eine Verkettung der Individualgruppen in einer Richtung erfolgt sein könnte; es wäre also immer noch möglich, dass in dem ursprünglichen Produkt keine Fadenmolekeln, sondern Individualgruppen vorgelegen hätten, und dass die Fadenmolekeln des Paraffinkohlenwasserstoffes sich erst sekundär gebildet hätten. Um diesen Einwand zu entkräften, reduzierten wir ein leicht und ein schwer lösliches Poly-vinylchlorid und ein Poly-vinylbromid. Nach unserer Auffassung sollten daraus Paraffine von verschiedenem Durchschnittsmolekulargewicht entstehen, und zwar aus den schwerlöslichen höhermolekulare Paraffine als aus den leichter

¹⁾ Ein Gemisch von polymerhomologen Produkten krystallisiert in einem Makromolekelgitter, während einheitliche Produkte ein Molekelgitter haben. Das Makromolekelgitter wird wegen seines unregelmässigen Baues leichter von Lösungsmitteln angegriffen als ein Molekelgitter. Vergl. *H. Staudinger* und *R. Signer*, *Z. Kryst.* **70**, 193 (1929).

²⁾ Vergl. *Z. Kryst.* **67**, 583 (1928).

³⁾ Vergl. experimenteller Teil.

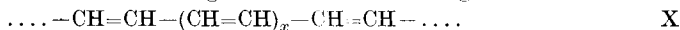
löslichen. Dies ist in der Tat der Fall¹⁾. Wenn diese Paraffine durch Aneinanderketten von Individualgruppen entstanden wären, hätten in beiden Fällen Produkte von gleichem Durchschnittsmolekulargewicht resultieren sollen.

Weitere Versuche mit Poly-vinylbromid.

Polyvinyl-bromid sollte durch Verseifen mit Alkalien in den Polyvinylalkohol²⁾ überzuführen sein. Es wäre von Interesse gewesen, diesen Alkohol mit dem aus Poly-vinylacetat erhaltenen zu vergleichen. Bisher ist es aber nicht gelungen, Poly-vinylbromid in Poly-vinylalkohol überzuführen. In der Kälte wird das Produkt fast kaum von Alkali angegriffen. Beim 10-tägigen Kochen mit 10-proz. alkoholischer Natronlauge tritt starke Halogenabspaltung ein; es entsteht ein braunes, in allen Lösungsmitteln unlösliches Pulver, das stark bromhaltig ist. Möglicherweise erfolgt dabei eine Verkettung der einzelnen Fadenmolekeln unter Bildung von dreidimensionalen Molekeln³⁾. Es ist auch wenig wahrscheinlich, dass durch längeres Kochen mit Alkalien Poly-vinylbromid in Poly-vinylalkohol übergeführt werden kann, da letzterer durch Kochen mit Alkalien ebenfalls in unlösliche Produkte übergeführt wird.

Wir versuchten weiter die Umsetzung zwischen Poly-vinylbromid und Trimethylamin, um ein hochmolekulares, wasserlösliches quartäres Ammoniumsalz zu erhalten, aber ein solches Produkt bildet sich nicht. Es entstehen vielmehr unter Halogenwasserstoffabspaltung unlösliche Produkte. Dagegen konnte von *E. Geiger*⁴⁾ durch Kochen von Poly-vinylbromid mit Triphenyl-phosphin in Propylalkohollösung ein alkohollösliches quartäres Phosphoniumsalz erhalten werden, das ähnliche Eigenschaften hat, wie die aus Kautschukhalogeniden gewonnenen Produkte⁵⁾. Triphenyl-phosphin reagiert also besser als Trimethylamin und dies liegt daran, dass im letzteren Fall hauptsächlich Halogenwasserstoffabspaltung eintritt.

Besonderes Interesse hätte es gehabt, wenn man durch Abspaltung von Halogenwasserstoff aus Poly-vinylbromid einen ungesättigten hochmolekularen Kohlenwasserstoff folgender Formel hätte gewinnen können:



Es bilden sich aber beim Kochen mit Chinolin unlösliche dunkle Produkte, die brom- und stickstoffhaltig sind. Wahrscheinlich verläuft die Reaktion so, dass, wenn durch partielle Abspaltung von Halogen-

¹⁾ Allerdings sind die Kohlenwasserstoffe phosphorhaltig. Nach der Destillation entstehen daraus unter Verkracken Paraffine von gleichem Durchschnittsmolekulargewicht.

²⁾ *W. Herrmann* und *W. Haehnel*, *B.* **60**, 1658 (1927); *H. Staudinger*, *K. Frey* und *W. Starck*, *B.* **60**, 1782 (1927).

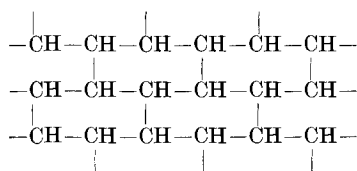
³⁾ Nomenklatur vergl. *H. Staudinger*, *Z. angew. Chem.* **42**, 72 (1929).

⁴⁾ Vergl. *E. Geiger*, *Diss. Zürich 1926*, *E. W. Reuss*, *Diss. Zürich 1927*.

⁵⁾ Vergl. die entsprechenden Produkte aus Poly-lylchlorid, *H. Staudinger* und *T. Fleitmann*, *A.* **480**, 92 (1930).

wasserstoff in der langen Molekel ungesättigte Gruppen entstanden sind, eine Reaktion zwischen den Fadenmolekeln eintritt, so dass sich unter Verkettung dreidimensionale Makromolekeln bilden. Ist im Innern dieser Molekeln noch Brom enthalten, das nicht in Reaktion getreten ist, so lässt sich dieses nicht mehr entfernen, da die Reagenzien keinen Zutritt haben und da weiter diese dreidimensionalen Makromolekeln infolge ihrer Unlöslichkeit eine Umsetzung nur noch an der Oberfläche erleiden.

Der oben formulierte Kohlenwasserstoff wäre identisch mit einem polymerisierten Acetylen. Ein solches Produkt ist bekanntlich aus Acetylen selbst nicht zu gewinnen. Wir erwogen die Möglichkeit, ob nicht event. Cupren analog der obigen Formel konstituiert ist. Bei der katalytischen Reduktion mit Nickel und Wasserstoff bei 250° und 300° lässt sich aber Cupren nicht in ein Paraffin überführen, und dies sollte man erwarten, wenn ihm obige Formel zukäme. Wir nehmen also an, dass ein ungesättigter hochmolekularer Kohlenwasserstoff der obigen Formel als Fadenmolekel nicht existiert, sondern, dass die Fadenmolekeln sich zu einer dreidimensionalen Makromolekel vereinigen. Das Cupren könnte man dann folgendermassen formulieren:



XI

Nach einer *Debye-Scherrer*-Aufnahme, die wir Herrn Dr. *Hertlein* verdanken, ist das Cupren völlig amorph. Dies zeigt, dass trotz des einfachen Baues der Acetylenmolekel nicht etwa gitterförmige Anordnung der Atome bei der Bildung der dreidimensionalen Makromolekel erfolgt, sondern dass die Bindungen ganz unregelmässig eintreten¹⁾.

Wenn ein Stoff aus Fadenmolekeln entsprechend der Formel X konstituiert wäre, dann sollte ähnlich wie bei den Paraffinketten gittermässige Anordnung der Atome im festen Stoff erwartet werden.

Wir liessen endlich auf Poly-vinylbromid Kalium in flüssigem Ammoniak einwirken; aber auch diese Umsetzung führte nicht zu halogenfreien hochmolekularen Kohlenwasserstoffen, sondern zu unlöslichen stark halogenhaltigen Produkten²⁾. Dies ist wohl so zu erklären, dass, wie bei einer *Wurtz*'schen Reaktion, eine Verkettung einzelner Radikale eintritt und so dreidimensionale Molekeln entstehen, die völlig unlöslich sind; deshalb konnte auch hier die Umsetzung nicht zu Ende geführt werden.

¹⁾ Die Verkettung kann dabei ganz unregelmässig erfolgen, nicht etwa entsprechend Formel XI.

²⁾ Die Einwirkung von Kalium auf Kautschuk-hydrohalogenide in flüssigem Ammoniak wurde von *W. Widmer* untersucht. Hier konnten halogenfreie, aber sauerstoffhaltige Produkte gewonnen werden. Vergl. *W. Widmer*, Diss. Zürich 1925.

Versuchsteil.

Polymerisation von Vinylbromid.

Vinylbromid¹⁾ polymerisiert sich nach den Angaben der früheren Beobachter in Sonnenlicht rascher als im Dunkeln. Dies zeigen auch folgende Versuche. 20 g Vinylbromid wurden in einem Bombenrohr der Sonnenbestrahlung ausgesetzt. Nach sechs Stunden ist die ganze Flüssigkeit milchig getrübt. Nach zwei Tagen hat sich der der Sonne zugekehrte Anteil des polymeren Produktes violett-braun gefärbt; nach weiteren fünf Tagen ist die ganze Masse erstarrt. Geringe Mengen Monomeres wurden im Vakuum entfernt und 16,1 g Poly-vinylbromid erhalten. Wenn man Vinylbromid unter gleichen Bedingungen im Dunkeln aufbewahrt, so tritt erst nach acht Tagen die Trübung ein²⁾. Wenn die Polymerisation aber angefangen hat, geht sie relativ rasch weiter. Nach 12 Tagen ist die Flüssigkeit zu einer reinen, weissen Masse erstarrt. Es wurden 14,5 g Poly-vinylbromid dabei erhalten.

Beide Produkte bestehen aus harten zähen Krusten, die nur zum geringen Teil in Benzol löslich sind und auch in Dioxan sich nur teilweise lösen, ebenso in heissem Acetylen-tetrachlorid und Tetralin. Diese Produkte sind weiter sehr schwer zu pulverisieren. Um niedermolekulare leichter lösliche Produkte in einem besseren Verteilungszustand zu erhalten, wurden 25 g Vinylbromid und 25 g Äther im Bombenrohr der Sonnenbestrahlung ausgesetzt. Nach einem Tag tritt Trübung ein; nach acht Tagen hat sich 15 g Poly-vinylbromid als ein feines, weisses Pulver ausgeschieden. Aus der abfiltrierten Ätherlösung werden nur geringe Mengen polymeren Produktes erhalten. Tribrom-cyclohexan wurde dabei nicht beobachtet. Weiter wurden 100 g Vinylbromid mit 300 g Benzol 35 Tage der Sonnenbestrahlung ausgesetzt. 22 g festes Poly-vinylbromid wurden danach abfiltriert. Aus der Benzollösung konnten noch 2,5 g gewonnen werden. Auch hier wurden niedermolekulare, im Vakuum flüchtige Produkte nicht gewonnen. Die bei Gegenwart von Lösungsmitteln hergestellten Produkte sind in Benzol, Tetrachlor-äthan, Brombenzol, Tetralin und Dioxan leichter löslich als die ohne Lösungsmittel gewonnenen Produkte. Die Poly-vinylbromide lassen sich durch Extraktion mit Benzol in benzollösliche und unlösliche Anteile trennen. Bei den Poly-styrolen haben die schwerer löslichen Teile einen höheren Verflüssigungspunkt als die leichter löslichen Teile. Bei den Poly-vinylbromiden wurden solche Unterschiede nicht aufgefunden, da sich alle Produkte bei Temperaturen über 120

¹⁾ Dargestellt nach *Swarts*, C. 1901, II, 804.

²⁾ Die Polymerisation verläuft ganz unberechenbar. Es kam vor, dass sich frisch hergestelltes Vinylbromid schon 1–2 Stunden nach der Herstellung (ohne Sonnenbestrahlung) unter Ausscheiden von Polymerem trübte. Geringe Verunreinigungen können eine grosse Rolle spielen, wie ja die Polymerisationsversuche des Acroleins ergeben haben.

bis 130° unter Dunkelfärbung und Bromwasserstoffabspaltung zersetzen. Dunkelgefärbte Zersetzungsprodukte erhält man auch bei längerem Belichten von Poly-vinylbromid. Die Konstitution dieser Produkte ist noch nicht aufgeklärt¹⁾.

Polymerisation des Vinylbromids mit ultraviolettem Licht.

Durch die Untersuchungen von *Plotnikow*²⁾, weiter von *Ostrowski* ist bekannt, dass sich Vinylhaloide besonders leicht im ultravioletten Licht polymerisieren. Dies konnte bestätigt werden. Belichtet man flüssiges Vinylbromid in einem Reagenzglas aus Quarz mit einer Quarzlampe, so erfolgt fast momentan Trübung unter Ausscheidung des festen Polymeren. Macht man den gleichen Versuch im gewöhnlichen Reagenzglas, so erfolgt auch nach einer halben Stunde noch keine Ausscheidung. Bei der leichten Zugänglichkeit des Vinylbromids kann man diesen Versuch dazu verwenden, um in einer Vorlesung die Wirkung des ultravioletten Lichts auf den Polymerisationsvorgang zu demonstrieren. Die Polymerisation hängt aber nicht nur vom Licht ab, sondern merkwürdigerweise auch von dem im Reagenzglas befindlichen Gas. Leitet man vor dem Versuch reinen Sauerstoff ein, so wird die Polymerisation des Vinylbromids verhindert. Bei einem Versuch mit grösseren Mengen Vinylbromid konnte auch nach 11-stündiger Belichtung beim Durchleiten von Sauerstoff keine Polymerisation beobachtet werden. Leitet man dagegen durch das Vinylbromid Stickstoff oder Kohlendioxyd, so tritt fast momentan Polymerisation ein, wie man an der Trübung erkennen kann; nach 20 Minuten waren sowohl im Stickstoffstrom wie im Kohlendioxydstrom bei unserer Versuchsanordnung 1,7% Vinylbromid polymerisiert, bei Gegenwart von 50% Äther ca. 1,4%. Bei Gegenwart von Sauerstoff blieb dagegen das reine Vinylbromid wie das Vinylbromid-Äthergemisch unverändert. Die Beobachtung, dass Sauerstoff die Polymerisation im ultravioletten Licht verhindert, wurde zuerst von *A. Schwalbach*³⁾ beim Vinylacetat gemacht. Nach Versuchen von *H. W. Kohlschütter* zeigen auch Acrylsäure und Acrylsäure-ester ein gleiches Verhalten. Diese Beobachtungen stehen im Gegensatz zu den allgemeinen Erfahrungen, nach denen Polymerisationsprozesse gerade durch Autoxydationsprozesse begünstigt werden können; diese von *Engler*⁴⁾ ausgesprochene Behauptung konnte von

1) Möglicherweise liegen hier Molekelverbindungen vor, die in Beziehung zu den tiefblau gefärbten Produkten stehen, die sich aus Poly-cyclopentadien und Bromwasserstoff bilden. Vergl. *Bruson*, Diss. Zürich 1925. Allgemein macht man die Erfahrung, dass die hochpolymeren Produkte tieferfarbige und beständigere Molekelverbindungen geben, als analog gebaute niedermolekulare. So bilden sich z. B. aus Poly-inden und Zinntetrachlorid tieffarbige Komplexverbindungen.

2) C. 1922, I, 940.

3) Vergl. Diss. Freiburg 1930.

4) Vergl. *Engler-Weissberg*, Kritische Studien über die Vorgänge der Autoxydation; Braunschweig 1904, S. 179.

*L. Lautenschläger*¹⁾ an zahlreichen Versuchen mit anderen Äthylen-derivaten bestätigt werden.

*Umsetzung des Poly-vinylbromids mit Zinkalkylen*²⁾.

a) Poly-vinylbromid und Zinkdiäthyl: In einem Bromierungskolben mit eingeschliffenem Rückflusskühler und Tropftrichter wurden 7 g gebeuteltes Poly-vinylbromid und 10 g Zinkdiäthyl in 50 g reinem Xylol suspendiert, 5 Stunden auf 50—80°, hernach zur Beendigung der Reaktion auf 140—160° erhitzt. Die bei der Reaktion entstehenden Gase wurden mittels trockenem Kohlendioxyd durch eine auf — 80° gekühlte Vorlage und weiter in ein mit Kalilauge gefülltes Azotometer geleitet. In der auf — 80° gekühlten Vorlage hätte sich Butan kondensieren müssen, falls solches bei der Reaktion entstanden wäre. Dies war aber nicht der Fall; dagegen trat starke Äthanentwicklung ein, ein Zeichen, dass eine Halogenwasserstoffabspaltung bei der Umsetzung stattfindet. Nachdem alles Poly-vinylbromid in Lösung gegangen war und die Gasentwicklung aufhörte, wurde aufgearbeitet, und zwar wurde zur Zerstörung des überschüssigen Zinkdiäthyls Alkohol zugesetzt. Dann wurde mit Salzsäure und Wasser mehrmals durchgeschüttelt. Die Xylollösung wurde nach dem Trocknen im Vakuum eingedampft; der feste Rückstand in wenig Benzol aufgenommen und durch Ausfällen mit Alkohol der Kohlenwasserstoff als festes flockiges Produkt erhalten, der ein ähnliches Aussehen hat wie die Cyclo-kautschuke. Durch mehrstündiges Kochen mit Eisessig, in dem der Kohlenwasserstoff unlöslich ist, konnte das Produkt völlig zinkfrei erhalten werden. Es löst sich wie die niedermolekularen Cyclo-kautschuke leicht in Äther, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und hinterlässt beim Abdunsten seiner Lösung einen spröden, leicht zerbrechlichen Film. Nach nochmaligem Umfällen ist das Produkt völlig halogenfrei. Der Kohlenwasserstoff ist etwas ungesättigt gegen Brom.

0,1925 g Subst. gaben 0,6208 g CO₂ und 0,1965 g H₂O

(C ₈ H ₁₆) _x	Ber. C	85,71	H	14,28%
(C ₆ H ₁₀) _x	Ber. „	87,81	„	12,19%
	Gef. „	87,95	„	11,42%

b) Poly-vinylbromid und Zinkdimethyl: Der grossen Flüchtigkeit wegen muss Zinkdimethyl in grossem Überschusse verwendet werden. Statt Vorlage und Azotometer war am Ende des Rückflusskühlers ein Quecksilberverschluss angebracht.

20 g gebeuteltes Poly-vinylbromid und 20 g Zinkdimethyl in 150 g Xylol wurden sieben Stunden auf 100° erwärmt, sodann noch 20 Stunden auf 125—140°. Da noch nicht alles Polymere gelöst war, wurden weitere 10 g Zinkdimethyl zugegeben und noch 15 Stunden auf 140° erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgte ähnlich wie bei der Reaktion mit Zinkdiäthyl schon beschrieben.

¹⁾ Vergl. *L. Lautenschläger*, Diss. Karlsruhe 1913.

²⁾ Vergl. *M. Brunner*, Diss. Zürich 1926.

Der erhaltene Kohlenwasserstoff gleicht dem mit Zinkdiäthyl gewonnenen. Er ist halogenfrei, löst sich leicht in Benzol, Äther, Chloroform u. a., sintert bei 100° zusammen und schmilzt gegen 130°. Die folgenden Bestimmungen wurden mit zwei Produkten, die von verschiedenen Versuchsmen herstammten, ausgeführt.

0,2095 g Subst. gaben	0,6794 g CO ₂ und	0,2040 g H ₂ O
0,1896 g Subst. gaben	0,6168 g CO ₂ und	0,1804 g H ₂ O
0,1073 g Subst. gaben	0,3475 g CO ₂ und	0,1058 g H ₂ O
0,1068 g Subst. gaben	0,3468 g CO ₂ und	0,1075 g H ₂ O

Hydro-methyl-

kautschuk (C ₆ H ₁₂) _x	Ber. C 85,71	H 14,28%
Kautschuk (C ₅ H ₈) _x	Ber. „ 88,23	„ 11,76%
	Gef. „ 88,50; 88,72; 88,32; 88,56	„ 10,91; 10,65; 11,03; 11,27%

Molekulargewichtsbestimmungen.

Polym.-Grad =
M × 2

			68
0,1064 g Subst. in 17,48 g Benzol, Δ = 0,010°	M = 3100	= 90	
0,2080 g Subst. in 17,48 g Benzol, Δ = 0,21°	M = 2810	= 84	
0,1310 g Subst. in 18,10 g Benzol, Δ = 0,0195°	M = 1890	= 55	
0,2822 g Subst. in 18,10 g Benzol, Δ = 0,040°	M = 1990	= 58	

Titration mit Brom.

Der Endpunkt der Titration wurde, da bei der Bromtitration eine grünschwarze Färbung eintrat, nach der Tüpfelmethode bestimmt. Neben der Addition trat starke Substitution ein; die Genauigkeit der Bestimmungen wird dadurch wesentlich beeinträchtigt.

0,099 g Subst. verbrauchten	3,5 cm ³ 0,2-mol. Br ₂ -Lösung	Ber. f. C ₅ H ₈ + 1 Δ = 7,3 cm ³
0,065 g Subst. verbrauchten	2,9 cm ³ 0,2-mol. Br ₂ -Lösung	Ber. f. C ₅ H ₈ + 1 Δ = 4,8 cm ³
0,068 g Subst. verbrauchten	3,2 cm ³ 0,2-mol. Br ₂ -Lösung	Ber. f. C ₅ H ₈ + 1 Δ = 5,0 cm ³

Da der Kohlenwasserstoff die Zusammensetzung des Kautschuks hat — wenn er auch nur ca. die Hälfte der Doppelbindungen desselben besitzt — so wurde versucht, durch Einwirkung von Ozon und Spaltung des Ozonids Lävulinsäure zu erhalten. Diese entsteht aber nicht; es bilden sich vielmehr hochmolekulare ungesättigte Säuren.

Reduktion des Poly-vinylbromids mit Zinkstaub und Eisessig.

20 g gebeuteltes Poly-vinylbromid, 250 cm³ über Natrium destilliertes Xylol, 40 cm³ Eisessig und 40 g Zinkstaub wurden in einem Kolben mit Rückflusskühler auf der Schüttelmaschine unter ständigem Einleiten von Chlorwasserstoffgas 20 Stunden auf 120—130° erwärmt. Sodann wurden weitere 80 g Zinkstaub zugefügt und der Versuch noch fünf Stunden fortgesetzt. Die filtrierte, rotbraune Lösung wurde mit Salzsäure und Wasser geschüttelt, getrocknet und im Vakuum eingedampft. Zur Entfernung von Xylolresten wurde die braune Flüssigkeit mehrere Stunden im Vakuum auf 100° erwärmt, darauf mehrere Male mit Aceton ausgezogen; der grösste Teil ging dabei in Lösung. Der in Aceton unlösliche Teil, ein zähes braunes Harz, wurde aus Benzol mit Alkohol umgefällt und getrocknet. Da er trotz Behandlung mit Eis-

essig und Salzsäure nicht aschefrei erhalten werden konnte, wurde er nicht weiter untersucht.

Die vereinigten Aceton-Auszüge wurden im Vakuum eingedampft und der flüssige Rückstand im Hochvakuum fraktioniert. Dabei wurde bei einem Versuch in ca. 50-proz. Ausbeute ein zwischen 123 und 126° bei 0,15 mm siedender Kohlenwasserstoff erhalten. Diese Hauptfraktion, eine ölige, farblose, halogenfreie Flüssigkeit ist gegen konz. Salpetersäure, Kaliumpermanganat und Brom selbst beim Erwärmen sehr beständig. Analyse wie Molekulargewichtsbestimmungen, ebenso Molekularrefractionen stimmen für einen Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{26}$, der ein Tetraäthyl-dimethyl-benzol darstellen könnte. Um dieses Produkt in Mellithsäure überzuführen, wurde mit Chromsäure, weiter mit Kaliumpermanganat längere Zeit gekocht; der Kohlenwasserstoff ist dabei sehr beständig. Erst nach sehr langem Kochen wird er verändert, ohne dass es gelang, als Oxydationsprodukt Mellithsäure zu erhalten.

0,1916 g Subst. gaben 0,6184 g CO_2 und 0,2047 g H_2O

0,1015 g Subst. gaben 0,3273 g CO_2 und 0,1076 g H_2O

$(C_2H_3)_8$	Ber. C 88,88	H 11,11%
$C_{16}H_{26}$	Ber. „ 88,07	„ 11,93%
	Gef. „ 88,02; 87,95	„ 11,96; 11,86%

Molekulargewichtsbestimmungen.

0,0852 g Subst. in 17,93 g Benzol, $\Delta = 0,108^0$ M = 224

0,2162 g Subst. in 17,93 g Benzol, $\Delta = 0,286^0$ M = 215

0,1658 g Subst. in 19,86 g Benzol, $\Delta = 0,191^0$ M = 223

0,3240 g Subst. in 19,86 g Benzol, $\Delta = 0,383^0$ M = 217

0,2813 g Subst. in 17,58 g Benzol, $\Delta = 0,370^0$ M = 221

$C_{16}H_{26}$ Ber. M = 218

Dichte: $D_{4^0}^{19^0} = 0,8762$; $D_{4^0}^{20^0} = 0,8771$; $D_{4^0}^{15^0} = 0,8804$

$n_D = 1,4971$; 1,4958; 1,4994; M_D gef. 72,82; 72,58; 72,76; M_D ber. für $C_{16}H_{26} = 67,29$,

M_D ber. für $C_{16}H_{26}$ und 3 $\Delta = 72,49$

Titrationen mit Brom. 0,722 g Subst. wurden bei 0° mit 10 cm³ einer Lösung von Brom im Tetrachlorkohlenstoff versetzt und 4 Stunden im Dunkeln stehen gelassen. Durch Titration mit Natriumthiosulfatlösung wurde das nicht addierte, überschüssige Brom bestimmt. Addiertes Brom: 2,84 cm³ Bromlösung. Für $C_{16}H_{26}$ mit 1 Doppelbindung ber. 60,5 cm³ Bromlösung. Daraus geht hervor, dass Äthylendoppelbindungen nicht vorhanden sind.

Bei späteren Wiederholungen konnte der Kohlenwasserstoff nicht mehr erhalten werden, doch stand hierzu nicht mehr das gleiche Polyvinylbromid zur Verfügung. Es wurden höhersiedende Kohlenwasserstoffe nur in sehr geringen Mengen erhalten. Es war weiter die Möglichkeit vorhanden, dass der Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{26}$ aus monomeren Vinylbromid¹⁾ und Xylol entstanden ist. Führt man den Versuch unter gleichen Bedingungen wie oben durch und verwendet statt des polymeren Vinylbromids das Monomere, das man als Gas einleitet, so ent-

¹⁾ Dieses Monomere könnte sich durch Spaltung des Polyvinylbromids gebildet haben.

stehen ebenfalls nur sehr geringe Mengen höhersiedender Kohlenwasserstoffe, die sehr unscharf sieden.

Endlich wurde auch in Dioxanlösung die Reduktion des Polyvinylbromids vorgenommen. Es entstehen aber auch hier nur in geringer Menge Kohlenwasserstoffe, die nicht einheitlich sind.

Reduktion des Poly-vinylbromids mit Jodwasserstoff und Phosphor¹⁾.

1,5 g Poly-vinylbromid wurde mit 6 g 70-proz. Jodwasserstoffsäure und 1 g rotem Phosphor 24 Stunden auf 170—180° erhitzt. Dabei hatte sich auf der Jodwasserstoffsäure ein Paraffinkohlenwasserstoff abgeschieden. Nach dem Waschen mit Alkohol und Natriumthiosulfat zur Entfernung von Jod wurde der grauweisse Körper in kochendem Xylol und Tetralin gelöst und durch Eintropfen der kochenden Lösung in Methylalkohol ausgefällt. Dabei erhält man ihn als weisse, flockige voluminöse Masse, in manchen Fällen auch als feinkörnigen Niederschlag. Das Produkt löst sich in hochsiedenden Kohlenwasserstoffen wie Tetralin, Dekalin restlos auf; in Benzol, Cyclohexan ist es nur bei Verwendung grosser Mengen Lösungsmittel völlig löslich. Vor dem Lösen quillt das Produkt etwas, zum Unterschied von den niedermolekularen Paraffinen. Der Schmelzpunkt liegt bei 112—116° und gibt mit dem von *Fischer* und *Tropsch*²⁾ hergestellten Paraffinkohlenwasserstoff vom Smp. 110° keine Depressionen. Das Produkt ist halogenfrei. Nach den Röntgenuntersuchungen ist dieses Produkt identisch mit einem ganz reinen Paraffinkohlenwasserstoff, wie sie durch Destillation erhalten werden, obwohl es, wie die nachstehenden Analysen zeigen, phosphorhaltig ist³⁾. Für die gittermässige Anordnung der Paraffinketten kommen diese kleinen Verunreinigungen nicht in Betracht⁴⁾. Der Kohlenwasserstoff wurde aus Tetralin zweimal, dann weitere zweimal aus Benzol-Xylolgemisch mit Methanol umgefällt. Smp. ca. 115°.

	0,2373 g Subst. gaben 0,7239 g CO ₂ und 0,3096 g H ₂ O
	0,2114 g Subst. gaben 0,6455 g CO ₂ und 0,2732 g H ₂ O
	5,66 mg Subst. gaben 0,0062 g (NH ₄) ₃ [PO ₄ · 12 MoO ₃]
C ₁₀₀ H ₂₀₂	Ber. C 85,48 H 14,52%
	Gef. „ 83,18; 83,29 „ 14,60; 14,46% P 1,85%

Um einen phosphorfreien Kohlenwasserstoff zu erhalten, wurde ein Produkt vielfach umgefällt. Weiter wurde seine Benzollösung längere Zeit mit gepulvertem Kalium gekocht, Methanol zugesetzt und der Kohlenwasserstoff wieder aus Tetralin umgefällt. Das weisse Produkt schmilzt dann bei ca. 114°, ist aber trotz der Behandlung phosphorhaltig.

¹⁾ Vergl. Diss. *W. Feisst*, Freiburg 1930.

²⁾ *Fischer* und *Tropsch*, B. **60**, 1330 (1927).

³⁾ Merkwürdigerweise lässt sich der Phosphorgehalt nicht an einer Färbung der Produkte erkennen.

⁴⁾ Ähnlich wie auch die Methoxygruppen im γ -Polyoxymethylen durch Röntgenuntersuchungen nicht beobachtet werden können, Z. physikal. Ch. **126**, 435 (1927).

3,96 mg Subst. gaben 12,125 mg CO₂ und 4,800 mg H₂O

4,255 mg Subst. gaben 12,895 mg CO₂ und 5,290 mg H₂O

5,048 mg Subst. gaben 0,0078 g (NH₄)₃[PO₄ · 12 MoO₃]

5,183 mg Subst. gaben 0,0096 g (NH₄)₃[PO₄ · 12 MoO₃]

C₁₀₀H₂₀₂ Ber. C 85,48 H 14,52%
 Gef. „ 83,47; 82,62 „ 13,56; 13,91% P 2,55; 3,06%

Molekulargewichtsbestimmungen nach *Rast* in Campher.

0,0140 g Subst., 0,0766 g Campher, Δ = 5,64¹ Mol.-Gew. 1300

0,0107 g Subst., 0,0777 g Campher, Δ = 3,66⁹ Mol.-Gew. 1505

0,0111 g Subst., 0,0842 g Campher, Δ = 3,44¹ Mol.-Gew. 1530

Ein Kohlenwasserstoff der Zusammensetzung C₁₀₀H₂₀₂ hat das Molekulargewicht 1402. Wenn man zur Berechnung der Molekelgrösse des Poly-vinylbromids diese Molekulargewichtsbestimmung zu Grunde legt, so kommt man zu einem Polymerisationsgrad von 50. Doch ist diese Berechnung nicht einwandfrei, da der Kohlenwasserstoff nicht rein ist.

Fraktionierung des Paraffinkohlenwasserstoffs: 2,8 g Paraffinkohlenwasserstoff vom Smp. 114⁰ werden zweimal mit je 50 cm³ Benzol ausgekocht. Der unlösliche Teil löst sich auch in grösseren Mengen Benzol nicht mehr auf, während das Rohprodukt in sehr viel Benzol völlig zur Lösung gebracht werden kann. Dieser unlösliche Teil wird in einem Gemisch von Tetralin und Xylol gelöst und mit Methylalkohol gefällt. Schwerlösliche Fraktion I; Smp. ca. 116⁰.

Um die leicht löslichen Anteile zu gewinnen, wurde der in Benzol gelöste Kohlenwasserstoff durch Methylalkohol ausgefällt und durch nochmaliges Lösen in Benzol und Ausfällen mit Methylalkohol gereinigt. Leicht lösliche Fraktion II; Smp. ca. 111⁰. Beide Fraktionen haben dasselbe Aussehen und unterscheiden sich nur in der Löslichkeit in Benzol und im Schmelzpunkt.

Fraktion I (Smp. 116³)

0,1826 g Subst. gaben 0,5598 g CO₂ und 0,2297 g H₂O

0,2182 g Subst. gaben 0,6663 g CO₂ und 0,2771 g H₂O

C₁₅₀H₃₀₂ Ber. C 85,54 H 14,46%

Gef. „ 83,61; 83,28 „ 14,07; 14,21%

Molekulargewicht in Campher nach *Rast* (Fraktion I).

0,0172 g Subst., 0,1652 g Campher, Δ = 1,95⁰ Mol.-Gew. 2135

0,0159 g Subst., 0,1648 g Campher, Δ = 1,93⁰ Mol.-Gew. 1999

C₁₅₀H₃₀₂ Ber. „ 2102

Fraktion II (Smp. 111⁰)

0,2608 g Subst. gaben 0,8060 g CO₂ und 0,3305 g H₂O

0,1672 g Subst. gaben 0,5173 g CO₂ und 0,2110 g H₂O

C₁₀₀H₂₀₂ Ber. C 85,48 H 14,52%

Gef. „ 84,28; 84,37 „ 14,18; 14,12%

Molekulargewicht in Campher nach *Rast* (Fraktion II).

0,0126 g Subst., 0,1188 g Campher, Δ = 3,11⁰, Mol.-Gew. 1346

0,0139 g Subst., 0,1206 g Campher, Δ = 3,24⁰, Mol.-Gew. 1422

C₁₀₀H₂₀₂ Ber. „ 1402

Beide Produkte sind noch phosphorhaltig. Wenn man zur Berechnung des Polymerisationsgrades die Werte des ersten Produktes zu Grunde legt, kommt man für die längsten Ketten des Poly-vinylbromids zu einem Polymerisationsgrad von 75 und einem Molekulargewicht von 8600. Doch sind diese Werte im theoretischen Teil den Berechnungen nicht zu Grunde gelegt, weil nicht sicher feststeht, ob der Phosphor in Form eines Phosphins gebunden ist, also ob event. ein sekundäres oder tertiäres Phosphin vorliegt, das entsprechend kürzere Kohlenstoffketten hat.

Darstellung eines reinen Paraffinkohlenwasserstoffes durch Destillation im Hochvakuum.

2,5 g phosphorhaltige Paraffinkohlenwasserstoffe vom Smp. 114° werden mit 1,5 g wasserfreiem Natronkalk vermischt und aus einem Säbelkolben im Hochvakuum destilliert. Beim Erhitzen über 400° geht der Hauptanteil des Destillates über. Insgesamt wurden ca. 2 g Destillat, also 80% Ausbeute erhalten. Das Rohprodukt ist ein weisser, wachsartiger Körper vom Smp. 88—90°. Zum Unterschied vom Ausgangsprodukt ist der Kohlenwasserstoff in Benzol leicht löslich und bedeutend niedriger molekular wie dieser. Bei der Destillation ist entweder eine Verkrackung eingetreten, oder es haben sich aus den tertiären Phosphinen die entsprechenden Paraffinkohlenwasserstoffe gebildet. Der Kohlenwasserstoff ist nach der Destillation völlig phosphorfrei. Zum Reinigen wird in wenig Benzol gelöst und mit Methanol ausgefällt.

3,747 mg Subst. gaben 11,740 mg CO₂ und 4,840 mg H₂O

3,750 mg Subst. gaben 11,735 mg CO₂ und 4,880 mg H₂O

C₅₀H₁₀₂ Ber. C 85,34 H 14,66%
 Gef. „, 85,45; 85,35 „, 14,45; 14,56%

Molekulargewicht in Campher nach *Rast.*

0,0103 g Subst., 0,1184 g Campher, Δ = 5,00° Mol.-Gew. 695

0,0124 g Subst., 0,1191 g Campher, Δ = 5,46° „ 762

C₅₀H₁₀₂ Ber. „ 702

Auch dieser Kohlenwasserstoff besteht aus einem Gemisch. Ca. 1 g wurde mit 25 cm³ trockenem Äther erhitzt und so ca. die Hälfte gelöst. Der unlösliche Teil wird in Benzol gelöst und mit Alkohol ausgefällt Fraktion I, Smp. 95°. Der leicht lösliche Teil wird in Äther gelöst und daraus mit Methanol gefällt. Fraktion II, Smp. 74—75°.

Molekulargewichte der Fraktionen in Campher nach *Rast.*

Fraktion I, Smp. ca. 95°:

0,0118 g Subst., 0,1289 g Campher, Δ = 4,24° Mol.-Gew. 863

0,0159 g Subst., 0,1428 g Campher, Δ = 5,35° „ 830

C₆₀H₁₂₂ Ber. „ 842

Fraktion II, Smp. 74—75°

0,0175 g Subst., 0,1638 g Campher, Δ = 8,61° Mol.-Gew. 496

0,0148 g Subst., 0,1522 g Campher, Δ = 7,34° „ 530

C₃₅H₇₂ Ber. „ 492

Kohlenwasserstoff aus benzollöslichem Poly-vinylbromid, Smp. 114–116°

3,930 mg Subst.	gaben 12,060 mg CO ₂ und 4,970 mg H ₂ O	
3,947 mg Subst.	gaben 12,100 mg CO ₂ und 5,000 mg H ₂ O	
5,083 mg Subst.	gaben 0,0047 g (NH ₄) ₃ [PO ₄ · 12 MoO ₃]	
5,410 mg Subst.	gaben 0,0072 g (NH ₄) ₃ [PO ₄ · 12 MoO ₃]	
C ₁₀₀ H ₂₀₂	Ber. C 85,49	H 14,51%
	Gef. „ 83,70; 83,60	„ 14,15; 14,17 P 1,53; 2,24%
0,0113 g Subst.,	0,114 g Campher,	Δ = 2,56° Mol.-Gew. 1549
0,0112 g Subst.,	0,115 g Campher,	Δ = 2,50° Mol.-Gew. 1557
C ₁₁₀ H ₂₂₂	Ber.	„ 1542

Reduktion des Poly-vinylchlorids.

Poly-vinylchloride wurden uns von der *I. G. Farbenindustrie A.-G.*, Höchst a. Main¹⁾, in zwei Sorten, einem leicht und einem schwer löslichen Produkt zur Verfügung gestellt²⁾. Besonders gross ist der Unterschied in der Löslichkeit in Benzol, Toluol und Xylol, in denen sich das leicht lösliche Produkt beim Erwärmen vollständig löst, das schwer lösliche Produkt nur spurweise. Dioxan und Tetrachloräthan lösen das leicht lösliche Produkt schon bei mässigem Erwärmen auf, das schwer lösliche erst beim höheren Erhitzen.

Auch diese Produkte wurden mit Jodwasserstoff und Phosphor reduziert, und zwar wurden 2 g Poly-vinylchlorid mit 8 g Jodwasserstoffsäure vom spezifischen Gewicht 2 und 1 g rotem Phosphor 40 Stunden auf 160° erhitzt. Das aus dem leicht löslichen Poly-vinylchlorid erhaltene Paraffin schmilzt bei 110–111°, ist relativ leicht löslich und hat ein geringeres Molekulargewicht als das Reduktionsprodukt des schwer löslichen Poly-vinylchlorids, das bei 116–117° schmilzt.

Paraffinkohlenwasserstoff aus dem leicht löslichen Poly-vinylchlorid, Smp. 110–111°.

0,2822 g Subst.	gaben 0,8694 g CO ₂ und 0,3566 g H ₂ O	
C ₁₀₀ H ₂₀₂	Ber. C 85,49	H 14,51%
	Gef. „ 84,02	„ 14,14%

Der Kohlenwasserstoff ist phosphorhaltig, doch wurde eine Phosphorbestimmung nicht ausgeführt.

Molekulargewichtsbestimmung nach Rast.

0,0196 g Subst.,	0,1883 g Campher,	Δ = 3,00°	M = 1390
0,0224 g Subst.,	0,2381 g Campher,	Δ = 2,8°	M = 1340
C ₉₅ H ₁₉₂	Ber.	„	1332

Kohlenwasserstoff aus dem schwer löslichen Poly-vinylchlorid, Smp. 116–117°.

4,450 mg Subst.	gaben 13,66 mg CO ₂ und 5,65 mg H ₂ O	
3,825 mg Subst.	gaben 11,72 mg CO ₂ und 4,89 mg H ₂ O	
4,995 mg Subst.	gaben 0,0068 g (NH ₄) ₃ [PO ₄ · 12 MoO ₃] ³⁾	
5,205 mg Subst.	gaben 0,0076 g (NH ₄) ₃ [PO ₄ · 12 MoO ₃]	
C ₁₂₀ H ₂₄₂	Ber. C 85,54	H 14,46%
	Gef. „ 83,56; 83,75	„ 14,30; 14,20 P 2,25; 2,41%

¹⁾ Für dieses Entgegenkommen möchte ich der *I. G. Farbenindustrie*, Höchst a. M., auch hier meinen verbindlichsten Dank aussprechen. *Staudinger*.

²⁾ Beide bestehen natürlich aus Gemischen Polymer-homologer.

³⁾ Diese wie die früheren Phosphorbestimmungen wurden nach der von *Pregl* angegebenen Mikromethode ausgeführt. Vergl. *Fr. Pregl*, die quantitative organische Mikroanalyse 1923, S. 151.

Molekulargewichtsbestimmung nach *Rast*.

0,0207 g Subst., 0,2013 g Campher, $\Delta = 2,15^\circ$ Mol.-Gew. 1913
 $C_{135}H_{272}$ Ber. „ 1892

Reindarstellung des Paraffinkohlenwasserstoffs aus Poly-vinylchlorid.

3 g phosphorhaltige Paraffinkohlenwasserstoffe aus Poly-vinylchlorid werden mit 0,5 g Natronkalk vermengt und im Hochvakuum destilliert. Der destillierte Kohlenwasserstoff ist völlig phosphorfrei, schmilzt bei $81-84^\circ$ und ist in Benzol leicht löslich.

3,220 mg Subst. gaben 10,10 mg CO_2 und 4,19 mg H_2O
 3,955 mg Subst. gaben 12,34 mg CO_2 und 5,15 mg H_2O
 $C_{50}H_{102}$ Ber. C 85,34 H 14,66%
 Gef. „ 85,56; 85,09 „ 14,56; 14,59%

Auch dieser Kohlenwasserstoff besteht aus einem Gemisch. Er wurde durch Behandeln mit Äther in einen Äther-leichtlöslichen und Äther-schwerlöslichen Teil getrennt, die sich im Schmelzpunkt und Molekulargewicht unterscheiden.

Molekulargewicht nach *Rast*, in Äther leicht löslicher Teil, Smp. $70-75^1$.

0,0123 g Subst., 0,0120 g Campher, $\Delta = 8,5^\circ$ Mol.-Gew. 482
 0,0148 g Subst., 0,1565 g Campher, $\Delta = 7,10^\circ$ „ 532
 $C_{40}H_{82}$ Ber. „ 562

Molekulargewicht nach *Rast*, in Äther unlöslicher Teil, Smp. $88-94^2$

0,0151 g Subst., 0,1453 g Campher, $\Delta = 5,4^\circ$ Mol.-Gew. 770
 0,0139 g Subst., 0,1225 g Campher, $\Delta = 5,9^\circ$ „ 768
 $C_{55}H_{112}$ Ber. „ 772

Zürich, Chemisches Institut der Eidgen. Technischen Hochschule, und Freiburg i/B., Chemisches Universitätslaboratorium.

Über hochpolymere Verbindungen.

45. Mitteilung¹⁾.

Über das asymmetrische Poly-dichloräthylen

von H. Staudinger und W. Feisst²⁾.

(9. VII. 30.)

Verschiedene Forscher³⁾ haben festgestellt, dass das asymmetrische Dichloräthylen wie das asymmetrische Dibromäthylen sich sehr leicht polymerisiert, und zwar noch leichter als das Vinylchlorid und Vinylbromid.

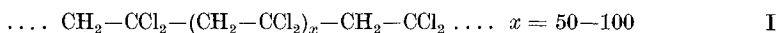
¹⁾ 44. Mitteilung siehe vorstehend.

²⁾ Vergl. Diss. W. Feisst, Freiburg i. B., 1930. Die Arbeit wurde 1928 abgeschlossen.

³⁾ *Regnault*, Ann. phys. et chim. [2], **69**, 151 (1838), J. pr. [1], **18**, 80 (1839): „Über die Polymerisation des asym. Dichloräthylens.“ *Sawitsch*, J. **1860**, 431: „Über die Polymerisation des asym. Dibromäthylens.“ *H. Biltz*, B. **35**, 3527 (1902): „Über die Polymerisation des asym. Chlorbromäthylens.“ Ferner *E. Baumann*, A. **163**, 317 (1872); *J. Denzel*, A. **195**, 206 (1879) und *G. Krämer*, B. **3**, 261 (1870).

Dabei geht es in hochmolekulare unlösliche Polymerisationsprodukte unbekannter Konstitution über. Die symmetrischen dihalogensubstituierten Äthylene polymerisieren sich bekanntlich nicht. Es ist allgemein der Fall, dass die asymmetrischen substituierten Äthylenderivate sich leichter polymerisieren, als die symmetrisch substituierten¹⁾.

Im Zusammenhang mit den Arbeiten über die Poly-vinylhaloide wurde auch das polymere asymmetrische Dichloräthylen untersucht, das uns vor einigen Jahren von der Technik in grösserer Menge zur Verfügung gestellt war²⁾. Poly-dichloräthylen hat ähnliche physikalische Eigenschaften, ein ähnliches Aussehen und ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie das Poly-vinylchlorid. Durch Behandeln mit Lösungsmitteln wie Benzol lässt es sich in leichter und schwerer lösliche Anteile trennen und besteht danach aus einem Gemisch von 50—100 Polymerhomologen. Es ist also ebenso konstituiert, wie die Poly-vinylhaloide.



Das Durchschnittsmolekulargewicht wurde bei diesem empfindlichen Körper nach der osmotischen Methode nicht festgestellt. Da die Viskosität seiner Lösungen aber gering ist, nehmen wir an, dass es sich auch hier wie bei den Vinylhaloiden um hemikolloide Produkte handelt, und zwar kann der Durchschnittspolymerisationsgrad ca. 50—100 betragen; denn bei der Reduktion werden ähnliche Paraffinkohlenwasserstoffe erhalten, wie bei der Reduktion des Poly-vinylchlorids.

Der Beweis, dass das Poly-dichloräthylen aus Fadenmolekeln aufgebaut ist, lässt sich in derselben Weise erbringen, wie bei den Polyvinylhaloiden. Durch Reduktion mit Phosphor und Jodwasserstoff entstehen hochmolekulare Paraffinkohlenwasserstoffe. Dieselben haben ein Durchschnittsmolekulargewicht von 2000; ein so hochmolekularer Paraffinkohlenwasserstoff kann bei der Reduktion nur erhalten werden, wenn in dem ursprünglichen Poly-dichloräthylen im Durchschnitt 75 Grundmolekeln zu einer langen Kette gebunden sind.

¹⁾ E. Suter, Diss. Zürich 1920; vergl. ferner H. Meerwein in „Methoden der organischen Chemie“, 3. Band, S. 1017 (1923). Auf die Polymerisationsfähigkeit der asymmetrischen Verbindungen im Gegensatz zu den symmetrischen hat zuerst R. Anschütz aufmerksam gemacht, B. 12, 2073 (1879). E. Suter hat darüber in seiner Dissertation, in der er den Einfluss der Substitution auf die Reaktionsfähigkeit der Kohlenstoffdoppelbindung untersucht, eine Zusammenstellung veröffentlicht. Er führt darin noch weitere Beispiele an, z. B. dass der asymmetrische Äthylen-dicarbonester sich zum Unterschied von den symmetrischen sehr leicht polymerisiert, ebenso, dass das asymmetrische Diphenyläthylen leichter in Polymere übergeht, als das symmetrische und dass endlich der Crotonester sich zum Unterschied von Metacrylester nicht polymerisiert.

²⁾ Eine grössere Menge des polymeren Produktes wurde uns in entgegenkommender Weise von der Direktion der I. G. Farbenindustrie, Werk Rheinfelden, zur Verfügung gestellt, die es als Nebenprodukt bei der Darstellung des Trichloräthylens erhalten hat. Für dieses Entgegenkommen möchten wir auch an dieser Stelle unseren verbindlichsten Dank aussprechen.

Diese Paraffinkohlenwasserstoffe sind phosphorhaltig, ohne dass sich der Phosphorgehalt entfernen liesse¹⁾; möglicherweise ist Phosphor resp. ein hochmolekularer Phosphorwasserstoff in kolloider Form adsorbiert oder es liegt ein Phosphin vor. Durch Destillation über Natronkalk werden daraus phosphorfremie Paraffinkohlenwasserstoffe erhalten, wie bei den Poly-vinylhaloiden; diese haben ein Durchschnittsmolekulargewicht von ca. 700, es liegen also Paraffine vor, die im Durchschnitt 50 Kohlenstoffatome in der Kette enthalten. Durch Fraktionieren mit Äther konnte aus dem destillierten Paraffin als schwerstlöslicher Anteil ein Kohlenwasserstoff vom Durchschnittsmolekulargewicht 830 erhalten werden; so ist erwiesen, dass mindestens 30 Grundmolekeln des asymmetrischen Dichloräthylens beim Polymerisationsprozess sich zu einer langen Kette vereinigt haben. Wir finden also die gleichen Resultate, wie bei der Reduktion der Poly-vinylhaloide.

Wie bei den Poly-vinylhaloiden wurde auch hier ein in Benzol unlösliches, also hochmolekulares asymmetrisches Poly-dichloräthylen und ein in Benzol leicht lösliches, also niedermolekulares reduziert. Aus dem ersteren resultiert ein Paraffinkohlenwasserstoff mit dem Durchschnittsmolekulargewicht 2300. Hier liegt also ein Paraffin vor, in dem durchschnittlich 160 Kohlenstoffatome in einer Kette vereinigt sind. Dieses entspricht einem Polymerisationsgrad des polymeren Produktes von 80. Aus dem niedermolekularen Polymeren entsteht ein Paraffin mit dem Durchschnittsmolekulargewicht 1400 und dieses Molekulargewicht entspricht Paraffinen mit der Kettenlänge von 100 Kohlenstoffatomen und einem Polymerisationsgrad des Polymeren von 50.

Folgende Zusammenstellung zeigt, dass aus den verschiedenen Polymeren, den Poly-vinylchloriden, Poly-vinylbromiden und dem asymmetrischen Poly-dichloräthylen Paraffinkohlenwasserstoffe ungefähr

Zusammenstellung.

Substanz	Schmelzp. des Paraffins	Durchschnittsmol.-gew.	Zusammensetzung des Paraffins	Berechnetes Mol.-gew.	Durchschnittl. Polymerisationsgrad des Polymeren
Asym. Poly-dichloräthylen					
leicht lösl. . .	112—113°	1450	C ₁₀₀ H ₂₀₂	1402	50
schwerlösl. . .	119—120°	2300	C ₁₆₀ H ₃₂₂	2242	80
Poly-vinylchlorid					
leichtlösl. . .	110—111°	1350	C ₉₅ H ₁₉₂	1332	48
schwerlösl. . .	116—117°	1900	C ₁₃₅ H ₂₇₂	1892	68
Poly-vinylbromid					
leichtlösl. . .	114—116°	1540	C ₁₁₀ H ₂₂₂	1542	55
schwerlösl. . .	121—122°	2000	C ₁₅₀ H ₃₀₂	2102	75

¹⁾ Vergl. vorige Mitteilung.

gleicher Molekelgrösse entstehen, wenn man die leicht und schwerlöslichen Teile reduziert. In den in Benzol schwerlöslichen Fraktionen liegen danach bei allen Polymeren Produkte vom Polymerisationsgrad 60—80 vor, bei den leichtlöslichen dagegen Produkte vom Polymerisationsgrad 45—55¹⁾.

Bei der Destillation dieser Paraffine über Natronkalk tritt ein Verkracken ein, und es werden aus den verschiedenen Produkten Paraffinkohlenwasserstoffe von ungefähr der gleichen Kettenlänge erhalten. Dies ist verständlich, weil Paraffinketten nur bis zu einer gewissen Grössenordnung auch im Hochvakuum unzersetzt destillierbar sind.

	Destilliertes unfrakt. Paraffin:		Leichtlösliche Paraffinfraktion:	
	Smp.	Durchschn.-mol.-gew.	Smp.	Durchschn.-mol.-gew.
Asym. Poly-dichloräthylen	88—89°	730	74—75°	510
Poly-vinylchlorid	81—84°	—	70—75°	510
Poly-vinylbromid	88—89°	730	74—75°	515

	Schwerlösliche Paraffinfraktion:				
	Smp.	Durchschnitts-mol.-gew.	Zusammensetzung d. Paraffins	Berechnetes Mol.-gew. des Paraffins	Durchschnitts-Polymerisationsgrad auf Grund d. Mol.-gew. der schwerstlösl. Fraktion
Asymmetrisches Poly-dichloräthylen	95°	830	C ₆₀ H ₁₂₂	842	30
Poly-vinylchlorid	88—94°	770	C ₅₅ H ₁₁₂	772	28
Poly-vinylbromid	95°	845	C ₆₀ H ₁₂₂	842	30

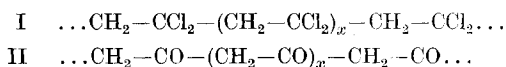
Reaktionen des Poly-dichloräthylens.

Das Poly-dichloräthylen wurde mit einer ganzen Reihe von Reagenzien, Phenolen, aromatischen Aminen umgesetzt in der Hoffnung, auf diese Weise hochmolekulare Farbstoffe und Arzneimittel zu erhalten²⁾. Die Reaktion zwischen Phenolen und hochmolekularen Halogenderivaten, Kautschukdibromiden, ist schon von *C. O. Weber*³⁾ studiert

¹⁾ Da nicht sicher ist, in welcher Weise Phosphor in dem Paraffin enthalten ist, sind die Rückschlüsse auf die Kettenlänge aus den phosphorhaltigen Produkten nicht sicher. Doch ist die Übereinstimmung der Molekulargewichte der Paraffine aus den leicht- und schwerlöslichen Fraktionen bemerkenswert.

²⁾ Solche Arbeiten wurden schon in Zürich in Aussicht genommen; vergl. *E. Geiger* *Helv.* **10**, 530 (1927). ³⁾ *B.* **33**, 791 (1900).

worden. Die Reaktion verläuft nicht so einfach, wie es dieser Forscher und die weiteren Bearbeiter dieses Gebietes, *Fisher, Gray* und *Mc. Colm*¹⁾, ferner *E. Geiger*²⁾ annehmen, denn es tritt neben der Substitution auch Cyclisierung ein. Darüber soll in weiteren Arbeiten berichtet werden. Beim Poly-dichloräthylen konnten bei diesen Umsetzungen ebenfalls nicht die erwarteten Körper erhalten werden. Die Verbindungen waren vielfach auch nach längerer Reaktion noch halogenhaltig, z. B. das Einwirkungsprodukt von Anilin auf Poly-dichloräthylen. Diese Umsetzungen müssen noch weiter studiert werden. Von Interesse wäre es gewesen, durch vollständigen Austausch des Chlors gegen Sauerstoff ein hochpolymeres Polyketon³⁾ (Formel II) zu erhalten, das gleichzeitig als hochmolekulares Polymerisationsprodukt des Ketens Interesse gehabt hätte. Aber ein glatter Austausch der Chloratome ist bei diesen hochpolymeren Verbindungen nicht zu erreichen:



Besonderes Interesse bot die Frage, ob man aus den Fadenmolekeln des Poly-dichloräthylens durch Abspaltung von Halogenwasserstoff zu einem Poly-allen oder Poly-acetylen (vergl. Formel IV oder V) kommen könne; diese Ketten sollten eine neue Modifikation des Kohlenstoffs darstellen, in der dieser in Form von Fadenmolekeln auftritt; dadurch sollte entschieden werden, ob sich eindimensionale Makromolekeln des Kohlenstoffs bilden können — oder ob der Kohlenstoff nur in Form der zweidimensionalen Makromolekeln im Graphit, oder in dreidimensionalen Makromolekeln, Diamant und amorphe Kohle, auftritt⁴⁾. Aber auch diese Frage liess sich bisher nicht lösen; bis jetzt gelang es nicht, durch Einwirkung von Chlorwasserstoff abspaltenden Mitteln, wie Pyridin, Chinolin, Natriumäthylat, Natriumamylat einen halogenfreien Stoff herzustellen, sondern bei Einwirkung dieser Reagenzien wird zwar Halogenwasserstoff in mehr oder weniger grosser Menge abgespalten; es entstehen halogenärmere Produkte, die schliesslich 70—80% Kohlenstoff enthalten, weiter ausser Chlor noch Sauerstoff oder Stickstoff. Diese Reaktionsprodukte sind völlig unlöslich und stellen Pulver dar, die Gase ausserordentlich stark adsorbieren, die also eine grosse Oberfläche haben. Wir stellen uns die Bildung dieser Stoffe so vor, dass bei der teilweisen Halogenwasserstoffabspaltung die einzelnen Ketten (vergl. Formel III) mit ihren ungesättigten Stellen miteinander in Reaktion treten und dass so dreidimensionale Molekeln entstehen. Diese sind dann völlig unlöslich. Im Innern dieser drei-

1) *Am. Soc.* **48**, 1309 (1926).

2) *Helv.* **10**, 530 (1927).

3) Dieses Polyketon müsste als β -Diketon leicht gespalten werden.

4) Über zwei- und dreidimensionale Makromolekeln vergl. *H. Staudinger*, *Z. angew. Ch.* **42**, 72 (1929).

Versuchsteil.

Darstellung des asymmetrischen Poly-dichloräthylens.

Für unsere Versuche wurde uns von der *I.-G. Farbenindustrie*, Werk Rheinfelden, einmal ein Trichlor-äthylenvorlauf zur Verfügung gestellt, der zu 92—95% aus Trichlor-äthylen und zu 5—8% aus asymmetrischem Dichlor-äthylen bestand. Durch fraktionierte Destillation mittels eines *Widmer*-Aufsatzes wurden die Bestandteile getrennt und das asymmetrische Dichlor-äthylen Sdp. 35—38° isoliert. Am Licht polymerisiert sich das Produkt sehr rasch, aber auch im Dunkeln gehen 10 g nach sechstägigem Stehen zu 90% in das Polymere über. Grössere Mengen von Poly-dichloräthylen wurden durch Belichten des Trichlor-äthylenvorlaufs gewonnen; es scheidet sich dann das Polymere in Form eines feinen Pulvers aus. Grössere Mengen davon wurden uns schliesslich von der Technik zur Verfügung gestellt. Die verschiedenen Produkte unterscheiden sich in der Löslichkeit. In kochendem Tetralin und Tetrachlor-äthan sind die Produkte völlig löslich. In Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Äthylenbromid und Benzol sind sie mehr oder weniger löslich. Unlöslich sind sie in Äther, Alkohol und Eisessig. Zum Reinigen wurden die Produkte in Tetralin gelöst und diese Lösung mit Alkohol oder Petroläther ausgefällt. Dass beim Lösen keine Zersetzung unter Halogenwasserstoffabspaltung eintritt, zeigen folgende Analysen:

0,1712 g Subst. gaben 0,1560 g CO₂ und 0,0327 g H₂O

0,1863 g Subst. gaben 0,5514 g AgCl

C₂H₂Cl₂ Ber. C 24,75 H 2,08 Cl 73,17%

Gef. „ 24,85 „ 2,13 „ 73,22%

Das Produkt ist völlig gesättigt. Beim Erhitzen über 120° zersetzt es sich unter Verkohlung und Halogenwasserstoffabspaltung. Bei der Zersetzung im Hochvakuum konnten in ca. 20-proz. Ausbeute flüssige Destillate erhalten werden, doch sind diese Produkte noch nicht näher untersucht.

Überführung von Poly-dichloräthylen in einen Paraffinkohlenwasserstoff.

1,5 g Poly-dichloräthylen wurde mit 7 g 70-proz. Jodwasserstoffsäure und 1 g rotem Phosphor 24 Stunden auf 170—180° erhitzt. Die erhaltenen Paraffinkohlenwasserstoffe werden mit Alkohol von Jod befreit und durch Lösen in Tetralin und Ausfällen mit der vierfachen Menge Methanol oder Äthanol gereinigt. Sie gleichen vollständig den aus den Vinylhaloiden erhaltenen. Hauptsächlich die höherschmelzenden quellen beim Behandeln mit Tetralin oder Dekalin zu einer gelatinösen Masse, die erst beim Siedepunkt des Lösungsmittels in Lösung geht. Xylol, Toluol und Benzol lösen die Kohlenwasserstoffe nur zum Teil. Naphthalin und Campher lösen sie leicht auf. Der Schmelzpunkt der Kohlenwasserstoffe liegt nach dem Umfällen zwischen 110 und 120°.

Die Produkte sind phosphorhaltig und dieser Phosphorgehalt konnte auch bei diesen Kohlenwasserstoffen wie bei den aus Poly-vinylhaloiden erhaltenen durch vielfaches Umfällen, durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure, mit Alkalilauge usw. nicht entfernt werden.

Kohlenwasserstoff aus Tetralin, 4 mal umgefällt, Smp. 114°.

3,885 mg Subst. gaben 11,760 mg CO₂ und 4,970 mg H₂O

3,945 mg Subst. gaben 11,980 mg CO₂ und 4,910 mg H₂O

C₁₅₀H₃₀₂ Ber. C 85,54 H 14,46%
 Gef. „ 82,55; 82,82 „ 14,31; 13,82%

Molekulargewicht nach *Rast.*

0,0177 g Subst., 0,1685 g Campher, Δ = 1,95° Mol.-Gew. 2190

0,0112 g Subst., 0,1346 g Campher, Δ = 1,68° „ 1981

C₁₅₀H₃₀₂ Ber. „ 2102

Fraktionierung des Reduktionsproduktes.

Diese Paraffinkohlenwasserstoffe bestehen aus Gemischen. Durch Kochen mit Benzol können die leichter löslichen Anteile entfernt werden.

In Benzol lösliche Fraktion, Smp. ca. 111°.

3,859 mg Subst. gaben 11,930 mg CO₂ und 4,870 mg H₂O

3,768 mg Subst. gaben 11,640 mg CO₂ und 4,740 mg H₂O

C₁₀₀H₂₀₂ Ber. C 85,49 H 14,51%
 Gef. „ 84,31; 84,25 „ 14,12; 14,07%

Molekulargewichtsbestimmung nach *Rast.*

0,0162 g Subst., 0,1548 g Campher, Δ = 2,79° Mol.-Gew. 1499

0,0128 g Subst., 0,1408 g Campher, Δ = 2,59° „ 1404

C₁₀₀H₂₀₂ Ber. „ 1402

In Benzol unlösliche Fraktion, Smp. 116—117°.

3,285 mg Subst. gaben 9,950 mg CO₂ und 4,020 mg H₂O

3,605 mg Subst. gaben 10,950 mg CO₂ und 4,440 mg H₂O

C₁₆₀H₃₂₂ Ber. C 85,57 H 14,43%
 Gef. „ 82,61; 82,83 „ 13,69; 13,77%

Molekulargewichtsbestimmung nach *Rast.*

0,0174 g Subst., 0,1488 g Campher, Δ = 1,96° Mol.-Gew. 2380

0,0185 g Subst., 0,1720 g Campher, Δ = 1,77° „ 2431

C₁₆₀H₃₂₂ Ber. „ 2242

Beide Produkte sind phosphorhaltig.

Darstellung von reinem Paraffinkohlenwasserstoff.

Zur Gewinnung von phosphorfremem Kohlenwasserstoff wird der bei der Reduktion erhaltene Kohlenwasserstoff (1,3 g) nach Zusatz von 1 g Natronkalk im Hochvakuum destilliert. Das Destillat ist in Benzol leicht löslich und wird aus der Benzollösung mit Alkohol ausgefällt. Smp. 88—89°.

3,834 mg Subst. gaben 12,060 mg CO₂ und 4,800 mg H₂O

3,738 mg Subst. gaben 11,760 mg CO₂ und 4,680 mg H₂O

C₅₀H₁₀₂ Ber. C 85,37 H 14,63%
 Gef. „ 85,79; 85,78 „ 14,01; 14,00%

Molekulargewicht nach *Rast*.

9,104 mg Subst.,	90,02 mg Campher	$\Delta = 5,80^{\circ}$	Mol.-Gew.	697
9,136 mg Subst.,	100,02 mg Campher	$\Delta = 4,90^{\circ}$	„	745
$C_{50}H_{102}$	Ber.		„	702

Dieser Paraffinkohlenwasserstoff besteht ebenfalls aus einem Gemisch von leichter und schwerer löslichen Teilen. Zur Trennung wurden 0,5 g mit 50 cm³ Äther im *Soxhlet* extrahiert und aus der ätherischen Lösung die leicht löslichen Teile mit Methanol ausgefällt.

Molekulargewicht (nach *Rast*) des in Äther leichtlöslichen Teiles, Smp. 74—75^o.

0,0148 g Subst.,	0,1521 g Campher,	$\Delta = 7,63^{\circ}$	Mol.-Gew.	510
0,0129 g Subst.,	0,1408 g Campher,	$\Delta = 7,30^{\circ}$	„	502
$C_{36}H_{74}$	Ber.		„	506

Molekulargewicht (nach *Rast*) des in Äther schwerlöslichen Teiles, Smp. ca. 95^o.

0,0167 g Subst.,	0,1492 g Campher,	$\Delta = 5,31^{\circ}$	Mol.-Gew.	843
0,0191 g Subst.,	0,1612 g Campher,	$\Delta = 5,78^{\circ}$	„	820
$C_{60}H_{122}$	Ber.		„	844

Fraktionierung des Poly-dichloräthylens und Reduktion der Fraktionen.

100 g Poly-dichloräthylen werden in 500 cm³ Tetrachlor-äthan durch Erhitzen auf dem Wasserbad gelöst. Beim Erkalten der filtrierten Lösung fallen 19 g Poly-dichloräthylen aus (schwerst lösliche Fraktion). Durch Zusatz von 200 cm³ Methanol werden 41 g Polymeres gefällt. Durch Zugabe von 1 Liter Methanol werden die leichtestlöslichen Teile, 37 g, ausgeschieden. Die Fraktionierung der einzelnen Teile wird in gleicher Weise nochmals wiederholt und 12 g Poly-dichloräthylen gewonnen, die in Tetrachlor-äthan sehr schwer löslich sind, und 22 g, die in Tetrachlor-äthan und Tetralin auch in der Kälte sich lösen und nur durch Zusatz von Methanol ausgefällt werden.

Die leicht- und schwerlösliche Fraktion wird mit Jodwasserstoff und rotem Phosphor reduziert. Das schwerlösliche, also hochmolekulare Poly-dichloräthylen liefert ein Reduktionsprodukt vom Smp. 119—120^o, das sich in Benzol kaum, in Tetralin beim Kochen langsam löst. Die leichtlösliche Fraktion gibt einen Kohlenwasserstoff vom Smp. 112—113^o, der in Benzol teilweise löslich ist und sich in kochendem Tetralin leicht auflöst. Dieser letztere niedermolekulare Kohlenwasserstoff quillt nicht so stark wie der erste. Beide Kohlenwasserstoffe sind phosphorhaltig, und zwar der höhermolekulare stärker als der niedermolekulare, wie die Differenzen der Kohlenwasserstoffwerte zeigen.

Hochmolekulares Paraffin vom Smp. 119—120^o aus unlöslichem Poly-dichloräthylen.

3,621 mg Subst. gaben	10,760 mg CO ₂ und	4,488 mg H ₂ O
3,248 mg Subst. gaben	9,662 mg CO ₂ und	4,037 mg H ₂ O
$C_{160}H_{322}$	Ber. C 85,57	H 14,43%
	Gef. „ 81,04; 81,13	„ 13,86; 13,90%

Molekulargewicht nach *Rast*.

0,0169 g Subst.,	0,1542 g Campher,	$\Delta = 1,86^{\circ}$	Mol.-Gew.	2357
0,0136 g Subst.,	0,1405 g Campher,	$\Delta = 1,68^{\circ}$	„	2306
$C_{160}H_{322}$	Ber.		„	2242

Niedermolekulares Paraffin vom Smp. 112–113° aus leichtlöslichem Poly-dichloräthylen.

3,870 mg Subst. gaben 11,910 mg CO₂ und 4,895 mg H₂O

3,290 mg Subst. gaben 10,140 mg CO₂ und 4,198 mg H₂O

C ₁₀₀ H ₂₀₂	Ber. C 85,54	H 14,46%
	Gef. „ 83,93; 84,05	„ 14,15; 14,27%

Molekulargewicht nach *Rast*.

0,0147 g Subst., 0,1588 g Campher, Δ = 2,50° Mol.-Gew. 1481

0,0128 g Subst., 0,1392 g Campher, Δ = 2,53° „ 1453

C ₁₀₀ H ₂₀₂	Ber.	„	1402
-----------------------------------	------	---	------

Weitere Versuche mit Poly-dichloräthylen.

Beim Behandeln des Poly-dichloräthylens mit Zinkstaub und Eisessig unter Durchleitung von Chlorwasserstoff wurde hier nicht ein flüchtiger Kohlenwasserstoff erhalten, sondern es bildet sich ein unlösliches chlorhaltiges Produkt, das ungefähr auf 2 Kohlenstoffe 1 Chlor hat, also durch Abspaltung von einer Molekel Halogenwasserstoff entstanden ist. Die Analysen stimmen allerdings sehr ungenau, denn ein solches Produkt ist nur sehr schwer zu reinigen. Weiter findet die Halogenwasserstoffabspaltung in der langen Kette nicht regelmässig statt.

0,2561 g Subst. gaben 0,3809 g CO₂ und 0,0320 g H₂O

0,3101 g Subst. gaben 0,4873 g CO₂ und 0,0504 g H₂O

0,3480 g Subst. gaben 0,7822 g AgCl

0,2014 g Subst. gaben 0,4558 g AgCl

(C ₂ HCl) _x	Ber. C 39,69	H 1,63	Cl 58,64%
	Gef. „ 40,56; 42,85	„ 1,39; 1,81	„ 55,60; 55,97%

Umsetzungen mit Anilin.

Beim Kochen von Poly-dichloräthylen mit Anilin tritt Halogenwasserstoffabspaltung ein. Nach achtstündigem Kochen enthält das Produkt noch ca. 7% Chlor; nach 14-tägigem Kochen ist der Chlorgehalt auf 1% gesunken. Nach Zusatz von Sodalösung wird das Anilin mit Wasserdampf abgeblasen; dabei geht auch Diphenylamin über. Das Umsetzungsprodukt scheidet sich als braunschwarze Masse aus, die in Benzol, Alkohol, Aceton leicht löslich ist. Zum Reinigen wird das Produkt in Benzol gelöst, mit Petroläther gefällt und so als braunes Pulver erhalten.

0,2588 g Subst. gaben 0,7916 g CO₂ und 0,1130 g H₂O

0,2193 g Subst. gaben 0,6647 g CO₂ und 0,0915 g H₂O

0,1030 g Subst. gaben 8,80 cm³ N₂ (13°, 744 mm)

0,1132 g Subst. gaben 9,65 cm³ N₂ (15°, 745 mm)

0,4241 g Subst. gaben 0,0204 g AgCl

0,6331 g Subst. gaben 0,0292 g AgCl

C ₈ H ₇ N ¹⁾	Ber. C 82,0	H 6,0	N 12,0%
	Gef. „ 83,42; 82,66	„ 4,86; 4,67	„ 9,9; 9,8 Cl 1,19; 1,13%

¹⁾ $\left(\begin{array}{c} \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \parallel \\ \text{CH}_2 - \text{C} - \end{array} \right)_n$

Umsetzungen mit Natrium-methylat, -äthylat, Trimethylamin, Pyridin und Chinolin.

Auch beim Behandeln mit diesen Reagenzien resultieren nie chlorfreie Körper. Es entstehen unlösliche Produkte mit wechselndem Chlorgehalt. Bei kurzem Behandeln wird etwas mehr als 1 Mol Chlorwasserstoff abgespalten. Durch sehr langes Erhitzen mit Natriumamylat konnte ein Produkt erhalten werden, das 2% Chlor enthält. Der Kohlenstoffgehalt dieser Produkte ging im günstigsten Fall nicht über 80%. Es konnte also bei allen diesen Versuchen aus dem Polydichloräthylen keine besonders kohlenstoffreiche Substanz erhalten werden. Die Reaktionsprodukte sind in allen Fällen unlösliche, pulverige, dunkelgefärbte Produkte.

Freiburg i/B., Chemisches Universitätslaboratorium.

Zur Kenntnis der Kieselsäurehydrate

von **W. D. Treadwell** und **W. Wieland**.

(16. VII. 30.)

Die Frage nach den bestehenden Hydraten der Kieselsäure ist in neuester Zeit wieder von verschiedener Seite eingehend bearbeitet worden. So ist versucht worden durch Trocknung von Kieselsäurehydrat über Schwefelsäuren von bekannter Dampftension, Haltepunkte in der Tensionskurve der Kieselsäurehydrate aufzufinden. Nach dieser Methode hatte bereits *van Bemmelen*¹⁾ eingehende Versuche ausgeführt, die ihn zu der wichtigen Erkenntnis führten, dass die Entwässerungsvorgänge an der Kieselsäure nur zum kleinen Teil reversibel verlaufen. Während *van Bemmelen* und auch *Zsigmondy* aus dem Verlauf der Entwässerungskurven über Schwefelsäure nicht auf chemisch definierte Kieselsäurehydrate geschlossen haben, machen *Schwarz* und *Richter*²⁾ auf Grund ihrer Trocknungsversuche des Kieselsäurehydrates über Schwefelsäuren verschiedener Tensionen die Existenz von Metakieselsäure: H_2SiO_3 und von Dikieselsäure: $H_2Si_2O_5$ wahrscheinlich. Sehr erschwert wird die Auffindung der stationären Tensionswerte durch den Umstand, dass die Geschwindigkeit der Entwässerung sehr stark vom Verteilungsgrad der Kieselsäurehydrate abhängt. Für die Existenz der Dikieselsäure sprechen auch die röntgenographischen Befunde von *J. Hengstenberg*³⁾, der an Kieselsäurehydraten aus Natriummetasilikat amorphe, an dem Hydrat

¹⁾ Z. anorg. Ch. **13**, 233 (1897); **59**, 225 (1908); **62**, 1 (1909).

²⁾ B. **57**, 1477 (1924); **58**, 73 (1925); **60**, 1111, 2263 (1927); **62**, 31 (1929).

³⁾ B. **60**, 1111 (1927).

aus Natriumdisilikat dagegen krystalline Struktur durch das Röntgenbild feststellte. Durch Erhitzen des Dikieselsäurehydrates auf 150° C verschwand die krystalline Struktur im Röntgenbild.

Auf die Möglichkeit der Verdrängung des Hydratwassers aus der Kieselsäure durch organische Lösungsmittel hatte bereits *Graham*¹⁾ hingewiesen. Durch Behandlung der wasserreichen Kieselsäurehydrate mit Alkohol und Äther resp. Aceton und Äther nach *Willstätter*²⁾ haben *Schwarz* und *Menner*³⁾ Trocknungsversuche bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt. Neben der Meta- und Dikieselsäure wurde von den Autoren auch noch die Existenz von höheren polymeren Kieselsäuren wahrscheinlich gemacht. Ob man auf höher polymere Kieselsäurehydrate als chemisch einheitliche Stoffe auf Grund der Entwässerungskurven schliessen darf, ist von *Schwarz* und *Richter* später in Frage gestellt worden⁴⁾.

Den Trocknungsversuchen mit organischen Lösungsmitteln nahestehend sind auch die Versuche von *Biltz*⁵⁾ mit flüssigem Ammoniak, wobei ein Austausch des Wassers gegen Ammoniak eintritt, ein Vorgang also, der einerseits die Dipolnatur von Wasser und Ammoniak vergleicht, und andererseits jedenfalls nach den Möglichkeiten der Raumerfüllung an der Oberfläche der Kieselsäure bestimmt ist.

In neuester Zeit sind von *P. A. Thiessen* und *O. Koerner*⁶⁾ eine Reihe von Tensionsmessungen an Kieselsäurehydraten, die nach *Grimaux*⁷⁾ durch Hydrolyse des Orthokieselsäure-äthylesters erhalten worden waren, mitgeteilt worden. Im Bereich von 11—20° C stellen die Autoren die Existenz der folgenden Hydrate fest:

Tabelle 1

Kieselsäurehydrat		Temperatur ° C	Differenz der Tension gegen reines Wasser
SiO ₂	H ₂ O		
2	5	11	3,3 mm Hg
1	2 Orthosäure	11	4,8 „ „
2	3 Pyrosäure	11	6,8 „ „
1	1 Metasäure	11	8,2 „ „
2	1 Meta-dikieselsäure	20	14,4 „ „

Auf jeden Fall zeigen diese Messungen, dass zwischen den einzelnen Hydraten nur sehr geringe Differenzen in der Dampftension bestehen, sodass sich die Bildungsenergie der einzelnen Hydrate nur wenig voneinander unterscheiden kann. Die unausbleiblichen Alterungs-

¹⁾ A. **121**, 36 (1862).

²⁾ loc. cit.

⁴⁾ loc. cit.

³⁾ B. **57**, 1477 (1924); **58**, 73 (1925).

⁵⁾ Z. El. Ch. **33**, 491—497 (1927).

⁶⁾ Z. anorg. Ch. **182**, 347 (1929); ferner Z. anorg. Ch. **189**, 168—182 (1930).

⁷⁾ C. r. **93**, 105 (1884).

erscheinungen der Kieselsäurehydrate scheinen darauf hinzuweisen, dass die oben erwähnten Hydrate metastabile Zwischenstufen darstellen, die nur durch rasche Trocknung der Hydrate gefasst werden können. Dadurch werden die Unterschiede verständlich gegenüber den Ergebnissen bei der langsamen Trocknung der Kieselsäurehydrate, wie sie bei *van Bemmelen's*¹⁾ Versuchen zur Anwendung kam.

Solange auf 1 Mol Kieselsäure mindestens 120 Mole Wasser vorhanden sind, lässt sich das Wasser schon durch leichten Druck abpressen. Mit 30—40 Molen Wasser im Gel ist dieses bereits so konsistent, dass es sich schneiden lässt. Gele mit etwa 12 Molen Wasser sind schon zerreibbar. Unterhalb von 6 Molen Wasser stellen die Gele trockene Pulver dar.

Während die Tensionsmessungen über das Verhältnis Aufschluss gaben, in welchem sich die Kieselsäure mit Wasser verbindet, haben andererseits Bestimmungen der Diffusionsfähigkeit von Kieselsäuresolen und der Gefrierpunktniedrigung einen Einblick in die Molekulargröße der Kieselsäurehydrate gegeben. So haben *Mylius* und *Groschuff*²⁾ die folgenden grundlegenden Beobachtungen gemacht: Die aus ihren Alkalisalzen durch Salzsäure freigesetzte Kieselsäure polymerisiert sich anfangs sehr rasch, dann langsamer. Die polymeren Kieselsäuren, die zunächst entstehen, von *Mylius* und *Groschuff* α -Säuren genannt, sind als molekular gelöst zu betrachten, da sie noch die Fähigkeit besitzen, durch tierische Membranen leicht zu diffundieren, während gleichzeitig ihre beträchtliche Gefrierpunktsdepression im Mittel nur wenige Siliciumatome im Komplex anzeigt. Bei der weiteren Polymerisation verlieren dann die Kieselsäuren bald die Eigenschaft durch tierische Membranen zu diffundieren und vermögen von diesem Stadium an Eiweisslösungen zu koagulieren. Eine wesentlich feinere Differenzierung des Polymerisationsverlaufes auf Grund von fortlaufenden kryoskopischen Messungen und Bestimmungen der Diffusionsfähigkeit verdankt man *Willstätter* und seinen Mitarbeitern³⁾. Die Herstellungsverfahren für die Monokieselsäure, ihre rasche Umwandlung in Dikieselsäure und insbesondere die empfindliche Abhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit von der Acidität der Lösung sind von diesen Autoren zum ersten Male eingehend studiert worden. Die Frage nach den in Lösung erkennbaren Hydraten der Kieselsäure ist bis jetzt noch kaum diskutiert worden.

Die Einblicke in die Konstitution mehrbasischer Säuren, die sich aus ihrem acidimetrischen Verhalten ergeben, veranlasste uns, die Titration von Alkalisilikatlösungen mit Säure einerseits und ebenso den umgekehrten Vorgang, die Überführung kolloidaler Kieselsäure in Alkalisilikat durch Zusatz von Lauge potentiometrisch zu untersuchen. Dabei sollte auf den zeitlichen Verlauf der Einstellung des Gleichgewichtes

¹⁾ Z. anorg. Ch. **59**, 225 (1908).

²⁾ B. **39**, 116 (1906).

³⁾ B. **61**, 2280 (1928).

besondere Aufmerksamkeit verwendet werden, um womöglich neben der raschen Reaktion der Wasserstoff- und Hydroxylionen die langsameren Vorgänge der Hydratation der Polykieselsäuren beobachten zu können.

Die Gelatinierung der Kieselsäure ändert zunächst an ihrer Lauge-löslichkeit nur wenig. Es verschwinden aber bei der Gelatinierung doch eine Anzahl der anfänglich vorhandenen sauren Hydroxylgruppen durch Bildung von Sauerstoffbrücken. Man wird sich daher vorzustellen haben, dass die Einwirkung von Lauge auf neutrales Gel zunächst in einer Peptisation der Teilchen besteht. Auf diese folgt eine Rückbildung der Hydroxylgruppen durch Hydratation, worauf dann in rascher Reaktion mit den Hydroxylionen der Lauge Silikationen entstehen.

Im folgenden soll nun die langsame Titration der Kieselsäure mit Lauge und im Anschluss daran der Verlauf von schnell geführten Titrationen beschrieben werden.

Apparatur und Arbeitsweise.

Als Ausgangsmaterial für unsere Versuche diene eine halbmolare Natriumsilikatlösung, die in folgender Weise hergestellt worden war: Aus technischer Wasserglaslösung wurde in üblicher Weise durch Versetzen mit konz. Salzsäure die Kieselsäure als Gallerte gefällt, ohne Verwendung eines Säureüberschusses, sodass eine möglichst körnige Gallerte erhalten wird. Diese wurde nun auf der Nutsche mit heissem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion gewaschen, was mit Rücksicht auf die körnige Struktur des Gels leicht möglich war. Durch Trocknen bei 95° C ging der Wassergehalt rasch auf 24,3% herab, was etwa der Zusammensetzung der Metakieselsäure mit 23% entspricht. Der Chlorgehalt dieses Gels wurde durch elektrometrische Titration bestimmt; zu dem Zweck wurde eine gewogene Menge des Gels in halogenfreier Lauge gelöst und vorsichtig mit Salpetersäure neutralisiert, sodass nur ein schwach opaleszierendes Kieselsäuresol erhalten wurde. In dieser Lösung wurde nun das vorhandene Chlorion mit Silbernitrat unter Verwendung der elektrometrischen Bestimmung des Endpunktes titriert.

Ein g des Gels enthielt $2,6 \times 10^{-4}$ g Chlor.

Aus dem erhaltenen Gel, das ein staubiges weisses Pulver darstellt, können Silikatlösungen durch Behandeln mit Lauge leicht hergestellt werden. Zu den folgenden Versuchen wurde eine Lösung verwendet, welche erhalten worden war durch Auflösen von 1 Mol des Kieselsäurehydrats in 2 Molen Natronlauge, einer Lösung von Natriummetasilikat entsprechend.

Als Titrationsgefäss diene ein Becherglas mit zwei seitlichen Stützen über dem Boden, durch welche die Vergleichselektrode und die Titrationssonde eingeführt waren. Als erstere diene die Normal-Calomel-

elektrode, als letztere eine mit Palladiumschwarz überzogene Goldspirale von ca. 1 cm Länge, die im Durchmesser von ca. 4 mm gewickelt worden war. Durch die Spirale hindurch konnte reiner Wasserstoff zur Aktivierung der Elektrode eingeleitet werden. Auf die Reinigung des Wasserstoffs von Sauerstoff wurde besondere Sorgfalt verwendet. Wir liessen zu dem Zweck den Bombenwasserstoff durch eine ca. 80 cm hohe Säule von alkalischer Hydrosulfidlösung streichen. Das Gas wurde durch den Boden eines Glasfiltertiegels eingeleitet, sodass es in feinen Bläschen durch die Absorptionsflüssigkeit emporstieg. Der Titrationsbecher war oben durch eine vierfach durchbohrte Gummiplatte verschlossen.

Durch die eine Bohrung war die Bürettenspitze eingeführt, durch die zweite mit Hilfe eines Quecksilberverschlusses ein mechanisch angetriebener Glasrührer. Die dritte Bohrung trug die Potentialsonde. Durch die vierte wurde der Wasserstoffstrom abgeleitet, während durch einen Tubus am Boden des Gefässes die Normal-Calomelektrode einmündete. Die Potentiale wurden nach der Kompensationsmethode mit Verwendung eines *Zeiss'schen* Schleifengalvanometers als Nullinstrument bestimmt. Vor jeder Titration wurde die Indikatorelektrode frisch palladiert. Die Verwendung einer rasch einstellenden Elektrode war uns besonders wichtig, da Verzögerungen oder Hemmungen im normalen Kurvenverlauf uns die langsam verlaufende Hydratation der Kieselsäure anzeigen sollten.

In den Titrationskurven des Natriumsilikats mit Salzsäure sind jeweilen zwei Potentialsprünge erkennbar: ein erster flach verlaufender Sprung, etwa bei $p_H = 11$, dessen Lage mit der Konzentration der Lösung deutlich variabel ist. Dann ein schroffer Potentialabfall zwischen $p_H = 7$ und 6,5, welcher die vollendete Freisetzung der Kieselsäure anzeigt. Die folgenden Tabellen zeigen den Verlauf von langsam geführten Titrationen.

Tabelle 2

25 cm ³ 0,05 m. Natriumsilikat mit 0,1-n. Salzsäure. Vergl. Kurve Fig. 2.									
cm ³ HCl	Milli- volt	cm ³	Milli- volt	cm ³	Milli- volt	cm ³	Milli- volt	cm ³	Milli- volt
0	1 009	8	967	15	886	22	797	27	411
1	1 005	9	957	16	878	23	730	28	407
3	997	10	949	17	869	23,5	767	29	403
4	991	11	928	18	859	24	601	30	400
5	986	12	914	19	852	25	433	24,5	447
6	980	13	903	20	850	26	418		
7	975	14	895	21	845				

Tabelle 3

25 cm ³ 0,5-m. Natriumsilikat mit n. Salzsäure.									
cm ³ HCl	Milli-volt	cm ³ HCl	Milli-volt	cm ³ HCl	Milli-volt	cm ³ HCl	Milli-volt	cm ³ HCl	Milli-volt
0	1 044	6	1 028	11	987	16	943	21	844
1	1 042	7	1 022	12	979	17	917	22	800
2	1 038	8	1 017	13	973	18	895	23	754
3	1 036	9	1 009	14	964	19	884	24	390
5	1 031	10	999	15	956	20	769	30	345

25 cm ³ 0,005-m. Natriumsilikatlösung mit 0,01-n. Salzsäure.									
cm ³ HCl	Milli-volt	cm ³ HCl	Milli-volt	cm ³ HCl	Milli-volt	cm ³ HCl	Milli-volt	cm ³ HCl	Milli-volt
0	943	9	884	15	835	21	774	25	533
1	938	10	875	16	830	22	740	26	502
2	934	11	867	17	823	23	651	27	468
3	930	12	859	18	814	23,5	614	28	459
5	918	13	852	19	804	24	596	29	454
7	903	14	844	20	792	24,5	585	30	449

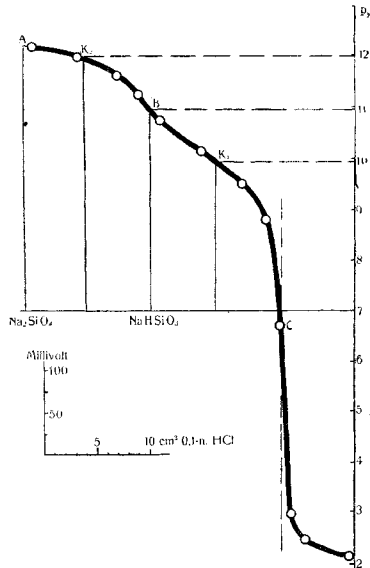


Fig. 1.

Fig. 1 veranschaulicht den Verlauf der Titration von 0,05-m. Natriumsilikat mit 0,1-n. Salzsäure. Aus der Mitte der flachen Stellen der Kurven, wo gemäss der Titration die Hälfte der Neutralisation der ersten

resp. der zweiten Stufe vorliegt, liest man als Werte für die Konstanten der Säure die folgenden Beträge ab:

$$K_1 = 10^{-9,7}; \quad K_2 = 10^{-12}$$

Während der Titration der Natriumsilikatlösung mit Salzsäure beobachteten wir im Stufenphotometer von *Zeiss* das nephelometrische Verhalten der Lösung. Während dem blossen Auge die Lösungen meistens bis zum Schluss als vollkommen klar erscheinen, zeigte das Nephelometer, dass zu Beginn der Titration eine Minimaltrübung erscheint, die rasch bis zu einem nachher konstant bleibendem Werte ansteigt. Man sieht daraus, dass die Titration sehr bald nach ihrem Beginn ein polydisperses System darstellt. Ähnliche Werte für die Konstanten der Kieselsäure sind auch von *Hügg*¹⁾ elektrometrisch gefunden worden. Aus den Titrationskurven von *Britton*²⁾ lassen sich ganz ähnliche Beträge für die Konstanten ablesen, während die Pufferstudien von *Bogue*³⁾ weniger gut mit unseren Beobachtungen übereinstimmen, vor allem aber die Veränderlichkeit der „Konstanten“ mit der Konzentration der Lösung erkennen lassen. Uns kommt es für die folgenden Betrachtungen vor allem auf den Abstand der beiden Konstanten an, welcher viel weniger als die Einzelwerte der Konstanten mit der Konzentration variiert und zu $p_H = 2,3$ angenommen werden kann.

Dieser relativ geringe Abstand scheint darauf hinzuweisen, dass die sauren Hydroxylgruppen der Kieselsäuren nicht unmittelbar benachbart sind, sondern vielmehr durch ganz schwache Hydroxylgruppen oder Sauerstoffatome getrennt stehen. Bemerkt sei noch, dass kaum ein Unterschied in den Titrationskurven zu erkennen ist, wenn dieselben rasch, im Verlauf von ca. $\frac{1}{2}$ Stunde oder langsam, im Verlauf von 2—3 Stunden aufgenommen wurden.

Wesentlich grösser dagegen sind die Unterschiede im Kurvenverlauf, wenn man umgekehrt von der Kieselsäure ausgeht und mit Lauge die Rückbildung des Metasilikats bewirkt. Bei langsamer Titration erhält man dasselbe Kurvenbild wie bei der Säuretitation. Bei rascher geleiteter Titration indessen sieht man aus der Tendenz der Potentiale sich nachträglich nach der positiven Seite zu verschieben, dass das Gleichgewicht zwischen der Kieselsäure und der Lauge sich nur langsam einstellt. In der Kieselsäurelösung, von welcher bei der Titration ausgegangen wird, ist zum mindesten ein Teil der Kieselsäure in hochpolymerer Form vorhanden. Der Bildung des Metasilikats mit zugefügter Lauge muss daher zunächst eine Depolymerisation vorausgehen, die man sich wohl in der Art eines Peptisationsprozesses zu denken hat.

Die Titrationskurven in Fig. 2 veranschaulichen die Verhältnisse. Da es hier darauf ankam, die Titrationsen mit einer besonders rasch sich einstellenden Indikatorelektrode auszuführen, um die Reaktionsgeschwin-

¹⁾ Z. anorg. Ch. **155**, 21 (1927).

²⁾ Soc. **129**, 425 (1925).

³⁾ Am. Soc. **42**, 2575 (1920).

digkeit der Kieselsäure mit der Lauge möglichst frei von der Trägheit der Sonde zu fassen, haben wir eine Anzahl von Titrations mit der Antimonelektrode ausgeführt. Die kleinen Unsicherheiten, mit welchen die Einstellung der Potentiale an dieser Elektrode, wie überhaupt an den Metalloxydelektroden erfolgt, waren ohne Belang für unsere Versuche. Wir erhielten mit der Antimonsonde ganz analoge Titrationskurven wie mit der Wasserstoffelektrode. Die Reaktionsverzögerung liegt im Bereich von $p_H = 8-10$, also etwa bei der Umwandlung der Kieselsäure in die Disilikatstufe. Obwohl wir zunächst nicht über qualitative Messungen hinausgekommen sind, glauben wir doch, dass sich durch genaue zeitliche Verfolgung der Auflösung von Kieselsäure in Lauge, zumal nach der konduktometrischen Methode, der Vorgang der Hydratation beobachten lässt.

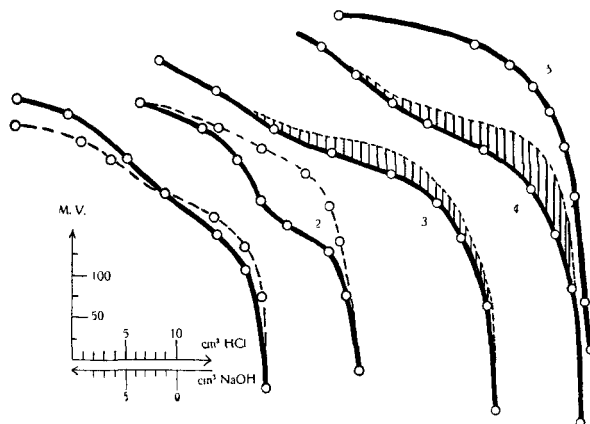


Fig. 2.

- Kurve 1. Titration von Na_2SiO_3 mit HCl vergl. Kurve 1, Fig. 1, und unmittelbar darauf folgende Rücktitration mit 0,1-n. NaOH. (Wasserstoffelektrode.)
- Kurve 2. Titration von Na_2SiO_3 mit HCl bis zu $p_H = 3$ und Rücktitration mit 0,1-n. NaOH nach 16 Stunden. (Antimonelektrode.)
- Kurve 3. Titration eines auf elektrolytischem Wege (s. S. 851 ff.) hergestellten Hydrosols mit 0,1-n. NaOH. (Wasserstoffelektrode.) Gestrichelte Kurve = Gebiet der langsamen Gleichgewichtseinstellung.
- Kurve 4. Titration einer frisch gelatinierten Kieselsäure mit 0,1-n. NaOH. (Wasserstoffelektrode.) Gestrichelte Kurve = Gebiet der langsamen Gleichgewichtseinstellung.
- Kurve 5. Titration des auf S. 845 beschriebenen, bei 90°C getrockneten Gels mit NaOH 0,1-n. (Wasserstoffelektrode.)

Für das Vorhandensein eines Orthosilikations liefert die potentiometrische Titration keinerlei Anhaltspunkte.

Nach Abschluss unserer Versuche, die Ende 1928 vorlagen, haben Willstätter, Krauth und Lobinger¹⁾ ganz ähnliche Titrationskurven publiziert, wie wir sie in Fig. 2 mitteilen.

¹⁾ B. 61, 2280 (1928).

Wir sind damit beschäftigt, diese Verzögerungserscheinungen bei der Titration der Kieselsäurehydrate mit Lauge durch Anwendung von Registriermethoden noch genauer zu studieren.

Bemerkenswert ist der Verlauf der Titration von Natriumsilikat in alkoholischer Lösung. Bei langsamen Säurezusatz erhielten wir in der 50-proz. alkoholischen Lösung die Kurve einer Laugetitration, bei rascherem Säurezusatz dagegen die Andeutung einer Disilikatstufe (Vergl. Fig. 3). Gegen Schluss der Titration scheidet sich an den Wänden des Titrationsgefäßes ein kaum sichtbarer Belag von gallertiger Kieselsäure ab unter dem wasserentziehenden Einfluss des anwesenden Alkohols. Es wird also die Hydrolyse des Natriumsilikats in Folge der raschen Alterung und Abscheidung der Kieselsäure unter dem Einfluss des Alkohols begünstigt, während ja die Hydrolyse im homogenen System durch den Alkohol gehemmt werden müsste im Vergleich zur wässrigen Lösung, da $(C_2H_5 \cdot) \cdot (OH')$ mindestens 34 Mal kleiner ist als $(H \cdot) \cdot (OH')^1$. Die langsam geführte Titration deutet darauf hin, dass der Alkohol die gesamte Kieselsäure in hochpolymeres Gel umgewandelt hat. Nach den Beträgen der Dampftension solcher Gele, wie sie von *Thiessen* und *Koerner*²⁾ gefunden worden sind, wird der eben erwähnte Effekt des Alkoholzusatzes ohne weiteres verständlich.

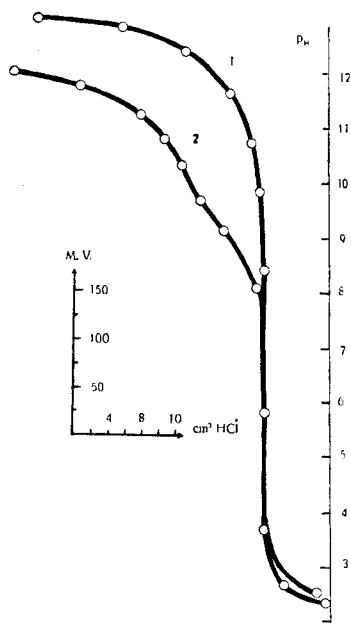


Fig. 3.

¹⁾ Vergl. *J. H. Hildebrand*, *Am. Soc.* **44**, 2824 (1922) und *Helv.* **11**, 391 (1928).

²⁾ l. c.

Tabelle 4

Titration von 10 cm ³ 0,2-n. Natriummetasilikat (f = 1,10) in 25 cm ³ 99,9-proz. Alkohol mit 0,1-n. Salzsäure (f = 0,991) als 50-proz. alkoholische Lösung. Titration bei 20° C.							
Zeit in Minuten	cm ³ HCl	Brückenabl.	in Millivolt	Zeit in Minuten	cm ³ HCl	Brückenabl.	in Millivolt
0	1,6	920	1 036	97	17,5	852	992
5	1,6	923	1 039	100	17,5	853	993
10	1,6	921	1 037	103	18,0	843	981
14	2,0	911	1 031	108	18,0	844	982
17	2,0	917	1 034	112	18,5	832	970
19	2,0	918	1 034	116	18,5	834	971
22	4,0	910	1 030	118	19,0	822	958
25	4,0	916	1 033	122	19,0	820	956
28	7,2	908	1 030	125	19,5	804	938
35	7,2	908	1 030	129	19,5	806	940
38	8,1	905	1 028	131	20,0	789	920
40	8,1	905	1 028	138	20,0	791	921
43	9,0	903	1 027	141	20,5	761	886
46	10,0	900	1 025	145	20,5	758	884
51	10,0	902	1 026	148	21,0	696	811
56	11,0	899	1 025	150	21,0	680	792
59	13,0	890	1 020	153	21,5	575	670
65	13,0	891	1 021	158	21,5	550	642
68	14,0	884	1 015	160	22,0	448	523
73	14,0	888	1 018	165	22,0	442	515
75	15,0	880	1 013	166	24,0	390	455
80	15,0	880	1 013	170	26,0	376	438
83	16,0	872	1 008	180	26,0	377	439
88	16,0	873	1 009				
90	17,0	859	1 001				
95	17,0	860	1 002				
				Dauer der Titration 3 Stunden			
Dargestellt in Fig. 3, Kurve 1. Seite 850.							

Tabelle 5 zeigt eine Titration, bei der die Kieselsäure rasch in ca. 30-proz. alkoholischer Lösung mit Salzsäure titriert wurde. Eine graphische Darstellung dieser Titration gibt Kurve 2 in Fig. 3, S. 850, wieder.

Von besonderem Interesse schien uns das Studium der Silikatbildung an salzfreien kolloidalen Kieselsäuren, deren Koagulation in einer zum voraus angebbaren Weise erfolgt. Wir haben uns daher mit der Darstellung von kolloidaler Kieselsäure für diese Zwecke beschäftigt. An den bisher vorgeschlagenen Methoden kann ausgesetzt werden, dass sie je nach der Zeit, welche für die Dialyse der salzhaltigen Lösungen erforderlich ist, in verschiedener Beschaffenheit erhalten wird, und erst auf Grund einer besonderen Analyse des Dialysats auf die gewünschte Konzentration gebracht werden kann. Wir versuchten nun, Alkalimetasilikatlösungen dadurch zu entsalzen, dass wir sie in der *Hildebrand'schen* Zelle mit einer Quecksilberkathode und einer Platinanode der Elektrolyse unterwarfen. Am Quecksilber wird das Natrium in Form des verdünnten Amalgams abgeschieden, während anodisch

Sauerstoffentwicklung eintritt. Dabei muss freilich mit einer begünstigten Polymerisation der Metakieselsäure gerechnet werden. Unter Benützung der in Fig. 4 abgebildeten Versuchsanordnung, in welcher rasch durch die Apparatur fließendes Quecksilber als Kathode diente, deren Amalgamgehalt jeweils von der Salzsäure *K* zerstört wurde, konnten Lösungen von ca. 0,5-n. Metasilikat im Verlauf von 1—2 Stunden bis auf Spuren von Natrium befreit werden. Die erhaltenen Lösungen blieben vollständig klar, gingen aber im Verlauf von etwa 1 Stunde in ein glasklares konsistentes Gel über. Besonders wichtig für unsere Zwecke war der Umstand, dass sich die Kieselsäuresole nach dieser Methode in gewünschter Konzentration herstellen liess. Die Übereinstimmung verschiedener Proben im Molekularzustand der Kieselsäure ergab sich einerseits aus dem kryoskopischen Verhalten, vor allem aber aus der übereinstimmenden Zeit, welche gleich konzentrierte Lösungen bis zu ihrer Gelatinierung beanspruchten.

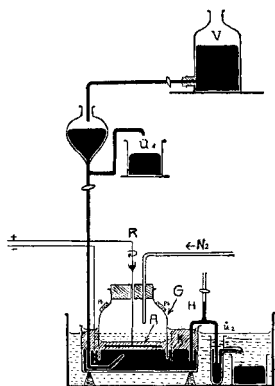


Fig. 4.

Tabelle 5.

Titration von 10 cm ³ Natriummetasilikat 0,2-n. + 20 cm ³ 96-proz. Alkohol mit 0,1-n. Salzsäure, bei 20° C.					
cm ³ HCl	Brücken- abl.	Millivolt	cm ³ HCl	Brücken- abl.	Millivolt
0	791	966	19	643	785
4	777	950	20	626	762
6	765	932	21	603	736
8	753	920	22,25	553	675
10	733	895	23	516	628
12	702	855	24	346	422
13	692	844	26	318	388
15	676	822	32	305	372
17	661	804	Dauer der Titration ca. 20 Min.		

Die Anode *A* besteht aus einer runden Platinscheibe von 5 cm Durchmesser, die mit 200 Umdrehungen pro Minute rotiert. Ihr Abstand von der Kathode beträgt 2—3 mm.

Die Kathode ist die von der Glasglocke *G* abgegrenzte Quecksilberfläche. Durch zwei Überlaufvorrichtungen \ddot{u}_1 und \ddot{u}_2 wird es ermöglicht, das Amalgam durch frisches Quecksilber kontinuierlich zu ersetzen, und durch den Heber *K* wird zugleich erreicht, dass der Abstand zwischen Anode und Kathode stets gleich bleibt.

Diese Anordnung hat den grossen Vorteil, dass damit eine beliebige Alkalisilikatlösung ohne Änderung ihrer Konzentration in sehr kurzer Zeit fast vollständig vom Alkali befreit werden kann.

Es ist wichtig, dass der Elektrolyt gut gerührt wird. Seine Schichthöhe sollte 5 cm nicht überschreiten, weil sonst leicht zu grosse Aciditätsunterschiede entstehen, was meist vorzeitige Gelatinierung zur Folge hat.

Die Glasglocke *G* steht auf einem Y-förmigen Glasstab im Quecksilber. Sie dient zur Aufnahme des Elektrolyten. Oben ist sie durch einen Gummistopfen verschlossen und zugleich mit einem Bleiring *Pb* beschwert, um ihr Halt auf der Unterlage zu geben. Im kathodischen Aussenraum wird das gebildete Amalgam durch die Einwirkung von Salzsäure, die aber mit dem Elektrolyten nicht in Berührung kommt, rasch zersetzt. Zur Beschleunigung dieser Reaktion (Aufhebung der Wasserstoffüberspannung) ist eine Spirale aus Nickeldraht mit dem Quecksilber in leitende Verbindung gebracht.

Die Elektrolyse wurde mit annähernd konstanter Spannung von 7,5 Volt ausgeführt. Die Stromstärke fiel während des Versuches von 0,8 auf 0,02 Amp. herab. Silikatlösungen bis zu 0,5-m. Konzentration konnten in Mengen von 40 cm³ im Verlauf von ca. 2 Stunden vom Alkali bis auf Spuren befreit werden. Die Lösungen bleiben beim normalen Verlauf der Elektrolyse vollkommen klar. Abscheidung von Kieselsäure an der Anode wurde nicht beobachtet.

Tabelle 6.

Verlauf der Elektrolyse von Na ₂ SiO ₃ mit der fliessenden Quecksilberkathode.		
Zeit in Minuten	Stromstärke in Ampère	Verhältnis von SiO ₂ zu Na ₂ O im Elektrolyten.
0	1,30	1,00
2	1,25	—
4	1,10	—
10	0,90	0,71
20	0,69	0,51
30	0,46	—
37	0,38	0,28
50	0,125	—
52	—	0,15
65	0,14	0,08
75	0,10	0,05
77	—	0,01 Umschlagspunkt v. Phenolphthalein!
125	0,04	0,004
150	0,02	0,002

Eigenschaften der erhaltenen Elektrosole.

Nach kurzem Stehen erstarrten die wasserhellen Sole zu vollkommen transparenten Gallerten, in welchen dann erst nach weiterem Stehen allmählich eine Trübung auftrat. Sehr bemerkenswert war hierbei die gute Reproduzierbarkeit des Gelatinierungsverlaufes. Sole, die in ganz bestimmter Zeit zum glasklaren Gel erstarrten, liessen sich nach unserer Elektrolysenmethode ohne Schwierigkeit herstellen. Unter diesen Umständen schien es von besonderem Interesse, den Gelatinierungsvorgang genauer zu untersuchen.

Gefrierdepression der erhaltenen Sole. Bei der anodischen Entladung des Sauerstoffs in der Quecksilberzelle ist anzunehmen, dass die Polymerisation von Monosilikationen begünstigt wird, da sie an der Anode eine lokale Konzentrationsvermehrung durch die Überführung erfahren. Wir prüften daher die Gefrierdepression an einer 0,025-m. Silikatlösung im Verlauf der Elektrolyse. Zu dem Zweck wurden Proben von 5 cm³ entnommen, mit denen einerseits die Gefrierdepressionen, andererseits der Alkaligehalt durch acidimetrische Titration bestimmt wurde. Durch Abzug der Depression des Alkalisilikats, die wir von äquivalent konzentrierten Lösungen von Natriumsulfat entnommen haben, wurde die Depression, welche auf die vorhandene Kieselsäure entfällt, ermittelt, gemäss den Daten der folgenden Tabelle.

Tabelle 7.

Verlauf der Elektrolyse von 0,025-m. Natriummctasilikat.

Zeit in Minuten	Klemmen- spannung in Volt	Strom- stärke in Ampère	Leit- fähigkeit in 1/Ohm	Gefrier- punkt in ° Cel.	SiO ₂ Na ₂ O
0	7,2	0,80	0,114	0,180	1,000
3	7,3	0,75	0,103	—	—
9	7,6	0,55	0,072	—	—
10	—	—	—	0,111	0,660
12	7,8	0,45	0,058	—	—
21	7,9	0,33	0,042	—	—
23	—	—	—	0,050	0,360
30	8,1	0,26	0,032	—	—
42	8,2	0,17	0,020	—	—
60	—	—	—	0,42	0,100
73	8,4	0,10	0,012	—	—
75	—	—	—	0,019	0,080
92	8,45	0,05	0,006	—	0,048
122	8,45	0,045	0,0053	0,015	—
140	—	—	—	—	0,025
360	8,5	0,020	0,0023	0,010	0,011

Man sieht daraus, dass sehr bald die Dikieselsäurestufe erreicht ist, und dass die Polymerisation langsam weiter geht, bis ein mittleres Molekulargewicht von 273 erreicht ist. Dies entspricht dem Endzustand der Elektrolyse in der praktisch vollständig entsalzten Lösung. Die Reaktion dieser Lösung ist gegen Lackmus neutral. Der Punkt, bei dem die Entfärbung von Phenolphthalein erfolgt, ist in Tabelle 6 angegeben. In konzentrierteren Lösungen geht die Polymerisation, bis die Entsalzung erreicht ist, noch weiter.

Zeitlicher Verlauf der Gelatinierung. Beim Stehen bei Zimmertemperatur gelatinieren die ca. 0,5-m. Sole innerhalb von einer Stunde, wobei der Übergang vom dünnflüssigen Sol in das kompakte Gel auf ein Intervall von wenigen Minuten begrenzt erscheint, ohne dass von blossem Auge eine Trübung in der Gallerte zu erkennen ist.

1. Die Viskositätsänderung des Soles. Wir verfolgten die Änderung der (empirisch definierten) Viskosität. Zu diesem Zwecke wurden die Ausflusszeiten von 0,2 cm³ 3-proz. Sol aus einer Kapillare von 0,97 mm Durchmesser während der Sol-Gel-Umwandlung gemessen. Aus den bei konstantem Überdruck ausgeflossenen Volumina wurden die Ausflussgeschwindigkeiten berechnet. Charakteristisch für unsere Sole ist eine für etwa 90% der Beobachtungszeit nahezu konstante Ausflusszeit. Kurz vor der Gelatinierung ändert sich die Ausflusszeit sprunghaft in wenigen Minuten bis etwa zum Tausendstel des anfänglichen Wertes. Tabelle 8 enthält unsere Beobachtungen; Fig. 5 deren graphische Darstellung (vergl. Kurve 1), wobei t/Q die Ausflusszeit pro Volumen (0,2 cm³) Sol bedeutet, und somit ein Mass für die Viskositätszunahme darstellt.

Tabelle 8.

Zeit in Min.	t/Q	$\log t/Q$
5	2,0	0,301
15	2,5	0,397
30	3,2	0,505
60	6,2	0,785
80	32	1,505
83	60	1,778
85	240	2,380
90	>3300	>3,477
91	Gel!	

Die Änderung der Zähigkeit des Soles erfolgt mit solcher Schnelligkeit, wie wir sie bei isotherm verlaufenden chemischen Vorgängen nicht kennen. Dieser Umstand deutet darauf hin, dass der Gelatinierungsvorgang also nicht als typischer chemischer Vorgang aufzufassen ist.

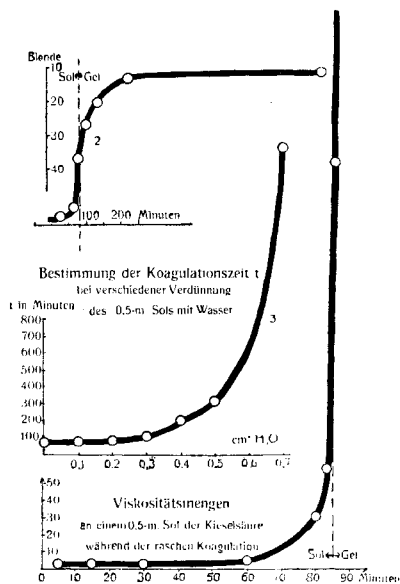


Fig. 5.

2. Temperaturverlauf während der Gelatinierung: Diese haben wir sorgfältig mit der folgenden Versuchsanordnung kontrolliert: Ein Reagensglas von 2,5 cm Durchmesser mit 30 cm³ des elektrolytisch hergestellten Sols (3% SiO₂) wurde in ein Dewar-Gefäß gestellt und mit einem Beckmann-Thermometer, das ca. 5 cm in das Sol eintauchte, die Temperatur während der Gelatinierung verfolgt. Tabelle 9 gibt die gemessenen Temperaturen während der Sol-Gel-Umwandlung wieder. Aus diesen Daten ist ersichtlich, dass die Wärmetönung bei der Gelbildung unterhalb unserer Beobachtungsmöglichkeit lag. An Solen anderer Herstellungsart haben *Wiedemann* und *Lüdeking*¹⁾, ferner *Daerwinkel*²⁾ ähnliche Messungen ausgeführt. Ihre Sole bzw. Gele waren aber stark salzhaltig und die Wärmetönungen bei der Sol-Gel-Umwandlung zeigte eine Abhängigkeit vom jeweils zugegebenen Koagulationsmittel. Die Autoren fanden pro g SiO₂ eine Wärmetönung von einigen g-Calorien.

Tabelle 9.

Zeit in Minuten	Temp. in 1/100° C
70	3398
75	3381
82	3380
85	½ Sol – ½ Gel
86	3380
100	3381

¹⁾ Ann. Physik. 25, 145 (1885).

²⁾ Z. anorg. Ch. 66, 20 (1910).

3. Die Refraktion während der Gelatinierung. Wir untersuchten das Brechungsvermögen mit den Instrumenten nach *Abbé* und nach *Pulfrich* und konnten wie Tabelle 10 zeigt, keine messbare Änderung von n_D feststellen. Diese Messungen wurden bei konstanter Temperatur von $22,5^\circ$ C ausgeführt.

Tabelle 10.

Zeit in Minuten	n_D nach <i>Abbé</i>	i n_D für Prisma <i>I d</i>	n_D nach <i>Pulfrich</i>
7	1,3358	66 37' 30" =	1,33588
15	1,3358	66 37' 20" =	1,33588
24	1,3358	66 37' 30" =	1,33588
40	1,3358	66 37' 20" =	1,33588
90	Sol-Gel-Umwandlung!		
100	1,3358	66 37' 30" =	1,33588
1000	1,3358	66 37' 30" =	1,33588

4. Änderung der Leitfähigkeit während der Sol-Gel-Umwandlung. In einem Leitfähigkeitsgefäß mit einer Widerstandskapazität von 0,157 wurde die Leitfähigkeit eines 0,5-m. Soles während der Gelatinierung gemessen. Die Ergebnisse der Messungen, die nach der *Wheatstone*'schen Methode mit dem Induktorium und einem hochempfindlichen Telephon als Nullinstrument ausgeführt wurden, enthält Tabelle 11.

Tabelle 11.

Leitfähigkeitsmessungen während der Gelatinierung der Kieselsäure.		
Zeit in Minuten	Brücke	Temperatur
15	476	10,5
25	429,5	17,8
35	430,5	17,6
45	431,0	17,5
55	431,5	17,5
60	431,5	17,6 ← Sol-Gel-
65	431,5	17,6 Umwandlg.
70	431,5	17,7
720	434,5	17,7
3600	438,0	17,6

Interessanterweise zeigt die Leitfähigkeit während der Gelatinierung keine auf diesem Wege bestimmbare Abnahme. Eine Änderung der Leitfähigkeit konnte erst lange nach der Gel-Bildung festgestellt werden.

(Vergl. Tabelle 11.) Diese Beobachtung zeigt mit aller Deutlichkeit, dass man den Gelatinierungsvorgang nicht als eine normale Viskositätsänderung der Lösung auffassen kann, sonst hätte sich dieselbe in einer bemerkenswerten Abnahme der Leitfähigkeit zeigen müssen. Das Fehlen einer Wärmetönung bei dem ausserordentlich rasch erfolgenden Gelatinierungsprozess zwingt dazu, die Gelatinierung nicht als chemischen Vorgang aufzufassen. Am besten vereinbar mit den Eigenschaften der polymeren Kieselsäure könnte man sich die Gelatinierung wie folgt vorstellen: Die Polymerisation der Kieselsäure führt über die noch molekulargelösten Oligosäuren hinweg zu den kolloidalen Lösungen der hochpolymeren Form. Die Teilchen dieser Sole lagern sich, wenn sie nicht genügend durch Aufladung geschützt sind, zu Fäden und flächenhaften Gebilden zusammen, und streben danach, das Dispersionsmittel einzuschliessen, wodurch die Zunahme der Viskosität zustande kommt. Beim Erstarrungspunkt wäre danach das Lösungsmittel praktisch vollständig eingeschlossen.

Unter der speziellen Annahme, dass dieser Vorgang proportional mit der Zeit fortschreite, müsste sich die Änderung der Viskosität η durch einen Ausdruck von der Form

$$\eta = \frac{\eta_0}{1 - at} \dots \dots \dots 1)$$

darstellen lassen. — Ausgehend von den zu den Zeiten $t = 5$ und $t = 85$ empirisch gefundenen Werten für die Viskosität $\eta = 2$, bzw. = 240, findet man nach Formel 1) für $a = 0,01167$, und für die Viskosität η_0 zur Zeit $t = 0$ ergibt sich durch Extrapolation der Wert 1,88. Wie Tabelle 12 zeigt, stimmen die η -Werte nach Gleichung 1) gut mit den gefundenen überein.

Tabelle 12.

Zeit in Minuten	η nach Formel 1) berechnet	η nach Formel 2) berechnet	η gefunden
0	1,88	(1,88)	—
5	(2,0)	2,0	2,0
15	2,3	2,26	2,5
30	2,9	2,88	3,2
60	6,25	6,20	6,2
80	28,5	29,2	32
83	60,5	59,5	60
85	(240,0)	(240,0)	240
86	∞	∞	—

Legt man andererseits den Verbrauch der Kieselsäure zum Aufbau der Micellen gemäss einer monomolekularen Reaktion zu Grunde, so ergibt sich für die zeitliche Änderung der Viskosität der Ausdruck

$$\eta = \frac{\eta_0}{1 - a'(1 - 10^{-bt})} \dots \dots \dots 2)$$

Setzt man wieder für zwei Zeiten ($t = 0$ und $t = 85$) die gefundenen Werte $\eta = 1,88$ bzw. 240 ein, so erhält man nach Gleichung 2) für die beiden Konstanten $a' = 127,08$ und $b = 4,0 \times 10^{-5}$. Berechnet man nun mit diesen Daten nach Formel 2) die Viskositäten für verschiedene Zeiten, so findet man die in Tabelle 12 angegebenen Werte. Auch hier ist die Übereinstimmung der berechneten Resultate mit den Versuchsergebnissen recht gut.

5. Das Tyndallphänomen während der Sol-Gel-Umwandlung.

Während der Gelatinierung zeigt das anfänglich klare Kieselsäuresol die Entstehung einer schwachen Trübung, welche im Nephelometer deutlich beobachtet werden kann. Diese Trübung zeigt im Momente der Erstarrung des Sols ihre rascheste Zunahme und bleibt dann auf längere Zeit hin praktisch konstant¹⁾. In einem Stufenphotometer von *Zeiss* haben wir diese Erscheinung messend verfolgt an einem 3-proz. Sol, welches durch Elektrolyse erhalten worden war. Als Vergleichskörper diente uns das von der Firma *Zeiss* gelieferte Glasprisma Nr. 61 bei der Blendenstellung 25. Um Unterschiede der Farbnuancen auszuschalten, wurde durch das Farbfilter L_2 beobachtet. Tabelle 12 gibt die Blendenstellung vor dem Sol an, die nötig war, um gleiche Helligkeit wie die des Vergleichkörpers herzustellen. Die Blendenöffnung ist hier der vorhandenen Trübung umgekehrt proportional. In Fig. 5, Kurve 2, ist die Änderung der Trübung mit der Zeit aufgetragen. (s. S. 856)

Zeit (Minuten)	Blende	
25	52	
60	49	
75	35	↑
100	26	Sol.
130	18	Gel.
225	12	↓
1200	11	

6. Die Beeinflussung der Gelatinierungszeit durch Verdünnung des Sols mit Wasser.

Wie schon früher erwähnt wurde, vermag 1 Mol Kieselsäure bei der Gelatinierung mindestens 160 Wassermolekeln zu binden. Unter diesen Umständen liegt es auf der Hand, dass die Zeit, welche ein Kieselsäuresol zu seiner Erstarrung benötigt, in empfindlicher Weise von seiner Anfangskonzentration abhängen muss. Zur Prüfung dieses Effekts begnügten wir uns mit der folgenden einfachen Einrichtung:

¹⁾ Erst nach einigen Tagen trennt sich ein Teil des eingeschlossenen Wassers, das noch kolloid gelöste Kieselsäure enthält, vom langsam trüber und durch den Wasser-austritt dichter werdenden Gel.

Das frisch hergestellte Elektrosol wurde rasch in eine Reihe von Reagenzgläsern abgefüllt und mit steigenden Mengen von Wasser versetzt. Die Reagenzgläser eines Versuches waren gemeinschaftlich in einem Korkstopfen befestigt; von Zeit zu Zeit wurde nun das ganze System schwach geneigt und schliesslich vollständig nach unten umgekippt. Auf diese Weise wurden sämtliche Proben genau in derselben Weise beansprucht. Als Gelatinierungspunkt wurde der Moment angesetzt, bei welchem die Proben im umgekippten Reagenzglas nicht mehr nach unten flossen. Die folgende Tabelle zeigt den erhaltenen Einfluss der Verdünnung auf die Gelatinierung.

Tabelle 13.

cm ³ Sol	cm ³ Wasser	Gelatinierungszeit in Minuten	H ₂ O:SiO ₂
1	0,00	85	110
1	0,10	90	121
1	0,20	95	132
1	0,30	120	143
1	0,40	210	154
1	0,50	340	165
1	0,70	1800	187

Mit Rücksicht auf Gleichung 1) ist die Gelatinierungszeit t definiert durch $a = 1/t$. Unter der Voraussetzung, dass auch für die verdünnteren Sole die Gelatinierungszeit durch die einfache Gleichung 1) dargestellt werden kann, wäre durch die Angabe der Werte von a gemäss $a = 1/t$ auch der Verlauf der Gelatinierung dieser Sole voraus zu berechnen. Die Konstante a zeigt aber erst eine rasche Zunahme, dann eine langsame Abnahme mit der Verdünnung, was bei der komplexen physikalischen Natur der Konstanten übrigens nicht verwunderlich ist.

Die Gelatinierungszeiten bei verschiedenen Verdünnungen lassen sich annähernd durch den Ausdruck

$$(v_s - v) t = K \dots\dots\dots 3)$$

berechnen. In dieser Gleichung bedeutet

v = Das Volumen nach dem Verdünnen mit Wasser.

v_s = Das Volumen, bei dem die rasche Gelatinierung wegen zu starker Verdünnung eben nicht mehr festgestellt werden konnte; $v_s = 1,7396$.

$K = 71,32$. Die beiden Werte der Konstanten v_s und K wurden, ausgehend von den Gelatinierungszeiten bei den Verdünnungen 1,4 und 1,7 nach Gleichung 3) ermittelt. Vergl. Tabelle 14, S. 861.

7. Die Gelatinierungsgeschwindigkeit nach Zugabe von Salzsäure zu Natriummetasilikat.

Äusserst charakteristisch sind die Gelatinierungszeiten von Alkalisilikaten nach Zusatz verschiedener Mengen Salzsäuren.

Tabelle 14.

v	$v_s - v$	t ber.	t gef.
1,0000	0,73962	96	85
1,1000	0,63962	111	90
1,2000	0,53962	132	95
1,3000	0,43962	162	120
1,4000	0,33962	(210)	210
1,5000	0,23962	300	340
1,7000	0,03962	(1800)	1800
1, 7596	0,00000	∞	—

So fanden wir bei einem 0,5-m. Natriummetasilikat stets ein deutliches Maximum der Gelatinierungsgeschwindigkeit, nachdem durch Zugabe von ca. 2-n. Salzsäure ein p_H von 8,5 erreicht worden ist. Aus zahlreichen Vorversuchen ging hervor, dass das Aciditätsgebiet, bei dem das Salzsäure-Silikatgemisch rasch gelatinierte, sehr eng begrenzt ist, da zu alkalische und zu saure Gemische nur langsam oder gar nicht gelatinierten.

Die Versuche wurden in genau derselben Weise ausgeführt, wie die auf Seite 860 beschriebenen Bestimmungen der Gelatinierungszeiten der Kieselsäuresole nach dem Verdünnen mit Wasser. Tabelle 15 veranschaulicht den Einfluss der Acidität auf die Gelatinierungsgeschwindigkeit verschiedener Alkalisilikat-Salzsäure-Gemische. Die graphische Darstellung der Gelatinierungsgeschwindigkeit als Funktion der Säurezugabe zeigt Fig. 6, Seite 862.

Tabelle 15.

Gelatinierungsszeiten von Alkalisilikat und Salzsäure.			
Na_2SiO_3 cm^3	HCl cm^3	Zeit in Sekunden	
5	1,30	1500 ...	p_H ca. 10
5	1,40	630	
5	1,50	90	
5	1,60	45	
5	1,65	28	p_H 8,5 ¹⁾
5	1,675	25 ...	
5	1,70	30	
5	1,75	70	
5	1,80	1500 ...	p_H ca. 1,5

¹⁾ Bemerkenswert ist, dass bei der maximalen Reaktionsgeschwindigkeit das Verhältnis der freien NaOH zu $\text{SiO}_2 = 1:8$ beträgt.

Um den Mechanismus der Polymerisation der Kieselsäure zu deuten, wird man von der Tatsache auszugehen haben, dass das vierwertige Silicium noch koordinativ ungesättigt ist. Die scharf ausgeprägten beiden Nebenvalenzen, die in den Fluoridkomplexen des Siliciums zur Auswirkung kommen, müssen auch in den Oxyhydraten eine Rolle spielen. Sie bedingen wohl die grundsätzlichen Unterschiede zwischen dem polymeren und nichtflüchtigen Charakter des Siliciumdioxids und dem monomeren und flüchtigen Kohlendioxyd.

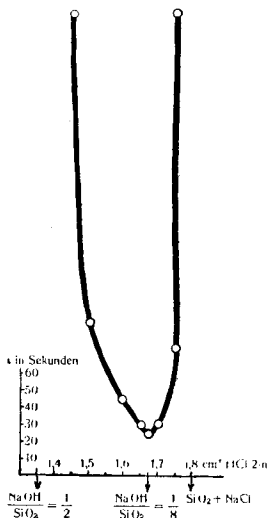


Fig. 6.

In den wässrigen Lösungen der Kieselsäurehydrate wird man als Sitz der sauren Reaktion 2 koordinativ gebundene Wassermolekeln annehmen dürfen, welche gemäss dem geringen Abstand der beiden Konstanten der Kieselsäure von nur 2,3 Zehnerpotenzen durch normale Hydroxylgruppen getrennt erscheinen. Daneben sind dann noch die von den 4 Hauptvalenzen gebundenen Hydroxylgruppen zu unterscheiden, die weniger sauren Charakter besitzen und leichter zur Wasserabspaltung neigen. Da bei der Laugetitration von Solen und Gelen der Kieselsäure mit bemerkenswerter Leichtigkeit 2 Mole Lauge auf 1 Mol Silicium verbraucht werden, so wird man zur Annahme geführt, dass bei der Polymerisation zunächst die sauren, durch die Nebenvalenzen bedingten Hydroxylgruppen, noch erhalten bleiben. In den hochpolymeren Formen der Kieselsäure wäre demnach eine Häufung der sauren Gruppen anzunehmen, welche schliesslich die Fähigkeit der Eiweissfällung bedingt.

Weiter erklärt die Auffassung des Kieselsäurehydrates als Körper mit nebenvalenzartig gebundenem Wasser die Nichtflüchtigkeit auch des monomeren Kieselsäurehydrates im Gegensatz zum flüchtigen Kohlendioxyd.

Schematische Übersicht über die Hydrate von SiO_2 .

Löslichkeit in kalter Lauge	Diffundier- barkeit durch tierische Membran
sehr leicht	sehr leicht
sehr leicht	schwer
leicht	nicht merklich
schwer	nicht
sehr schwer	nicht

Na_2SiO_3

in der Kälte
+ HCl bei p_H 2-3

langsam bei p_H 2-3
rasch bei p_H 8

H_2SiO_3
Metakieselsäure

↓

Elektrolytische Entfernung
des Alkalis

↓

$\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot n\text{SiO}_2, \text{aq}$
Oligokieselsäuren
($n \cong 5$)

↓

$\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$
Dikieselsäure

↓

+ SiO_2 -Sol
sehr rasch bei p_H 8,5

↓

Beginn der Eiweiss-
flockung

↓

SiO_2 -Sol (klar)

↓

SiO_2 -Gel (klar)
Einschluss von 165
und mehr Molen H_2O
pro Mol SiO_2

↓

- H_2O

↓

- H_2O

↓

Salzhaltiges Gel (trüb)
gealtert

↓

$\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
Hyalitypus

↓

- H_2O

↓

- H_2O

Quarz

Die einfachen Hydroxylgruppen des Kieselsäurehydrates werden auf zweierlei Weise Wasser abzuspalten vermögen: einerseits zwischen zwei an einem Siliciumatom benachbarten Hydroxylgruppen und andererseits zwischen zwei Hydroxylgruppen von verschiedenen Molekeln, wobei einfache oder doppelte Sauerstoffbrücken gebildet werden. Dieser letztere Vorgang hat im Moment der Bildung der Monokieselsäure die grösste Wahrscheinlichkeit infolge des vorhandenen Maximums der reaktionsfähigen Hydroxylgruppen. Nach vollendeter Bildung der Dikieselsäure muss dann die weitere Dehydratation sehr verlangsamt erscheinen, in Übereinstimmung mit dem zeitlichen Verlauf der beobachteten Gefrierpunktsdepressionen. Die quantitative Diskussion dieser Vorgänge soll später im Anschluss an die geplanten Löseversuche der Gele in Lauge mit genauer zeitlicher Registrierung versucht werden.

Die Erstarrung des Sols zum konsistenten Gel lässt sich nach unseren Versuchen im wesentlichen als Folge des Einschlusses von Lösungsmittel oder verarmter Lösung durch die gebildeten Mizellen deuten. In dem von uns untersuchten Beispiel erfolgte die Bildung der Mizellen und damit auch der Einschluss des Lösungsmittels in erster Näherung proportional mit der Zeit.

Viel langsamer als an den gewöhnlichen Hydroxylgruppen erfolgt die Wasserabspaltung an den noch ziemlich intakt erhaltenen sauren Hydroxylgruppen. Man wird annehmen dürfen, dass die Wasserabspaltung an diesen Gruppen die Alterung des Gels mit parallel gehender Verminderung seiner Löslichkeit in Laugen bedingt.

Neben der geschilderten langsamen Polymerisation der Kieselsäurehydrate, die in sauern Lösungen vonstatten geht und wobei die Stufe der Oligosäuren langsam durchlaufen wird, besteht noch die spontane Koagulation. Sie tritt ein, wenn man Alkalisilikate auf ein $p_H = 8-9$ bringt, wobei dann gebildete Polykieselsäure mit unverändertem Silikation reagiert unter Bildung von Adsorptionsverbindungen.

Die obstehende (S. 863) schematische Darstellung der Alterungsvorgänge, über die der eine von uns (*T.*) schon an der Frühjahrsversammlung der Schweiz. Chem. Gesellschaft berichtet hat, erleichtert die Übersicht.

Laboratorium für allgemeine und analytische Chemie
der Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.

Eine neue Vorrichtung zur Bestimmung von Potentialen von Zellen mit sehr hohen inneren Widerständen

von Gerold Schwarzenbach.

(23. VII. 30.)

Seit der Einführung der Glaselektrode¹⁾ durch *F. Haber* besteht das Bedürfnis, Potentiale von Zellen zu messen, welche innere Widerstände von vielen Millionen Ohm besitzen. Die Glaselektrode ist heute vielleicht das einwandfreiste Mittel zur Bestimmung der Acidität in Flüssigkeiten von völlig unbekannter Zusammensetzung (wie biologische Flüssigkeiten), da sie selbst in stark oxydierenden Medien verwendet werden kann, und vor der Wasserstoffelektrode weiter den Vorteil voraus hat, ohne Gasstrom auszukommen. Bei letzterer bildet ja bekanntlich die Konstanthaltung der Kohlensäurekonzentration in der zu messenden Flüssigkeit eine grosse Schwierigkeit.

*Haber*²⁾ hat die Potentiale seiner Elektroden mit einem Quadranten-Elektrometer gemessen. Dieses an und für sich einfache Gerät hat sich aber wegen seiner hohen Empfindlichkeit gegen Luftinflüsse für die Atmosphäre eines chemischen Laboratoriums wenig bewährt, und es sind in jüngster Zeit eine Reihe von Verfahren bekannt geworden, ohne dasselbe auszukommen. Die Potentiale werden dann gemessen mit einem gewöhnlichen Spiegelgalvanometer unter Einschaltung einer Elektronenröhre in das System³⁾. So ist es möglich geworden, Potentiale zu messen von Zellen mit inneren Widerständen bis zu 500 Megohm.

Es handelt sich aber dabei immer nur darum, die Änderung eines Potentials mit der Änderung der Elektrodenflüssigkeit zu verfolgen, und niemals um die Messung der eigentlichen Potentialdifferenzen. Da man weiss, dass das Potential der Glaselektrode mit der Änderung der Wasserstoffionenkonzentration sich so ändert, wie dasjenige einer Wasserstoffelektrode (was übrigens nicht immer genau zutrifft), so genügt die einmalige Festlegung eines Kurvenpunktes mittels einer Lösung von genau bekanntem p_H .

Die wirklich vorhandene Potentialdifferenz der Glaselektrode gegenüber einer beliebigen Bezugslektrode ist darum meistens nicht interessant, weil sie von der verwendeten Glassorte abhängig ist. Wenn ein Bedürfnis darnach vorhanden ist, so kann man sie aber angenähert berechnen aus dem inneren Widerstand der Zelle und der sog. Charakteristik der verwendeten Elektronenröhre.

Für die Untersuchungen, welche ich auszuführen hatte (siehe folgende Publikationen), kam aber eine solche Berechnungsweise nicht in Betracht, ganz abgesehen davon, dass sie umständlich und ungenau

¹⁾ Über Glaselektroden siehe: *Haber* und *Klemensiewicz*, Z. physikal. Ch. **67**, 385 (1909); *Horowitz*, Z. physikal. Ch. **115**, 424 (1925); *Steiger*, Z. El. Ch. **30**, 259 (1924); *Gross* und *Halpern*, Z. physikal. Ch. **115**, 54 (1925); *Hughes*, Am. Soc. **44**, 2860 (1922); *Rabinowitsch* und *Kargin*, Z. physikal. Ch. **143**, 21 (1929).

²⁾ l. c.

³⁾ Für solche Elektrometersysteme siehe: *W. D. Treadwell*, Helv. **8**, 89 (1925); *Williams* und *Whitenach*, J. Phys. Chem. **31**, 519 (1927); *Bienfait*, R. **45**, 166 (1926); *Portridge*, Am. Soc. **51**, 1 (1929); *Elder*, Am. Soc. **51**, 3266 (1929); *Stadie*, J. Biol. Chem. **83**, 477 (1929); *Courtines* et *Geloso*, J. chim. phys. **27**, 54 (1930).

ist, da ich mit stark schwankenden Werten des inneren Widerstandes rechnen musste. Es gelang mir aber durch eine Modifikation des von *W. C. Stadie*¹⁾ angegebenen Schaltungsschemas zum Ziele zu gelangen, und ich möchte im folgenden meinen Apparat kurz beschreiben.

Zum raschen Verstehen ist es nötig, sich der Eigentümlichkeiten der Elektronenröhren zu erinnern, was am besten mit Hilfe der in Fig. 1 wiedergegebenen Skizze geschieht. Eine Elektronenröhre enthält einen Heizdraht, den man mittelst einer Batterie zum Glühen bringt, eine Anode und ein Gitter. Legt man eine Spannung zwischen Anode und Heizdraht, so fließt ein Strom von der Anode zum Heizdraht, und dieser erleidet starke Schwankungen durch die Änderung des Gitterpotentials, welches zwischen Gitter und Heizdraht gelegt wird. Die Kurven in Fig. 1 geben die Änderung dieses Anodenstromes i mit der Änderung der Gittervorspannung Eg wieder. Und zwar Kurve 1 dann, wenn das Potential Eg ohne Widerstand am Gitter liegt, und Kurve 2, wenn dieses durch einen sehr grossen Widerstand hindurch das Gitter auflädt.

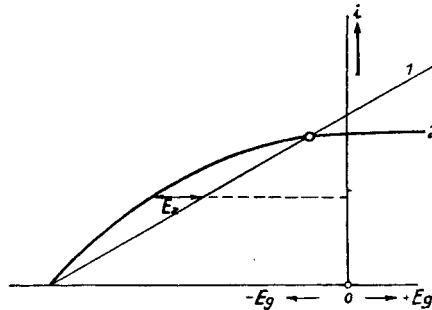


Fig. 1.

Die Kurven zeigen, dass der Anodenstrom sich nur dann nahezu proportional mit der Gittervorspannung ändert, wenn der Gitterwiderstand klein ist. Im gegenteiligen Falle ist $\frac{di}{dEg}$ nicht konstant. Es gibt dann ein engbegrenztes Gebiet, wo die Röhre gut arbeitet, sobald aber die Gittervorspannung zu wenig negativ ist, so wird $\frac{di}{dEg}$ klein, und verschwindet schliesslich praktisch völlig.

Das von mir verwendete Schaltschema wird veranschaulicht durch Fig. 2. Ich verwende, wie dies *Stadie*²⁾ zum erstenmal getan, die *Wheatstone*'sche Brückenschaltung. Zwischen den Punkten A und B, wo das Galvanometer als Nullinstrument eingeschaltet ist, fließt kein Strom, wenn die Beziehung gilt: $R_1/R_2 = W_1/W_2$, wobei R_1 und R_2 die inneren Widerstände der ersten, bezw. zweiten Röhre und W_1 und W_2 zwei variierbare Widerstände bedeuten. Bei geschlossenem Schalter S

¹⁾ l. c.

²⁾ l. c.

wird nun die *Wheatstone*'sche Brücke ausbalanciert, wobei die Gitter der beiden Röhren die negative Vorspannung der Gitterbatterie G. B. kriegen. Wird nun der Schalter *S* geöffnet, so erhält das Gitter der Röhre R_1 , ich nenne sie Arbeitsröhre zum Unterschied von der Vergleichsröhre R_2 , überdies noch das durch den Kompensationsapparat teilweise kompensierte Potential der zu messenden Zelle. Die *Wheatstone*'sche Brücke wird nun von neuem ins Gleichgewicht gebracht durch Ändern der Spannung am Kompensationsapparat. Ist dies geschehen, so gibt eben diese Spannung (welche am Kompensationsapparat abgelesen wird) das Potential der Zelle an, wenn der innere Widerstand derselben (also der Gitterwiderstand von R_1) klein ist. Ist das aber nicht der Fall, so arbeitet die Arbeitsröhre mit einer anderen Charakteristik (dargestellt durch Kurve 2 in Fig. 1) als die Vergleichsröhre (Kurve 1). Man muss deshalb dem Gitter der Röhre R_1 durch den Kompensationsapparat noch eine Zusatzspannung E_z aufladen, um das Gleichgewicht in der *Wheatstone*'schen Brücke wieder herzustellen. Diese Zusatzspannung, addiert oder subtrahiert zum oder vom Potential der Zelle — je nachdem das System eingeschaltet ist — ergibt das am Kompensationsapparat abgelesene Potential. Für die üblichen Potentialmessungen an Glaselektroden ist dieses natürlich ohne Belang, da die Zusatzspannung E_z unabhängig ist vom Potential der Zelle, und völlig bestimmt wird (bei gleichbleibenden Röhren) durch deren Widerstand. Der Letztere bleibt aber konstant, da er zum allergrössten Teil in der verwendeten Elektrode liegt und sich nicht ändert bei Änderung der Messflüssigkeit.

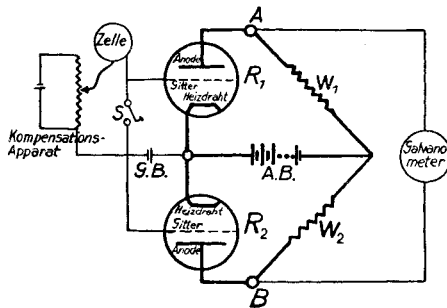


Fig. 2.

Es ist nun möglich, diese Vorrichtung auch anzuwenden zur Messung von absoluten Potentialdifferenzen, wenn man einen sechspoligen Umschalter einführt. Dieser gestattet, das System — Kompensationsapparat = Zelle — in verschiedenem Richtungssinn in die *Wheatstone*'sche Brücke einzuführen. Jede Messung geschieht dann zweimal, wobei das eine Mal E_z dem wirklichen Zellenpotential zuzuzählen, das andere Mal abzuzählen ist. D. h. man erhält zwei Messergebnisse, deren arith-

metisches Mittel das gesuchte Potential bedeutet. Die Differenz der beiden Zahlen ist zugleich ein Mass für den Widerstand der gemessenen Zelle.

Fig. 3 gibt die vollständige Schaltvorrichtung wieder, welche ich angewendet habe, und welche sich ausgezeichnet bewährte. In einem zweiten Punkte von *Stadie* abweichend, verwende ich im Gitterkreis der Vergleichsröhre ebenfalls einen hohen Widerstand, um das E_z nicht zu gross werden zu lassen. Natürlich muss ein gleicher Widerstand dann bei dem Ausbalanzieren der *Wheatstone*'schen Brücke eingeführt werden. Das kann leicht geschehen mittels des zweiten sechspoligen Umschalters S_2 . Ein dritter solcher Schalter S_3 ermöglicht das Ausschalten des ganzen Apparates und das Einschalten eines Normalelementes zur Kontrolle des Kompensationsapparates.

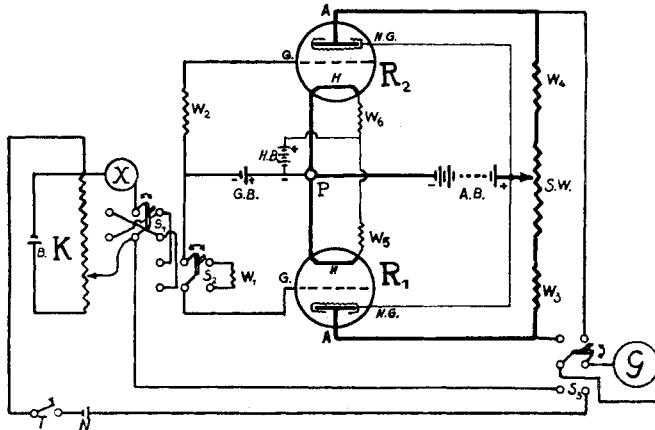


Fig. 3.

- | | | | |
|-------------|---|-------------------|-------------------------------|
| $R_1 ; R_2$ | = Doppelgitterelektronenröhren A 222 | G | = Galvanometer |
| A | = deren Anoden | N | = Normalelement |
| G | = deren Gitter | K | = Kompensationsapparat |
| NG | = deren Nebengitter | X | = Zelle unbekanntes Potential |
| H | = deren Heizdrähte | $S_1 ; S_2 ; S_3$ | = 6-polige Umschalter |
| $W_1 ; W_2$ | = 10 000 000 Ω Widerstände, fest | $H. B.$ | = Heizbatterie 4 Volt |
| $W_3 ; W_4$ | = 10 000 Ω Widerstände, fest | $G. B.$ | = Gittervorspannung, 2 Volt |
| $W_5 ; W_6$ | = variierbare Heizwiderstände 30 Ω | $A. B.$ | = Anodenbatterie 22,5 Volt |
| $S. W.$ | = Stöpselwiderstand 10 000 Ω | $B.$ | = Akkumulator 2 Volt |
| T | = Taster | | |

Es kamen Doppelgitterröhren zur Verwendung, welche die Vorzüge kleiner Anodenspannungen und grosser Sparsamkeit im Heizstrom bieten. Sie müssen sehr gut isoliert werden, um kleine Schwankungen in der Temperatur und damit im Anodenstrom zu verhüten. Zu diesem Zwecke wurden sie auf paraffinierte Korke aufmontiert, über welche dann, nach dem Durchziehen der Verbindungsdrähte, ein innen versilberter und evakuierbarer Glaszylinder gestülpt wurde.

Das Nebengitter der Röhren wurde vorschriftsgemäss mit dem positiven Pol der Anodenbatterie verbunden.

Die beiden so eingebauten Röhren, die Widerstände W_1 bis W_6 , der Kontaktnopf für das Galvanometer, sowie die Schalter S_1 und S_2 wurden auf eine Hartgummiplatte aufmontiert und der ganze Apparat in eine, als *Faraday*-Käfig dienende Blechkiste versenkt, deren Deckel aufgelötet und welche geerdet wurde. Ebenso wurde der Punkt P als Vergleichspunkt sämtlicher Spannungen geerdet. Die Zuführungen zum Kompensationsapparat, dem Stöpselwiderstand $S. W.$, dem Galvanometer und den Akkumulatoren gingen gut isoliert durch passende Löcher in der Blechwandung. Die Schalter S_1 und S_2 , sowie der Taster T wurden mittels langer Glasstäbe von aussen bedient, indem die Handgriffe der Schalter mittels Gummischlauchstücken an den Glasstäben befestigt wurden.

Die beiden ursprünglich variierbaren Heizwiderstände W_3 und W_6 wurden bei einem Vorversuch provisorisch eingestellt und dann dort festgelötet.

Als Nullinstrument diente ein hochempfindliches Spiegelgalvanometer der Firma *Trüb, Täuber & Co.*, Zürich. Der Kompensationsapparat entstammte derselben Fabrik.

Eine Stunde vor Beginn der Messung wurde jeweils der Heizstrom eingeschaltet. Bei frisch geladener Heizbatterie ändert sich dann das Gleichgewicht der *Wheatstone*'schen Brücke für Stunden nur sehr unbedeutend.

Die Leistungsfähigkeit des Apparates ist gross. Die Potentiale können bequem auf 0,1 Millivolt genau abgelesen werden. Allerdings ist die Ablesung dann nicht so sicher, indem kleine Schwankungen im Gleichgewicht der Brücke auftreten können und man deshalb nur die Millivolts verbürgen kann. Letzteres dürfte aber für fast alle Zwecke genügen. Die folgende Tabelle gibt die Messungen wieder, welche gemacht worden sind an einem Element von genau bekannter Spannung (0,7163 Volt) unter Vorschaltung von verschiedenen Widerständen (P_1 und P_2 beziehen sich auf die Stellung des Schalters S_1).

Vorschaltwiderstand	P_1 (Volt)	P_2 (Volt)	$P_1 - P_2$ in M. V.	$\frac{P_1 + P_2}{2}$	Fehler
3 Megohm	0,7175	0,7149	+ 2,6	0,7162	- 0,0001
6 Megohm	0,7167	0,7157	+ 1,0	0,7162	- 0,0001
10 Megohm	0,7160	0,7166	- 0,6	0,7163	0,0000
20 Megohm	0,7125	0,7196	- 7,1	0,7160	- 0,0003
26 Megohm	0,7097	0,7223	- 12,6	0,7160	- 0,0003

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

Über Protonen- und Elektronenaktivität in beliebigen Lösungsmitteln

von Gerold Schwarzenbach.

(23. VII. 30.)

A. Einleitung.

Es ist schon oft ausgesprochen worden, dass unsere jetzigen Vorstellungen von den Funktionen der Säuren und Basen mangelhaft sind. Deshalb tauchten auch Versuche auf, das Verhalten der Säuren auf neuer Grundlage zu erklären. Der wohl überragendste dieser Versuche stammt von *N. Brönsted*, und ich möchte in diesen meinen Ausführungen an seine Vorstellungen anknüpfen. Da es aber bisher unterlassen wurde, einen Gesamtüberblick über Wesen und Wirkungen der Säuren in beliebigen Lösungsmitteln zu geben, möchte ich versuchen, letzteres in aller Kürze zu tun. Dabei will ich meine persönlichen Vorstellungen darlegen, welche sich hauptsächlich aus den Ergebnissen der Versuche entwickelt haben, die in der nächstfolgenden Arbeit verzeichnet sind, und die sich nicht in allen Punkten mit *Brönsted's* Ausführungen decken.

Die moderne Ansicht der vollständigen Dissoziation der Elektrolyte von *Hertz*¹⁾, *Milner*²⁾, *Ghosh*³⁾ und *Bjerrum*⁴⁾, welche schliesslich in der Gleichung von *Debye* und *Hückel*⁵⁾ einen vorläufigen Abschluss gefunden hat, musste die Säuren in zwei Gruppen teilen. Eine erste Gruppe, welche der Gleichung von *Debye-Hückel* gehorcht, und deren Vertreter in wässriger Lösung anscheinend vollständig dissoziiert sind, und eine zweite Gruppe, deren konduktometrische, potentiometrische und osmotische Eigenschaften durch das *Ostwald'sche* Verdünnungsgesetz geregelt werden⁶⁾. Diese Trennung der in chemischer Hinsicht so gleichartigen Substanzen ist unbefriedigend gewesen. Dazu kamen aber neue Tatsachen, welche mit dem üblichen System nicht in Einklang zu bringen sind.

Schon lange weiss man, dass auch die stärksten Säuren in reinem Zustande oder in indifferenten Lösungsmitteln gelöst sozusagen Nicht-elektrolyte sind⁷⁾ und somit nicht gut mit den heteropolaren Salzen in

¹⁾ Ann. Physik. [4] **37**, 1 (1912).

²⁾ Phil. Mag. **23**, 551 (1912); **25**, 743 (1913).

³⁾ Soc. **113**, 449, 627, 707 (1918).

⁴⁾ Z. El. Ch. **24**, 321 (1918); Z. anorg. Ch. **129**, 323 (1923).

⁵⁾ Physik. Z. **24**, 185, 303 (1923); **25**, 97 (1924); **26**, 93 (1925).

⁶⁾ Vergl. *Bjerrum*, B. **62**, 1101 (1929).

⁷⁾ Einige Daten über die Eigenleitfähigkeit von Säuren werden später angeführt.

eine Reihe gehören können. Auch die Löslichkeit in organischen Solventien und die Flüchtigkeit zeigen ihren homöopolaren Charakter. *A. Reis*¹⁾ berechnete eine auffallend kleine Gitterenergie, und ebenso wurden kleine Dipolmomente gefunden²⁾.

Aber während aus diesen Verhältnissen die Annahme berechtigt schien, dass die sauren Eigenschaften der Säuren in reinem Zustande oder in organischen Lösungsmitteln fehlen, zeigten Versuche in anderer Richtung das Gegenteil.

Schon *Ostwald*³⁾ und *Arrhenius*⁴⁾ haben gefunden, dass die Inversionsgeschwindigkeit von Rohrzucker durch Säuren bei zunehmender Konzentration der letzteren viel grössere Werte annimmt, als sich aus der Leitfähigkeit berechnen würde. In äthylalkoholischer Lösung, wo erwartungsgemäss die Dissoziation einer Säure zurückgehen sollte, zeigten sich vergrösserte Inversionsgeschwindigkeit⁵⁾, vergrösserte Isomerisationsgeschwindigkeit von Aceton⁶⁾, vergrösserte Veresterungsgeschwindigkeiten⁷⁾ und eine stärkere katalytische Wirkung der Säuren auf die Zersetzung von Diazo-essigester⁸⁾. Man zog aus diesen Erfahrungen den Schluss, dass neben dem Wasserstoffion auch die undissoziierte Säure katalytisch wirksam sein müsse.

Hantzsch und später *Brönsted* zeigten dann weiter, dass auch in ganz indifferenten Lösungsmitteln wie Benzol Diazo-essigester⁹⁾ von Säuren rasch zersetzt wird und Indikatoren ebenfalls reagieren¹⁰⁾.

Aber auch das einwandfreieste Mittel zur Messung der Acidität, nämlich die Wasserstoffelektrode, ergab, dass die Säuren in alkoholischer Lösung stärker sauer sind als in Wasser. *Hardmann* und *Lapworth*¹¹⁾, *Danner*¹²⁾, *Scatchard*¹³⁾, *Millet*¹⁴⁾ und den russischen Forschern *Przebowski*, *Georgiewsky* und *Filippowa*¹⁵⁾ verdanken wir Beobachtungen dieser Art. Auch die Arbeiten über Ionenverteilungskoeffizienten von *Bjerrum* und *Larssen*¹⁶⁾, sowie die Untersuchungen von *Fredenhagen*¹⁷⁾ über die Lösungskräfte und den elektrolytischen Lösungszustand förderten wertvolles Material.

1) Z. El. Ch. **26**, 410 (1920).

2) *P. Debye*, Z. El. Ch. **34**, 450 (1928).

3) J. pr. [2] **31**, 300 (1885).

4) Z. physikal. Ch. **4**, 226 (1889).

5) *Burrows*, Soc. **105**, 1260 (1914). Die ersten Messungen dieser Art wurden in Glycerin ausgeführt, vergl. *V. Henri*, J. Physiol. Pathologie Générale **2**, 933 (1900).

6) *Dawson*, Soc. **99**, 1 (1911).

7) *H. Goldschmidt*. Z. physikal. Ch. **60**, 728 (1907); Z. El. Ch. **15**, 6 (1909); Z. physikal. Ch. **70**, 627 (1910); Z. El. Ch. **17**, 684 (1911).

8) *Bredig*, Z. El. Ch. **18**, 535 (1912); *Sneathlage*, Z. El. Ch. **18**, 539 (1912).

9) Z. El. Ch. **29**, 221 (1923).

10) Z. El. Ch. **29**, 221 (1923); B. **61**, 2049 (1928).

11) Soc. **99**, 2242 (1911).

14) Faraday, **23**, 515 (1927).

12) Am. Soc. **44**, 2832 (1922).

15) Z. physikal. Ch. **145**, 276 (1929).

13) Am. Soc. **47**, 641 (1925).

16) Z. physikal. Ch. **127**, 358 (1927).

17) Z. physikal. Ch. **128**, 1 und 239 (1927); **134**, 33 (1928) **140**, 65, 435 (1929); **141**, 195 (1929).

In diesen zuletzt genannten Arbeiten wird nun schon allgemein die Solvata-tion der Wasserstoffionen herbeigezogen. Bereits *Lapworth* spricht davon, und sein Ausdruck: „concentration of „free“ hydrogen ions“, ist wohl die erste Fassung des Wortes Protonenaktivität. Das Bild, welches er uns in einer weiteren Publikation aus dem Jahre 1915¹⁾ entwirft, ist schon überaus klar, und es wird darin festgestellt, dass das Proton in fast sämtlichen Lösungsmitteln solvatisiert ist²⁾.

Die auf diese Art und Weise vermuteten solvatisierten Protonen sind sodann durch andere Forschungen völlig sicher festgestellt worden. Das reine Hydroxoniumchlorid ist in festem Zustande bekannt³⁾. Das Hydroxonium-ion ist unentbehrlich geworden für die Erklärung der Beweglichkeit der Ionen im elektrischen Felde⁴⁾, und die refrakto-metrischen Messungen von wässrigen Lösungen der Säuren befürworten seine Existenz unbedingt⁵⁾. Neuerdings haben die zahlreichen Versuche über die Acidität von Ammoniumsalzen in flüssigem Ammoniak unser Bild vervollständigt⁶⁾.

Es ist merkwürdig, dass die Erkenntnis der Solvata-tion des Wasserstoffions unsere Ansichten über die Natur der Säuren so lange nicht grundlegend beeinflusst hat. Man ist immer noch gewohnt, die Solvata-tion als eine sekundäre Erscheinung zu betrachten, welche nur auf die Aktivität der Wasserstoffionen von Einfluss sei, aber das ursprüngliche, von *Arrhenius* entworfene Bild sonst intakt lasse.

*Hantzsch*⁷⁾ hat mit seiner neuen Theorie nicht so revolutionierend gewirkt, wie man hätte vermuten können. Vielleicht war das darum der Fall, weil sein System manche Unzweckmässigkeiten aufweist, wie aus der Kritik von *Halban*'s hervorgeht.

Erst *Brönsted*⁸⁾ hat den auch für den physikalischen Chemiker brauchbaren neuen Boden geschaffen, auf welchem sich eine vollkom-menere Theorie der Säuren und Basen entwickeln lässt.

B. Definitionen und analytische Formulierung der Protonen- und Elektronenaktivität.

Wir wollen eine Säure definieren als einen Stoff, welcher befähigt ist, Protonen abzugeben, und eine Base als einen solchen, welcher

¹⁾ Soc. **107**, 857 (1915).

²⁾ *Millet* (l. c.) denkt sich im Gegensatz dazu das Proton in alkoholischer Lösung unsolvatisiert.

³⁾ *Abegg*, Handb. d. anorg. Chemie IX. **2**, 137 (1913).

⁴⁾ *M. Born*, Z. El. Ch. **26**, 401 (1920); *R. Lorenz*, Z. El. Ch. **26**, 424 (1920); *E. Hückel*, Z. El. Ch. **34**, 546 (1928).

⁵⁾ *Fajans*, Z. physikal. Ch. **137**, 361 (1928).

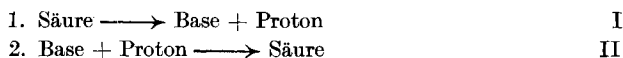
⁶⁾ Siehe Literaturzusammenstellung bei *E. Zintl* und *S. Neumayr*, B. **63**, 237 (1930).

⁷⁾ Die Theorie von *Hantzsch* ist durch verschiedene Stadien der Entwicklung geschritten. Ich führe hier nur die neuesten Veröffentlichungen an: B. **60**, 1933 (1927); Z. physikal. Ch. **134**, 406 (1928). Siehe auch die Kritik von *Halban*'s: Z. El. Ch. **29**, 434, (1923); **30**, 601 (1924); **31**, 454 (1925).

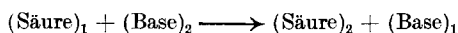
⁸⁾ R. **42**, 719 (1922); J. Phys. Chem. **30**, 777 (1926); B. **61**, 2049 (1928); Z. angew. Ch. **43**, 229 (1930).

Protonen aufnehmen kann. Die so definierten Säuren und Basen können ungeladene Molekel oder aber Ionen sein (ein wesentlicher Unterschied von früheren Auffassungen). Eine Säure kann nie ein Proton verlieren, ohne dass zugleich eine Base vorhanden ist um dieses aufzunehmen. Freie Protonen existieren also in Lösungen nicht¹⁾. Das Proton ist mit dem Säurerest homöopolar verbunden und kann sehr wahrscheinlich sogar in die Elektronenhülle dieses Restes eindringen²⁾. Einige Gleichungen mögen diese Postulate veranschaulichen.

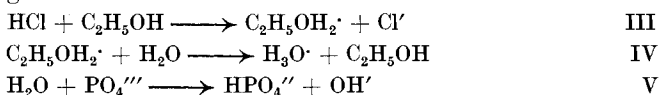
Es gibt zwei mögliche Teilvorgänge:



Keiner dieser Vorgänge kann allein vor sich gehen, sondern immer nur in Kombination miteinander. Es entsteht so der wirkliche Vorgang, welcher immer lautet:

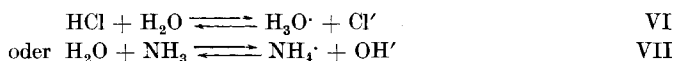


Solche Vorgänge sind z. B.:

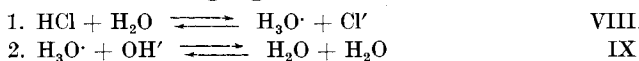


Eine Säure und eine Base, die sich lediglich um den Mehr- oder Weniger-Gehalt eines Protons unterscheiden, nennt *Brönsted* korrespondierend.

Ein Gemisch einer Säure und einer Base nennt man ein einfaches Puffersystem, wie:



Daneben gibt es die sog. doppelten Puffersysteme, die man auch eigentliche Puffersysteme nennen kann (da es diejenigen sind, für welche bisher der Name Puffersystem einzig gebraucht wurde). Sie kommen immer zu Stande, wenn sich schwache Säuren und starke Basen in basischen Lösungsmitteln, wie z. B. Wasser, treffen. Sie werden gekennzeichnet durch die beiden Vorgänge:



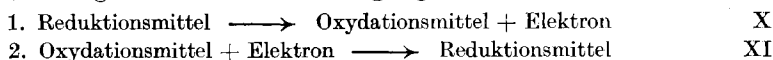
Man sieht, dass hier das hydratisierte Proton H_3O^+ nur die Rolle eines Zwischenproduktes spielt, und dass offenbar in solchen Gemischen speziell einfache Verhältnisse vorliegen müssen insoweit, als sie weitgehend unabhängig sein werden von der Basizität des Lösungsmittels.

¹⁾ *Kolthoff*, R. **49**, 401 (1930), berechnet aus der *Born'schen* Hydratationsenergie die Konzentration der freien Protonen in wässrigen Lösungen und findet für

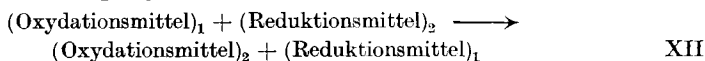
$$K = \frac{(\text{H}^+)(\text{H}_2\text{O})}{(\text{H}_3\text{O}^+)} = 10^{-130}.$$

²⁾ Eine Vorstellung, welche wir *Knorr* verdanken, Z. anorg. Ch. **129**, 109 (1923).

Schon diese wenigen Gleichungen erinnern auffallend an die Verhältnisse, wie wir sie bei den Oxydations-Reduktions-Vorgängen antreffen. Schreiben wir die entsprechenden Gleichungen dieser Reaktionen hin, so ergeben sich als Teilvorgänge:



und ein wirklicher Vorgang lautet stets:



Formal lassen sich natürlich auch hier Puffersysteme definieren. Dieses ist aber wegen der kleinen Anwendungsfähigkeit nicht gerechtfertigt.

Vorläufig wollen wir konstatieren, dass eine in einem beliebigen Lösungsmittel herumschwimmende, geladene oder ungeladene Molekel auf zweierlei Art und Weise befähigt sein kann, auf eine indifferente Elektrode anzusprechen¹⁾:

1. Durch die Abgabe oder Aufnahme von Protonen (Aciditätsvorgänge)
2. Durch die Abgabe oder Aufnahme von Elektronen (Redoxvorgänge)

Es ist bekannt, dass die Oxydations-Reduktionsvorgänge durch die sog. Oxydationspotentiale geregelt werden. Die Letzteren zeigen eine gesetzmässige Abhängigkeit von dem Konzentrationsverhältnis der beiden Stufen in der Gleichung von *Peters*:

$$\pi = \pi_{ox} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{Ox}{Red} \quad (1)$$

Hier bedeutet n die Zahl der Elektronen, um die sich die Reduktionsstufe von der Oxydationsstufe unterscheidet. Ox und Red bedeuten die molaren Konzentrationen, multipliziert mit dem Aktivitätskoeffizienten des Oxydations- bzw. Reduktionsmittels. π_{ox} ist eine Grösse, die charakteristisch ist für das betreffende System und bedeutet dasjenige Potential, welches eine indifferente Metallelektrode zeigt, wenn sie in ein in Bezug auf Aktivitäten äquimolekulares Gemisch der beiden Formen taucht.

Ich habe nun versucht dieselbe Gleichung auf die formal wesensgleichen Aciditätsvorgänge anzuwenden und zu schreiben:

$$\epsilon = \epsilon_{ac} + \frac{RT}{F} \cdot \ln \frac{\text{Säure}}{\text{Base}} \quad (2)$$

Hier bedeutet ϵ das Potential, welches eine Wasserstoffelektrode annimmt, welche mit Wasserstoff von einer Atmosphäre betrieben wird. Die Worte (Säure) und (Base) bedeuten die molaren Konzentrationen, multipliziert mit dem Aktivitätskoeffizienten korrespondierender Säuren und Basen in der Lösung. Das ϵ_{ac} ist wiederum eine Konstante von

¹⁾ Durch diese Formulierung möchte ich alle diejenigen Vorgänge ausschliessen, welche erstens nicht reversibel sind, oder zweitens mit heterogenen Systemen arbeiten. Unter letzterem meine ich den Vorgang: Kation + Elektron \longrightarrow Metall, den ich hier nicht in die Betrachtung einschliessen möchte, um diese nicht zu stark zu komplizieren.

ähnlicher Bedeutung wie das π_{ox} bei den Redoxpotentialen, nämlich dasjenige Potential einer Wasserstoffelektrode, welche in ein, in Bezug auf Aktivitäten äquimolekulares Gemisch von korrespondierender Säure und Base taucht. Ich will es das Normalaciditätspotential der Säure nennen. Die Zahl n , welche in der entsprechenden Gleichung der Redoxvorgänge aufgetreten ist, fällt hier weg, da, wie weiter unten bemerkt werden wird, Protonen nie in der Mehrzahl sprungweise abgegeben werden, wie dies bei Elektronen der Fall ist.

Diese Gleichung lässt sich thermodynamisch ebenso gut rechtfertigen, wie diejenige für die Redoxvorgänge. Dass sie wirklich gelten muss, werde ich in mannigfaltigen Anwendungen zeigen.

Gleichung (2) gilt für beliebige Lösungsmittel. Man muss aber bedenken, dass die Grösse ϵ_{ac} von der Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels abhängt.

$$\epsilon_{ac} = f(D) \quad (3)$$

ϵ_{ac} hängt aber nicht ab von der Acidität oder Basizität des Lösungsmittels, und ich glaube, dass dadurch die neue Gleichung wesentlich anwendungsfähiger ist, als bisher gebräuchliche Funktionen.

Dass ϵ_{ac} abhängig sein muss von der Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels, zeigen am besten die Überlegungen von *Ostwald*¹⁾ *Bjerrum*²⁾ und *Simms*³⁾. Die Leichtigkeit, mit der man ein Proton von einer Molekel entfernen kann, wird sich ergeben als eine elektrische Arbeit, die aufgewendet werden muss, um das positive Proton von dem negativ zurückbleibenden Rest zu trennen. Diese Arbeit ist abhängig von der Polarität der Molekel, was ja vielfach durch die Affinitätskonstanten von substituierten Carbonsäuren⁴⁾ illustriert worden ist. Diese Arbeit wird deshalb auch eine Funktion der Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels sein. Wir werden später nochmals darauf zurückkommen.

Eine vorläufige Anwendung der Gleichung (2) möge ihre Brauchbarkeit illustrieren. Lösen wir eine Säure HX in einem basischen Lösungsmittel (Wasser), so spielt sich Vorgang VI ab, und die Anwendungen der Gleichung (2) lauten:

$$\epsilon_1 = \epsilon_{HX} + \frac{RT}{F} \ln \frac{HX}{X'} \quad (4)$$

$$\epsilon_2 = \epsilon_{H_3O^+} + \frac{RT}{F} \ln \frac{H_3O^+}{H_2O} \quad (5)$$

ϵ_{HX} und $\epsilon_{H_3O^+}$ bedeuten hier die Normalaciditätspotentiale der beiden in den Indices vermerkten Säuren HX und H_3O^+ .

¹⁾ Z. physikal. Ch. **9**, 553 (1892).

²⁾ Z. physikal. Ch. **106**, 219 (1923).

³⁾ Am. Soc. **48**, 1251 (1926).

⁴⁾ Literaturzusammenstellung bei *R. Kuhn*, Helv. **11**, 3 (1928).

Nach Erreichung des Gleichgewichtszustandes werden die beiden Potentiale ϵ_1 und ϵ_2 denselben Wert annehmen, und so ergibt sich:

$$\epsilon_{\text{HX}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{\text{HX}}{X} = \epsilon_{\text{H}_3\text{O}^+} + \frac{RT}{F} \ln \frac{\text{H}_3\text{O}^+}{\text{H}_2\text{O}}$$

und daraus:

$$\frac{(\epsilon_{\text{HX}} - \epsilon_{\text{H}_3\text{O}^+}) F}{e} = \frac{\text{H}_3\text{O}^+ \cdot X'}{\text{HX} \cdot \text{H}_2\text{O}} \quad (6)$$

also das bekannte Massenwirkungsgesetz.

Bevor ich weitere Anwendungen der Gleichung anführe, seien noch die Definitionen zweier Grössen angegeben, welche das Bestreben einer Lösung ausdrücken sollen, Protonen oder Elektronen abzugeben oder aufzunehmen. Das Bestreben, Protonen abzugeben, wollen wir mit *Brönsted* Protonenaktivität A_p nennen, während sein Entgegengesetztes Basizität heisst. Bei den Redoxvorgängen können wir analog das Reduktionsvermögen einer Lösung mit Elektronenaktivität A_e bezeichnen, während der entsprechende Ausdruck der Basizität hier Oxydationsvermögen genannt wird. A_p und A_e werden durch folgende Gleichungen definiert:

$$\epsilon = \epsilon_0 + \frac{RT}{F} \ln A_p = \epsilon_{ac} + \frac{RT}{F} \ln \frac{\text{Säure}}{\text{Base}} \quad (7)$$

$$\pi = \pi_0 - \frac{RT}{F} \ln A_e = \pi_{cx} + \frac{RT}{F} \ln \frac{\text{Ox}}{\text{Red}} \quad (8)$$

Durch die Definitionsgleichung (7) wird mit A_p eine Grösse ausgedrückt, die Ähnlichkeit hat mit der früher gebräuchlichen Wasserstoffionenkonzentration. Wenn wir alle Potentiale auf die gebräuchliche Normalwasserstoffelektrode als Bezugselektrode beziehen, und wir $\epsilon_0 = 0$ setzen, so werden wir in A_p die alte Wasserstoffionenkonzentration wiederfinden. ϵ_0 ist aber nicht 0, sondern eine unbekannte Grösse, und so sinkt Gleichung (7) zu einer reinen Formalität herab, welche den Zusammenhang herstellen soll mit den früher gebräuchlichen Ausdrücken. Gleichung (7) sagt weiter, dass wir das Aciditätspotential, wie früher gebräuchlich, auffassen können als ein Mass der Arbeit, welche gewonnen werden kann, wenn Wasserstoff von Atmosphärendruck in Form von Protonen in Lösung geschickt wird, und die Protonenkonzentration der Lösung gleich A_p ist. (Protonenaktivität und Protonenkonzentration werden gleich gesetzt.)

Weniger gebräuchlich ist diese Auffassung bei den Redoxpotentialen. Die Gleichung (8) versucht auch hier eine natürlich sehr kleine Konzentration von freien Elektronen (Elektronenaktivität) zu definieren, von welcher das Potential abhängig ist. Es ist interessant, daraus die Folgerung zu ziehen, dass dann auch der Edelmetallelektrode ein bestimmter Elektronenlösungsdruck zugeschrieben werden muss. Der Wasserstoffelektrode erteilen wir eine Protonentension von ganz bestimmter Grösse durch Sättigen des Platins mit molekularem Wasserstoff.

Es scheint dann begreiflich, dass wir für Aciditätspotentiale nicht arbeiten können mit einer Elektrode ohne Wasserstoffbeladung, da eine solche eine stets variierende Protonenaktivität besitzen würde. Die Elektronenaktivität eines Metalls ist aber scheinbar eindeutig festgelegt in seiner Natur und deshalb können Redoxpotentiale mit blanken Edelmetallelektroden gemessen werden. Daraus folgt aber weiter der Schluss, dass nicht alle unangreifbaren Metalle in einer Lösung von bestimmter Oxydationswirkung dasselbe Potential zeigen werden, da deren Elektronenaktivitäten verschieden sind. Man stellt sich ja vor, dass die Elektronen im Innern des metallischen Leiters beim Anlegen einer Spannung teilweise frei beweglich sind, und es ist möglich, dass ein Zusammenhang besteht zwischen der spezifischen Leitfähigkeit eines Metalls und dem Potential, welches dasselbe in einer Lösung von bestimmter Oxydationswirkung annehmen wird.

Als Basizität bezeichnet man am besten den reziproken Wert der Protonenaktivität, und das Oxydationsvermögen einer Lösung ist der reziproke Wert der Elektronenaktivität.

Die Definitionsgleichung (7) stellt auch den Zusammenhang her zwischen der früher gebräuchlichen Dissoziationskonstanten einer schwachen Säure und dem neuen Ausdruck des Normalaciditätspotentials ϵ_{ac} . So setzt die klassische Darstellungsweise die Dissoziationskonstante einer Säure numerisch gleich derjenigen Wasserstoffionenkonzentration einer Lösung, in welcher das Verhältnis von undissoziierter Säure HX und Säureion $X' = 1$ ist. Es wird also gelten nach (7):

$$\epsilon = -\frac{RT}{F} \ln K = \epsilon_{ac} + \frac{RT}{F} \ln \frac{\text{Säure}}{\text{Base}}$$

und da

$$\frac{RT}{F} \ln \frac{\text{Säure}}{\text{Base}} = 0; \text{ ist: } \epsilon_{ac} = -\frac{RT}{F} \ln K \quad (9)$$

Eine entsprechende Grösse wie die Dissoziationskonstante einer Säure bei einem Redoxsystem ist nicht gebräuchlich. Man könnte diese natürlich einführen nach:

$$\pi_{ox} = \frac{RT}{nF} \ln K_{ox} \quad (10)$$

Ich möchte nicht unterlassen zu erwähnen, dass die hier als formal gleich hingestellten Vorgänge der Aciditätserscheinungen einerseits und der Redoxerscheinungen andererseits in ihrem Wesen doch recht verschieden sind. Es ist dies schon lange bemerkt worden und hat zu ihrer prinzipiellen Trennung Anlass gegeben. Der Unterschied liegt darin, dass der erste Vorgang ein Proton angeht, welches aus einer homöopolaren vollkommen abgeschlossenen Atomassoziation austreten kann (oder in eine solche eintreten kann), ohne dass damit die äusserste Elektronenschale, welcher die Stabilität einer Edelgaskonfiguration zukommt, verändert wird. Im zweiten Falle dagegen ändert man die

Zahl der Elektronen in der äussersten Schale und bringt damit die Molekel in ein neues Stadium der Stabilität. Dieser Vorgang geschieht oft sprunghaft, indem gleich mehrere Elektronen angelagert oder abgegeben werden (Chinon \rightleftharpoons Hydrochinon). Wenn eine Molekel ein Proton abgibt, ist das nie der Fall, indem, wenn mehr als ein Proton zu vergeben ist, die Abgabe stufenweise nach bekannten Gesetzen geschieht (Mehrbasische Säuren)¹⁾. Es ist kein Fall bekannt, wo Protonen paarweise abgegeben werden, wie das bei Redoxvorgängen sehr häufig ist. Rein formell kommt, wie schon bemerkt, dieser Unterschied in der Zahl n (Gleichung [1]) zum Ausdruck.

C. Das Verhalten der Säuren in basischen Lösungsmitteln.

Hinsichtlich der Grösse der Normalaciditätspotentiale (ϵ_{ac}) lassen sich die Säuren in zwei Gruppen teilen.

1. Die starken Säuren mit hohen Werten von ϵ_{ac} und
2. die schwachen Säuren mit relativ kleinen Aciditätspotentialen.

Zwischen den beiden Gruppen scheint eine grosse Lücke zu klaffen, wo nur wenige Vertreter die Verbindungslinie aufrecht erhalten, wie z. B. die Trichlor-essigsäure²⁾, die Pikrinsäure³⁾ oder die ersten Stufen der Phosphorsäure, Pyrophosphorsäure und Unterphosphorsäure⁴⁾. Diese Zwischenglieder haben sich bis jetzt dadurch ausgezeichnet, dass sie weder dem *Ostwald'schen* Verdünnungsgesetz noch der Gleichung von *Debye-Hückel* gehorchten.

Ein basisches Lösungsmittel, insbesondere das Wasser, ist nun das günstigste Mittel, um diese Gruppen recht scharf zu trennen, indem die Basizität dieses Lösungsmittels so bemessen ist, dass die starken Säuren sozusagen vollständig in Hydroxoniumsalze verwandelt werden, die schwachen Säuren aber vornehmlich intakt bleiben. In verschiedenen Lösungsmitteln ist diese Trennung verschieden scharf. Z. B. wird in flüssigem Ammoniak sich die Chlorwasserstoffsäure nur mehr unwesentlich unterscheiden von der Essigsäure, indem beide praktisch in Salzform vorliegen. Weniger basische Lösungsmittel nivellieren dagegen auch weniger. So wird der Unterschied in der Acidität der Essigsäure und der Chlorwasserstoffsäure in Alkohol wesentlich grösser sein als in Wasser.

Die Gleichungen (4) und (5) beherrschen hier die Verhältnisse. Wir haben schon gesehen, dass daraus das bekannte Massenwirkungsgesetz resultiert.

Im Falle dass eine starke Säure vorliegt, werden wir die Gleichung (5) benutzen. Die Hydroxonium-ionenkonzentration kann dann gleich gesetzt werden mit der analytischen Konzentration der Säure, und wir

¹⁾ *Bjerrum*, Z. physikal. Ch. **106**, 219 (1923).

²⁾ Dissoziationskonstante $K = \text{ca. } 2 \times 10^{-1}$ bei 18°.

³⁾ Dissoziationskonstante $K = \text{ca. } 1,6 \times 10^{-1}$ bei 18°.

⁴⁾ S. z. B. *Treadwell* und *Schwarzenbach*, Helv. **11**, 415 (1928).

haben diese Grösse nur noch mit dem Aktivitätskoeffizienten zu multiplizieren, der sich am sichersten aus der Gleichung von *Debye-Hückel*¹⁾ berechnet.

Eine grosse Anzahl vornehmlich amerikanischer und englischer Arbeiten haben gezeigt, dass die einbasischen starken Säuren in verdünnter Lösung dieser Formel auf das strengste gehorchen. Sowohl die erhaltenen Leitfähigkeitswerte als die potentiometrischen Werte sind in Wasser mit Hilfe der Gleichung sehr genau zu berechnen²⁾. Versuche in Äthylalkohol haben auch die Gültigkeit in diesem Lösungsmittel bewiesen, so lange man in Alkohol bleibt³⁾.

Für spezielle Fälle ist Gleichung (5) der Vollständigkeit halber etwas zu modifizieren, da wir wissen, dass das Wasserstoffion in Wasser mehrfach hydratisiert ist⁴⁾. Wir bekommen, wenn ein Gemisch verschieden hydratisierter Protonen vorliegt, folgende Beziehungen:

$$\begin{aligned} \varepsilon &= \varepsilon_{\text{H}_3\text{O}^+} + \frac{RT}{F} \ln \frac{\text{H}_3\text{O}^+}{\text{H}_2\text{O}} \\ &= \varepsilon_{\text{H}_5\text{O}_2^+} + \frac{RT}{F} \ln \frac{\text{H}_5\text{O}_2^+}{\text{H}_2\text{O}} \\ &= \varepsilon_{\text{H}_7\text{O}_3^+} + \frac{RT}{F} \ln \frac{\text{H}_7\text{O}_3^+}{\text{H}_2\text{O}} \\ &\quad \text{usw.} \end{aligned}$$

Diese Gleichungen ergeben das arithmetische Mittel:

$$\varepsilon = \frac{\sum \varepsilon_{ac}}{m} + \frac{RT}{Fm} \ln \frac{(\text{H} \cdot \text{H}_2\text{O})(\text{H} \cdot [\text{H}_2\text{O}]_2) \dots \text{H} \cdot [\text{H}_2\text{O}]_m}{(\text{H}_2\text{O})^m} \quad (11)$$

Praktisch wird die Sache darauf hinauslaufen, dass wir konstatieren, dass die Acidität durch drei Faktoren verändert werden kann.

1. Durch Verändern der Dielektrizitätskonstante (Gleichung [2]),
2. durch anderweitige Veränderungen des ε_{ac} und
3. durch Veränderung der Aktivität des Lösungsmittels.

Diese Gleichung ist immer dann in Betracht zu ziehen, wenn die Aktivität des Wassers eine Änderung erleidet, wie z. B. beim Übergang von verdünnten zu hochkonzentrierten Säuren⁵⁾.

Lösen wir starke Säuren in Lösungsmitteln von verschiedener Basizität, so ändert sich natürlich das Aciditätspotential sehr stark. So wird in flüssigem Ammoniak gelten:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{H}_4\text{N}^+} + \frac{RT}{F} \ln \frac{\text{NH}_4^+}{\text{NH}_3} \quad (12)$$

¹⁾ Physik. Z. **24**, 185, 303 (1923); **25**, 97 (1924); **26**, 93 (1925).

²⁾ E. Hückel, Physik. Z. **26**, 93 (1925); Scatchard, Am. Soc. **47**, 641 (1926);

³⁾ Scatchard, Am. Soc. **47**, 2098 (1926).

⁴⁾ Baborowsky, Z. physikal. Ch. **129**, 129 (1927) findet, dass das Proton nur mit einer Wassermolekel hydratisiert ist. Dagegen geht aus Rechnungen, welche Bjerrum, Z. anorg. Ch. **109**, 275 (1920), anstellte, hervor, dass das Proton sich mit 6–8 Wassermolekeln hydratisiert.

⁵⁾ Vergl. E. Schreiner, Z. anorg. Ch. **135**, 333 (1924).

und in Wasser:

$$\epsilon = \epsilon_{\text{H}_3\text{O}^+} + \frac{RT}{F} \ln \frac{\text{H}_3\text{O}^+}{\text{H}_2\text{O}} \quad (5)$$

und in Alkohol:

$$\epsilon = \epsilon_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+} + \frac{RT}{F} \ln \frac{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+}{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} \quad (13)$$

Der Vergleich der Potentiale nachfolgender Elektrodensysteme bei 25° mag diese Tatsache illustrieren.

Kette: Pt, H ₂		2-n. H ₂ SO ₄ in H ₂ O		0,1-n. HCl in Alkohol		Pt, H ₂
-		$\epsilon = + 0,084$		Volt ¹⁾		+
Kette: Pt, H ₂		2-n. H ₂ SO ₄ in H ₂ O		0,1-n. HCl in Wasser		Pt, H ₂
+		$\epsilon = - 0,059$		Volt ²⁾		-
Kette: Pt, H ₂		2-n. H ₂ SO ₄ in H ₂ O		0,1-n. HCl in fl. NH ₃		Pt, H ₂
+		$\epsilon = - 0,698$		Volt ³⁾		-

Lösen wir eine starke Säure in einem Gemisch zweier Lösungsmittel, wie z. B. Alkohol und Wasser, so liegen die Verhältnisse etwas komplizierter. Wir können diese aber leicht übersehen, wenn wir die entsprechenden Potentialausdrücke hinschreiben, welche lauten:

$$\epsilon = \epsilon_{\text{HX}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{\text{HX}}{\text{X}'} \quad (4)$$

$$\epsilon = \epsilon_{\text{H}_3\text{O}^+} + \frac{RT}{F} \ln \frac{\text{H}_3\text{O}^+}{\text{H}_2\text{O}} \quad (5)$$

$$\epsilon = \epsilon_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+} + \frac{RT}{F} \ln \frac{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+}{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} \quad (14)$$

Da die Säure eine starke Säure ist, gilt gleichzeitig:

$$\text{X}' = \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+ + \text{OH}_3^- = \text{analytische Konzentration der Säure.}$$

Da das Wasser stärker basisch ist als der Alkohol ($\epsilon_{\text{H}_3\text{O}^+} < \epsilon_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+}$), so sieht man leicht ein, dass bei successivem Zugeben von Wasser zu der rein alkoholischen Lösung der Säure ein rascher Abfall der Acidität eintreten muss. Dies ist schon oft gezeigt worden⁴⁾. Ich möchte hier speziell auf die potentiometrischen Messungen hinweisen, welche wohl

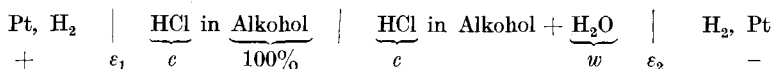
¹⁾ Berechnet aus dem Verteilungskoeffizienten des Wasserstoffions zwischen Alkohol und Wasser. Vergl. *Bjerrum und Larrison*, Z. physikal. Ch. **127**, 362 (1927). Ein wesentlich anderes Ergebnis erhält man, wenn man ausgeht von den Messungen von *Newbery*, Soc. **105**, 2553 (1914). Derselbe findet für die Potentialdifferenz zweier Wasserstoffelektroden, von denen die eine in eine wässrige Lösung von 0,1-n. HCl, und die andere in eine alkoholische Lösung taucht, 0,113 Volt, wogegen *Bjerrum und Larrison* 0,143 Volt finden.

²⁾ Berechnet nach $\epsilon = \frac{RT}{F} \ln \cdot 10^{-1}$.

³⁾ Berechnet aus der scheinbaren Dissoziationskonstanten des Ammoniaks, die von *Michaelis* zu $K = 10^{-4,7}$ angegeben wird. (Vergl. *Michaelis*, Die Wasserstoffionenkonzentration, Berlin 1922, Seite 34.) Dabei wurde die Aktivität des NH₃ im flüssigen Ammoniak gleichgesetzt mit seiner Molkonzentration.

⁴⁾ Vergl. *Burrows, Dawson, Goldschmidt, Bredig, Sneathlage*, loc. cit.

als einwandfreiestes Mittel diese Erscheinung vorführen können. So haben *Lapworth* und *Hardmann*¹⁾ das Potential folgender Kette bestimmt:



In der linken Halbzelle findet sich eine absolut äthyl-alkoholische Lösung von Chlorwasserstoff von der Molkonzentration c . In der rechten Halbzelle befindet sich dieselbe Lösung mit variierenden Mengen von Wasser (w in Molen pro Liter).

Ich habe versucht, die von den englischen Forschern erhaltenen Potentiale aus den Gleichungen (5) und (14) zu berechnen.

Denken wir uns die Gleichungen aufgestellt für die oben angegebenen Halbzellen, und bezeichnen wir alle Grössen der linken Halbzelle mit dem Index 1 und die entsprechenden Grössen der rechten Halbzelle mit dem Index 2, so gelten offenbar folgende Beziehungen:

$$E = \varepsilon_1 - \varepsilon_2 = \frac{RT}{F} \ln \frac{A \cdot}{A_2} \quad (15)$$

$$\frac{W_2 \cdot}{W_2 \cdot A_2 \cdot} = k \quad (16)$$

$$A_1 \cdot = c \cdot f_A \quad (17)$$

$$W_2 \cdot + A_2 \cdot = c \cdot f_A \quad (18)$$

$$\frac{W_2 \cdot}{f_A} + W_2 = w \quad (19)$$

Hier bezeichne ich der kürzeren Schreibweise halber $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ mit A ; H_2O mit W ; $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2 \cdot$ mit $A \cdot$ und $\text{H}_3\text{O} \cdot$ mit $W \cdot$. f_A bedeutet den Aktivitätskoeffizienten für einwertige Ionen in Alkohol.

Die Gleichungen (17) und (18) werden nur gelten bei kleinen Grössen von c , wo man sicher vollständige Bildung von Oxoniumchlorid erwarten darf. Die Gleichung (16) folgt aus den Gleichungen (5) und (14) unter der Annahme, dass die Alkoholkonzentration durch die kleinen Wassergehalte der rechten Halbzelle nicht verändert werde. Die Konstante k ist eine Funktion der beiden Normal-aciditätspotentiale $\varepsilon_{\text{H}_3\text{O} \cdot}$ und $\varepsilon_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2 \cdot}$ und der Alkoholaktivität A und ist berechenbar nach:

$$k = \frac{(\varepsilon_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2 \cdot} - \varepsilon_{\text{H}_3\text{O} \cdot}) \cdot F}{RT} \quad (20)$$

Da man nicht weiss, wie $\varepsilon_{\text{H}_3\text{O} \cdot}$ sich ändert bei der Änderung der Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels, und ebenso eine Berechnung der Aktivität des Wassers in Wasser-Alkoholgemischen nur approximativ durchführbar ist, kann man k nicht berechnen nach (20) aus den Potentialen auf S. 880. Ich habe empirisch den besten Wert für k ausfindig gemacht und ihn zu $k = 5,5$ gefunden.

¹⁾ Soc. **99**, 2242 (1911).

Aus den Gleichungen (16), (18) und (19) eliminieren wir W_2 und W_2 und erhalten für

$$A_2 = f_A \cdot \frac{(ck - wk - 1) \pm \sqrt{(1 + wk - ck)^2 + 4kc}}{2k} \quad (21)$$

Aus (15) und (17) findet man das gesuchte Potential zu

$$E = 0,059 \lg \frac{c \cdot f_A}{A_2} \quad (22)$$

Da A_2 in (21) eine lineare Funktion von f_A ist, so fällt der Aktivitätskoeffizient bei der Berechnung heraus und braucht nicht berücksichtigt zu werden.

Die nachstehende Tabelle 1 liefert den Vergleich der berechneten mit den gefundenen Werten von E .

Tabelle 1.

c in Molen pro Liter	w in Molen pro Liter	E gefunden	E berechnet	Nr. des Versuchs
0,010	0,555	0,042 Volt	0,036 Volt	I
0,010	1,000	0,055 „	0,048 „	
0,020	0,222	0,019 Volt	0,019 Volt	II
0,020	0,444	0,030 „	0,031 „	
0,020	0,666	0,040 „	0,038 „	
0,020	0,888	0,047 „	0,045 „	
0,020	1,000	0,051 „	0,048 „	
0,0853	0,222	0,012 Volt	0,017 Volt	III
0,0853	0,444	0,024 „	0,028 „	
0,0853	0,666	0,035 „	0,036 „	
0,0853	0,888	0,044 „	0,043 „	
0,0853	1,000	0,048 „	0,046 „	
0,8446	0,224	0,000 Volt	0,005 Volt	IV
0,8446	0,444	0,004 „	0,010 „	
0,8446	0,666	0,009 „	0,019 „	
0,8446	1,000	0,014 „	0,029 „	

In Fig. 1 findet man die graphische Darstellung des Vergleiches.

In Anbetracht der grossen Schwierigkeit der Bestimmung solcher Potentiale ist die Übereinstimmung ganz befriedigend. Dass die Werte bei der relativ hohen Konzentration von 0,8446 stärker differieren ist nicht verwunderlich, da hier die Gleichungen (17) und (18) nicht mehr gelten. Schon in wässriger Lösung wurde ja mehrfach in diesen Konzentrationsgebieten undissoziierte Salzsäure nachgewiesen¹⁾. Ich möchte

¹⁾ Vergl. W. Nernst, Z. physikal. Ch. **135**, 237 (1928).

noch auf die Wendetangente der Kurven IV aufmerksam machen, welche in der berechneten sowie in der experimentell gefundenen Linie zu bemerken ist. Ich glaube, dass dieses anzeigt, dass das Schema der Berechnung grundsätzlich richtig sein muss.

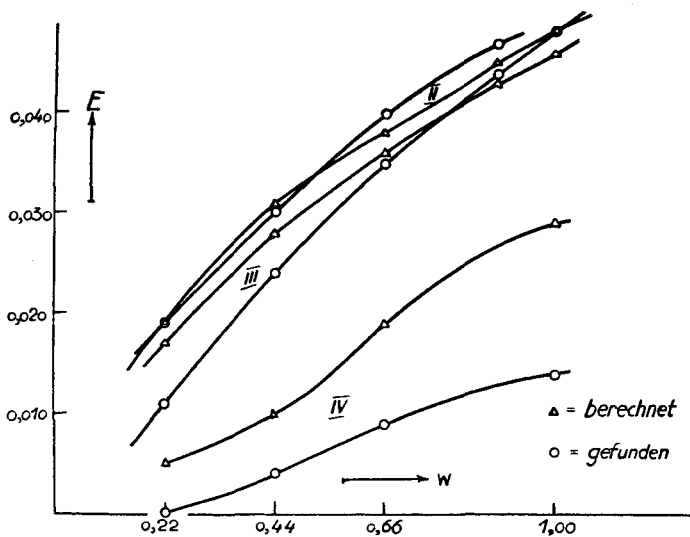


Fig. 1.

Die Konstante k ist der reziproke Wert einer Konstanten r , welche von *Goldschmidt*¹⁾ eingeführt und aus Leitfähigkeitsmessungen zu 0,0583 bestimmt wurde. Aus $k = 5,5$ berechnet sich r zu 0,18, also einem ganz wesentlichen verschiedenen Werte. Vielleicht dürfte aber doch mein Wert der richtigere sein, da *Goldschmidt* bei seiner Berechnung die veränderte Wanderungsgeschwindigkeit des Chlorions (hervorgerufen durch seine Hydratation beim Zusatz von Wasser zur absolut alkoholischen Lösung der Chlorwasserstoffsäure) nicht in Betracht gezogen hat. Ich ziehe diesen Schluss auch daraus, weil der neue Wert der Konstanten r (0,18) wesentlich günstigere Resultate liefert, wenn er zur Berechnung des Ionenradius von H_3O^+ nach *Bjerrum*²⁾ verwendet wird; *Goldschmidt's* Wert liefert nämlich dort einen Ionenradius von 6,3 Å, während durch Einsatz von $r = 0,18$ 3,15 Å resultiert.

Nach Gleichung (20) berechnet sich aus $k = 5,5$ die Differenz der Normalaciditätspotentiale $\epsilon_{H_3O^+} - \epsilon_{C_2H_5OH_2^+}$ zu 0,116, wenn für die Alkoholaktivität die Molkonzentration 17,2 eingesetzt wird.

Fügen wir umgekehrt zu einer wässrigen Lösung einer starken Säure Alkohol, so wird auch hier zuerst die Protonenaktivität erniedrigt, da die Basizitätswirkungen des Alkohols verschwinden gegenüber den

¹⁾ Z. physikal. Ch. **89**, 136 (1914).

²⁾ Z. physikal. Ch. **127**, 362 (1927).

Wirkungen auf den Aktivitätskoeffizienten der Ionen durch die Änderung der Dielektrizitätskonstanten. Dazu kommt die sekundäre Wirkung des Dielektrikums auf die Grösse des Normalaciditätspotentiales ϵ_{ac} , welche sich in demselben Sinne auswirkt. Die Aktivität wird dann ein Minimum durchlaufen, um gegen den hochprozentigen Alkohol hin stark anzusteigen. Die bereits erwähnten Messungen an Chlorwasserstoff von *H. Millet*¹⁾ zeigen diesen Vorgang sehr schön.

Tabelle 2.

Wassergehalt in Gewichtsprozenten	E. M. K. gegenüber Normal-Calomel-Elektrode
0	0,3073
8,04	0,3081
20,6	0,3100
33,3	0,3143
42,8	0,3183
52,7	0,3204
68,7	0,3192
75,0	0,3178
86,8	0,3078

*Przeborowski, Georgiewsky und Filippowa*²⁾ haben dasselbe Phänomen an Hand der Schwefelsäure gezeigt. Sie sind aber der Ansicht, dass die Löslichkeit des Wasserstoffs in wässrigem Alkohol der Grund dafür sei, dass die Acidität bei zunehmender Alkoholkonzentration ein Minimum durchläuft³⁾.

Das Verhalten der schwachen Säuren in basischen Lösungsmitteln ist zur Genüge bekannt⁴⁾. Das Massenwirkungsgesetz bewahrt auch hier seine Gültigkeit nur dann, wenn die Aktivitäten eingeführt werden an Stelle der Konzentrationen. Die Gleichung von *Debye und Hückel* wurde auch hier mit Erfolg herangezogen⁵⁾. *Simms* glaubt für die Berechnung der Aktivitätskoeffizienten von mehrwertigen Ionen, wo sich häufig merkliche Diskrepanzen zeigten, eine vorteilhafte Änderung der *Debye-Hückel*'schen Gleichung eingeführt zu haben⁶⁾.

In gemischten basischen Lösungsmitteln verhalten sich schwache Säuren qualitativ ähnlich wie die starken Säuren, quantitativ ist die

¹⁾ Faraday **23**, 515 (1927).

²⁾ Z. physikal. Ch. **145**, 276 (1929).

³⁾ Die russischen Forscher stützen sich dabei auf eine Arbeit von *Leuthardt*, Helv. **10**, 888 (1927).

⁴⁾ Siehe die gute Literaturzusammenstellung in *W. M. Clark*, The Determination of Hydrogen Ions, London. 1927.

⁵⁾ *H. S. Simms*, Am. Soc. **48**, 1239 (1926); J. Phys. Chem. **32**, 1121 und 1495 (1920); *L. Onsager*, J. Phys. Chem. **32**, 1461 (1928).

⁶⁾ J. Phys. Chem. **32**, 1121 (1928).

Sache nicht so einfach, weil man die Gleichung (4) nicht vernachlässigen darf. Eine kleine Tabelle aus der Arbeit von *Millet* möge das Gesagte illustrieren.

Tabelle 3.

0,00909-n. Pikrinsäure in Alkohol.

Wasserkonzentration i. Molen pro Liter	Protonenaktivität ¹⁾	Beweglichkeit des H-Ions
0,00	0,0914	89
0,02	0,0876	78
0,04	0,0859	72
0,08	0,0832	63
0,16	0,0762	58
0,32	0,0633	53
0,64	0,0493	49

Die Beweglichkeiten des vermeintlich einheitlichen Wasserstoffions, welche *Millet* aus Leitfähigkeitswerten von *Goldschmidt*²⁾ berechnet hat, sind ebenfalls angeführt. Ich glaube, es ist interessant, die Tatsache zu konstatieren, dass das Äthylhydroxonium-ion eine wesentlich grössere Beweglichkeit besitzt als das unsubstituierte Hydroxonium-ion. Vielleicht darf ich hier der Vermutung Ausdruck geben, dass die Beweglichkeiten der Onium-ionen umso grösser werden, je grösser deren Protonenaktivität ist. Es ist nämlich auch bekannt, dass sich das wenig protonenaktive Ammoniumion in flüssigem Ammoniak in Bezug auf die Beweglichkeit fast kaum mehr unterscheidet von anderen Ionen³⁾. Nach den Zahlen von *Millet* zu schliessen, scheint die Beweglichkeit ungefähr proportional zu gehen mit der Protonenaktivität des Ions. Man muss hier unwillkürlich an die Art und Weise denken, mit welcher *Hückel* die extrem hohen Wanderungsgeschwindigkeiten des Wasserstoffions erklärt. Es ist wahrscheinlich, dass die Grösse τ die mittlere Zerfallsgeschwindigkeit des Onium-ions, mit welcher *Hückel* rechnet, irgendwie im Zusammenhang sein muss mit der Protonenaktivität des sauren Ions⁴⁾.

Nach Gleichung (9) kann man aus den gut bekannten Dissoziationskonstanten der schwachen Säuren deren Normalaciditätspotentiale berechnen. Tabelle 4 enthält eine kleine Zusammenstellung solcher Potentiale. Es wurde Wert darauf gelegt, möglichst Säuren von verschiedenartigem Typus hinein zu bringen.

¹⁾ Die Protonenaktivität, welche Gleichung 7 liefern würde, wenn $\epsilon_0 = 0$ gesetzt wird.

²⁾ Z. El. Ch. **20**, 475 (1914).

³⁾ *Zintl* und *Neumayr*, B. **63**, 237 (1930).

⁴⁾ Z. El. Ch. **34**, 546 (1928).

Tabelle 4.

Normalaciditätspotentiale in Wasser			
Säure \rightleftharpoons Base	ϵ_{ac} in Volt	Säure \rightleftharpoons Base	ϵ_{ac} in Volt
HCl \rightleftharpoons Cl ⁽¹⁾	ca. 0,5	NH ₄ ⁺ \rightleftharpoons NH ₃ ⁽⁴⁾	- 0,537
C ₂ H ₅ OH ₂ ⁺ \rightleftharpoons C ₂ H ₅ OH ⁽²⁾	+ 0,216	Phenol \rightleftharpoons Phenolat ⁽⁴⁾	- 0,590
H ₃ O ⁺ \rightleftharpoons H ₂ O ⁽³⁾	+ 0,103	HPO ₄ ⁻ \rightleftharpoons PO ₄ ^{'''(4)}	- 0,736
H ₃ PO ₄ \rightleftharpoons H ₂ PO ₄ ^{'(4)}	- 0,118	Glyzerin \rightleftharpoons C ₃ H ₇ O ₃ ^{'(4)}	- 0,837
CH ₃ CO ₂ H \rightleftharpoons CH ₃ CO ₂ ^{'(4)}	- 0,279	H ₂ O \rightleftharpoons OH ^{'(5)}	- 0,92
H ₂ PO ₄ ['] \rightleftharpoons HPO ₄ ^{''(4)}	- 0,416	CH ₃ OH \rightleftharpoons CH ₃ O ^{'(6)}	ca. - 1,0
		OH ['] \rightleftharpoons O ^{''(7)}	ca. - 1,4

Die Tabelle 5 enthält Auswertungen von Dissoziationskonstanten, die in Wasser sowohl als auch in wässrigem Alkohol bekannt sind (*Michaelis* und *Mizutani*⁸⁾). Diese Forscher berechneten die sog. reduzierten Dissoziationskonstanten K' , welche definiert sind durch die Gleichungen:

$$\epsilon = -\frac{RT}{F} \ln K' = \epsilon'_{ac} \quad (23)$$

wobei:
$$\frac{RT}{F} \ln \frac{(\text{Säure})'}{(\text{Base})'} = 0$$

ϵ'_{ac} kann man das reduzierte Normalaciditätspotential nennen. Diese Beziehungen unterscheiden sich von (9) dadurch, dass an Stelle der Aktivitäten (Säure) und (Base), deren Konzentrationen (Säure)' und (Base)' eintreten. Da die Aktivität einer ungeladenen Molekel mit ihrer Konzentration gleich gesetzt werden kann, so folgt aus (23) im Falle, dass die Säure ungeladen ist:

$$\epsilon_{ac} = -\frac{RT}{F} \ln K' + \frac{RT}{F} \cdot \ln f \quad (24)$$

und im Falle, dass die Säure ein positives Ion ist:

$$\epsilon_{ac} = -\frac{RT}{F} \ln K' - \frac{RT}{F} \ln f \quad (25)$$

¹⁾ Willkürlich geschätzt.

²⁾ Gültig für alkoholische Lösungen, wenn die Alkoholaktivität gleich der Molarität gesetzt wird. Berechnet aus dem Ionenverteilungsexponenten von *Bjerrum* und *Larssen*, l.c.

³⁾ Die Aktivität des Wassers wurde in wässriger Lösung gleichgesetzt mit dessen Molarität.

⁴⁾ Aus den bekannten Dissoziationskonstanten berechnet. (*Michaelis*, Die Wasserstoffionkonzentration, Seite 28.)

⁵⁾ Dass das Potential einer Wasserstoffelektrode sehr stark sinkt bei der zunehmenden Konzentration der Alkalihydroxyde in wässriger Lösung, zeigte *Fricke*, Z. El. Ch. **30**, 580 (1924). Die *Arrhenius*'sche Form der Iontheorie war nicht fähig diese Erscheinung zu erklären.

⁶⁾ Nach *A. Umnack*, Z. physikal. Ch. **133**, 45 (1928) kann dieser Wert nicht sehr entfernt liegen von demjenigen des ϵ_{H_2O} .

⁷⁾ Berechnet aus der zweiten Dissoziationskonstante des Wassers. *Bjerrum*, Z. physikal. Ch. **106**, 230 (1923).

⁸⁾ Z. physikal. Ch. **116**, 135 und 350 (1925).

Die Aktivitätskoeffizienten wurden für Wasser nach folgender vereinfachter Form der Gleichung von *Debye-Hückel* berechnet:

$$\lg f_w = -0,354 \sqrt{2c} \quad (26)$$

wobei c die Konzentration des Salzes darstellt, das zur Pufferung der Säure (oder Base) während der Messung der Dissoziationskonstanten diente. Für die alkoholischen Lösungen (90 % Alkohol) wurde der oben berechnete Aktivitätskoeffizient umgerechnet nach¹⁾:

$$\lg f_A = \lg \cdot f_w \cdot \left(\frac{D_w}{D_A} \right)^{3/2} \quad (27)$$

wobei für $D_w = 80$ und $D_A = 31,3^2)$ die Dielektrizitätskonstanten von Wasser bzw. 90-proz. Äthylalkohol eingesetzt wurden. Da *Michaelis* und *Mizutani* die Konzentrationen, bei welchen sie die Messungen ausführten, sehr genau angeben, kann man nach diesen Gleichungen die Normalaciditätspotentiale recht genau berechnen.

Tabelle 5.

Säure	ϵ_{ac} in Wasser = $(\epsilon_{ac})_1$ in Volt	ϵ_{ac} in 90% A. = $(\epsilon_{ac})_2$	$(\epsilon_{ac})_1 - (\epsilon_{ac})_2$	$\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)_{r_1+r_2}$ in Å	r_1 in Å	d in Å
Ameisensäure	-0,215	-0,327	0,112 Volt	1,6	(0,6) ?	-
Essigsäure	-0,276	-0,424	0,148 „	2,1	ca. 0,5	gross
Milchsäure	-0,218	-0,356	0,138 „	2,0	0,5	„
Buttersäure	-0,280	-0,455	0,175 „	2,5	0,4	„
Iso-valeriansäure	-0,276	-0,450	0,174 „	2,5	0,4	„
Salicylsäure	-0,180	-0,326	0,146 Volt	2,0	0,5	gross
Benzoessäure	-0,248	-0,420	0,176 „	2,4	0,4	„
NH ₄ ·	-0,530	-0,490	0,040 Volt	0,56	(1,8)	3,6
CH ₃ ·NH ₃ ·	-0,625	-0,550	0,075 „	1,0	(1)	?
(CH ₃) ₂ NH ₂ ·	-0,618	-0,525	0,093 „	1,3	0,8	gross
(CH ₃) ₃ NH·	-0,570	-0,455	0,115 „	1,6	0,6	„
C ₆ H ₅ NH ₃ ·	-0,273	-0,222	0,051 Volt	0,7	(1,3)	?
C ₆ H ₅ (CH ₃)NH ₂ ·	-0,278	-0,171	0,107 „	1,5	0,7	gross
C ₆ H ₅ (CH ₃) ₂ NH·	-0,294	-0,162	0,132 „	1,9	0,5	„

N. Bjerrum und *E. Larrsen*³⁾ definieren in einer Arbeit über die Ionenverteilungskoeffizienten $V_B^A(C)$ die sog. Verteilungsexponenten $P_B^A(C)$. Diese beiden Grössen stehen miteinander in Beziehung durch:

$$P_B^A(C) = \log V_B^A(C) = \log \frac{(C)_A}{(C)_B} \quad (28)$$

¹⁾ *Treadwell* und *Schwarzenbach*, *Helv.* **11**, 386 (1928).

²⁾ Für Vol.-Proz. umgerechnet aus den Angaben in *Landolt-Börnstein*, wo Werte für Gewichts-Proz. registriert sind.

³⁾ *Z. physikal. Ch.* **127**, 358 (1927).

Hier bedeuten $(C)_A$ und $(C)_B$ die Konzentrationen des Ions C in den Lösungsmitteln A und B , wenn die Aktivität desselben in beiden Lösungsmitteln dieselbe ist. Aus dieser Definition ergibt sich aus dem Potentialunterschied E zwischen einer Elektrode im Lösungsmittel A und derselben Elektrode im Lösungsmittel B bei 25° unter der Annahme, dass das Phasengrenzpotential 0 ist:

$$P_B^A(C) = \frac{E}{0,0591} \quad (29)$$

Dabei muss sich das Potential-bestimmende Ion in beiden Lösungen in derselben kleinen Konzentration vorfinden.

Berechnen wir nach dem hier entwickelten Schema dieselbe Potentialdifferenz E für eine starke Säure, die in den beiden Phasen Alkohol und Wasser gelöst ist, so ergibt sich bei der Anwendung von Wasserstoffelektroden:

$$E = \epsilon_{C_2H_5OH_2} - \epsilon_{H_3O^+} + \frac{RT}{F} \ln \frac{C_2H_5OH_2 \cdot H_2O}{H_3O^+ \cdot C_2H_5OH}$$

$$P_B^A(H^+) \cdot 0,0591 = \epsilon_{C_2H_5OH_2} - \epsilon_{H_3O^+} + \frac{RT}{F} \ln \frac{H_2O}{C_2H_5OH} \quad (30)$$

Nach dieser Gleichung wurde das Potential der ersten Kette auf S. 880 berechnet aus dem Ionenverteilungsexponenten des Wasserstoffions, welcher von *Bjerrum* und *Larssen* zu 2,5 angegeben wird.

Die Ionenverteilungsexponenten lassen sich bekanntlich nach *Bjerrum* in drei Teile zerlegen, von denen der erste P_e herrührt vom elektrischen Feld der Ionenladung, der zweite P_u von andern Molekelkräften, und der dritte P_s von der Solvatisierung

$$P = P_e + P_u + P_s \quad (31)$$

Speziell einfache Verhältnisse treffen wir an im Falle der schwachen Säuren. Denken wir uns eine schwache Säure HX , die zur Hälfte neutralisiert ist in zwei Medien mit den Dielektrizitätskonstanten D_1 und D_2 . Wenn in beide Lösungen eine Wasserstoffelektrode taucht, so berechnet sich die Potentialdifferenz dieser beiden Elektroden zu:

$$E = (\epsilon_{ac})_1 - (\epsilon_{ac})_2 \quad (32)$$

wobei $(\epsilon_{ac})_1$ und $(\epsilon_{ac})_2$ die Normalaciditätspotentiale der Säure in den Lösungsmitteln L_1 und L_2 bedeuten. Das E lässt sich nun folgendermassen berechnen. Bringen wir ein Ion X' vom Lösungsmittel L_2 in das Lösungsmittel L_1 , so wird eine elektrische Energie gewonnen, die nach *Born*¹⁾ sich berechnen lässt zu:

$$A = \frac{e_0^2}{2r} \left(\frac{1}{D_2} - \frac{1}{D_1} \right) \quad (33)$$

wobei r der Ionenradius bedeutet und die Ladung e_0 im Zentrum des Ions sitzen muss. Das letztere wird nun meistens nicht der Fall sein.

¹⁾ Diese *Born*'sche Gleichung ist veraltet. Man sollte heute den *Debye*-Effekt mit in Rechnung ziehen. Die Einführung dieser Komplikation rechtfertigt sich aber hier kaum.

Wir wollen diesem Rechnung tragen, indem wir $\frac{1}{2r}$ aufteilen in 2 Teile und setzen:

$$A = \frac{e_0^2}{4} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \left(\frac{1}{D_2} - \frac{1}{D_1} \right) \quad (34)$$

Die physikalische Bedeutung der Zerlegung von $\frac{1}{2r}$ in die beiden Teile wollen wir ersehen aus Fig. 2. Der vollständig ausgezogene Kreis symbolisiert das Ion, in welchem die exzentrisch gelegene Ladung e_0 sitzt. Die Integration der Feldstärke, welche zu der gewünschten Grösse A führt, ist in diesem Falle schwer auszuführen. Man kann aber so rechnen, als ob das Ion aus zwei Halbkugeln bestände vom Radius r_1 und r_2 , in deren Mittelpunkt sich die Ladung e_0 befindet.

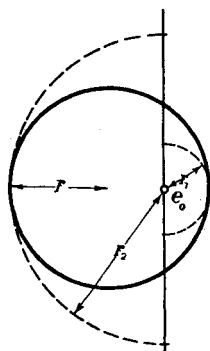


Fig. 2.

Die Gleichung (34) geht zurück in (33), sobald $r_1 = r_2$ ist. Daneben gilt natürlich:

$$r_1 + r_2 = 2r \quad (35)$$

Befördern wir die neutrale Säuremolekel HX von L_2 nach L_1 , so wird keine Energie gewonnen. Wenn wir also 2 Gramm-Mol einer gepufferten Säure vom Lösungsmittel L_2 nach L_1 bringen, so wird lediglich die elektrische Energie:

$$A = N \frac{e_0^2}{4} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \cdot \left(\frac{1}{D_2} - \frac{1}{D_1} \right) \quad (36)$$

gewonnen, wenn das Ion X' nicht solvatisiert ist. Andere Ionen, welche bei diesem Prozess mitbefördert werden müssen, wie Alkali-ionen oder eine geringe Menge von solvatisierten Protonen sind nicht potentialbestimmend. Wir können nun einen Kreisprozess durchführen, indem wir im Lösungsmittel L_1 einem Gramm-Mol X' -Ionen das Proton zurückgeben, die entstehende Säure HX in das Lösungsmittel L_2 befördern und hier das Proton wieder entfernen. Die Energiebilanz dieses Vorganges ist offenbar A und ist die Folge der Potentialdifferenz E . Folglich ist:

$$F \cdot E = \left[(\epsilon_{ac})_1 - (\epsilon_{ac})_2 \right] \cdot F = \frac{N \cdot e_0^2}{4} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \left(\frac{1}{D_2} - \frac{1}{D_1} \right) \quad (37)$$

Wenn wir die Beziehung $F/N = e_0$ herbeiziehen wollen, so müssen wir bedenken, dass F in (37) in Coulomb, hier aber in elektrostatischen Einheiten eingesetzt werden muss. Wenn wir ferner die Joule auf der linken Seite der Gleichung (37) in Erg verwandeln, so ergibt sich:

$$(\epsilon_{ac})_1 - (\epsilon_{ac})_2 = e_0 \cdot \frac{300}{4} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \left(\frac{1}{D_2} - \frac{1}{D_1} \right) \quad (38)$$

Gleichung (38) ist eng verwandt mit einer Gleichung von Bjerrum, welche lautet¹⁾:

$$\Delta \lg K = 2,5 + \frac{e_0^2 N}{2r RT} \left(\frac{1}{D_2} - \frac{1}{D_1} \right) \lg e \quad (39)$$

wobei mit $\Delta \lg K$ die Differenz der Dissoziationszahlen einer schwachen Säure in zwei verschiedenen Medien gemeint wird. Nach Gleichung (9) bekommt man leicht aus (39):

$$\frac{RT}{F} \lg e \cdot (\Delta \lg K) = (\epsilon_{ac})_1 - (\epsilon_{ac})_2 \quad (40)$$

Die Gleichung (39) unterscheidet sich nur um den Faktor 2,5 (d. h. den Ionenverteilungsexponenten des Wasserstoffions) von Gleichung (38). Ich halte aber daran fest, diesen Faktor fallen zu lassen, da ich kaum glaube, dass die solvatisierten Protonen in diesem Falle potential-bestimmend sind.

Die Gleichung (38) ergibt somit den in Gleichung (3) geahnten Zusammenhang. Dabei wird E positiv sein, wenn die Säure HX eine neutrale Molekel ist, und negativ ausfallen, wenn sie ein positives Ion ist.

Einige Anwendungen der Gleichung (38) sind ebenfalls in die Tabelle 5 aufgenommen worden. Die Kolonne 5 enthält die Werte von $\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)$, wenn r_1 und r_2 in Å-Einheiten eingesetzt werden. Man wird leicht sehen, wie wenig sich diese Werte bei den einzelnen Säuren unterscheiden. Stark abweichende Werte kommen nur bei kleinen Ionen vor. Bei allen grossen Ionen wird der reziproke Wert von $\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)$ ungefähr die Entfernung der Ladung e_0 von der Oberfläche des Ions angeben, da $\frac{1}{r_2}$ (siehe Fig. 2) gegenüber $\frac{1}{r_1}$ verschwindet. Die so berechneten Werte von r_1 sind in Kolonne 6 vermerkt. Eine interessante Erscheinung zeigt sich bei den Ammoniumionen. Im unsubstituierten Ammoniumion sind sämtliche Wasserstoffatome gleichwertig, und der Sitz der Ladung wird deshalb das Zentrum des Ions sein. Ich stelle mir vor, dass die vier Wasserstoffatome abwechselnd die positive Ladung tragen können. Unter dieser Annahme wurde für $r_1 = r_2$ der Durchmesser d des Ammoniumions berechnet und in der Kolonne 7 vermerkt. Wenn nun Substituenten in das Ion eintreten, so bleiben immer weniger

¹⁾ Z. physikal. Ch. **127**, 350 (1927).

Wasserstoffatome, welche die Ladung auf sich nehmen können. Diese wird deshalb an die Peripherie des Ions hinaus gedrückt, sodass $\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right)$ grösser wird. Man kann diese Erscheinung sowohl in der Reihe Ammonium-ion - Trimethylammonium-ion, sowie auch in der Reihe Phenylammonium-ion - Dimethylphenylammonium-ion deutlich beobachten. Im Phenylammonium-ion erscheint die Ladung merkwürdigerweise zentraler gelegen als im Methylammonium-ion.

D. Das Verhalten der Säuren in nichtbasischen Lösungsmitteln.

Die Gleichung (2) fordert für die Lösung einer reinen Säure in einem nichtbasischen Lösungsmittel enorm hohe und unbestimmte Potentiale, da der Säure keine Gelegenheit gegeben wird, Protonen abzugeben und in einen Gleichgewichtszustand zu treten. Es würde so keinen grossen Sinn haben, die Acidimetrie in solchen Lösungen zu studieren. Praktisch liegt die Sache aber etwas anders, indem es vielleicht keine Lösungsmittel gibt, welche ohne jegliche basischen Eigenschaften sind, und vor allem darum, weil die Säuren selbst-puffernd wirken können, und sodann ein Phänomen entsteht, das ich mit Selbstpufferung bezeichnen möchte.

Es wird aber sehr schwierig sein, solche Verhältnisse zu untersuchen. Ein System, welches nur minimale Mengen des Säureanions X' enthält, wird sehr empfindlich sein gegen äussere Einflüsse, wegen der äusserst geringen Pufferwirkung. Minimale Verunreinigungen werden genügen, um die Konzentration X' wesentlich zu erhöhen, und die Acidität eines Systems vollkommen zu ändern. Wir können dieses vielleicht am besten vergleichen mit den Schwierigkeiten, die auftreten bei der Bestimmung der Leitfähigkeit reiner Solventien, wo Verunreinigungen, welche weit unter der Grenze der analytischen Nachweisbarkeit liegen, die Resultate vollständig fälschen können. Dazu kommt noch die Schwierigkeit der exakten Messung von Potentialen überhaupt. Man wird nie daran denken können, Potentiale zu messen mit Hilfe einer bekannten Vergleichselektrode, welche mit der Versuchselektrode durch einen flüssigen Kontakt verbunden ist. Erstens wird man es so niemals vermeiden können, die Versuchsflüssigkeit selbst zu verunreinigen, und zweitens führt man damit ein unbekanntes Flüssigkeitspotential ein.

Solche Flüssigkeitspotentiale scheinen hier sehr grosse Werte anzunehmen. Es ist dies schon gezeigt worden bei der Messung von Konzentrationsketten in alkoholischer Lösung durch *Luther*¹⁾ und besonders deutlich durch *Neustadt* und *Abegg*²⁾. Ob mit Hilfe der einfachen Thermodynamik und Überlegungen von *Luther* diese Potentiale verstanden werden können, scheint fraglich. Wenn wir dieselbe Substanz in verschiedenen Lösungsmitteln lösen, so werden die beiden Lösungen meistens gänzlich verschiedene Ionen enthalten. Auch bei der Auflösung von

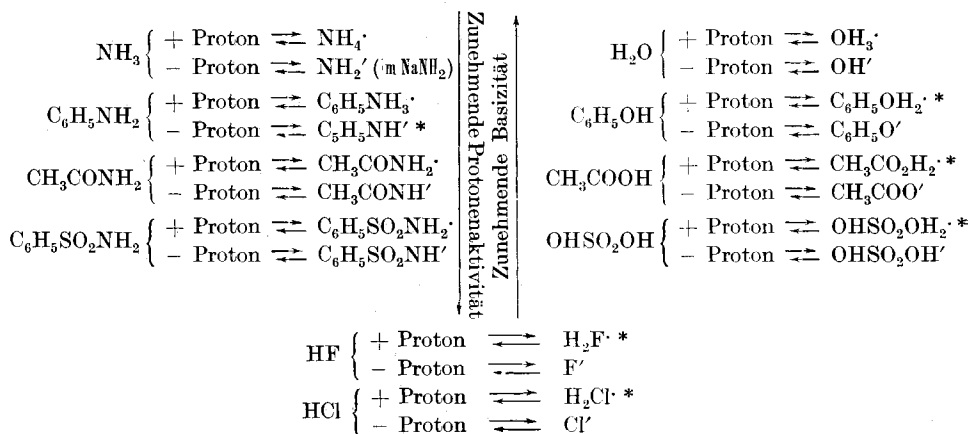
¹⁾ Z. physikal. Ch. **19**, 529 (1896).

²⁾ Z. physikal. Ch. **69**, 486 (1910).

Salzen tritt ja fast stets Solvataion ein¹⁾, und auch hier ist es vielleicht nicht länger gerechtfertigt, mit *Nernst* das Potential einer Metallelektrode, welche in die Lösung eines ihrer Salze taucht, einfach als Funktion der Konzentration des letzteren zu schreiben. So weiss man schon lange, dass das Potential einer Zinkelektrode sehr viel grösser ist, wenn diese in die alkoholische Lösung eines Zinksalzes, als wenn sie in die wässrige Lösung gleicher Konzentration taucht²⁾. Andererseits ist gezeigt worden, dass das *Nernst'sche* Gesetz gilt, wenn man alkoholische Lösungen von verschiedener Konzentration untersucht³⁾. Offenbar ist auch die Tendenz des Zinkes, hydratisierte Ionen abzugeben, grösser, als diejenige, alkoholisierte Ionen in Lösung zu senden. Es ist wahrscheinlich, dass die grossen Flüssigkeitskontaktpotentiale dadurch zu Stande kommen, dass sie Flüssigkeiten von sehr verschiedener Elektronenaktivität treffen.

Wir wollen uns noch etwas mit demjenigen Vorgang beschäftigen, den ich Selbstpufferung genannt habe. Man muss sich dabei offenbar vorstellen, dass jeder Stoff, wenn er eine gewisse Protonenaktivität besitzt, auch eine gewisse Basizität haben muss. Bei mittelstarken Säuren und Basen hat man diese Zweiseitigkeit der chemischen Molekel schon erkannt, und hat sie mit dem Namen der amphoteren Eigenschaften gekennzeichnet. Es ist vielleicht nötig diesen Begriff etwas weiter zu fassen. Eine Reihe von Stoffen, die man gewöhnlich nicht als Ampholyte bezeichnet, werden zu solchen, sobald wir nicht nur bei den wässrigen Lösungen Umschau halten. Dabei möchte ich Körper ausschliessen, welche die amphoteren Eigenschaften nicht an derselben Gruppe der Molekel zeigen (wie die Aminosäuren). Einige von diesen seien hier zusammengestellt.

Tabelle 6.



¹⁾ Siehe die Ansichten von *Hantzsch* über Pseudosalze.

²⁾ *Kahlenberg*, J. Phys. Chem. **3**, 379 (1899).

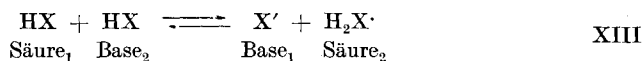
³⁾ *Dempwolff*, Z. El. Ch. **11**, 126 (1905).

Diejenigen Vorgänge, welche mit einem * bezeichnet sind, bedürfen der näheren Erläuterung. Über die Acidität des Anilins und die Basizität des Phenols liegen noch keine Beobachtungen vor, doch dürfte die Behauptung ihrer Existenz keinem Widerspruch begegnen. Über die Basizität der Salpetersäure und der Schwefelsäure ist von *Hantzsch* gesprochen worden. Er ist schon lange der Ansicht gewesen, dass z. B. konz. Schwefelsäure Sulfonium-sulfat enthalte¹⁾. Das Nitronium-perchlorat ist von *Hantzsch* in krystallisiertem Zustande erhalten worden²⁾. Zudem sprechen die hohen spezifischen Leitfähigkeiten der reinen Salpetersäure³⁾ und Schwefelsäure⁴⁾ sehr für *Hantzsch's* Ansicht. Der reine Fluorwasserstoff ist ebenfalls ein recht guter Leiter⁵⁾.

Schwieriger ist es, die Basizität der Chlorwasserstoffsäure zu begründen. Schon in der Einleitung wurde die äusserst geringe Eigenleitfähigkeit dieser Säure angeführt⁶⁾. Die Sache liegt aber wohl so, dass eine grosse Eigenleitfähigkeit die Existenz von komplexen Ionen beweist, aber eine sehr geringe Eigenleitfähigkeit noch keine genügende Stütze bildet für die Behauptung des Gegenteils⁷⁾. So kann man nicht den amphoteren Charakter des Wassers leugnen auf Grund seiner minimalen Eigenleitfähigkeit.

Schon oft sind denn auch in konz. Chlorwasserstoffsäure die komplexen H_2Cl -Ionen zur Erklärung gewisser Eigenschaften herangezogen worden. *Fajans* spricht davon bei der Behandlung der Ergebnisse seiner refraktometrischen Messungen an konz. wässrigen Lösungen von Salzsäure⁷⁾. Auch glauben *Drucker* und *Riethof*, ihre Existenz in solchen Lösungen bewiesen zu haben⁸⁾.

Die Gleichung (2) ermöglicht uns, auch die Verhältnisse der Selbstpufferung quantitativ zu überschauen. Der Vorgang, auf welchen wir die Gleichung anwenden wollen, lautet:



und es wird gelten:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{HX}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{\text{HX}}{\text{X}'} \quad (41)$$

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{H}_2\text{X}'} + \frac{RT}{F} \ln \frac{\text{H}_2\text{X}'}{\text{HX}} \quad (42)$$

¹⁾ B. 60, 1933 (1927).

²⁾ B. 58, 941 (1925).

³⁾ $\lambda = 1,56 \times 10^{-2}$ bei 0°; *Walden*, Elektrochemie nichtwässriger Lösungen, S. 84.

⁴⁾ $\lambda = 1,006 \times 10^{-2}$; *Walden*, Elektrochemie nichtwässriger Lösungen, S. 86.

⁵⁾ $\lambda = 0,4 \times 10^{-4}$ bei 0°; *Fredenhagen*, Z. physikal. Ch. 128, 1 (1927).

⁶⁾ $\lambda = 0,1 \times 10^{-6}$ bei -90°; *Walden*, Elektrochemie nichtwässriger Lösungen, S. 87.

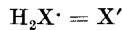
⁷⁾ Siehe *Fajans*, *Faraday* 23, 369 (1927) und die Diskussionsbemerkung von *Brønsted*, S. 375.

⁸⁾ Z. physikal. Ch. 111, 1 (1924).

Die Identität der Säure in Gleichung (41) und der Base in Gleichung (42) macht die Formulierung besonders einfach. Aus (41) und (42) erhält man nämlich:

$$\frac{(\text{HX})^2}{(\text{H}_2\text{X}') \cdot (\text{X}')} = e^{\frac{(\epsilon_{\text{H}_2\text{X}'} - \epsilon_{\text{HX}}) \cdot F}{RT}} = \text{konstant} \quad (43)$$

und da:



so ist:

$$\epsilon = \epsilon_{\text{HX}} + \frac{RT}{F} \ln \sqrt[e^{\frac{(\epsilon_{\text{H}_2\text{X}'} - \epsilon_{\text{XH}}) \cdot F}{RT}}]{e} = \frac{\epsilon_{\text{XH}} + \epsilon_{\text{H}_2\text{X}'}}{2} = \text{konst.} \quad (44)$$

Eine Säure, welche Selbstpufferung zeigt, kann somit eine gewisse obere Grenze der Acidität nicht überschreiten. Die Pufferung ist dann so vollständig, dass die Acidität vollkommen unabhängig wird von der Konzentration der Säure, wenn diese sich in einem nichtbasischen Lösungsmittel gelöst befindet. Für die Lösung von Schwefelsäure in absolutem Äther habe ich den experimentellen Nachweis für das Gesagte erbringen können (siehe nächstfolgende Arbeit). Man muss noch bedenken, dass die beiden Normalaciditätspotentiale indirekt etwas beeinflusst werden von der Konzentration, da von ihr auch die Dielektrizitätskonstante des Mediums abhängt.

Die Gleichungen (41) bis (43) lassen uns auch etwas aussagen über die konduktometrischen Verhältnisse von solchen Lösungen. Für die Leitfähigkeit wird gelten:

$$\lambda = \mu_1 \text{X}' + \mu_2 \cdot \text{H}_2\text{X}' \quad (45)$$

wobei μ_1 die Beweglichkeit des X' -Ions und μ_2 diejenige des $\text{H}_2\text{X}'$ -Ions bedeuten. Da $\text{X}' = \text{H}_2\text{X}'$, gilt weiter:

$$\lambda = \text{X}' (\mu_1 + \mu_2) \quad (46)$$

und wenn mit c die analytische Konzentration der Säure gemeint ist, so erhält man aus (43), da $\text{HX} = (c - 2\text{X}')$ unter Vernachlässigung der Aktivitätskoeffizienten:

$$\text{X}' = c \frac{1}{e^{\frac{(\epsilon_{\text{H}_2\text{X}'} - \epsilon_{\text{HX}}) \cdot F}{2RT}} + 2} = c \cdot \text{konst.} \quad (47)$$

Aus (46) wird nun:

$$\lambda = c \cdot (\mu_1 + \mu_2) \cdot \text{konst.} \quad (48)$$

d. h. die Molekularleitfähigkeit einer Säure in einem nichtbasischen Lösungsmittel wird proportional mit deren Konzentration zunehmen.

Leider ist noch sehr wenig Versuchsmaterial vorhanden zur Prüfung von Gleichung (48). Aber es ist sicher bekannt, dass die Molekularleitfähigkeit der Säuren in ätherischer Lösung abnimmt bei zunehmender Verdünnung, und die Unmöglichkeit der Erklärung dieser eigentümlichen Tatsache hat wohl dazu beigetragen, dass man solche Experimente nicht weiter führte.

Ich möchte hier einige Zahlen von *Kablukoff*¹⁾ über die Leitfähigkeit von Chlorwasserstoffsäure in ätherischer Lösung wiedergeben. Diese sind mit grösster Vorsicht zu verwenden, da *Kablukoff* selbst aussagt, dass die Leitfähigkeiten schwer zu messen sind und nie gut konstant werden. λ bedeutet die Molekularleitfähigkeit bei der Verdünnung v .

Tabelle 7.

v in Litern	$c = 1/v$	λ	λ/c	$\frac{\lambda - \lambda'}{c}; \lambda' = 25 \times 10^{-6}$
0,88	1,14	$60,7 \times 10^{-6}$	$53,3 \times 10^{-6}$	34×10^{-6}
1,22	0,82	$41,9 \times 10^{-6}$	$51,1 \times 10^{-6}$	21×10^{-6}
3,52	0,28	$39,0 \times 10^{-6}$	$138,0 \times 10^{-6}$	41×10^{-6}

Die starke Abweichung von λ/c von der Konstanz ist wohl auf die Basizität des Äthers zurückzuführen. Diese wird sich namentlich bei grossen Verdünnungen geltend machen. Da die Acidität der Lösung nach Gleichung (44) konstant bleibt, wird auch derjenige Anteil der Säure, welcher an Äther gebunden ist, beim Ändern der Konzentration angenähert konstant bleiben. An Stelle von (46) würde dann gelten:

$$\lambda = X'(\mu_1 + \mu_2) + \lambda' \quad (49)$$

und (48) wird zu:

$$\frac{\lambda - \lambda'}{c} = \text{konst.} \quad (50)$$

In der letzten Kolonne von Tabelle 7 ist diese Gleichung ausgewertet, indem ungefähr der beste Wert von λ' gewählt wurde, welcher das Glied $\frac{\lambda - \lambda'}{c}$ konstant werden lässt. Dieses ist allerdings nur teilweise gelungen²⁾.

Nach Gleichung (48) muss die Molekularleitfähigkeit auch angenähert unabhängig sein vom verwendeten Lösungsmittel. Dieses ist ebenfalls gezeigt worden von *Kablukoff*³⁾, dessen Werte ich hier wiedergebe:

¹⁾ Z. physikal. Ch. 4, 429 (1889).

²⁾ Vielleicht muss auch die Bildung von anderen Molekularkomplexen in Betracht gezogen werden (Siehe *Walden*, Elektrochemie nichtwässriger Lösungen, S. 217).

³⁾ Z. physikal. Ch. 4, 429 (1889).

Tabelle 8.
Lösungen von HCl

Lösungsmittel	v in Litern	Widerstand in Ohm ¹⁾
Benzol	4,34	120×10^6
Xylol	2,5	72×10^6
Hexan	12,5	48×10^6
Äther	2,5	14×10^6

Auch hier lässt der Äther wiederum seine basischen Eigenschaften erkennen durch die relativ hohe Leitfähigkeit. Allerdings sind die Zahlen nicht streng vergleichbar wegen den verschieden gewählten Konzentrationen.

Herrn Privatdozent Dr. C. Nägeli möchte ich danken für die grosse Hilfe bei der Durchsicht des Manuskriptes.

Zürich, Chem. Institut der Universität.

Potentialmessungen von Wasserstoffelektroden in ätherischen Säurelösungen

von Gerold Schwarzenbach.

(23. VII. 30.)

Es sind noch sehr wenige potentiometrische Messungen in nichtwässrigen Lösungsmitteln ausgeführt worden. In *Walden's* ausführlichem Handbuch der „Elektrochemie nichtwässriger Lösungen“²⁾ kann das sämtliche Material von solchen Potentialmessungen, welches im Jahre 1924 bekannt war, auf 11 Seiten Platz finden. Seitdem ist es zwar etwas besser geworden. Die Aufstellung der Gleichung von *Debye-Hückel* hat namentlich amerikanische Forscher veranlasst, diese auch in nichtwässrigen Lösungsmitteln zu prüfen³⁾. Aber man ist dabei nicht über den Alkohol als Lösungsmittel hinausgekommen. Weiter beobachtete man bei diesen Messungen den Gang eines Potentials stets gegenüber einer Bezugs elektrode in demselben Medium, und es ist deshalb nicht möglich, daraus Schlüsse zu ziehen auf die Verschiedenheit der Aktivität ein und desselben Ions in zwei verschiedenen Phasen.

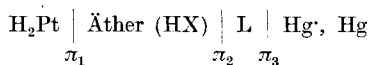
Vorliegende Arbeit wurde unternommen, um zur Ausfüllung dieser Lücke etwas beizutragen. Ich habe versucht, die Potentiale von Wasser-

¹⁾ Die Widerstände, welche von *Kablukoff* gemessen wurden, sind ohne die Widerstandskapazität seines Messgefässes zu berücksichtigen.

²⁾ Leipzig 1924.

³⁾ Siehe vorhergehende Abhandlung.

stoffelektroden in ätherischen Lösungen von verschiedenen Säuren zu messen. Dabei benutzte ich folgende Kette:



Man kann voraussehen, dass bei der Messung dieser Kette zwei Schwierigkeiten auftreten werden. Die erste ist die Überwindung des hohen Widerstandes zwischen den beiden Elektroden. Bei Potentialmessungen von Glaselektroden sind ebenfalls so hohe Widerstände aufgetreten. Ich habe in der vorangehenden Publikation von dem Nachteil der Potentiometersysteme gesprochen, die bisher für die Messung solcher Zellen üblich waren. Darauf habe ich ein neues System erläutert, welches die Möglichkeit bot, wirklich vorhandene Potentialdifferenzen von sehr hochohmigen Zellen auf einfache Weise zu messen. Bei dieser Messung wird dann zugleich eine Grösse gewonnen, welche eng zusammenhängt mit dem inneren Widerstand der Zelle. Ich habe dieses neue Potentiometer hier mit Erfolg angewendet.

Die zweite Schwierigkeit bei der Messung der obigen Kette bildet die Unkenntnis der Potentialdifferenz π_2 an der Kontaktstelle der beiden Flüssigkeiten in Äther und L. Theoretisch kann man noch wenig aussagen über Flüssigkeitspotentiale dieser Art und wir sind gezwungen, die Erfahrung sprechen zu lassen, ob diese störend sein werden. Ich habe gefunden, dass sie dieses in überaus grossem Masse sind, und durch ihre Veränderlichkeit und schlechte Reproduzierbarkeit diese Versuche zu rein qualitativen Experimenten stempeln. Ich möchte das absichtlich betonen, um zu vermeiden, dass den Potentialwerten, welche ich nachträglich anführen werde, eine zu grosse quantitative Bedeutung beigelegt wird. Trotzdem glaube ich, dass sie von einem gewissen, eben qualitativen Werte sind, und es wird mit dieser Arbeit die erste Übersicht gegeben, über die acidimetrischen Verhältnisse in einem wenig basischen Lösungsmittel.

Bei der Durchsicht der nachfolgenden Tabellen mag man zu der Ansicht gelangen, dass in wenig systematischer Weise vorgegangen wurde. Häufig ist eine Versuchsreihe an einem Punkte abgebrochen worden, wo weitere Resultate noch erwünscht gewesen wären. Es ist dies nicht absichtlich geschehen. Ich machte die Beobachtung, dass sich die Potentiale manchmal während mehrerer Tage angenähert reproduzieren liessen, aber dann plötzlich einen recht verschiedenen Wert annahmen und nicht mehr auf die ursprüngliche Grösse zurückgingen. Die Elektroden mussten dann herausgenommen, frisch platinirt, und der Apparat mit den Bezugs elektroden neu gefüllt werden. So entstanden oft unliebsame Unterbrechungen. Aus einer grossen Zahl von Messungen habe ich nur wenige herausgegriffen und hier zusammengestellt.

Die Potentialdifferenz π_1 scheint auch in ätherischer Lösung eindeutig festgelegt zu sein durch die Acidität der Flüssigkeit, den Gas-

druck der Wasserstoffbeladung und der Temperatur. Ich habe diese Ansicht gewonnen während Versuchen in welchen ich stets zwei Wasserstoffelektroden in Betrieb hielt, deren Potentiale sich nur unwesentlich voneinander unterschieden.

Ebenso verwendete ich stets mehrere Bezugs Elektroden nebeneinander, und fand, dass auch die Potentialdifferenz π_3 angenähert eindeutig festgelegt ist durch die Zusammensetzung der Elektrodenflüssigkeit. Diese war in dem einen Falle eine gesättigte Lösung von Trimethyl-phenyl-ammonium-chlorid in reinstem Chloroform, wobei das Quecksilber mit Calomel überschichtet wurde. Im anderen Falle diente als Elektrodenflüssigkeit eine zweifach normale Lösung von Schwefelsäure in Äther, wobei das Quecksilber mit Mercurosulfat überschichtet wurde. Bezugs Elektroden mit basischen Elektrodenflüssigkeiten (Wasser oder Alkohol) kommen nicht in Betracht, weil man Gefahr laufen würde, durch zufällige Verunreinigungen die Versuchsflüssigkeit wesentlich in ihren basischen Eigenschaften zu ändern.

A. Die Apparatur.

Fig. 1 (s. u.) stellt die von mir benutzte Zelle dar. Die Flüssigkeit, deren Acidität zu messen ist, befindet sich in einem 15 cm³ fassenden Rohre *M*, welches graduirt ist, und dessen lichte Weite 10 mm beträgt. Am oberen Ende befindet sich ein Schriff *S*, dessen oberer Teil die Wasserstoffelektrode *W* und den Gasauslass *G* trägt. Letztere sind mittelst eines gut dichtenden und aussen paraffinierten Korkes eingesetzt. Das Messrohr *M* ist umgeben von einem kleinen Kühlmantel *C*, durch welchen mit Eis gekühltes Wasser getrieben wird. Ein Hahn *H*₄, dessen Winkelbohrung 3 mm weit ist, stellt die Verbindung her mit den Bezugs Elektroden *V*₁, *V*₂ und *V*₃. Diese tragen unten einen Platinkontakt, welcher die Verbindung herstellt mit der Messapparatur. Die Öffnungen, durch welche die Beschickung geschieht, werden nach dieser Operation verkorkt und mit Paraffin luftdicht verschlossen. Ein Rezipient *R* enthält die Elektrodenflüssigkeit der Vergleichselektroden, und steht mit diesen durch zwei Hähne *H*₁ und *H*₂ in Verbindung. Man benötigt hier zwei Hähne, um eine Verschiebung des Kontaktmeniscus *K* zu verhüten. Ein einzelner Hahn genügt dafür kaum, da er nicht eingefettet werden darf. Der Hahn *H*₃ ermöglicht die Trennung der Bezugs Elektroden von dem Messgefäß *M*, wenn dieses neu gefüllt werden muss.

Die Wasserstoffelektrode *W* besteht aus einem 12 cm langen Platindraht von 1 mm Durchmesser. Dieser ist zu einer Spirale aufgerollt von ca. 2 cm Länge und 7 mm Durchmesser und enthält etwa 5 Windungen. Die Spirale ist in das Glasrohr eingeschmolzen, welches den Wasserstoff zuführt, und endigt kurz innerhalb der Glaswandung in einer Lötstelle. Von dieser weg besorgt ein Kupferdraht die Ableitung nach aussen, wie in der Figur vermerkt. Das Zuführungsrohr für den Wasserstoff ist vorn zu einer Spitze ausgezogen, welche nur kurz über das Ende der Spirale hinausragt. Die Elektrode wurde platinirt nach den Vorschriften von *Popoff*, *Kunz* und *Snow*¹⁾. Sie wurde vor Gebrauch zuerst behandelt mit heisser Natronlauge, sodann vergoldet in einer Kaliumaurocyanid-lösung, platinirt in einer Lösung von Platinchlorwasserstoffsäure mit einem geringen Bleigehalt und zur Wasserstoffbeladung als Kathode behandelt in verdünnter Schwefelsäure. Die so vorbereitete Elektrode wurde sodann herausgenommen, mit absolutem Alkohol und Äther abgspült, und in das Messgefäß gebracht.

Der zum Betriebe der Wasserstoffelektrode verwendete Wasserstoff wurde aus reinem Zink und chemisch reiner Salzsäure entwickelt. Er passierte je eine Waschflasche

¹⁾ J. Phys. Chem. **32**, 1056 (1928).

mit wässriger Permanganatlösung und mit Pyrrogallol in starker Kalilauge, und sodann zwei Waschflaschen mit konz. Schwefelsäure, und gelangte durch eine feine Kapillare in zwei neue Waschflaschen, welche mit der ätherischen Versuchslösung beschickt waren und von aussen mit Eis gekühlt wurden.

B. Die verwendeten Materialien.

1. Gewöhnlicher käuflicher Äther wurde dreimal mit Wasser gewaschen, für 24 Stunden über viel Calciumchlorid belassen, einige Male gut mit immer wieder frischen Portionen von Phosphorpentoxyd durchgeschüttelt und schliesslich über frischem Phosphorpentoxyd abdestilliert. Dabei wurde nur der mittlere Teil des Destillates verwendet und ein grosser Vorlauf und Nachlauf erneut der Reinigung unterworfen. In das frisch destillierte Produkt wurden blanke Natriumdrähte eingepresst. Der so behandelte Äther greift das blanke Natrium kaum mehr an, und man kann nur eine sehr geringe Wasserstoffentwicklung beobachten. Bei genügend raschem Arbeiten fällt die Bildung von Phosphorsäureestern, die häufig als Nachteil dieser Reinigungsmethode angegeben werden, nicht ins Gewicht. Die Flüssigkeit bleibt höchstens 20 Minuten mit dem Säure-anhydrid in Kontakt.

2. Reinstes käufliches Chloroform wurde gut mit Wasser und Natriumcarbonatlösung gewaschen, für drei bis vier Tage getrocknet und über Kaliumcarbonat destilliert. Wiederum wurde nur die Mittelfraktion verwendet, welche ungefähr die Hälfte der gesamten Menge ausmachte.

3. Der absolute Alkohol wurde hergestellt aus dem käuflichen, angeblich 99,8-proz. Produkt, durch abermalige Destillation über frisch geglühtem Kalk. Jetzt wurde dieses nach den Angaben von *H. Goldschmidt*¹⁾ drei Stunden über metallischem Calcium unter Rückfluss gekocht, indem gleichzeitig ein Kohlendioxydfreier Stickstoffstrom die Apparatur passierte, um allfällig entstandenes Ammoniak zu entfernen. Durch Destillation unter Vernachlässigung eines Vor- und Nachlaufes wurde schliesslich ein Alkohol erhalten, welcher sicherlich sehr rein war, was aus den pyknometrischen Messungen deutlich hervorgeht. (Dichte meines Produktes bei 18,8°, $d = 0,7897$, vermerkt in den Critical Tables: $d = 0,7901$).

4. Trimethyl-phenyl-ammonium-bromid wurde aus Dimethylanilin und Methylbromid nach der Vorschrift von *Bischoff*²⁾ erhalten. Das rohe Bromid wurde sodann in konz. Lösung mit Silbercarbonat umgesetzt durch drei- bis vierstündiges Schütteln auf der Maschine. Die erhaltene Lösung von Trimethyl-phenyl-ammonium-carbonat, welche stark alkalisch reagierte, wurde neutralisiert mit starker Salzsäure und sodann im Vakuum bei ungefähr 40° eingedampft. Durch fraktionierte Krystallisation aus Gemischen von Alkohol und Äther wurde das Trimethyl-phenyl-ammonium-chlorid in langen farblosen Nadeln erhalten. Das Produkt ist trotz seiner überaus grossen Löslichkeit in Wasser kaum hygroskopisch, im Gegensatz zu den Aussagen von *Ley* und *Ulrich*³⁾. Die Analyse des Salzes zeigte den richtigen Chlorgehalt. (Gefunden: Cl = 20,62%, Berechnet für $C_6H_5(CH_3)_3NCl = 20,68\%$.) Die Löslichkeit in Chloroform ist recht gross. (Über die Haltbarkeit solcher Lösungen siehe *Wedekind* und *Paschke*⁴⁾).

5. Schwefelsäure-monohydrat wurde hergestellt nach einer Methode von *Hantzsch*⁵⁾. Reinstes käufliches Monohydrat mit etwas zu hohem SO_3 -Gehalt wurde verdünnt, unter steter Verfolgung des Schmelzpunktes mit dem *Beckmann*-Thermometer, mit reiner 96-proz. Schwefelsäure. Auf diese Art und Weise wurde der dystektische Punkt festgestellt und nachher grössere Mengen des Monohydrates verdünnt und das Produkt wiederum durch den Schmelzpunkt kontrolliert.

6. Die verwendeten ätherischen Chlorwasserstofflösungen wurden erhalten durch Verdünnen einer gesättigten Lösung. Diese wurde hergestellt in einer kleinen Waschflasche, welche nachher das Entnehmen der rauchenden Flüssigkeit leicht gestattete.

1) Z. physikal. Ch. **89**, 136 (1914).

2) B. **31**, 3017 (1898).

4) B. **43**, 1306 (1910).

3) B. **42**, 3441 (1909).

5) Z. physikal. Ch. **61**, 258 (1908).

Der verwendete Chlorwasserstoff passierte nach dem Entwicklungsgefäß Waschflaschen mit konz. Schwefelsäure und ein Rohr mit Phosphorpentoxyd.

7. Reine Essigsäure wurde hergestellt durch mehrmaliges Ausfrieren von käuflichem Eisessig und Destillation des Produktes. Dichtemessungen überzeugten von dessen Reinheit. (d bei $18,2^\circ = 1,0525$; Critical Tables: $d = 1,0522$.)

8. Reinste käufliche Trichloressigsäure wurde vor dem Gebrauch im Vakuum destilliert.

9. Das Pyridin, welches zu Titrationszwecken Verwendung fand, wurde über Permanganat destilliert, über Kaliumhydroxyd getrocknet, und über frischen Mengen von Kaliumhydroxyd redestilliert.

10. Das Quecksilber für die Vergleichselektroden wurde nach den Angaben von Clark¹⁾ mit verdünnter Salpetersäure gereinigt und nachher im Luftstrom destilliert.

11. Für die Bereitung des Calomels für die Bezugs Elektroden wurde dieses reinste Quecksilber in reiner Salpetersäure gelöst und das Calomel mittelst Salzsäure, bei Gegenwart eines Überschusses an Metall, gefällt. Das Produkt wurde gewaschen durch Dekantation mit Wasser, Alkohol und Äther, und getrocknet. Es stellte ein leicht graues Pulver dar, welches beim Eintragen in die Chloroformlösung von Trimethyl-phenylammonium-chlorid dunkel wurde.

12. Mercuriosulfat wurde entsprechend dem Calomel hergestellt.

C. Die Arbeitsweise.

Die Bezugs elektroden wurden ungefähr alle zwei Wochen neu beschickt.

Die Messung begann stets mit dem Einfüllen der Messflüssigkeit in das Rohr M. Diese wurde zuvor in einem kleinen Masszylinder, dessen Glasstopfen nun ersetzt wurde durch einen Kork mit doppelter Bohrung, welcher ein langes und ein kurzes Glasrohr trug. Die Anordnung war nun dermassen, dass, wie bei einer Spritzflasche,

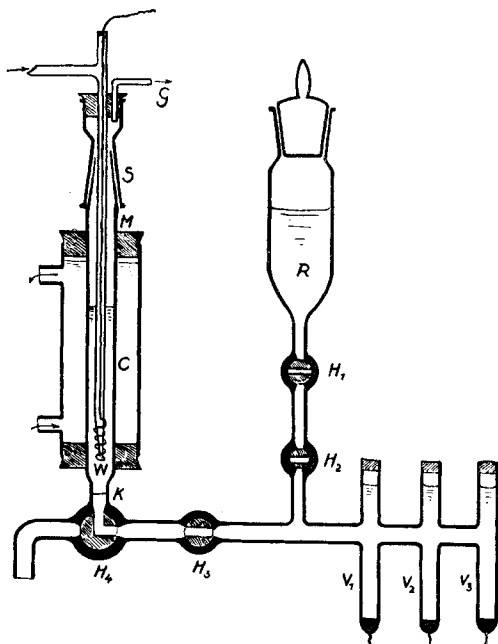


Fig. 1.

¹⁾ The Determination of Hydrogen Ions, London 1927.

die Flüssigkeit aus dem Masszylinder herausgedrückt werden konnte. Dem Mundstück wurde ein Trockenrohr mit Calciumchlorid vorgeschaltet. Der Schliff *S* der Apparatur wurde rasch geöffnet und ca. 5 cm³ in das Messrohr eingedrückt und *S* wieder verschlossen. Der Winkelhahn *H*₄ hatte bei dieser Prozedur eine Stellung, die man erhalten würde durch Drehen des Hahnes in Fig. 1 um 90° nach rechts. Die Winkelbohrung wurde zuvor mit der Flüssigkeit der Vergleichselektroden gefüllt. Bei geschlossenem Hahn *H*₂ und geöffnetem *H*₃ wurde nun *H*₄ in die in Fig. 1 abgebildete Stellung gebracht, und sodann *H*₂ langsam geöffnet, bis die Phasengrenze *K* die gewünschte Stellung erreicht hatte.

Der Wasserstoffstrom wurde nun in Gang gesetzt mit einer Geschwindigkeit von 2 bis 4 cm³ pro Minute. Nach 15 bis 20 Minuten wurde sodann mit der Messung des Potentials begonnen und diese im Laufe mehrerer Stunden einige Male wiederholt. Das Potential ist nie völlig konstant zu bringen wegen steter Änderung des Phasengrenzpotentials.

In einer vorangehenden Publikation wurde erläutert, wie die Messung mit dem neuen Potentiometer geschieht. Bei kleinen Potentialdifferenzen und grossen inneren Widerständen war $P_1 - P_2$ oft grösser als $\frac{P_1 + P_2}{2}$ und es musste sodann ein Normalelement von genau bekannter Spannung vor die zu messende Zelle geschaltet werden.

D. Messungen mit der Bezugs elektrode in Chloroform.

Die Grösse des Einzelpotentials dieser Bezugs elektrode gegenüber den üblichen wässrigen Bezugs elektroden habe ich zu erhalten versucht durch Potentialmessungen an der Kette:

Hg, Hg ₂ Cl ₂ —	Trimethyl-phenyl- ammonium-chlorid in Chloroform gesättigt	Trimethyl-phenyl- ammonium-chlorid in Alkohol gesättigt	0,1-n. KCl in H ₂ O	Hg ₂ Cl ₂ , Hg +
--	---	--	---	---

$E = -0,2543$ Volt.

Als Mittel von drei verschiedenen Messungen, welche um höchstens 0,0012 Volt differierten, resultierte der angegebene Wert. Die Flüssigkeitskontaktpotentiale scheinen hier nicht sehr gross zu sein.

In den folgenden Tabellen findet man die Potentialdifferenzen folgender Kette zusammengestellt:

Hg, Hg ₂ Cl ₂ —	Trimethyl-phenyl- ammonium-chlorid in Chloroform gesättigt	Säure in Äther (Konzentration <i>c</i>) mit event. Zusätzen von Alkohol	H ₂ , Pt +
--	---	---	--------------------------

Die Potentiale sind nicht korrigiert auf eine Wasserstoffbeladung mit Gas von Atmosphärendruck und einer Temperatur von 0°. Die Ungenauigkeit der Werte rechtfertigt die Umrechnung nicht.

Die erste Kolonne der Tabellen enthält die Konzentration der verwendeten Säure, und die zweite die Menge des event. zugesetzten Alkoholes in Vol.-Proz. Die dritte Kolonne gibt die Grösse der Potentialdifferenz als arithmetisches Mittel der beiden Einzelmessungen P_1 und P_2 an. Die Zahlen bezeichnen somit die Potentiale der fraglichen Kette, wenn das Potential der Bezugs elektrode gleich Null gesetzt wird. In

der vierten Kolonne findet man die Differenzen $P_1 - P_2$. Diese sind negativ, wenn der innere Widerstand der Zelle grösser, und positiv, wenn er kleiner als 10 Meg-Ohm ist. (Siehe die erste Abhandlung). Die Zahlen der dritten und vierten Reihe sind die arithmetischen Mittel aus einer Reihe von Versuchen, deren Zahl die Kolonne 7 angibt. In den Kolonnen 5 und 6 findet man die grössten Abweichungen der Einzelmessungen vom registrierten Mittelwert.

Der Gehalt der verdünnten ätherischen Lösungen der Säuren wurde durch Titration ermittelt. Die ätherische Lösung wurde abpipettiert und unter Zusatz von Wasser und Methylorange mit wässriger Natronlauge titriert. Dieses Titrationsverfahren ist nicht sehr genau (kleine Oberflächenspannung und grosser Dampfdruck bedingen unvermeidliche Fehler beim Pipettieren), genügt aber dem Zweck vollkommen. Die schwachen Säuren (Essigsäure und Trichloressigsäure) wurden eingewogen.

Tabelle 1.

Ätherische Schwefelsäure verschiedener Konzentration.

c i. Mol pro Liter	$\frac{P_1 + P_2}{2} = M$ i. Volt	$P_1 - P_2 = \Delta$ i. Volt	Grösste Abweichung von M	Grösste Abweichung von Δ	Zahl
0,10	+0,159	-0,118	0,017	0,200	6
0,224	+0,161	-0,346	0,014	0,016	2
0,347	+0,180	-0,152	0,003	0,005	2
0,465	+0,164	-0,082	0,017	0,016	7
0,927	+0,166	-0,008	0,025	0,002	11
2,320	+0,181	-0,006	0,013	0,001	7

Tabelle 2.

Ätherische Trichloressigsäure verschiedener Konzentration.

c i. Mol pro Liter	$\frac{P_1 + P_2}{2} = M$ i. Volt	$P_1 - P_2 = \Delta$ i. Volt	Grösste Abweichung von M	Grösste Abweichung von Δ	Zahl
2	+0,170	-0,022	0,006	0,001	5
1	+0,136	-0,035	0,003	0,002	5
0,5	+0,024	-0,170	0,002	0,002	3
0,25	-0,187	-0,445	0,011	0,023	3

Bei der Schwefelsäure (Tabelle 1) ist dasjenige, was ich in der vorangehenden Arbeit Selbstpufferung genannt habe, deutlich zu erkennen, wogegen die Trichloressigsäure (Tabelle 2) einen starken Gang der Acidität mit der Konzentration aufweist. In Fig. 2 sind diese Werte graphisch dargestellt. Man beachte auch die $(P_1 - P_2)$ -Kurven, deren rascher Anstieg anzeigt, dass der Widerstand der Lösungen rasch sinkt mit zunehmender Konzentration. In zweifach normaler Lösung erreicht die

Trichloressigsäure die Acidität der Schwefelsäure und ist wesentlich stärker sauer als die Salzsäure. (Siehe nächste Tabellen.) Aus den Werten in Tabelle 1 (2. Kolonne) und dem Potential von $-0,2543$ der Kette auf S. 901 kann man ersehen, dass die Schwefelsäure in ätherischer Lösung eine mehr als 10 000-mal grössere Acidität aufweist als eine zweifach normale Lösung in Wasser.

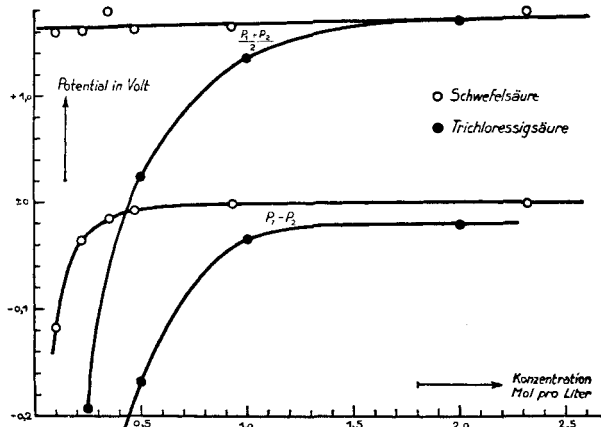


Fig. 2.

Tabelle 3.

Ätherische HCl unter Zusatz von Alkohol.

c	Alkohol i. Vol.-Proz.	$\frac{P_1 + P_2}{2} = M$	$P_1 - P_2 = \Delta$	Grösste Abweichung von M	Grösste Abweichung von Δ	Zahl
0,1	0	+ 0,090	- 0,720	0,021	0,105	5
0,1	5	+ 0,051	- 0,172	0,011	0,037	5
0,1	10	- 0,010	- 0,025	0,001	0,002	3

Tabelle 4.

Ätherische Schwefelsäure mit Alkoholzusätzen.

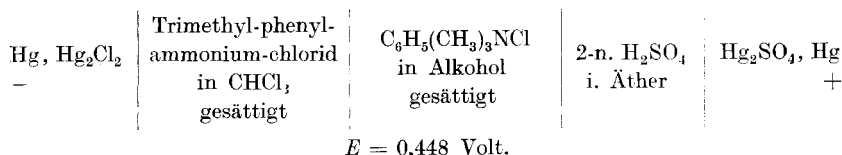
c	Alkohol i. Vol.-Proz.	$\frac{P_1 + P_2}{2} = M$	$P_1 - P_2 = \Delta$	Grösste Abweichung von M	Grösste Abweichung von Δ	Zahl
0,100	2	+ 0,109	- 0,073	0,021	0,009	8
0,100	5	+ 0,084	- 0,038	0,006	0,009	5
0,100	10	+ 0,078	- 0,009	0,007	0,001	8
0,115	75	+ 0,019	+ 0,001	0,001	0,000	2
0,231	50	+ 0,031	0,000	0,005	0,001	4
0,377	17,3	+ 0,060	- 0,003	0,013	0,001	5
1,00 ¹⁾	5	+ 0,114	- 0,003	0,015	0,001	5
1,00 ²⁾	10	+ 0,110	- 0,003	0,006	0,000	4
1,00	20	+ 0,082	- 0,001	0,009	0,000	5

1) Entmischt sich nach 30 bis 45 Min., Probe gemessen vor der Entmischung.

2) Entmischt sich, Probe gemessen vor der Entmischung.

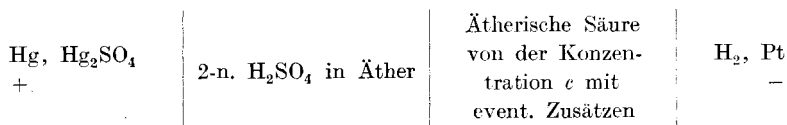
E. Die Messungen mit der Bezugselektrode in Äther.

Diese Bezugselektrode konnte nicht direkt gegen bekannte wässrige Elektroden verglichen werden. Sie wurde deshalb gegen die Bezugselektrode in Chloroform gemessen mittelst der Kette:



Als Mittel von 4 Messungen ergab sich der Potentialunterschied dieser beiden Elektroden zu 0,448 Volt. Der unterste und oberste Wert der Einzelmessung differierten von diesem Mittelwert um 0,01 Volt. Es müssen grosse Phasengrenzpotentiale vorliegen, da die Werte recht schwankend waren. Aus den Potentialen der Wasserstoffelektrode, welche in eine ätherische Lösung von 2-n. H₂SO₄ taucht, errechnet sich das Potential obiger Kette indirekt zu $E = 0,618$ Volt, also um 0,17 Volt höher als direkt gemessen. Die Kontaktpotentiale müssen also sehr gross sein.

In den nachfolgenden Tabellen findet man die Potentiale der Kette:



wobei wiederum das Potential der Vergleichselektrode gleich Null gesetzt wurde.

Tabelle 5.
Ätherische Schwefelsäure.

c	$\frac{P_1 + P_2}{2} = M$	$P_1 - P_2 = A$	Grösste Abweichung von M	Grösste Abweichung von A	Zahl
2	-0,437	-0,005	0,000	0,000	5
1	-0,420	-0,078	0,001	0,002	3
0,5	-0,425	-0,150	0,013	0,002	4
0,25	—	—	—	—	

Bei 0,25-n. H₂SO₄ werden die Flüssigkeitspotentiale so lästig, dass die Messung nicht ausgeführt werden kann. Die Tabelle 6 zeigt ein solches Potential in Abhängigkeit von der Zeit. Die Flüssigkeit wurde eingefüllt, und nach $\frac{1}{4}$ Stunde der Meniscus zwischen den beiden Phasen

hergestellt. Dies ist der Punkt, wo die Zeitzählung beginnt. Die Zusammenstellung soll zeigen, dass das Potential ein ganz verschiedenes sein kann, je nach der zufälligen Beschaffenheit des Meniscus, und dass dieses sich fortwährend ändert, und zwar ohne einer bestimmten Grenze zuzustreben. Bei der Messung, welche mit einem Stern bezeichnet ist, wurde der Meniscus absichtlich gestört, was sich in einer schroffen Änderung des Potentials geltend macht. Merkwürdigerweise ändert sich mit dem Potential auch der Widerstand der Zelle, und zeigt ebenfalls einen Sprung bei der Störung der Phasengrenze.

Tabelle 6.

0,25-n. ätherische Schwefelsäure.
Der Gang des Potentials mit der Zeit.

Zeit	$\frac{P_1 + P_2}{2}$	$P_1 - P_2$	Zeit	$\frac{P_1 + P_2}{2}$	$P_1 - P_2$
frisch	-0,458	-0,361	frisch	-0,374	-0,486
5 Min.	-0,468	-0,322	5 Min.	-0,376	-0,486
12 „	-0,472	-0,272	15 „	-0,389	-0,455
30 „	-0,480	-0,188	25 „	-0,420 ¹⁾ *	-0,310
48 „	-0,497	-0,138	40 „	-0,454	-0,244

Die in der Tabelle 7 verzeichneten Aciditätspotentiale der Essigsäure konnten nicht mehr weiter verfolgt werden, wegen der auftretenden sehr grossen Widerstände bei kleinen Konzentrationen. Auch hier scheint aber Selbstpufferung vorzuliegen.

Tabelle 7.

Ätherische Essigsäure.

c	$\frac{P_1 + P_2}{2} = M$	$P_1 - P_2 = \Delta$	Grösste Abweichung von M	Grösste Abweichung von Δ	Zahl
2	-0,584	-0,440	0,006	0,100	8
1	-0,569	ca. -1,0 ²⁾	0,010	0,30	8

Die Tabelle 8 zeigt die Pufferung der Schwefelsäure durch die Essigsäure. Hier ist die Pufferwirkung sehr deutlich zu konstatieren, sowohl an der Grösse des Potentials, als auch an der Erhöhung der Leitfähigkeit ($P_1 - P_2$).

¹⁾ Meniscus gestört.

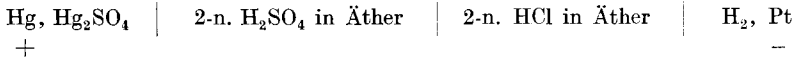
²⁾ Sehr stark schwankend, offenbar wegen Diffusion von Schwefelsäure in die Lösung.

Tabelle 8.

Ätherische Essigsäure mit wechselnden Mengen von H₂SO₄.

<i>c</i> Essig- säure	<i>c</i> H ₂ SO ₄	$\frac{P_1 + P_2}{2} = M$	$P_1 - P_2 = \Delta$	Grösste Abweichung von <i>M</i>	Grösste Abweichung von Δ	Zahl
1	0,1	-0,534	-0,291	0,006	0,036	3
2	0,1	-0,546	-0,037	0,011	0,017	4
1,8	0,2	-0,502	-0,008	0,008	0,001	5
1,6	0,4	-0,493	-0,004	0,002	0,001	7
2	1,0	-0,471	-0,003	0,009	0,002	10
2	0,75	-0,475	-0,003	0,003	0,001	2

Die Kette:



ergab als Mittel von 4 Messungen die Werte:

$$\frac{P_1 + P_2}{2} = -0,477 \text{ Volt; } P_1 - P_2 = -0,001 \text{ Volt.}$$

Die Salzsäure erscheint auch hier schwächer sauer als die Schwefelsäure. Die Höhe des Potentials, sowie der geringe Widerstand lassen auf Selbstpufferung schliessen.

F. Titrations in Äther.

Ich habe auch versucht das Potential einer Wasserstoffelektrode in ätherischer Lösung während einer Titration zu verfolgen. In einer Anzahl von Versuchen titrierte ich Pyridin mit Chlorwasserstoffsäure, Trichloressigsäure oder Essigsäure. Im Falle der Essigsäure tritt kein deutlicher Sprung in der Potentialkurve auf, welcher das Ende der Neutralisation anzeigen würde. Bei den beiden starken Säuren fällt das Pyridinsalz aus und verstopft die Apparatur, sodass die Potentiale starke Schwankungen erleiden. Man kann aber doch meistens den ganz erheblichen Potentialsprung am Ende der Neutralisation erkennen. Dies soll die nachstehende Tabelle 9 zeigen, die ich als das schönste Beispiel aus einer Reihe von Versuchen herausgreife.

Die Titrations wurden in derselben Apparatur ausgeführt, wie die obigen Messungen. Das Messrohr *M* trug zu diesem Zwecke oben einen seitlichen Ansatz zum Einschieben der Burette. Diese fasste 5 cm³ und war durch ein Rohr mit Calciumchlorid und Natronkalk gegen die Feuchtigkeit der Luft geschützt. Auf die Bestimmung des genauen Endpunktes wurde kein Wert gelegt.

Tabelle 9.

Titration von ca. 3 cm³ 2-n. Pyridin in Äther mit 2-n. HCl in Äther. Bezugs elektrode = gesättigte Lösung von Trimethyl-phenyl-ammonium-chlorid in Chloroform über Hg und Calomel.

Anzahl cm ³ 2-n. HCl	$\frac{P_1 + P_2}{2}$	$P_1 - P_2$
0	0,98	ca. 1,6
0,25	0,69	0,23
0,50	0,50	0,22
1,00	0,59	0,25
2,00	0,55	0,30
2,50	0,49	0,31
3,00	0,48	0,29
3,50	0,15	0,09
4,00	0,14	0,08

Wie man sieht, ist die schroffe Änderung des Potentials beim Endpunkt der Neutralisation von einem ähnlichen Sprung der ($P_1 - P_2$)-Kurve begleitet.

G. Schluss.

Es wurde versucht, die Acidität von einigen Säuren in ätherischer Lösung mit Hilfe der Wasserstoffelektrode zu bestimmen. Trotz der grossen Unsicherheit dieser Messungen, hervorgerufen durch hohe Flüssigkeitspotentiale, konnte folgendes gezeigt werden:

1. Die Acidität der Säuren ist erheblich grösser in ätherischer als in wässriger Lösung. So scheint es, dass die Schwefelsäure in Äther mehr als 10 000 mal so stark ist, als in einer zweifach normalen wässrigen Lösung.

2. Bei ätherischer Schwefelsäure ist die Acidität nahezu unabhängig von der Konzentration der Säure. Diese Erscheinung wurde mit Selbstpufferung bezeichnet und in der vorangehenden Publikation theoretisch erläutert.

3. Wie die Schwefelsäure, scheinen auch die Essigsäure und die Chlorwasserstoffsäure Selbstpufferung zu zeigen.

4. Die Acidität der Trichloressigsäure in Äther weist einen starken Gang auf mit der Konzentration. In zweifach normaler ätherischer Lösung ist die Trichloressigsäure so stark sauer wie ätherische Schwefelsäure und bedeutend stärker sauer als ätherischer Chlorwasserstoff.

5. Alkohol und Essigsäure erniedrigen die Acidität der ätherischen Schwefelsäure. Die Erniedrigung ist umso grösser, je kleiner die Konzentration der Schwefelsäure und je grösser die Menge des Zusatzes ist.

Zur Kenntnis des unverseifbaren Anteiles der Gallenlipoide

von E. P. Häussler und E. Brauchli.

(23. VII. 30.)

Vor ungefähr zwei Jahren ist von *M. A. Gsell-Busse* mitgeteilt worden¹⁾, dass das Oestrushormon auch in der Galle vorkommt und dieser mit verschiedenen organischen Lösungsmitteln entzogen werden kann.

Bei der Ausarbeitung eines Verfahrens zur Isolierung des Hormons und bei der Reinigung des anfallenden Cholesterins sind wir auf drei Verbindungen (I, II und III) gestossen, die zu der Sterinklasse in engerer Beziehung zu stehen scheinen und über die hier in einer vorläufigen Mitteilung kurz berichtet werden soll.

Alle drei Verbindungen sind farblos, unlöslich in Wasser und Laugen, enthalten weder Stickstoff noch Schwefel, hingegen wesentlich mehr Sauerstoff als Cholesterin, werden von Digitonin nicht gefällt und sind, in Chloroform gelöst, beständig gegen saure Permanganatlösung; Brom wird nicht addiert. Sie unterscheiden sich auch in ihrem Verhalten gegenüber der *Liebermann-Burchard*- und der *Salkowski*-Reaktion vom Cholesterin und geben einen negativen Ausfall mit den Reaktionen von *Rosenheim*²⁾ (mit Trichloressigsäure), von *Tortelli-Jaffe*³⁾, *Carr* und *Price*⁴⁾ und *Pettenkofer*⁵⁾.

Die drei Verbindungen erwiesen sich an kastrierten Ratten noch in Dosen von 3 mg als oestrogen unwirksam⁶⁾.

Die Verbindung I vom Schmelzpunkt 194—195°, welcher man auf Grund der Elementaranalysen die Formeln $C_{26}H_{42}O_4$ oder $C_{27}H_{44}O_4$ ⁷⁾ zuschreiben kann, wurde gewonnen beim Kochen des Rohcholesterins (der Galle) mit Methylalkohol, in welchem sie in Form einer Additionsverbindung mit Cholesterin beträchtlich leichter löslich ist als das Cholesterin selbst. Aus dieser Additionsverbindung, die den Schmelzpunkt 172—173° besitzt, liess sich die Verbindung I sowohl durch Behandeln mit Digitonin als auch durch Benzoylieren abtrennen, während beim Acetylieren in der Hauptsache ein nicht trennbares

¹⁾ *Pflüger's Arch.* **219**, 626 (1928), *Klin. Wochschr.* **7**, 1606 (1928) und *Arch. exp. Path. Pharmacol.* **139**, 328 (1929).

²⁾ *Biochem. J.* **23**, 48 (1929).

³⁾ *Ch. Z.* **39**, 14 (1915); *Helv.* **12**, 187 (1929).

⁴⁾ *Biochem. J.* **20**, 497 (1926).

⁵⁾ Nach *Hammarsten*, *Abderhalden's Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden*, Abteil. I, Teil 6, S. 243.

⁶⁾ Die zu prüfende Dosis war auf 3 subkutane Injektionen in Zeitabständen von 8 und 16 Stunden verteilt worden.

⁷⁾ Vergl. auch S. 913.

Gemisch von Acetylprodukten entstand, das durch Verseifen sich wieder in die ursprüngliche Verbindung vom Schmelzpunkte 172—173° zurückführen liess. Nur in ganz kleinem Betrage konnte bei wiederholtem Umkrystallisieren etwas Acetyl-cholesterin abgeschieden werden.

Die Acetylverbindung von Verbindung I schmilzt bei 169—170°.

Zwei weitere Verbindungen, II und III, mit den Schmelzpunkten 217—218° (II) und 255—257° (III) erhielt man aus verschiedenen bei 225—238° schmelzenden Fraktionen, die sich beim wiederholten Umkrystallisieren der oben erwähnten Additionsverbindung aus Methylalkohol und aus Aceton abschieden. Zu diesen hochschmelzenden Verbindungen gelangte man auch, ausgehend von einem bei ca. 210° schmelzenden krystallinischen Pulver, welches nach der Verseifung des Gallenfettes aus der ätherischen Lösung des Unverseifbaren beim Konzentrieren ausfiel. Schliesslich finden sich die beiden Verbindungen auch in der Acetonmutterlauge, welche man beim Umkrystallisieren des Unverseifbaren erhält. Von Verbindung II konnte mangels an Material eine Bruttoformel nicht bestimmt werden. Der Verbindung III hingegen dürfte die Formel $C_{27}H_{42}O_4$ oder $C_{27}H_{44}O_4$ zukommen. Die Acetylverbindung von III schmilzt bei 231—232°.

Obgleich die Untersuchung dieser Verbindungen keineswegs als abgeschlossen gelten kann, — sie musste bis zur Beschaffung weiteren Materials ausgesetzt werden — so glauben wir doch dargetan zu haben, dass im Unverseifbaren der Gallenlipoide neben Cholesterin in geringem Betrage noch sauerstoffreichere Verbindungen vorkommen, die wahrscheinlich auch der Sterinklasse angehören, jedoch mit keinem der bisher bekannten Sterine identisch sind. Vielleicht stehen sie auch in Beziehung zum Scymnol $C_{27}H_{46}O_5$, das nach der neuesten Mitteilung von *Windaus*, *Bergmann* und *König*¹⁾ eine gesättigte Verbindung mit 4 Hydroxylgruppen ist.

Experimenteller Teil.

Das durch Extraktion von Rindergalle mit Äther oder Benzol in einer Ausbeute von 0,1—0,3% gewonnene „Gallenfett“ wurde in wenig Äther gelöst und diese Lösung mit der 6- bis 10-fachen Menge Petroläther versetzt. Hierbei entstand ein dunkelgrünbrauner Niederschlag. Nach dem Abtrennen desselben wurden vom Filtrate Äther und Petroläther abdestilliert und der Rückstand, der eine braune, unangenehm riechende Paste mit auffallend hoher Säurezahl (120—160) darstellte, durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge unter Stickstoff verseift. Die Seifenlösung wurde nach starkem Verdünnen mit Wasser wiederholt ausgeäthert, die ätherischen Auszüge wurden vereinigt, etwas konzentriert; öfters mit Wasser und verdünnter Schwefelsäure gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Das sich beim weiteren

¹⁾ Z. physiol. Ch. **189**, 148 (1930).

Eindunsten der Ätherlösung in sehr geringem Betrage abscheidende Pulver *A* (Smp. 207—210° *Lieb.-Burch.*-Reaktion negativ) wurde vor dem vollkommenen Abdestillieren des Äthers durch Filtration abgetrennt.

Nach dem Abdestillieren des Äthers betrug das Unverseifbare ca. 10% des „Gallenfettes“ und stellte eine etwas schmierige orangerote Krystallmasse dar, die, einmal aus Aceton umkrystallisiert, das Rohcholesterin der Galle in einer Ausbeute von 6—7% (auf Gesamtlipide berechnet) lieferte.

Die Acetonmutterlauge wurde zur weiteren Verarbeitung aufbewahrt und das Rohcholesterin nun mit der 8-fachen Menge wasserfreiem Methylalkohol am Rückflusskühler ungefähr 1 Stunde lang gekocht. Nach 1- bis 2-tägigem Stehenlassen im Eisschrank wurde abgenutscht und der Krystallbrei noch mit wenig eiskaltem Methylalkohol nachgewaschen. Der Rückstand auf der Nutsche wurde ein zweites Mal mit Methylalkohol, aber nur mit der 6-fachen Menge, gekocht und wieder nach mehrtägigem Aufbewahren bei 0° abgenutscht und nachgewaschen. Nach dem Trocknen im Vakuum erhielt man so das Gallencholesterin in annähernder Reinheit (Smp. 145—146°) und in einer Ausbeute von ca. 0,01% der frischen Galle¹⁾ (auf Gallenlipoid berechnet ca. 5,5%).

Die beiden methylalkoholischen Filtrate wurden vereinigt und auf ungefähr $\frac{1}{20}$ ihres Volumens eingedunstet, die Lösung wurde heiss filtriert und stark abgekühlt. Hierbei schied sich eine rötliche, fein krystallinische Substanz ab, die bei 158—165° schmolz. Durch 2-maliges Umkrystallisieren aus Aceton konnte der Schmelzpunkt auf 164—168° gebracht werden. Beim Kochen mit der 50-fachen Menge niedrig siedendem Petroläther blieb etwas über die Hälfte ungelöst zurück, der Schmelzpunkt hatte sich nicht mehr geändert, die Substanz war aber nahezu weiss geworden. Sie wurde nun wiederholt aus Äther, in welchem sie ebenfalls schwer löslich ist, bis zur Konstanz des Schmelzpunktes umkrystallisiert.

Man erhielt weisse Krystalle, die scharf bei 172—173° schmolzen und die eingangs erwähnte Additionsverbindung darstellten. Ausbeute: ca. 3—5 mg aus 1 Liter Galle.

Aus den beim 2-maligen Umkrystallisieren der Additionsverbindung aus Aceton angefallenen Mutterlaugen wurde, neben wenig von dieser Verbindung und etwas unreinem Cholesterin noch in sehr geringem Betrage eine Fraktion *B* vom Schmelzpunkte 225—238° und ebenfalls negativer *Liebermann-Burchard*-Reaktion gewonnen und schliesslich

¹⁾ *Ch. Dorée* und *J. A. Gardner*, *Proc. Roy. Soc. London* **80**, B. 212 (1908), fanden in Kuhgalle 0,07% Cholesterin, während nach *Lassar-Cohn* die Rindergalle sich von der Menschengalle durch das Fehlen von Cholesterin unterscheiden soll („Die Säuren der Rindergalle und der Menschengalle“, S. 79; Hamburg und Leipzig 1898).

wurde auch noch die beim Umkrystallisieren des Unverseifbaren erhaltene Acetonmutterlauge aufgearbeitet. Das Aceton wurde abgedampft; der Rückstand in 90-proz. Methylalkohol gelöst. Durch wiederholtes Ausschütteln dieser Lösung mit Petroläther, unter wiederholter Wasserzugabe, wurde eine wässrig-methylalkoholische Lösung erhalten, die nach dem Abdunsten des Methylalkohols im Vakuum mit Äther extrahiert wurde. Beim Konzentrieren der getrockneten Ätherlösung schied sich ein rötliches Pulver *C* vom Schmelzpunkt 215° ab.

Diese drei Fraktionen *A* (S. 910), *B* und *C* wurden vereinigt und konnten durch Behandeln mit Aceton getrennt werden in Krystalle vom Schmelzpunkt ca. 220° und eine in Aceton nahezu unlösliche amorphe Substanz. Die Krystalle ergaben uns nach weiterem Umkrystallisieren aus Aceton die Verbindung II vom Schmelzpunkt 217—218° (Ausbeute: ca. 0,05—0,1 mg aus 1 Liter Galle); die amorphe Substanz erwies sich als schwer löslich in Chloroform und sehr schwer löslich in Benzol und lieferte nach wiederholtem Behandeln mit diesen beiden Lösungsmitteln die Verbindung III, Schmelzpunkt 255—257°, ebenfalls in Krystallen, und in einer Ausbeute von ca. 0,2—0,4 mg aus 1 Liter Galle. Aus den Mutterlaugen von der Reinigung dieser Verbindung III liess sich in ganz geringem Betrage noch eine bei ca. 275° schmelzende Fraktion abscheiden, die aber mangels Material nicht weiter untersucht werden konnte.

Verbindung I.

Sie wurde, wie bereits bemerkt, hergestellt aus der Additionsverbindung vom Schmelzpunkt 172—173°. Diese ist in Methylalkohol wesentlich leichter, in Äther wesentlich schwerer löslich als Cholesterin und weist folgende spezifische Drehung auf:

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} \text{ (4,7\% in Chloroform) } = -32,5^{\circ}.$$

Salkowski-Reaktion: stark positiv, wie mit Cholesterin.

Der Ausfall der *Liebermann-Burchard*-Reaktion hängt sehr von der Menge der verwendeten Reagentien, besonders von der Schwefelsäure ab.

1 mg der Additionsverbindung + 1 cm³ Chloroform + 0,2 cm³ Essigsäure-anhydrid + 3 Tropfen H₂SO₄ konz. = nach 5 Minuten stark blaugrün, bleibt grün.

Ca. 1 mg + 2 cm³ Chloroform + 0,2 cm³ Essigsäure-anhydrid + 2 Tropfen konz. Schwefelsäure, ebenfalls über grün nach blaugrün. Hingegen

ca. 1 mg + 2 cm³ Chloroform + 0,2 cm³ Essigsäure-anhydrid + nur 1 Tropfen konz. Schwefelsäure, rötlich, dann stark rot.

Die Fällung mit Digitonin wog nur das 1,28- bis 1,36-fache der angewandten Substanz, Cholesterin unter denselben Bedingungen gefällt gab ein Digitonid, das 3,85- bis 4,00-mal schwerer war als das angewandte Cholesterin.

Da das Filtrat von der Digitonidfällung nach Abtrennen des überschüssigen Digitonins keine *Liebermann-Burchard*-Reaktion mehr gab, musste angenommen werden, dass die Substanz vom Schmelzpunkt 172—173° nicht einheitlicher Natur sei und es wurde versucht, dieselbe mit der Digitonidfällung zu trennen.

1,38 g wurden mit Digitonin gefällt und das so erhaltene Digitonid (1,62 g) zweimal aus Methylalkohol umkrystallisiert.

Dieses Digitonid, das eine stark positive *Liebermann-Burchard*-Reaktion gab, wurde acetyliert und das Acetylierungsprodukt zweimal aus Methylalkohol umkrystallisiert. Die so erhaltene Substanz schmolz bei 110,5°, Misch-Schmelzpunkt mit Acetyl-cholesterin 112—112,5°. Der mit Digitonin fällbare Bestandteil schien demnach Cholesterin zu sein, was dann bei der Benzoylierung bestätigt werden konnte. Das Filtrat von der Digitonidfällung wurde im Vakuum zur Trockne eingedunstet und der Rückstand mit Äther ausgezogen. Nach Abdestillieren des Äthers hinterblieben ca. 0,5 g. Ein Teil davon wurde zweimal aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert und schmolz bei 185—187°.

Acetylierung (mit Essigsäure-anhydrid).

Das Acetylierungsprodukt der Additionsverbindung zeigte auch nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Äthyl- und aus Methylalkohol keinen einheitlichen Schmelzpunkt, die Krystalle wurden schon bei 97° weich und schmolzen bei 138—145°. Auch durch nochmaliges Kochen mit Essigsäure-anhydrid und Umkrystallisieren wurde der Schmelzpunkt nicht schärfer, ebensowenig wurde die optische Drehung verändert, $[\alpha]_D^{20}$ (6% in Chloroform) = -27,6°, bzw. -28,5°; und durch Verseifen erhielt man wieder das Ausgangsprodukt zurück.

Doch konnten beim wiederholten Umkrystallisieren des Acetylierungsproduktes in kleinem Betrage zwei Fraktionen vom Schmelzpunkt 90 und 85—115° erhalten werden, die beim Verseifen Cholesterin lieferten.

Benzoylierung (in Pyridin mit Benzoylchlorid).

Das beim Verdünnen des Reaktionsgemisches mit Wasser ausfallende Harz wurde in heissem Alkohol gelöst, beim Abkühlen krystallisierte ein Teil aus, der beim Umkrystallisieren aus Alkohol eine Verbindung vom Schmelzpunkte 145—146° ergab. Reaktionen von *Salkowski* und *Liebermann-Burchard*: positiv.

$$[\alpha]_D^{20} \text{ (2\% in Chloroform) = } -12,5^\circ$$

3,833 mg Subst. gaben 11,676 mg CO₂ und 3,450 mg H₂O

Benzoyl-cholesterin	Ber. C 83,93	H 9,50%
	Gef. „ 83,08	„ 10,07%

Durch Verseifen wurde Cholesterin erhalten. Es wurde mit Essigsäure-anhydrid acetyliert und gab ein bei 113° schmelzendes Acetylprodukt, das keine Depression mit Acetyl-cholesterin zeigte.

Aus dem alkoholischen Filtrate von der Behandlung des bei der Benzoylierung erhaltenen Harzes entstand beim weiteren Verdünnen mit Wasser ein amorpher Niederschlag, der verseift wurde. Das Verseifungsprodukt ist in Äther, Alkohol und Benzol schwer löslich und gab, daraus wiederholt umkrystallisiert, in Form schöner farbloser Nadeln die Verbindung I vom Schmelzpunkt 194—195°. Mischschmelzpunkt mit der auf S. 912 aus dem Digitonidfiltrate erhaltenen Verbindung vom Schmelzpunkt 185—187° = 188—190°.

Salkowski-Reaktion: Chloroform: farblos, Schwefelsäure: gelb.

Liebermann-Burchard-Reaktion: braungelb und stark grün fluorezierend. Wird aber sehr wenig Schwefelsäure verwendet (1 mg Substanz + 2 cm³ Chloroform + 0,2 cm³ Essigsäure-anhydrid + 1 bis 2 Tropfen konz. Schwefelsäure), so entsteht eine starke, einige Stunden anhaltende Violettfärbung.

$$[\alpha]_D^{20} (0,8\% \text{ in Chloroform}) = - 22^\circ$$

3,760 mg Subst. gaben 10,306 mg CO₂ und 3,448 mg H₂O
 3,581 mg Subst. gaben 9,834 mg CO₂ und 3,335 mg H₂O
 3,655 mg Subst. gaben 9,984 mg CO₂ und 3,338 mg H₂O
 3,632 mg Subst. gaben 9,926 mg CO₂ und 3,316 mg H₂O
 3,676 mg Subst. gaben 10,032 mg CO₂ und 3,320 mg H₂O

0,1120 g Subst. in 20,74 g Benzol gaben nach *Beckmann* 0,064° Depression

0,0824 g Subst. in 19,25 g Benzol gaben nach *Beckmann* 0,057° Depression

6,15 mg Subst. in 57,20 mg Campher gaben nach *Rast* 10,0° Depression

5,17 mg Subst. in 30,38 mg Campher gaben nach *Rast* 18,5° Depression

C ₂₆ H ₄₂ O ₄	Ber. C 74,58	H 10,10%	Mol.-Gew. 418
C ₂₇ H ₄₄ O ₄	Ber. „ 74,94	„ 10,25%	„ 432
	Gef. „ 74,75; 74,90; 74,50;	„ 10,26; 10,24; 10,22;	„ 420; 375;
	74,53; 74,43;	10,21; 10,10%	430; 370

Acetylierung. Die Substanz wurde 15 Minuten mit Essigsäure-anhydrid gekocht (längeres Kochen beeinträchtigt die Reinheit der Acetylverbindung); man erhielt erst nach wiederholtem Umkrystallisieren aus verdünntem Äthylalkohol eine Verbindung mit scharfem Schmelzpunkt 169—170°, die beim Verseifen wieder die Verbindung I lieferte.

3,424 mg Subst. gaben 9,127 mg CO₂ und 3,004 mg H₂O

3,516 mg Subst. gaben 9,340 mg CO₂ und 3,006 mg H₂O

0,1097 g Subst. in 17,48 g Benzol gaben nach *Beckmann* 0,070° Depression

0,1037 g Subst. in 17,54 g Benzol gaben nach *Beckmann* 0,100° Depression

C ₂₈ H ₄₄ O ₅	Ber. C 72,98	H 9,64%	Mol.-Gew. 460
C ₃₁ H ₄₈ O ₆	Ber. „ 72,04	„ 9,03%	„ 516
	Gef. „ 72,68; 72,45;	„ 9,82; 9,56%	„ 445; 450

Die Analysenresultate lassen demnach keinen sicheren Schluss zu, ob es sich um ein Monoacetylderivat der Verbindung C₂₆H₄₂O₄ oder ein Diacetylderivat der Verbindung C₂₇H₄₄O₄ handelt¹⁾.

¹⁾ Nach einer orientierenden Verseifung scheint jedoch das Diacetylderivat der Verbindung C₂₇H₄₄O₄ vorzuliegen.

0,1722 g Subst. brauchten 3,5 cm³ 0,2-n. Kalilauge

C₂₈H₄₄O₅ Ber. 1,87 cm³

C₃₁H₄₈O₆ „ 3,33 cm³

Verbindung II (Darstellung: vergl. S. 911).

Schmelzpunkt 217—218°. Sie krystallisiert in Nadeln aus Aceton und aus Benzol und ist schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

Die Reaktion von *Liebermann-Burchard* fiel negativ aus. Bei der Reaktion nach *Salkowski* färbte sich das Chloroform nach längerem Stehen schwach gelb.

3,755 mg Subst. gaben 10,771 mg CO₂ und 3,865 mg H₂O
Gef. C 78,23 H 11,52%.

Acetylierung. Durch Kochen mit Essigsäure-anhydrid wurde die Verbindung verändert, das Reaktionsprodukt konnte jedoch wegen Mangel an Material nicht krystallisiert erhalten werden; durch Verseifen wurde aber das Ausgangsmaterial zurückgewonnen.

Verbindung III (Darstellung: vergl. S. 911).

Schmelzpunkt 255—257°. In Aceton und Benzol äusserst schwer löslich. Aus Chloroform als weisse Krystalle. Bei der Reaktion von *Liebermann-Burchard* entsteht über gelbgrün eine charakteristische tiefviolette, beständige Farbe wie bei der Verbindung I, sofern nur wenig konzentrierte Schwefelsäure angewandt wird. Bei Gegenwart von mehr Säure kommt es, wie bei der oben genannten Verbindung, auch nur zu einem Braunrot mit stark grüner Fluoreszenz.

$[\alpha]_D^{20}$ (0,5% in Chloroform) = - 66°

3,974 mg Subst. gaben 10,960 mg CO₂ und 3,635 mg H₂O
3,952 mg Subst. gaben 10,910 mg CO₂ und 3,581 mg H₂O

C ₂₇ H ₄₂ O ₄	Ber. C 75,20	H 9,85%
C ₂₇ H ₄₄ O ₄	Ber. „ 74,94	„ 10,25%
	Gef. „ 75,22; 75,29	„ 10,23; 10,42%

Eine Molekulargewichtsbestimmung konnte wegen der geringen Löslichkeit der Verbindung in Benzol nicht ausgeführt werden.

Die Acetylierung durch Kochen mit Essigsäure-anhydrid lieferte nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol und aus Aceton derbe Prismen vom Schmelzpunkte 231—232°, aus denen durch Verseifen die Verbindung III zurückerhalten wurde.

Acetylierungsprodukt von Verbindung III.

Smp. 231—232°. Leicht löslich in Benzol, schwerer in Alkohol, Äther, Essigester und Aceton.

$[\alpha]_D^{20}$ (1% in Benzol) = - 51°

3,648 mg Subst. gaben 9,651 mg CO₂ und 3,201 mg H₂O
3,483 mg Subst. gaben 9,250 mg CO₂ und 3,091 mg H₂O
0,1195 g in 9,80 g Benzol gaben nach *Beckmann* 0,128° Depression

C ₃₁ H ₄₈ O ₆	Ber. C 72,06	H 9,37%	Mol.-Gew. 516
	Gef. „ 72,15; 72,43	„ 9,82; 9,93%	„ 475

Die Verbindung III scheint also 2 Hydroxylgruppen zu enthalten.

Frau Dr. H. Pfaltz danken wir für die Prüfung der Präparate auf oestrogene Wirkung und Herrn F. Erne für die Ausführung der Mikroanalysen.

Basel, Laboratorien der F. Hoffmann-La Roche & Co.,
Aktiengesellschaft.

Über ein neues drehbares Hochvakuum-Manometer

von Max Brunner.

(30. VII. 30)

Zur Messung des Hochvakuums wird bei organischen Arbeiten (Hochvakuum-Destillationen, Zersetzungen, Sublimieren, Trocknen etc.) hauptsächlich die *McLeod*-Type, in Form des bekannten von v. Reden konstruierten drehbaren Spiral-Manometers angewandt.

Der verhältnismässig hohe Preis dieses Instruments, seine etwas umständliche Handhabung, Reinigung und Füllung gaben die Veranlassung, eine andere Konstruktion auszuarbeiten, welche diese Mängel nicht aufweist.

Drehbare *McLeod*-Manometer sind schon oft konstruiert worden¹⁾, und es mögen wohl in diesem oder jenem Laboratorium ähnliche Formen wie die hier beschriebene improvisiert worden sein, meist sind sie aber in ihrer Bauart etwas schwerfällig und unhandlich.

Folgende Bedingungen waren bei vorliegender Neukonstruktion zu erfüllen: Das Manometer muss ohne Hilfs-Vorvakuum arbeiten, es soll nicht allzu zerbrechlich und nicht zu schwer sein, sich leicht reinigen und füllen lassen, und der Druck soll nach einfacher Manipulation sofort ohne Rechnung abgelesen werden können. Da das Manometer speziell für organische Laboratorien bestimmt ist (sich aber auch für alle anderen Verwendungszwecke gut eignet, bei denen auf eine genaue Bestimmung sehr niedriger Drucke — unter 10^{-2} mm Hg — verzichtet wird), wo eine Bestimmung von Drucken unter 10^{-2} mm zur grossen Seltenheit gehört und eine Genauigkeit von maximal 10^{-2} mm im meist vorkommenden Bereiche von 1—0,01 mm vollständig genügt, braucht das Lumen der Messkapillare nicht allzu eng (ca. 1 mm; leichtere Reinigung) und das Kompressionsgefäss nicht allzu gross (nur ca. 3 cm³; geringeres Gewicht) gewählt zu werden. Der Druckbereich des Manometers erstreckt sich von 1 mm an abwärts, mit Einteilungen in 0,1 und 0,01 mm und Marken für 0,005 und 0,001 mm Hg. Drucke über 1 mm können mit einem gewöhnlichen Quecksilber-Manometer bestimmt werden. Eine genauere

¹⁾ Vergl. Reiff, Z. Instrumentenk. 34, 97 (1914).

Einteilung des Hochvakuum-Manometers etwa in 0,001 mm ist für die meisten organischen Arbeiten aus verschiedenen Gründen vollständig zwecklos¹⁾.

Das neue drehbare *McLeod*-Manometer (siehe Fig. 1, a) besteht aus dem Kompressionsgefäß *C* von etwa 3 cm³ Fassungsvermögen, der Messkapillare *K*, etwa 60—80 mm lang, der Vergleichskapillare *V* mit demselben Lumen wie *K*, dem Vorrats-Quecksilbergefäß *G* und dem nach hinten gerichteten Schliff-Stück *S*, um welches das Manometer drehbar ist.

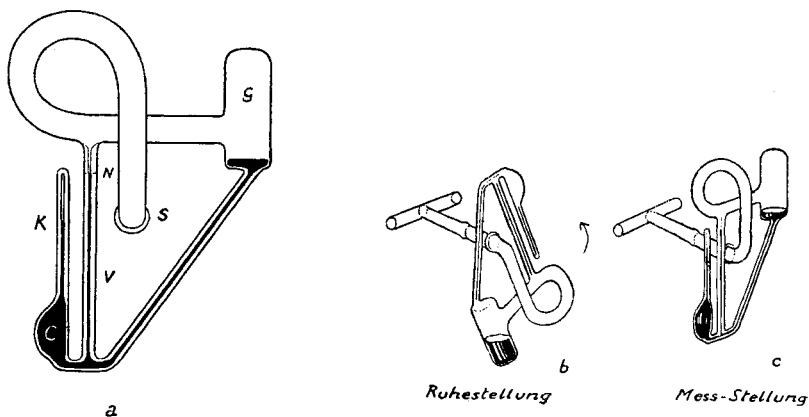


Fig. 1.

In Ruhestellung nimmt das Manometer die in Fig. 1 unter b skizzierte Lage ein. Alles Quecksilber befindet sich in *G*. Zur Messung des Druckes wird das Manometer langsam um etwa 180° gegen den Uhrzeiger gedreht, bis die Messkapillare vertikal steht (vergl. c); das Quecksilber fließt dabei in das Kompressionsgefäß und komprimiert das Gas auf ein bestimmtes Volumen in der Messkapillare. In der Vergleichskapillare stellt sich das Quecksilber bei vertikaler Stellung automatisch auf die

¹⁾ In der Regel befindet sich das Manometer unmittelbar an der Pumpe oder meistens doch vor der zu evakuierenden Apparatur. In letzterer herrscht meist ein höherer Druck als wie er vom Manometer angegeben wird, weil oft die durch die Undichtigkeiten der Apparatur eindringende Luft trotz hoher Pumpleistung der unzureichenden Dimensionierung der Rohrleitungen wegen (eingeschaltete Hähne mit enger Bohrung etc.) nicht schnell genug abgesaugt werden kann. Bei Druckmessungen in organischen Laboratorien wird ferner meist der wichtige Umstand vergessen, dass Manometer der *McLeod*-Type (bei welchen ein verdünntes Gas um einen bekannten Betrag komprimiert wird) den Druck von Gasen und Dämpfen, die sich bei Zimmertemperatur kondensieren lassen, nicht anzeigen! Von dem z. B. in einem Destillierkolben wie auch in den Kondensationsgefäßen herrschendem Gesamtdruck (Druck der noch vorhandenen Luft bzw. des inerten Gases plus Dampfdruck der betr. organischen Substanz) wird nur der Partialdruck der bei Zimmertemperatur nicht kondensierbaren Gase angezeigt. Schon aus diesem Grunde ist eine allzu genaue Druckbestimmung zwecklos. Eine Genauigkeit von etwa 0,01 mm ist in jedem Falle mehr als hinreichend.

Null-Marke *N* ein. (Die Lage dieser Marke ist auf derselben Höhe wie die innere Kuppe der Messkapillare.) Das Quecksilber, das in das Manometer eingefüllt werden muss, wird derart bemessen, dass es bei gefülltem Kompressionsgefäss und vertikaler Stellung der Kapillaren in der Messkapillare bis eben zur Null-Marke reicht und das Vorratsgefäss noch etwa 2—3 mm hoch füllt. Für jedes Manometer wird die notwendige Quecksilbermenge auf *G* eingeätzt, ein Gramm mehr oder weniger spielt dabei keine Rolle. In jedem Falle wird bei der Messung das Manometer durch passendes Drehen derart justiert, dass das Quecksilber in der Vergleichskapillare auf der Null-Marke steht; dann erst kann an der Messkapillare der Druck abgelesen werden. Nach der Messung wird das Manometer sofort langsam in die Ruhestellung zurückgedreht, wobei das Quecksilber wieder das Vorratsgefäss *G* anfüllt. Durch die besondere Form des Kompressionsgefässes wird erreicht, dass alles Quecksilber beim Drehen aus *C* ausfließt. Bei unrichtigem Drehen fließt das Quecksilber nicht direkt in den Schliff *S*, sondern zuerst in das kreisförmig gewundene Verbindungsstück. Eine Feder aus Messing verunmöglicht ein Herausfallen des Manometers aus dem Schliff bei unvorsichtigem Daranstossen. Der gesamte bewegliche Teil wiegt, zusammen mit der Quecksilberfüllung, nur etwa 150—200 g, bei grösseren Modellen mit entsprechend grösserer Messgenauigkeit etwa 300 g. Der Dreh-Radius beträgt etwa 10—15 cm.

Das neue Manometer ist der Firma Dr. *Bender* & Dr. *Hobein*, Zürich und München, zur Anfertigung und zum Verkauf übertragen worden.

Zürich, Laboratorium für Physikalische Chemie und Elektrochemie,
Eidgen. Techn. Hochschule.

Recherches sur l'azoturation du chrome

par **L. Duparc, P. Wenger** et **W. Schusselé**.

(2. VIII. 30)

Ce travail est le parallèle du travail paru l'an passé sous le titre «Recherches sur l'azoturation du manganèse» par *Duparc, Wenger* et *Cimerman*¹⁾. Par conséquent, nous avons adopté pour son exposé le même plan, en traitant successivement la partie bibliographique, les recherches personnelles, et les conclusions.

Plusieurs auteurs ont étudié la question de l'azoturation du chrome, en utilisant un matériel originel de constitution variable. Les diverses

¹⁾ *Duparc, Wenger* et *Cimerman*, Helv. **12**, 806 (1929).

méthodes utilisées les ont amenés à des conclusions différentes. Tous ont étudié l'un ou l'autre des facteurs suivants:

1. Composition et provenance du chrome.
2. Température.
3. Durée de réaction.

Aucun, à notre connaissance, n'a envisagé l'étude des facteurs pression et catalyseur.

Nous nous sommes proposé de reprendre les trois facteurs ci-dessus et d'étudier les deux facteurs nouveaux: pression et catalyseur.

Remarque: Ce mémoire donne un résumé très succinct d'un long travail effectué pendant trois semestres, et les chiffres donnés représentent les moyennes de nombreux essais.

PREMIÈRE PARTIE.

Etude bibliographique.

En 1831, *Liebig*¹⁾ le premier obtient de l'azoture de chrome par l'action de l'ammoniac sur du chlorure de chrome. Il croit obtenir du chrome métallique.

En 1841, *Schroetter*²⁾ corrige cette erreur en montrant que le produit obtenu par *Liebig* et par lui-même par l'action de l'ammoniac sur le chlorure de chrome est une combinaison du chrome et de l'azote. Il fixe ce point en chauffant le produit avec l'oxyde de cuivre, CuO, en excès. Il y a dégagement d'un gaz qu'il reconnaît être de l'azote. Le corps brun obtenu n'est donc pas du chrome pur, mais une combinaison du chrome et de l'azote. *Schroetter* considère ce corps comme de l'azoture de chrome pur. Il lui attribue la formule Cr₂N₅.

En 1859, *Ufer*³⁾ reprend les différentes méthodes de préparation de l'azoture de chrome.

1) Chauffage du chlorure de chrome CrCl₃ dans un courant de gaz ammoniac: CrCl₃ + NH₃ = CrN + 3 HCl.

2) Chauffage du chlorure de chrome CrCl₃ et du chlorure d'ammonium dans une atmosphère de gaz inerte: CrCl₃ + NH₄Cl = 4 HCl + CrN.

Les résultats de nombreuses analyses effectuées sur l'azoture de chrome formé autorisent *Ufer* à lui attribuer la formule CrN.

En 1862, *Briegleb* et *Geuther*⁴⁾ traitent pendant deux heures dans un tube en verre de Bohême chauffé par un four de *Liebig*, du chrome obtenu par la méthode de *Wöhler*. Le poids du produit augmente et, après traitement à l'acide chlorhydrique il reste une poudre noire. Celle-ci, analysée par fusion au carbonate de sodium et au nitrate de potassium, se montre contenir jusqu'à 18,7% d'azote. Les auteurs proposent pour l'azoture la formule Cr₂N.

En 1893⁵⁾, *Smits* obtient par double décomposition entre le chlorure de chrome CrCl₃ et l'azoture de magnésium Mg₃N₂, le même produit noir, inattaquable par les acides.

En 1901, *Férée*⁶⁾, en partant du chrome pyrophorique obtenu par distillation de son amalgame à une température inférieure à 350°, obtient, après un léger chauffage dans un courant d'azote, un azoture, auquel il attribue la formule CrN. *Férée* analyse le produit obtenu par fusion au carbonate de sodium et nitrate de potassium, suivie

1) *Liebig*, Pogg. Annalen **21**, 359 (1831).

2) *Schroetter*, A. **37**, 129 (1841).

3) *Ufer*, A. **112**, 281 (1859).

4) *Briegleb* et *Geuther*, A. **123**, 233 (1862).

5) *Smits*, R. **15**, 135 (1896).

6) *Férée*, Bl. [3] **25**, 618 (1901).

d'un dosage du chrome. L'auteur signale le fait que l'azoture se forme aussi par l'action du chrome pyrophorique sur l'ammoniac et sur l'oxyde azotique. Avec ce dernier gaz, le produit obtenu est mélangé d'oxyde vert.

En 1902 *Guntz*¹⁾ étudie l'action de l'azoture de lithium sur le chlorure de chrome. Il obtient, après une réaction très énergique, l'azoture de chrome CrN, identique à celui décrit par *Férée*.

En 1905, *Baur et Voermann*²⁾ déclarent que le chrome paraît former avec l'azote des solutions solides. Ils étudient la pression de dissociation de l'azoture de chrome à température constante. Cette pression de dissociation est variable. Ces auteurs en déduisent que l'azoture de chrome et le chrome non azoturé forment des combinaisons passagères et de plus qu'ils constituent des solutions solides de composition variable. Le système forme donc une phase variable.

En 1908, *Shukow*³⁾ observe que l'absorption de l'azote par le chrome commence déjà entre 780° et 875°. Il confirme la manière de voir de *Baur et Voermann*, à savoir que le chrome forme avec son azoture des solutions solides. Pour *Shukow*, le chrome fixerait jusqu'à 8% d'azote.

En 1908 aussi, *Henderson et Galletly*⁴⁾ obtiennent l'azoture de chrome à 850° à partir du chrome et de l'ammoniac. Ils lui attribuent la formule Cr₃N₂.

En 1929, *Valensi*⁵⁾ étudie la dissociation de l'azoture de chrome, obtenu par traitement à 850° du chrome pyrophorique dans un courant d'azote. Il effectue l'analyse du produit azoturé en extrayant l'azote de l'azoture au vide. Il estime que ce procédé est le plus simple, quoique pratiquement difficile, les dernières traces de gaz ne s'éliminant que très lentement et à très haute température. *Valensi* signale que pour l'azoture de chrome, c'est la seule méthode utilisable, si l'on ne veut pas se contenter d'un simple dosage du métal. A 1370° tout dégagement de gaz cesse pratiquement au bout de deux heures. Le chrome pyrophorique utilisé par *Valensi* fixe de 27,5 à 29% de son poids de gaz entre 500 et 1000°. On peut conclure à la formation d'un azoture. De petites quantités d'impuretés dans le produit de départ peuvent exercer une action catalytique d'une part en déplaçant le seuil d'absorption, d'autre part en modifiant la vitesse de réaction entre 600° et 1000°. De petites quantités d'oxygène, sans empêcher complètement l'azoturation, la paralysent fortement en formant avec le chrome une couche d'oxyde peu perméable à l'azote.

Le résultat essentiel du travail de *Valensi* est de montrer que le système chrome-azote n'est qu'exceptionnellement univariant. Voici du reste sa conclusion :

„En raisonnant sur le réseau d'isothermes obtenus (pour la dissociation de l'azoture de chrome) nous avons conclu que l'azoture de chrome était d'une part capable d'adsorber de petites quantités d'azote, et d'autre part soluble dans le chrome, d'autant plus que la température s'élève; c'est pourquoi le système n'est qu'exceptionnellement univariant.“

En 1930 *Tammann*⁶⁾ reprend l'étude des courbes isothermes obtenues par *Valensi*, représentant la tension de dissociation de l'azoture de chrome. Il estime que, lors de l'absorption de l'azote par le chrome, il se forme, après que la concentration d'azote ait atteint le chiffre (12%) correspondant à la formule Cr₂N, une nouvelle phase CrN à 27% d'azote. C'est pourquoi la tension de dissociation entre 12 et 27% d'azote est invariable. La formation de l'azoture CrN comme nouvelle phase a lieu vers 800°. A cette température, on aurait ainsi deux systèmes cristallins à proportions multiples, ces deux systèmes étant en équilibre pour une pression déterminée d'azote.

1) *Guntz*, C. r. **135**, 738 (1902)

2) *Baur et Voermann*, Z. physikal. Ch. **52**, 473 (1905).

3) *Shukow*, Ж **40**, 457 (1908); **42**, 42 (1910).

4) *Henderson et Galletly*, J. Soc. Chem. Ind. **27**, 387 (1908).

5) *Valensi*, Thèse de doctorat, Paris, série A n° 1180, numéro d'ordre 2045.

6) *Tammann*, Z. anorg. Ch. **188**, 396 (1930).

En résumé, cette étude bibliographique nous permet de préciser les points suivants:

1. L'azote et le chrome peuvent former deux combinaisons déterminées de formule CrN et Cr_2N .
2. L'azoture de chrome est susceptible de se dissoudre dans le chrome non azoturé pour constituer une solution solide.
3. L'azote peut être adsorbé par l'azoture de chrome.
4. Le système chrome-azote est donc divariant, exceptionnellement univariant.
5. Influence des petites quantités d'impuretés dans les produits originels sur l'azoturation du chrome.
6. Seule méthode d'analyse applicable à l'azoture de chrome: extraction de l'azote au vide.

DEUXIÈME PARTIE.

Partie expérimentale.

CHAPITRE I.

1^o Matériel originel et sa composition.

Pour toute la série de nos recherches, nous avons utilisé deux chromes, que nous appellerons A et B. Le chrome A est du chrome puriss. cristallisé, provenant de la maison *Merck*. Le chrome B provient de la même maison. Il nous a été livré comme chrome fondu puriss.

Nous avons analysé ces deux produits. Voici nos résultats:

Chrome A. Composition chimique:

Cr	98,83%
Fe	0,89
Al	0,35
C	traces
Si	néant

Chrome B. Composition chimique:

Cr	99,69
Fe	traces
Al	0,72
Si	0,22
C	traces

Les deux analyses ont été faites par les méthodes pondérales habituelles:

1. Insolubilisation de la silice par dissolution de 1 gr. de substance pulvérisée dans l'acide chlorhydrique, puis par évaporations répétées de la solution. Filtration de la solution et dosage de la silice comme SiO_2 .

2. Neutralisation de la solution provenant du dosage de la silice, par la soude caustique et oxydation par le brome pour transformer tout le chrome en chromate et précipiter tout le fer comme hydroxyde. Elimination de l'hydroxyde de fer par filtration et dosage comme Fe_2O_3 .

3. Dans la liqueur, précipitation de l'aluminium par le nitrate d'ammonium. Filtration de l'hydroxyde d'aluminium formé et dosage comme Al_2O_3 .

4. Finalement, dosage du chrome comme chromate de baryum.

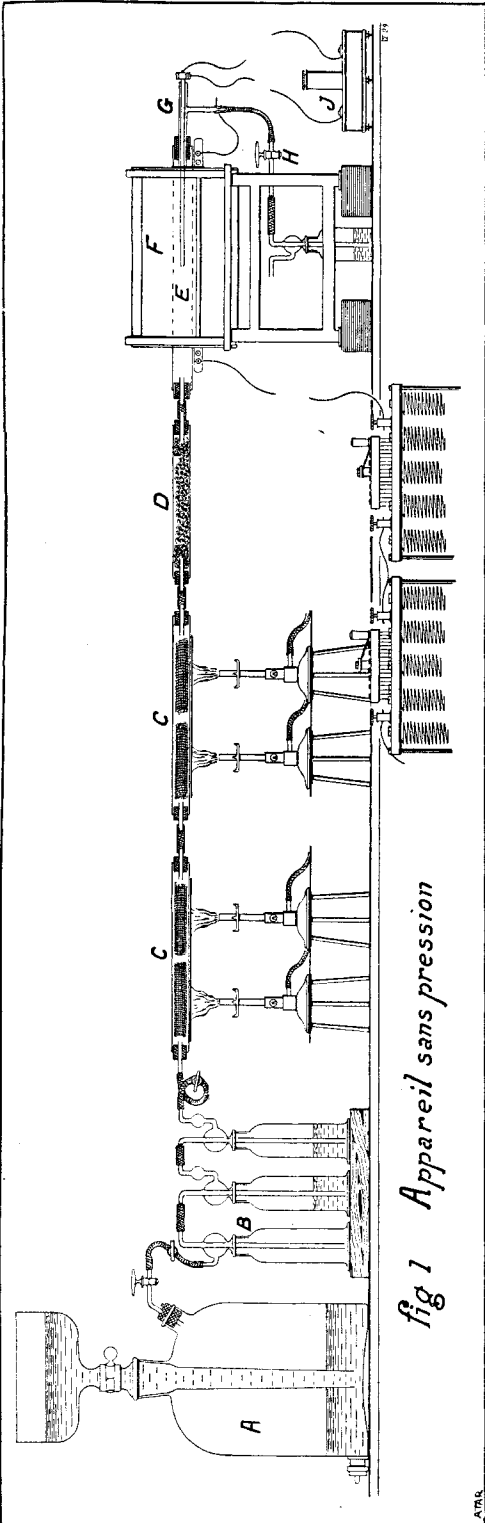


fig 1 Appareil sans pression

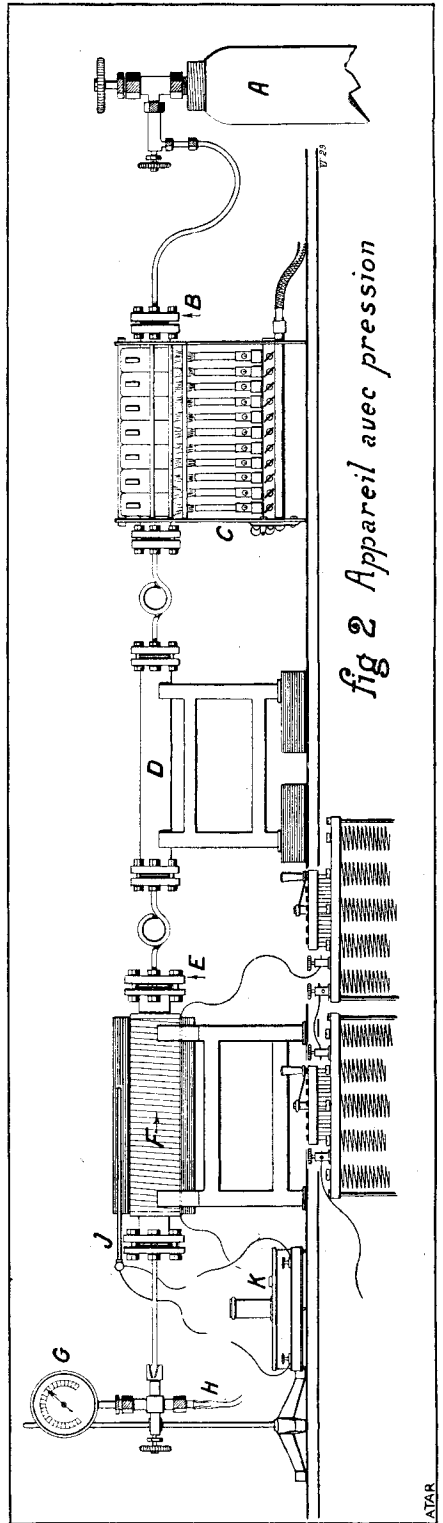


fig 2 Appareil avec pression

2^o Description des appareils.

a) Appareil sans pression.

La figure n^o 1 schématise cet appareil (dont voici les parties essentielles :

A = gazomètre, contenant l'azote, qui provient d'une bombe.

B = flacons laveurs avec de l'hydroxyde ferreux en suspension dans l'eau.

C = tube en verre d'Iéna contenant du cuivre réduit. L'hydroxyde ferreux et le cuivre réduit porté au rouge ont pour but de fixer les petites quantités d'oxygène que l'azote peut contenir.

D = tube en verre rempli de chlorure de calcium avec deux « bouchons » de calcium métallique pour la dessiccation du gaz.

E = tube à réaction, en porcelaine, où se place la nacelle en porcelaine avec le chrome à azoturer.

F = four électrique à résistance.

G = couple thermo-électrique.

H = robinet permettant la sortie du gaz.

J = galvanomètre indiquant la température.

La jonction de ces différentes parties se fait au moyen de tubes en verre, de tuyaux et de bouchons en caoutchouc.

L'appareil est tout à fait étanche.

b) Appareil avec pression.

La figure n^o 2 schématise cet appareil :

A = bombe d'azote.

B = tubes en acier contenant du cuivre réduit pour retenir l'oxygène de l'azote.

C = rampe à gaz pour porter le cuivre au rouge.

D = tube en acier rempli de chlorure de calcium avec des « bouchons » de calcium métallique pour la dessiccation du gaz.

E = tube de réaction en acier, où l'on place la nacelle en porcelaine avec le chrome à azoturer.

F = enroulement de fil nickel-chrome par lequel passe le courant électrique.

G = manomètre indiquant la pression.

H = dispositif pour la sortie du gaz.

J = couple thermo-électrique.

K = galvanomètre indiquant la température.

La jonction de ces différentes parties se fait au moyen de tubes en cuivre, de joues, de boulons en acier, et de joints en amiante enduits d'huile graphitée.

3^o Méthode d'azotation.

On pèse dans une nacelle de porcelaine 0,5 gr. de chrome finement pulvérisé et tamisé au tamis de 120 mailles. On place cette nacelle dans un tube à réaction chauffé par un four électrique à résistance. Un générateur d'azote est mis en relation avec l'appareil, ce qui permet de chasser l'air. Après vérification de cette opération, on ferme l'appareil, puis on chauffe le tube à réaction rempli d'azote pendant le temps voulu et à température convenable. Après l'opération, on déplace le four électrique de façon à refroidir le plus rapidement possible le produit azoturé.

Remarque: Le refroidissement brusque n'est possible qu'avec le four sans pression.

4^o Détermination de la teneur en azote de l'azoture de chrome.

Jusqu'à *Valensi*, les auteurs qui ont étudié l'azoture de chrome n'ont déterminé la teneur de leur produit en chrome et en azote que par un dosage quantitatif du chrome. Par différence, ils ont obtenu la teneur en azote. Cette méthode n'a pas paru fournir à *Valensi* des résultats suffisamment précis. Il préféra faire appel à une méthode de détermination plus délicate, mais plus exacte, permettant de doser non plus le chrome de l'azoture, mais l'azote lui-même. C'est par dissociation au vide que *Valensi* obtint des résultats tout à fait satisfaisants.

Nous avons étudié la façon dont se comporte l'azoture de chrome obtenu, vis-à-vis des différents agents chimiques. Nous pouvons confirmer les données des différents auteurs, à savoir que l'azote de l'azoture de chrome ne peut être dosé quantitativement par les méthodes habituelles d'analyse.

Nous avons essayé l'attaque de l'azoture de chrome par toute une série d'acides soit :

l'acide sulfurique à différentes concentrations;

l'acide phosphorique à différentes concentrations; un mélange d'acide sulfurique et d'acide phosphorique concentrés ;

l'eau régale;

l'acide chlorhydrique en solution;

l'acide chlorhydrique gazeux.

Tous ne nous ont permis qu'une attaque incomplète de notre produit.

A côté de ces essais, nous avons effectué deux désagrégations: une au chlore gazeux, l'autre au carbonate de sodium et au nitrate de potassium en fusion. L'attaque au chlore est incomplète. La fusion au carbonate de sodium et au nitrate de potassium est complète, mais elle ne permet pas le dosage pratique de l'azote dégagé.

Pour nos analyses, nous n'avons pas voulu utiliser la méthode de *Valensi*, ce procédé nous paraissant d'exécution extrêmement délicat, et par conséquent sujet à erreurs. Nous avons préféré employer une méthode physique très simple, qui, si elle ne donne pas des résultats absolument théoriques, établit des données tout à fait comparatives entre elles, si l'on a soin d'opérer toujours dans les mêmes conditions.

La nacelle contenant le chrome pulvérisé est pesée avant et après l'azoturation. Par différence de poids, nous pouvons ainsi déterminer la quantité d'azote fixé par le chrome. Pour avoir la certitude que l'augmentation de poids correspond bien à l'azote fixé, nous avons fait les essais suivants :

Nous avons pris du manganèse et nous l'avons azoturé dans le même appareil et dans les mêmes conditions que notre chrome. L'azoture de manganèse obtenu a été analysé par la méthode au micro-*Kjeldahl*, d'une part, et d'autre part, l'azote fixé a été calculé par différence de poids avant et après l'azoturation. Nous avons obtenu des

résultats pratiquement égaux. Nous signalons toutefois le fait que le résultat par différence de poids est toujours légèrement plus fort que le résultat par analyse au micro-*Kjeldahl*, mais la différence entre les deux résultats est une constante.

Pour les essais qui suivent, nous avons donc déterminé la teneur en azote de notre azoture par différence de poids, estimant que nous avons ainsi des résultats suffisamment comparatifs.

Cependant, pour nous rendre compte de la nature du produit résultant de la fixation de l'azote sur le chrome, nous avons cherché à faire l'analyse dudit produit, et nous avons opéré de la façon suivante :

0,1 gr. d'azoture de chrome était chauffé pendant 6 heures à l'ébullition avec un mélange de 1 partie d'acide sulfurique et 3 parties d'eau (dilution permettant la meilleure attaque).

Au micro-*Kjeldahl* nous avons ensuite déplacé l'ammoniac par la soude à 30%. Cet ammoniac était reçu dans une solution d'acide chlorhydrique 0,025-n. En titrant l'excès d'acide chlorhydrique 0,025-n. par une solution de soude 0,025-n., nous avons déterminé la quantité d'acide chlorhydrique 0,025-n. neutralisée par l'ammoniac dégagé. L'azote correspondant à la quantité d'ammoniac titré de cette façon, ne représente pas l'azote total contenu dans l'azoture. Un résidu noir, rigoureusement insoluble dans l'acide sulfurique confirme cette manière de voir. Nous avons alors acidulé par l'acide chlorhydrique la liqueur résultant du micro-*Kjeldahl*, nous l'avons filtrée pour recueillir les petites particules d'azoture de chrome non attaqué. Une fusion de ce résidu au carbonate de sodium et nitrate de potassium, suivie d'un dosage du chrome, nous a permis de déterminer la fraction d'azote contenu dans ce résidu. En ajoutant cette fraction au poids d'azote fourni par le micro-*Kjeldahl*, nous avons obtenu la quantité totale d'azote contenue dans l'azoture.

Ce résultat ne diffère guère de plus de 0,3% du poids d'azote fixé.

CHAPITRE II.

Etude des facteurs.

Facteur I: *Composition et provenance du chrome.*

Des essais ont été faits avec les deux chromes A et B en vue de déterminer leur seuil d'absorption vis-à-vis de l'azote. Pour cela, nous avons opéré comme suit :

0,5 gr. du produit sont introduits dans une nacelle de porcelaine placée dans un tube à réaction. Après avoir chassé l'air par un courant d'azote, le tube est chauffé, l'appareil étant fermé et rigoureusement étanche. La pression créée dans l'appareil par le chauffage de l'azote, refoule le liquide des flacons laveurs du côté du gazomètre. On constate l'ascension du liquide dans ces flacons laveurs. Au moment où l'absorption commence, la pression diminue dans l'appareil, le liquide des flacons laveurs redescend. Le moment où le liquide commence à redescendre correspond à une certaine température qui est le seuil d'absorption d'azote du chrome considéré. Les seuils d'absorption varient suivant le chrome employé. Ce fait a été également signalé

par *Valensi*. Il indique que pour le chrome le seuil varie depuis 580°. Pour *Shukow* le seuil de réaction serait compris entre 780—875°.

La teneur variable en impuretés des chromes A et B serait la cause de l'écart entre les différentes valeurs du seuil d'absorption. (Voir tableau au chapitre température.)

Facteur II: *Température.*

Nous avons étudié la fixation de l'azote sur les chromes A et B en fonction de la température. Voici les résultats moyens de nos essais:

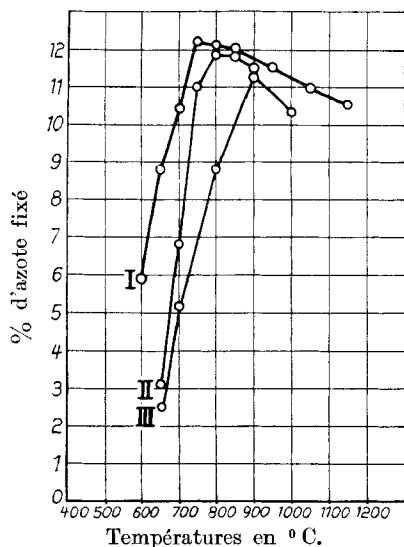
N°	P. en gr.	Temp. en °C	Durée en h.	% azote fixé	Observ.
Essais avec le chrome A:					
1	0,5	600°	2	5,91	Seuil apparent
2	0,5	650°	2	8,81	
3	0,5	700°	2	10,43	
4	0,5	750°	2	12,22	
5	0,5	800°	2	12,09	
6	0,5	850°	2	12,01	
7	0,5	950°	2	11,54	
8	0,5	1050°	2	10,98	
9	0,5	1150°	2	10,53	Subst. collée à la nacelle
Essais avec le chrome B:					
10	0,5	650°	2	3,12	Seuil apparent
11	0,5	700°	2	6,81	
12	0,5	750°	2	10,99	
13	0,5	800°	2	11,91	
14	0,5	850°	2	11,82	
15	0,5	900°	2	11,48	

Ces essais nous montrent que le seuil d'absorption, la température du maximum et la quantité maxima d'azote fixé varient avec le chrome employé. Nous voyons la cause de cette variation dans la différence de teneur en impuretés de nos deux produits.

Valensi a déjà signalé que de petites quantités d'impuretés peuvent fortement influencer la réaction, par leur action catalytique, soit en déplaçant le seuil d'absorption, soit en modifiant la vitesse de réaction entre 600° et 1000°.

Dans les deux cas néanmoins, les courbes croissent progressivement depuis le seuil d'absorption, pour passer par un maximum puis redescendre aux hautes températures. Les deux courbes sont presque parallèles. A partir du maximum on constate la dissociation de l'azote. Toutefois, les courbes doivent descendre plus rapidement que nous ne l'avons indiqué, la dissociation réelle étant plus forte que la dissociation enregistrée, car, en passant par refroidissement, par la

température du maximum, il se fixe vraisemblablement de nouveau de l'azote. Nos chiffres sont donc supérieurs aux chiffres réels.



Pression atmosph. durée 2 h.
 I Chrome A
 II Chrome B
 III Chrome B + azoture de lithium

Fig. 3. Azoturation du chrome en fonction de la température.

Nous avons indiqué, sur notre tableau, le seuil «apparent» des deux chromes A et B. A des températures inférieures à celles correspondant aux seuils d'absorption «apparents» de réaction, le chrome fixe déjà du gaz, ce qui indique bien que le seuil de réaction réel est à une température inférieure à celle constatée, la sensibilité de notre méthode de détermination n'étant pas suffisante pour mettre en évidence les zones de faible absorption.

Facteur III: *Durée de réaction.*

Des essais ont été faits pour observer si la fixation d'azote augmente avec la durée de réaction. Voici les résultats de ces expériences:

N°	P. en gr.	Temp. en °C	Durée en h.	% azote fixé
Essais avec le chrome A:				
16	0,5	750	1	11,33
17	0,5	750	2	12,18
18	0,5	750	2½	12,22
Essais avec le chrome B:				
19	0,5	750	1	9,07
20	0,5	750	2	10,99
21	0,5	750	2½	11,02
22	0,5	850	1	10,55
23	0,5	850	2	11,75
24	0,5	850	2½	11,82

Ces essais montrent que pratiquement la fixation d'azote est terminée après 2 heures. Nous confirmons donc l'indication donnée par *Briegleb et Geuther*: «Au bout de deux heures, l'équilibre est atteint.»

Facteur IV: *Pression.*

Nous avons étudié l'influence de la pression sur la fixation de l'azote par le chrome B. Des essais ont été effectués dans l'appareil représenté par la figure 2. La température a toujours été de 750°. Nous n'avons malheureusement pas pu travailler à la température du maximum (800°), notre four supportant difficilement cette température. Voici le résultat de nos essais:

N°	P. en gr.	Temp. en °C	Durée en h.	Pression en atm.	% azote fixé
Essais avec le chrome B.					
25	0,5	750	2	0	10,48
26	0,5	750	2	10	10,79
27	0,5	750	2	20	11,05
28	0,5	750	2	30	11,22
29	0,5	750	2	40	11,39
30	0,5	750	2	50	11,83
31	0,5	750	2	60	12,08
32	0,5	750	2	70	12,34

On voit que la quantité d'azote fixé augmente avec la pression. Notre appareil ne nous a pas permis d'atteindre une pression supérieure à 70 atmosphères. Néanmoins, bien que nous n'ayons travaillé dans les conditions optima, nous pouvons constater d'une façon certaine l'influence favorable de l'élévation de pression sur l'azoturation du chrome.

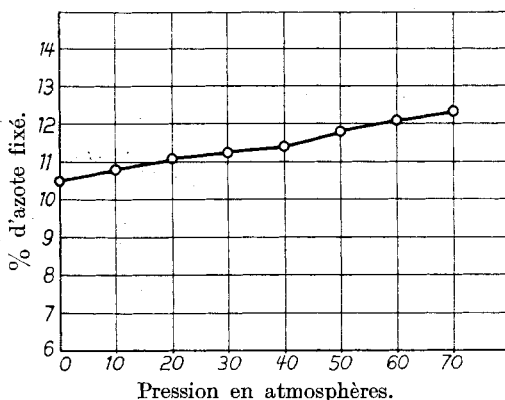


Fig. 4. Azoturation du chrome en fonction de la pression. Essais avec le chrome B à 750° C, durée 2 heures.

Facteur V: *Catalyseur.*

Le catalyseur employé était l'azoture de lithium contenant 21,8% d'azote. Nous avons préparé un mélange de 90% de chrome B plus 10% d'azoture de lithium avec lequel nous avons déterminé le seuil d'absorption d'azote et étudié l'azoturation en fonction de la température. Voici nos résultats:

Seuil d'absorption 580° C.

N°	P. en gr.	Temp. en °C	Durée en h.	% azote fixé	Observations
33	0,5	650	2	2,52	
34	0,5	700	2	5,18	
35	0,5	800	2	8,77	
36	0,5	900	2	11,32	
37	0,5	1000	2	10,34	

Ces chiffres représentent le % d'azote ramené au chrome B seul (100%). Ces essais nous montrent l'influence positive du catalyseur, azoture de lithium: il abaisse le seuil d'absorption. Par contre, il semblerait que la présence de l'azoture de lithium dans le chrome diminue la fixation de l'azote. En réalité il n'en est probablement pas ainsi; la courbe doit être décalée de plusieurs unités. Nous devons être en présence d'une réaction entre l'azoture de lithium et le chrome, réaction donnant naissance à un complexe chrome-lithium-azote, facilement dissociable aux températures auxquelles ont été effectués nos essais. La formation de complexes semblables a été étudiée pour la première fois, à Genève, par *Duparc, Wenger et Urfer*¹⁾, dans un travail intitulé: «Contribution à l'étude de la synthèse de l'ammoniac.» Lors de la réaction entre l'azoture de lithium et le fer ils ont pu déceler la présence du complexe fer-lithium-azote.

On peut donc supposer que l'azoture de lithium réagit sur le chrome pour former un complexe riche en azote, mais que ce complexe, étant très facilement dissociable aux températures utilisées, se détruit: on obtient alors un produit moins riche en azote que l'azoture de chrome seul. Dans le cas de l'azoturation du manganèse (voir l'article de *Duparc, Wenger et Cimerman* déjà cité), il ne fait pas de doute pour nous qu'il se forme également un complexe manganèse-lithium-azote, mais comme l'azoturation se fait à des températures inférieures à celles du chrome, nous avons pu constater une augmentation de la teneur en azote, le complexe en question ne commençant à se dissocier qu'à partir de 650° environ.

¹⁾ *Duparc, Wenger et Urfer, Helv. 13, 650 (1930).*

Conclusions.

Nous arrivons aux mêmes conclusions que celles indiquées dans l'article de *Duparc, Wenger et Cimerman* sur «l'azoturation du manganèse» (cité plus haut). Nous les résumons à nouveau:

Les résultats de nos recherches ont été:

1. De montrer l'influence des 5 facteurs cités sur l'azoturation du chrome.

- a) Influence de la composition chimique du chrome sur le déplacement du seuil d'absorption de l'azote, sur la température correspondant au maximum d'azote fixé.
- b) La non-influence de la durée de réaction.
- c) La relation entre l'absorption d'azote et la température.
- d) L'influence positive de la pression et du catalyseur.

2. De mettre en évidence en particulier l'influence de l'azoture de lithium sur l'azoturation du chrome et la dissociation du produit formé.

Genève, Laboratoire de chimie analytique de l'Université.

Untersuchungen über Prinzipien der genetischen Stoffbildung I
von V. Kohlshütter.

Über Bildungsformen des Calciumoxalats

von V. Kohlshütter und Julia Marti.

(18. VIII. 30.)

I. Problemstellung und Untersuchungsmethode.

Im Bereich rein chemischer Stoffbildung ist es eine geläufige Erfahrung, dass ein und derselbe Stoff nicht nur in mehreren festen Phasen mit unterschiedlicher Gitterordnung, sondern auch die einzelne derartige Modifikation je nach der Entstehungsweise in sehr verschiedenen Formen auftreten kann. Jede dieser Formen wird nur durch den betreffenden Bildungsprozess erzeugt; d. h. die „Bildungsformen“ verdanken ihre Eigenart und Beschaffenheit dem Zusammenwirken aller der chemischen und physikalischen Verhältnisse, die im Bildungsvorgang kombiniert sind. Trotz einer grossen Zahl wirksamer Faktoren, die hierbei vielfach zu berücksichtigen ist, pflegen die Bildungsformen unter den Bedingungen, die mit einer bestimmten Reaktion gegeben sind, auffallend reproduzierbar zu sein, während sie doch zugleich empfindlich auf Änderungen einzelner Umstände reagieren. Eine solche genetische Form zeigt daher eine gewisse Variationsbreite, geht aber im allgemeinen nicht stetig in einen anderen Typ über, sondern stellt

etwas Individuelles und für sich Bestehendes dar. Infolgedessen erscheint der Bildungsvorgang, der sie veranlasst, gewissermassen als eine spezifische Einheit funktionell verbundener physikalischer und chemischer Momente, die Bildungsform selbst als ein Abdruck dieser Einheit.

Im Laufe des letzten Jahrzehntes sind zahlreiche Einzelfälle dieser Erscheinung analysiert und auf bestimmte Grundlagen zurückgeführt worden; sie dienten zugleich als Beispiele, aus denen allgemeine Anhaltspunkte über die vor allem massgebenden Umstände und die Art ihres Zusammenwirkens ersichtlich wurden¹⁾.

Bei diesen Untersuchungen hat sich eine gewisse Einteilung der Bildungsformen ergeben. Man kann es zu tun haben 1) mit Körpern, deren Besonderheit lediglich auf einem bestimmten Habitus von Einzelkrystallen beruht; 2) mit dispersen Körpern von bestimmter Art der Aufteilung einer Masse, die sich in Grösse und Form der Teilchen und ihrer Zusammenfassung ausdrückt; 3) mit „Somatoiden“²⁾, d. h. Gebilden, die durch individuelle Abgrenzung und innere Gliederung zu etwas Selbständigem gestempelt werden und nicht einfach als Produkte einer gestörten Krystallisation oder Verkümmierungen von Krystallen gelten können, sondern als das Ergebnis einer „organisierten“ Stoffbildung erscheinen; 4) mit krystallinen Aggregationen, die entweder mehr zustandshaft in grösserer Häufung oder als individuell ausgebildete Gestalten eine typische Form begründen.

Bei der Erforschung des Gegenstandes hat man sich aus guten Gründen hauptsächlich an einfaches anorganisches Material gehalten, denn für die Entstehung von Bildungsformen ist eben das Ineinandergreifen von physikalischen und chemischen Wirkungen besonders charakteristisch, und die letzteren sind schwer zu übersehen, sobald die Natur einer Substanz mannigfaltigere Reaktionsmöglichkeiten, die zu ihr hinführen oder von ihr ausgehen, zu berücksichtigen gebietet.

Jene anorganischen Studienobjekte haben vielfach schon an und für sich unter präparativen oder technischen Gesichtspunkten ein spezielles Interesse, sie wurden aber von Anfang an auch als Veranschaulichung von morphologischen Möglichkeiten überhaupt und damit sogar als Modelle für biologische Verhältnisse betrachtet. Denn die Stoffbildung in der organischen Welt beruht, besonders soweit sie zugleich Stoffgestaltung ist, ganz und gar auf genetischer Grundlage im oben bezeichneten Sinne, und man kommt nicht von dem Versuche los, das Verständnis für sie in Gesetzmässigkeiten des Anorganischen zu suchen. Dabei darf man auf den Umstand, dass die anorganischen Körper rein äusserlich vielfach an organische Bildungen erinnern, allerdings nicht allzuviel Gewicht legen; aber bedeutungsvoll ist, dass für beide zweifellos tieferliegende gemeinsame Züge in den Bildungsweisen und Eigenschaften gefunden werden³⁾.

¹⁾ Vgl. Arbeiten von V. Kohlschütter und Mitarbeitern in A., Z. El. Ch., Helv., Koll. Z. und Beihefte etc. seit 1912. — Ausserdem Jahrb. d. Phil. Fak. II d. Univ. Bern, Bd. I—VIII.

²⁾ Kohlschütter, Egg, Bobtelsky, Helv. 8, 457 (1925).

³⁾ Kohlschütter, Koll. Z. 50, 1 (1930).

Im Organischen ist ja das Auftreten desselben Stoffes in verschiedenen Bildungsformen eine ganz geläufige Tatsache, wenn man die speziellen biologischen Verhältnisse ausser Betracht lässt und nur an die Verschiedenheiten gleicher Stoffarten aus verschiedenen Quellen denkt, etwa an die Cellulose oder die Stärke, deren Herkunft aus bestimmten Pflanzen mit Sicherheit erkennbar ist, und vieles andere. Davon, dass typisch geformte Zellinhaltsstoffe, wie die Stärkekörner, nur von lebenden Bestandteilen der Zelle gebildet werden können, darf wohl in der hier vorgenommenen physikalisch-chemischen Abstraktion, die eine bestimmte Pflanze eben nur als ein spezielles physikalisch-chemisches System nimmt, abgesehen werden. Bei solcher Betrachtungsweise gehören dann aber noch unzweideutiger gewisse anorganische Ausscheidungen in Organismen hierher, etwa Calciumcarbonat-Soma-toide im tierischen Organismus und die Kalksalze in Pflanzenzellen, deren spezielle Ausbildungsart für die anatomische Betrachtung seit langem eine Rolle spielt; unter letzteren wieder stehen z. B. Exkrete von Calciumoxalat mit an erster Stelle.

2. Gerade das Auftreten von Calciumoxalat hat immer Interesse gefunden, weil es sich bei ihm um die Bildung eines schwer löslichen Salzes aus einfachen Ionen handelt, seine Form jedoch in auffälliger Beziehung nicht nur zu bestimmten Organen, sondern auch zu der Art der Pflanze steht, in der es entsteht, so dass, wenn einmal diese Bildungsformen in ihrer genetischen Bedingtheit verstanden werden, Rückschlüsse aus der Form auf die im speziellen Falle herrschenden physiologischen Bedingungen möglich sein sollten.

Wir hielten daher den Versuch für lohnend, die Abhängigkeit der Formbildung des Calciumoxalats von übersehbaren physikalisch-chemischen Bedingungen etwas näher zu studieren und die beobachtbaren Formen unter solchen Gesichtspunkten zu charakterisieren. Der Fall schien sich auch deswegen für eine Untersuchung zu eignen, weil bei aller Verschiedenartigkeit, die sich im Einzelnen zeigen kann, die Formtypen dieses Salzes an Zahl relativ begrenzt sind. Wir glaubten deswegen an eine verhältnismässig leichte Aufgabe heranzutreten, zumal es uns nicht eigentlich darauf ankam, pflanzliche Oxalatausscheidungen in Grösse und Form nachzunehmen, sondern nur daran lag, Prinzipien der Formung eines Stoffes von der Natur des Calciumoxalats kennen zu lernen, dessen Bildungsprozess rein anorganisch aufgefasst werden kann, aber doch schon in organische Vorgänge eingefügt ist.

3. Die Literatur über die Ausscheidung von Calciumoxalat ist — nicht nur auf botanischer Seite — ziemlich ausgedehnt. Gleichwohl können noch nicht einmal die rein chemischen, geschweige alle physikalisch-chemischen Voraussetzungen als geklärt gelten, die bei der Beurteilung seines Vorkommens in der Pflanze Berücksichtigung verlangen.

Wir haben viele ältere Arbeiten durchgesehen, brauchen aber nur auf die kürzlich erschienene neueste Behandlung des Gegenstandes im Handbuch der Pflanzenanatomie von *Linsbauer* zu verweisen, wo wohl das Wesentliche zusammengestellt ist¹⁾.

Der allgemeine Tatbestand hinsichtlich der Ausbildungsweise von Oxalatkrystallisationen in Zusammenhang mit der Natur spezieller Pflanzen spiegelt sich etwa in folgenden Äusserungen botanischer Forscher, die wir verschiedenen Quellen entnehmen:

„Die Krystallformen des Calciumoxalats sind charakteristisch für Familie, Gattung, Art. . . .“

„Zu den spezifischen Eigentümlichkeiten einer Pflanze gehört es, die Oxalatkrystalle so und nicht anders auszuscheiden. . . .“ (*Dalitzsch*)

„Sie sind ein besonders starr festgehaltenes Kennzeichen vieler Familien. . . .“ (*Netolitzky*).

„Ausbildung und Auftreten von Calciumoxalat ist ein wichtiges anatomisches Hilfsmittel, das selbst zur mikrochemischen Differentialdiagnose benutzt werden kann. . . .“ (*Tunmann*).

Die Bearbeitung eines interessanten Spezialfalles (bei *Allium*-arten) durch *Jaccard* und *Frey*²⁾, die erschien, als wir schon mit unserer Untersuchung beschäftigt waren, bestärkte uns in der Auffassung von deren Berechtigung. Sie lenkte auch vermehrt den Blick auf die pflanzlichen Vorkommnisse der Verbindung, obwohl wir von vornherein nicht beabsichtigen konnten, zu den eigentlich botanischen Fragen Stellung zu nehmen.

Immerhin mag im Hinblick auf letztere hier bemerkt werden, dass von den Botanikern kein chemischer Unterschied für die in Pflanzen gebildeten oxalsäuren Calciumverbindungen gegenüber künstlich erzeugbaren angenommen wird. (*Netolitzky*, S. 22.) Im allgemeinen hat man es dort auch wohl mit einheitlichen Krystallen zu tun und nicht mit solchen, die, wie z. B. das in tierischen Organismen auftretende Calciumcarbonat-hydrat, Fremdstoffe ins Gitter aufnehmen und dadurch ein besonderes Verhalten zeigen³⁾. Weiter werden Krystallformen, wie sie an künstlichem Material beobachtet werden, auch an den einheitlichen Individuen in der Pflanze gefunden, und zwar in verhältnismässig einfachen Kombinationen im Gegensatz zu einem mineralischen Vorkommen von Calciumoxalat, dem *Whevellit*, der mit komplizierten Flächenverhältnissen auftritt. Aggregationsformen dagegen zeigen in der Pflanze anscheinend eine grössere Freiheit und Mannigfaltigkeit der Gestaltung, als dies im allgemeinen bei künstlich unter einfachen Bedingungen hergestellten Präparaten der Fall ist; man wird hier speziell an die „*Raphiden*“ denken, deren künstliche Bildung noch nicht beobachtet wurde.

4. Calciumoxalat tritt nun nicht nur in einer krystallisierten Phase auf, sondern es existieren mehrere feste Verbindungen. Seine Bildungen differenzieren sich daher erstens nach der chemischen Zusammensetzung, insofern ein Trihydrat und ein Monohydrat bekannt sind, denen von uns noch eine weitere Verbindung mit $2\frac{1}{2}$ (?) H_2O hinzugefügt werden kann. Der chemischen Zusammensetzung

¹⁾ *Linsbauer*, Hdb. d. Pflanzenanatomie. Bd. III, 1a: Die Kalksalze als Zellinhaltskörper von *F. Netolitzky*. — Calciumoxalat-Monohydrat und Trihydrat von *A. Frey*.

²⁾ *P. Jaccard* und *A. Frey*, Krystallhabitus und Ausbildungsformen des Calciumoxalats als Artmerkmal, *Schinz-Festschrift d. Naturf. Ges. Zürich*, 53, (1928).

³⁾ Vgl. *Kohlschütter* und *Egg*, l. c.

parallel geht zweitens die Zugehörigkeit zu verschiedenen Krystallklassen: das Trihydrat ist tetragonal, das Monohydrat monoklin, die neue Form sehr wahrscheinlich triklin. Drittens treten Unterschiede im Habitus der Einzelindividuen einer jeden Krystallklasse auf und schliesslich viertens typische Aggregationsformen bzw. Somatoide.

Die Frage nach den Entstehungsbedingungen der verschiedenen Verbindungen ist daher nicht von derjenigen nach den Ursachen der verschiedenen Ausbildungsweisen zu trennen. Die Betrachtung aller dieser Verschiedenheiten aber kann und muss als eine chemische Angelegenheit gelten, wie das mehrfach in früheren Arbeiten begründet wurde¹⁾, denn es sprechen sich darin feinere Variationen des inneren und äusseren Chemismus der Festkörperbildung aus. Da die neue Form bisher nicht ganz einheitlich isolierbar war, infolgedessen die Zusammensetzung, die wir gefunden haben, vielleicht nicht ganz sicher ist, unterscheiden wir im folgenden die Calciumoxalatformen, soweit die verschiedenen Verbindungen in Frage kommen, zunächst nach der krystallographischen Zugehörigkeit, zumal diese auf Grund des optischen Verhaltens das wichtigste analytische Erkennungsmittel ist.

Unter den Gesichtspunkten der Zustandslehre und Thermodynamik bleibt das über das tetragonale Tri- und das monokline Monohydrat Bekannte (s. u.) auch nach der Auffindung einer weiteren Modifikation gültig; die Beziehungen der Gesamtheit der Formen zueinander aber bedürfen eines erneuten Studiums. Indessen ist die vollständige Klarstellung der Verhältnisse in dieser Richtung für das uns zunächst interessierende Bildungsformproblem nicht von entscheidender Bedeutung, weil dabei andere Faktoren als die Gleichgewichtszustände im Vordergrund stehen.

5. Die Ursachen der Formverschiedenheiten. — Es liesse sich nach dem angeführten Parallelismus der Erscheinungen bei pflanzlichen und künstlichen Produkten daran denken, die Frage, was die Ausbildungsform des Calciumoxalats bestimmt, von den botanischen Erfahrungen aus in Angriff zu nehmen und in ihnen nach den physikalisch-chemischen Bedingungen für das Auftreten der einen oder andern Form zu suchen. Dieser Weg ist aber zur Zeit wohl wenig aussichtsvoll da, soweit wir die Sachlage übersehen, noch nicht einmal eine einheitliche Auffassung darüber besteht, in welchem Gebiete die Ursache der Formverschiedenheiten in der Pflanze liegen mögen.

Netolitzky schliesst die Besprechung des Gegenstandes mit dem Satze: „Letzten Endes entscheidet der Zellkern, welche Krystallform gebildet wird, vielleicht durch Regulierung der Krystallisationsgeschwindigkeit in der Zelle selbst. Dadurch ist natürlich das Problem ebensowenig gelöst, wie überhaupt jene vielen, die sich mit der Erklärung der Zellform und des Zellinhaltes befassen“.

Dem gegenüber vertritt *A. Frey*²⁾ einen betont physikalisch-chemischen Standpunkt auch für die pflanzlichen Verhältnisse mit der Anschauung, „dass Calciumoxalat sich

¹⁾ *Kohlschütter*, Z. El. Ch. **33**, 272 (1927). — *Labanukrom*, Kolloidchem. Beihefte **29**, 80 (1929).

²⁾ Vierteljahrsschr. Naturf. Ges. Zürich **70** (1925). — Ausserdem: Handbuch von

ausscheidet, wo die beiden Ionen zusammentreffen“ und „dass die Bildung und Krystallisation desselben nach physikalisch-chemischen Gesetzen vor sich geht, ohne dass das lebende Protoplasma irgendwie eingreift“.

In einer verdienstvollen Studie hat *Frey* die phasentheoretischen Beziehungen des Tri- und Monohydrates erörtert und zugleich eine genauere krystallographische Charakteristik der beiden Verbindungen gegeben. Indem er noch einmal ihr schon bekanntes thermodynamisches Stabilitätsverhältnis feststellte und weiterhin gewisse Bedingungen für ihr tatsächliches Entstehen und Bestehen ermittelte, hat er die Untersuchung wenigstens bis an die Stelle herangeführt, wo die uns speziell interessierenden Fragen einsetzen.

Die von der Phasenlehre aus theoretisch zugänglichen Tatsachen über die Calciumoxalatformen lassen sich kurz dahin zusammenfassen, dass unter Bedingungen, wie sie in der Pflanze herrschen, nur eine Form stabil sein kann. Umwandlungserscheinungen und deutliche Löslichkeitsunterschiede setzen ausser Zweifel, dass das monokline Monohydrat gegenüber dem tetragonalen Trihydrat stabil ist. Wir fügen hinzu, dass unter diesen Bedingungen, auf die auch wir unsere Versuche beschränkt haben, die neue triklone Form nach unseren Beobachtungen über ihre Löslichkeit und Umwandlungsmöglichkeiten den beiden anderen gegenüber unbeständig ist.

Nun kann aber nicht nur die tetragonale Form, sondern auch die noch unbeständigere triklone leicht künstlich erhalten werden, und die erstere ist auch in der Pflanze relativ stabil. Ausserdem besteht ein grosser Teil der auffallenden und für verschiedene Pflanzen spezifischen Unterschiede im Charakter der Calciumoxalat-Abscheidungen weniger in dem Auftreten der einen oder anderen Krystallart bzw. Verbindung als in den verschiedenen Ausbildungs- (und Aggregations-)weisen, die jene annehmen, wie das z. B. der von *Jaccard* und *Frey* behandelte Fall der Calciumoxalatformung in Alliumarten zeigt, wo hauptsächlich verschiedene Formen desselben tetragonalen Hydrates das spezifische Artmerkmal bilden. Daher werden die für die tatsächliche Bildung der verschiedenen krystallinen Phasen und ihre Ausbildungsart massgebenden Umstände wichtiger als die thermodynamischen Stabilitätsverhältnisse, denn bekanntlich sagen die Gleichgewichtsbedingungen noch nichts darüber aus, was unter gegebenen Umständen sich wirklich bildet. Die äusseren Entstehungsbedingungen müssen empirisch ermittelt und ebenso muss das, was als das eigentlich Wirksame hinter ihnen steht, herausgeschält werden.

Infolgedessen liegen in diesem Bereich des Empirischen zugleich:

1. der ganze Chemismus der Bildungsvorgänge, 2. die Ursachen der speziellen Ausgestaltung der krystallinen Phasen, der Habitus der Individuen und die Aggregationsart, schliesslich 3. die Veranlassungen, Eigentümlichkeiten und Folgen möglicher Umwandlungen einzelner Formen, also ihre Haltbarkeit.

Für die Entstehungsbedingungen der verschiedenen Phasen gibt zunächst die Stufenregel den Fingerzeig, dass man im allgemeinen zuerst das Auftreten der unbeständigsten Form erwarten kann, solange wenigstens die Bildungskomponenten in Konzentrationen vor-

handen sind, die die Ausscheidung des leichtest löslichen Produktes ermöglichen. Von den bisher beobachteten Krystallarten wird daher der monoklinen die tetragonale vorausgehen und dieser die triklone. Hiermit ist natürlich nicht gesagt, dass nicht obere Stufen u. U. überschlagen oder so rasch durchlaufen werden, dass faktisch nur die niederen in Erscheinung treten. Indessen bedeutet es, dass über das Auftreten der verschiedenen Formen Faktoren entscheiden, die den Weg der Phasenbildung bestimmen. Solche aber sind zum grossen Teile im molekularchemischen Gebiet zu suchen, das für die Phasentheorie unzugänglich ist. Denn zu ihnen gehören:

1) Die Bildungsreaktion selbst, die formell wohl einfach auf das Schema $\text{Ca}^{++} + \text{Ox}^{--} = \text{CaOx}$ gebracht werden kann, aber in Wirklichkeit vielleicht erheblich zu verfeinern ist, — ganz besonders unter den Verhältnissen der Pflanze; 2) die Keimbildung, die, wie *Volmer* dargestellt hat, durchaus den Charakter einer chemischen Reaktion besitzt; 3) die Keimwirkungen bzw. das Krystallwachstum, die ebenfalls molekulartheoretisch zu betrachten sind; 4) die Umwandlungsvorgänge der energetisch höheren Krystallarten, die schon aus dem Grunde, dass mit ihnen Änderungen der Zusammensetzung verbunden sind, als chemische Prozesse angesehen werden müssen.

In diesen chemisch-physikalischen Komplex der Phasenbildung sind dann erst die weiteren Bedingungen und Ursachen der besonderen Ausbildungsweisen der einzelnen Krystallarten verflochten, unter denen die der tetragonalen und der monoklinen als derjenigen, die in der Pflanze spezifisch gestaltet vorkommen, vor allem interessieren.

Auf solche Weise ergibt sich eine Verschiebung der Betrachtungsweise, die das Problem der Calciumoxalatabscheidungen wieder mehr zu einem chemischen und als solches, wie wir glauben, fruchtbarer macht als die vorwiegend phasentheoretische Behandlung.

6. Bildungs- und Haltbarkeitsbedingungen der verschiedenen Krystallarten. — Wir gehen hier kurz auf früher hierüber festgestellte Tatsachen ein. Während die monokline Form von 0—100° in beliebig beschaffenen Lösungen auftreten kann, gibt *Frey* für die tetragonale als bildungsbegünstigend an: Niedere Temperatur (0—30°), stärkere Übersättigung an Calciumoxalat und höheren Dampfdruck, d. h. auch in bezug auf andere Stoffe stärkere Verdünnung der Lösung. Diese Bedingungen entsprechen dem, was das schematisch aufstellbare Zustandsdiagramm erwarten lässt, in welchem für den in Betracht kommenden Bereich die Dampftensionskurve des Trihydrats über der des Monohydrats verläuft, ebenso wie die Löslichkeitskurven der triklinen und tetragonalen Form über der der monoklinen liegen. Die Abstände sind bei der geringen Löslichkeit des Monohydrates nicht

gross, aber genügend ausgeprägt; man hat es daher hier sicher mit sehr massgeblichen Faktoren des Ausscheidungsprozesses zu tun.

Wenn man aber im Vertrauen auf die Stufenregel damit rechnet, dass immer zuerst die gegenüber der monoklinen instabileren Formen wirklich auftreten werden, so rückt, wie schon hervorgehoben, die Frage nach den die Haltbarkeit der letzteren oder, umgekehrt ausgedrückt, den ihre Umwandlung fördernden Umständen in den Vordergrund.

Gewisse Haltbarkeitsbedingungen für eine einmal gebildete Form lassen sich nun ebenfalls schon aus den angeführten Beziehungen und Erfahrungen ableiten: Gemäss dem Unterschied der Löslichkeit ist ein Übergang $F_{\text{trikl.}} \rightarrow F_{\text{tetrag.}} \rightarrow F_{\text{monokl.}}$ über die Lösung möglich, und man kann voraussehen, dass er durch Einflüsse, die die Löslichkeit vermindern, verzögert, durch solche, die sie erhöhen, beschleunigt wird.

In ersterem Sinne wirkt bereits Abkühlung, entsprechend der relativ steilen Löslichkeitskurve¹⁾. Die von *Frey* beobachtete Stabilisierung von Trihydrat bei Gegenwart von Ca^{++} lässt sich dann aus der Herabsetzung der Löslichkeit infolge Beeinflussung des Ionenproduktes $\text{Ca}^{++} \times \text{Ox}'' = \text{konst.}$, die gleichfalls als beständigkeit-erhöhendes Moment angeführte Vermehrung der Viskosität aus der hierdurch verminderten Lösungsgeschwindigkeit erklären. Umgekehrt kann die Verringerung der Beständigkeit durch H^+ und Ox'' auf Vergrösserung der Löslichkeit — bei ersterem durch Bildung von OxH' , bei letzteren durch die von komplexen CaOx_2'' -Ionen — zurückgeführt werden.

Der Eingriff chemischer Umstände in die Bildung bestimmter Phasen, der in diesen Wirkungen von gewissen Lösungsgenossen hervortritt, lässt sich somit als Folge von Löslichkeitsbeeinflussungen noch leicht zu den im Zustandsdiagramm dargestellten Gleichgewichtsbedingungen in Beziehung setzen. Fraglich ist aber schon, ob die erfahrungsgemäss eine Ausscheidung von Trihydrat begünstigende Erhöhung von OH' nur auf diesem Wege der Stabilisierung des Produktes durch Verminderung von H^+ wirkt. Beobachtungen von *H. Pfeiffer*²⁾ und eigene Versuche über die Abhängigkeit der Erscheinungen von pH der Reaktionsflüssigkeiten weisen vielmehr auf feinere Einflüsse in den Bildungsprozessen der Verbindungen selbst hin. Ebenso scheint aus den Bedingungen des Auftretens und aus dem Verhalten der triklinen Form hervorzugehen, dass Entstehung und Haltbarkeit des einmal gebildeten Körpers nicht so unmittelbar in Zusammenhang stehen.

Auch die hartnäckigen Übersättigungserscheinungen, die schon *Kohlrausch* und *Rose* bei Temperaturniedrigung trotz Anwesenheit genügender Mengen fein verteilter Substanz beobachtet und wir ebenfalls angetroffen haben, sowie die Vermehrung der Löslichkeit von Calciumoxalat in Säuren durch Neutralsalze, die aus frühen Untersuchungen *W. Ostwalds* bekannt und unten zu behandeln ist, deuten chemische Vorgänge in der Lösung an.

Auf die Rolle, die der Übersättigungsgrad als bestimmender Umstand für die Ausscheidung einer Krystallart spielt, ist ebenfalls unten zurückzukommen, denn die hier bestehenden Beziehungen lassen sich kaum so einfach formulieren, wie es *Frey* getan hat, der grössere Übersättigung als Bedingung für die Ausscheidung von Trihydrat hinstellte.

¹⁾ Vgl. *Kohlrausch* und *Rose*, Z. physikal. Ch. **44**, 239 (1903).

²⁾ The New Phytologist, **24**, 65 (1925).

Nach allem kann eine angemessene Beschreibung der Bildungsbedingungen nicht gegeben werden ohne eingehende Berücksichtigung der Keimbildung und Keimwirkung sowie der Wachstums- und Umwandlungsvorgänge. Erschöpfend wird sie vollends erst dann werden, wenn man auch eine genaue Vorstellung von dem Mechanismus der chemischen Reaktionen, die jenen zugrunde liegen, oder in sie eingreifen, heranziehen kann, was gegenwärtig noch nicht möglich ist.

7. Formbestimmende Faktoren. — Wenn nun beobachtet wird, dass die verschiedenen Modifikationen ($F_{\text{trikl.}}$, $F_{\text{tetrag.}}$, $F_{\text{monokl.}}$), sobald ihre Entstehung einmal ermöglicht ist, charakteristisch verschiedene Ausbildungsweisen je nach den sonstigen Umständen zeigen können, so lassen sich hierfür in erster Orientierung die folgenden Grundlagen in Betracht ziehen.

1) Massgebend ist zunächst das Verhältnis von Keimbildungs- zu Wachstumsgeschwindigkeit (Ke. G./W. G.), denn es bestimmt die Grösse der Individuen, die in Pflanzenschnitten oder künstlichen Präparaten das erste Merkmal der spezifischen Form gibt. — Ke. G. und W. G. hängen von der Übersättigung und sonstigen Beschaffenheit der Lösung, aus der die Bildung erfolgt, ab, sind aber weitgehend Eigentümlichkeiten der Stoffart, und schon nach den qualitativen Beobachtungen kann mit ziemlicher Sicherheit gesagt werden, dass sie bei den drei Calciumoxalat-Modifikationen beträchtlich verschieden sind und die Reihen ergeben:

Ke. G.	triklin	<	tetragonal	<	monoklin
W. G.	„	>	„	>	„

Die Temperatur verschiebt diese Grössen verschieden, ändert aber im betrachteten Gebiet kaum die Reihenfolge.

2) Soweit die spezielle Form in einem bestimmten Habitus einheitlicher Krystallindividuen besteht, hat man nach sonstigen Erfahrungen vor allem an den Einfluss zu denken, den molekular gelöste Lösungsgenossen (insbesondere zur Komplexbildung mit einem der Ionen von Calciumoxalat befähigte Substanzen) und die H-Konzentration (p_H) der Lösung auf die relative W. G. einzelner Flächen haben, ebenso an eine Beeinflussung der Keimentwicklung durch Substrate, auf denen sie sich ansetzen.

Bekannte Beispiele für derartige Effekte bietet die Habitusbeeinflussung von Calciumcarbonat durch Alkalisalze, die *Vater* studiert hat, von Natriumchlorid durch Harnstoff u. a., die neuerdings von *Spangenberg* u. a. untersucht wurde, von Alkalijodiden durch eine Glimmerunterlage usw. — Wo eine bestimmte Aggregationsart die Besonderheit der Form ausmacht, kommen neben den genannten Wirkungen namentlich kolloide Lösungsgenossen in Frage, die vielfach besonders dadurch wirken, dass sie eine bestimmte Keimverteilung herbeiführen, aber zugleich das Verhältnis von Ke. G. zu W. G. stark beeinflussen, während sie auf den Habitus (als spezielle Ausbildung von Einzelindividuen gemeint), weniger ausgesprochen zu wirken pflegen.

3) Äussere Momente, wie der für die Krystallisation verfügbare Raum und die unten noch näher zu erörternde örtliche Festlegung

der Bildungsvorgänge, die namentlich da zu berücksichtigen ist, wo eine Form sich in eine andere umwandelt (wie es bei Geltung der Stufenregel sein soll), sind ebenfalls mitbestimmend für die Entwicklungsweise von Individuen und Aggregaten.

Die Auffassung, dass die Monohydratbildung vielfach wirklich über das Trihydrat geht, kann aus im folgenden angeführten Versuchen, ebenso wie aus länger bekannten Beobachtungen gefolgert werden. An späterer Stelle wird auch noch ausführlicher dargelegt, dass gewisse Typen der Oxalatkristallisation in bestimmten Pflanzenarten, die *Jaccard* und *Frey* anführen, verständlicher werden, wenn man sie nicht als gleichzeitige primäre Ausscheidungen aus Lösung, sondern als Produkte einer stufenweisen Umwandlung beurteilt.

8. Ziel der Untersuchung. Die Absicht, die wir bei unserer Untersuchung hatten, war, Grundlagen und Anhaltspunkte für eine Beurteilung der pflanzlichen Formvorkommnisse von Calciumoxalat unter Gesichtspunkten einer genetischen physikalisch-chemischen Morphologie zu gewinnen.

Infolgedessen haben wir die Formungsprozesse unter chemisch-präparativen Bedingungen, m. a. W. bei künstlicher Erzeugung von Calciumoxalat beobachtet, nicht aber Vorgänge und Vorkommen in der Pflanze verfolgt. Bei der scheinbaren Einfachheit der Bildungsreaktion bedeutete das, dass wir, um den Anschluss an frühere Versuche zu nehmen, uns zuerst eine Anschauung von den Ergebnissen elementarster Fällungsreaktionen zu verschaffen hatten. Der Blick auf die pflanzlichen Vorkommnisse veranlasste dann aber, dass wir in die Bedingungen der Calciumoxalat-Fällung gewisse Züge einzufügen suchten, die charakteristisch für organische Stoffbildungsprozesse, jedoch bei Reaktionen „in vitro“ im allgemeinen nicht gegeben sind, während ihre Berücksichtigung für das Verständnis der Besonderheit jener wesentlich erscheint.

Zu solchen Zügen gehört die Befolgung einiger Reaktionsprinzipien, die man 1. als topochemische Reaktionsweise, 2. als diachrone Stoffbildung, 3. als Verteilung der Reaktion auf kleine begrenzte Räume kennzeichnen kann.

Was mit diesen Prinzipien gemeint ist, sei kurz noch etwas näher ausgeführt:

1) Das topochemische Moment wird geliefert durch die örtliche Bindung einer Reaktion an einen Festkörper.

Eine solche Bindung kann, je nachdem ob sie ganz auf den Raum oder die Grenze eines festen Körpers beschränkt bleibt oder sich noch auf eine gewisse kleine Entfernung in die angrenzende Phase ausbreitet, eine engere oder losere sein; sie beeinflusst aber in fast allen Fällen den Reaktionsverlauf gegenüber demjenigen, der sich „im Raum“, d. h. bei vollständig freier Beweglichkeit aller Reaktionsteilnehmer ergibt, mindestens hinsichtlich der Beschaffenheit eines festen Reaktionsproduktes wesentlich.

Die Calciumoxalat-Bildung in der Pflanze geht — dies entspricht wohl allgemeiner angenommenen Anschauungen — „in den Geweben selbst oder vor allem an den Grenzen

der Oxalsäure produzierenden und Ca^{++} führenden Geweben vor sich¹⁾). Das topochemische Moment ist hiermit gegeben.

2) Mit dem Ausdruck „diachrone Stoffbildung“²⁾ soll die Besonderheit bezeichnet werden, dass der Reaktion die Komponenten nur nach und nach, aber mit geregelter Geschwindigkeit in das System geliefert werden, daher auch die Angliederung der Substanz zum geformten Körper nur schrittweise, aber stetig vor sich geht.

Der charakteristische Verlauf ergibt sich wieder aus dem Gegensatz zu einer Reaktion „im Raum“, wo der reagierende Stoff in homogener Verteilung auf einmal zur Verfügung steht und die Bildung einer neuen Phase vor allem von der Keimbildung beherrscht wird. Es entstehen dann bevorzugt dispers aufgeteilte Körper, während die „Diachronie“ eines Reaktionsablaufes die Entwicklung individueller Gestalten begünstigt.

Dies aber entspricht wieder der Arbeitsweise der Natur, die nicht „aus dem Haufen“, d. h. aus einem gleichzeitig vorhandenen Vorrat bildet und formt, sondern „durch Nachschub“. Die Bildung einer gewissen Menge Calciumoxalat in der Pflanze geht in der Art vor sich, dass Ox^{--} nach und nach vom Gewebe geliefert, Ca^{++} fortdauernd in kleinen Konzentrationen im Transpirationswasser zugeführt wird, denn die hernach in einem Krystall oder Krystallaggregat vereinigte Stoffmasse ist nicht auf einmal an der betreffenden Stelle zugegen und wird daher auch nicht gleichzeitig in die Produkte übergeführt.

3) Der Ablauf einer Reaktion im kleinen, begrenzten Raum (etwa von der Dimension von Zellen) bringt Besonderheiten für die Dynamik der Vorgänge und die Gestaltung der Produkte mit sich, die sich in verschiedener Weise äussern und auswirken können.

Wichtig für die hier ins Auge gefassten Erscheinungen ist wohl vor allem, dass durch die Verteilung der Reaktion, z. B. auf kleine Zellräume die absolute Zahl der in einem einzelnen tatsächlich entstehenden Keime durch die Wahrscheinlichkeit ihrer Bildung stark eingeschränkt werden kann, so dass das Auftreten von isolierten Individuen begünstigt wird. Die auffällige Erscheinung, dass in den Zellen häufig nur ein entwickelter Krystall oder ein typisch geformtes Aggregat aus wenig Individuen vorliegt, findet vermutlich ihre Erklärung eben darin, dass sich das Oxalat in einer diachronen „Kleinraumreaktion“ gebildet hat, bei der die Keimbildung ein relativ seltener Vorgang ist (s. u.).

9. Arbeitsweise. — Im folgenden beschreiben wir zunächst kurz, in welcher Weise wir die oben gekennzeichneten Reaktionsprinzipien in der präparativen Arbeit zu verwirklichen gesucht haben.

Hierfür muss vorausgeschickt werden, dass wir unsere Verfahren darauf einstellten, ein bestimmtes Produkt unter möglichst sicher reproduzierbaren Bedingungen in kleiner, dafür aber gleicher Beschaffenheit immer neu zu erzeugen statt ein reichliches Ausgangsmaterial herzustellen und Beobachtungen und Bestimmungen am gleichen Präparat vorzunehmen. Es ist viel schwerer für alle Teile eines grösseren Präparates gleichartige Bedingungen einzuhalten, während sich unser Vorgehen auch bei anderen Gelegenheiten schon gut bewährt hat. Im übrigen arbeiteten wir durchweg mit sehr verdünnten Lösungen.

1) Die Lokalisierung der Bildungsreaktionen erreichten wir bei den von uns angewendeten Verdünnungen sozusagen ohne jede besondere Massnahme, indem wir gut gereinigte Glasplatten (mikroskopische Objektträger) in die Reaktionsflüssigkeiten brachten.

1) Vgl. *Freys* (l. c.), im Handbuch, S. 100.

2) Vgl. *Koll. Z.* **50**, 1 (1930).

Fast ausnahmslos setzten sich zuerst auf diesen Wandflächen ziemlich fest haftende Niederschläge ab, häufig bildeten sie sich allein dort. Wenn gleichzeitig von Anfang an oder jedenfalls bei Fortsetzung des Versuches auch in der Flüssigkeit Niederschlagsbildung auftrat, war das uns nur erwünscht, da dann ein Vergleich der „Raumprodukte“ mit dem Material auf den Platten möglich war.

Ein wesentlicher Vorteil dieses „Plattenverfahrens“ besteht noch darin, dass schnellste Isolierung des Reaktionsproduktes in jedem Stadium der Reaktion möglich ist. Die Niederschläge lassen sich leicht auswaschen, trocknen und aufbewahren und sind sofort für die mikroskopische Untersuchung bereit; ebenso sind mikrochemische Analysen an ihnen meist gut durchführbar. Wir haben daher auch andere Körper als Calciumoxalat in diese Form gebracht, um Umsetzungsreaktionen, die von ihnen aus topochemisch zu Calciumoxalat führen sollten, vorzunehmen. Man kann die Niederschlagsplatten — ähnlich wie man eine photographische Platte behandelt — in verschiedene Bäder bringen und die Vorgänge verfolgen oder Reagentien in Tropfen auftragen. Näheres hierüber wird unten angeführt.

2) Die diachrone Erzeugung von Calciumoxalat-abscheidungen durch dauernden Nachschub kleiner Konzentrationen einer oder beider Reaktionskomponenten ist nicht ganz so leicht zu bewerkstelligen, wenn die sonstigen Bedingungen durchsichtig und reproduzierbar bleiben sollen. Aber gerade sie erschien und erwies sich als wichtig zur Vermeidung grosser, sich dauernd ändernder Übersättigungszustände, die für verschiedene Teile einer Niederschlagsmasse ganz verschiedene Bildungsbedingungen bedeuten.

Das Reaktionsprinzip selbst wurde natürlich schon häufig und in mancherlei Form zur Anwendung gebracht, wenn auch vielleicht nicht als solches hervorgehoben. Es besteht z. B. da, wo man Lösungen der Reaktionskomponenten ineinander diffundieren lässt, gleichviel, ob dabei reine Lösungen in Berührung gebracht oder zur Sicherung des diachronen Reaktionsablaufs viskositätserhöhende Kolloidzusätze gemacht oder etwa Reagentien in einem Gel festgelegt werden.

Auch die Calciumoxalat-Bildung ist in solcher Anordnung beobachtet worden, und *A. Frey* hat damit insofern Erfolge erzielt, als er fand, dass beim Eindiffundieren verdünnter Oxalatlösung in ein Calcium-Gelatinegel Trihydrat, bei umgekehrter Verteilung der Ionen auf das System Monohydrat entsteht. Die Methode ist aber nicht ideal im Hinblick auf Definiertheit der Umstände¹⁾.

Wir haben die diachrone Reaktionsweise in zwei Formen benutzt, nämlich

1) indem wir eine verdünnte Lösung der einen Komponente in langsamem, geregelterm Tempo unter ruhiger Rührung zu einer ebenfalls verdünnten Lösung der anderen fliessen und das Reaktionsprodukt auf Platten zur Ausscheidung kommen liessen;

2) indem wir auf Platten fixierte Krystalle einer schwerlöslichen Verbindung der einen Komponente (also Calciumsalze bzw. Metalloxalate) in verdünnte Lösungen der anderen brachten. Die schwerlöslichen festen Salze suchen in ihrer Umgebung die immer kleine Konzentration der einen Ionenart aufrecht zu erhalten, die ihr Löslichkeitsprodukt vorschreibt; nach Massgabe des Verbrauchs

¹⁾ Vgl. auch *H. Pfeiffers Arbeit*...

für die Bildung von Calciumoxalat infolge des Zusammentreffens mit der anderen Ionenart, wird jene aus dem Krystall nachgeliefert. Auf solche Weise scheidet sich Calciumoxalat dicht um den Krystall in einer Zone aus, deren Umfang durch die Löslichkeit des letzteren bzw. seine mit ihr in Zusammenhang stehende Lösungsgeschwindigkeit bestimmt wird. Die diachrone Bildung ist dadurch zugleich in einem kleinen Raum zusammengefasst, — eben jenen Reaktionshof um den Krystall.

Führt man die Methode in der Art durch, dass eine Platte, die mit hinreichend von einander entfernten Kryställchen der schwerlöslichen Verbindung besetzt ist, in ein Bad der anderen Ionenart gebracht wird, so wird ausserdem das Umsetzungsprodukt in der Zone um jeden Krystall auf der Platte festgelegt. Die diachrone Ausscheidung ist also gleichzeitig an einer Grenzfläche lokalisiert, wie es bei dem erstgenannten Verfahren des langsamen Zuflusses der fallenden Ionenart zu einem grösseren Volumen der fällbaren durch die Begünstigung des Krystallansatzes an Grenzflächen ebenso der Fall ist.

Näheres über die beiden experimentellen Ausführungsformen der in unserer Betrachtungsweise prinzipiell gleichartigen Methode wird bei den entsprechenden Versuchen mitgeteilt.

II. Zur Krystallochemie der Calciumoxalate.

Wie erwähnt, hat *A. Frey* eine eingehende krystallographische und optische Charakteristik des tetragonalen und des monoklinen Hydrates gegeben. Sie war uns wertvoll, da wir uns an Hand derselben die erste Orientierung in den uns entgegentretenden Produkten verschaffen und auch weiterhin die Unterscheidung und Identifizierung der verschiedenen Objekte vornehmen konnten.

Hierbei wurden immer die Brechungs- und Auslöschungsverhältnisse herangezogen, doch leisteten uns auch die schematischen Skizzen einzelner Formen, die *Frey* nach pflanzlichen Objekten gezeichnet hat, gute Dienste¹⁾. Um eine Anschauung zu erhalten, wie weit Schema und Realität sich decken, haben wir selbst eine grössere Zahl von Pflanzenschnitten mit Oxalatausscheidungen mikroskopiert, wobei wir allerdings kaum jemals Objekte unter den Händen hatten, an denen sich Winkelmessungen, wie sie *Frey* angibt, hätten ausführen lassen.

Dagegen beobachteten wir unter Bedingungen, die im folgenden näher erörtert werden, das Auftreten einer Krystallart, die wir weder nach ihren krystallographischen Eigenschaften, noch nach ihrem Verhalten mit den beiden bekannten Hydraten identifizieren konnten und die bisher nicht beachtet worden zu sein scheint, obwohl sie möglicherweise anderen Forschern auch schon unter die Hände gekommen ist.

Die Krystalle, die immer nur neben tetragonalen und monoklinem Hydrat auftraten, fielen gegenüber diesen teils durch ihre Grösse, teils durch ihre andersartige Ausbildung, sowie namentlich durch ihre viel geringere Beständigkeit auf, die sich in unmittelbaren Umwandlungen und in grösserer Löslichkeit äussert.

Als die Krystalle zuerst beobachtet wurden, vermuteten wir in ihnen ein saures Oxalat oder die von *Souchay* und *Lenssen*²⁾ beschriebene Verbindung $4 \text{CaOx} \cdot \text{CaCl}_2 +$

¹⁾ Wir benützen daher unten auch die gleichen Bezeichnungen der Krystallflächen. ²⁾ A. 100. 311 (1856).

24 H₂O, indessen sprach gegen das Vorliegen der letzteren schon der Umstand, dass der Körper in sehr verdünnter Lösung entsteht und auch in ganz gleicher Weise aus Cl⁻-freien Lösungen erhalten wird. Ein Vergleich mit der Verbindung von *S.* und *L.*, die wir dann aus gesättigter Lösung von Calciumoxalat in 20-proz. Salzsäure herstellten, bewies weiter, dass diese andere krystallographische Eigenschaften und gegen Wasser ein anderes Verhalten besitzt.

Ein Bi-oxalat, das die Begünstigung der Bildung in saurer Lösung in Frage kommen liess, wurde unwahrscheinlich, weil die unbekanntnen Krystalle sich auch aus neutralen und schwach alkalischen Lösungen ausschieden. Ausserdem konnte in der Flüssigkeit nach der Umwandlung zu Tri- oder Monohydrat durch mikro- und makrochemische Reaktionen weder mit Ca⁺⁺ noch mit Kaliumpermanganat Oxalsäure nachgewiesen werden.

Es gelang zunächst nicht, den Körper analysenfähig zu isolieren, wenn auch die tetragonalen oder monoklinen Krystalle, die ihn stets begleiten, mitunter soweit in ihrer Grösse herabgedrückt werden konnten, dass er den Eindruck des Präparates wegen der viel grösseren Ausbildung seiner Individuen vollständig beherrschte.

Erst gegen das Ende unserer Versuche fanden wir in der unvollständigen diachronen Fällung von 0,02-n. Ca(NO₃)₂ mit 0,02-n. Oxalsäure bei Gegenwart eines grösseren Überschusses von Kaliumnitrat (0,5-n.) ein Verfahren, das ein fast einheitliches Produkt lieferte.

Um genügend Substanz für die Analyse zu erhalten, musste eine grössere Zahl von Einzelfällungen (je aus 100 cm³ 0,02-n. Ca⁺⁺ + ca. 20 cm³ 0,02-n. Oxalsäure in einer Stunde zugefügt, wobei auch noch die Abscheidung während der ersten 20 Min. verworfen wurde) gesammelt werden, die einzeln mikroskopisch auf ihren Reinheitsgrad kontrolliert und unter Alkohol aufbewahrt wurden. — Grössere Lösungsmengen gleichzeitig zu verarbeiten, verbot sich durch die unten erörterten Erfahrungen über die Bildungsbedingungen der Verbindung und ihre Umwandlung bei längerer Berührung mit der Reaktionsflüssigkeit.

Die Analyse von zwei Präparaten, die aus der Vereinigung von solchen Einzelfällungen erhalten waren, ergab:

I. CaO 32,07	}	Mittel 32,37%
II. „ 32,68		

Die theoretischen Werte sind für

CaOx + 1 aq	CaO 38,38%
„ + 2 aq	„ 34,16
„ + 2½ aq	„ 32,39
„ + 3 aq	„ 30,89

Die gefundenen Zahlen würden danach sehr nahe einem Hydrat mit 2½ H₂O entsprechen. Da aber in einigen Chargen bei der Darstellung auch etwas Trihydrat beobachtet wurde, möchten wir das Resultat als nicht endgültig hinstellen.

Vom Monohydrat und Trihydrat lässt sich die neue Verbindung ausser durch ihre krystallographischen Eigenschaften rasch dadurch unterscheiden, dass sich die Krystalle beim Erhitzen auf einem mikroskopischen Heiztisch zwischen gekreuzten Nicols ziemlich scharf bei 83—85° nach vorübergehender Isotropisierung in Pseudomorphosen mit Aggregatpolarisation umwandeln, während die anderen Formen sich bei dieser Temperatur noch nicht verändern.

Dieselbe Veränderung erfahren die Krystalle schon nach einer halben Stunde im Vakuum über Phosphorperoxyd; auch hier bleiben das Tri- und Monohydrat intakt. In beiden Fällen wird Wasser abgegeben; bei 60° tritt noch kein Gewichtsverlust ein.

Dies Verhalten der Verbindung, deren Wassergehalt sicher nicht über das Trihydrat hinauszugehen scheint, ist sehr auffällig und zeigt wohl an, dass ihre Instabilität auf einer besonderen chemischen Konstitution beruht. Auf Grund sonstiger Erfahrungen aus der Koordinationschemie kann man sich vielleicht ein gewisses Bild davon machen, in welcher Richtung die chemischen Unterschiede der drei Formen liegen.

Bei der Schwerlöslichkeit der Calciumoxalate liegt eine Autokomplexbildung durch Zusammentritt mehrerer Molekeln nahe, die ja auch für ein Hydrat mit $2\frac{1}{2}$ aq angenommen werden müsste. Das typische Auftreten des Trihydrats in tetragonalen Bipyramiden würde gut zu einer Formel $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} [(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{Ca}]^{2-}$ passen, während im monoklinen Monohydrat eine weniger symmetrische Verteilung, etwa $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+} [(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{Ca}]^{2-}$ oder $[\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+} \text{Ca}^{2-}$ vorliegen könnte.

Für eine Verbindung von der Analysenformel eines Hydrates mit $2\frac{1}{2}$ H_2O und höchster Asymetrie des Krystallbaues sind mehrere instabile Gruppierungen denkbar, um Form und Verhalten mit den Prinzipien der Koordinations-Lehre in Beziehung zu setzen.

In diesem Zusammenhang ist daher wichtig, dass nach unten noch zu besprechenden Tatsachen in den triklinen Krystallen offenbar ein „Schichtengitter“ im Sinne *Hund's* vorliegt, was auf eine andersartige Anordnung der Bestandteile als in den „Koordinationsgittern“ der übrigen Verbindungen hinweist.

So hypothetisch derartige Betrachtungen erscheinen mögen, für die Systematik und das Verständnis der Erscheinungen sind sie u. U. doch nicht ganz ohne Wert. Die molekularchemische Rolle des Wassergehaltes und damit die Natur bzw. Konstitution der Verbindungen ist vielleicht bedeutungsvoller nicht nur für die Morphologie, sondern auch die Physiologie des Calciumoxalats als gewöhnlich angenommen wird. —

Bei der kristallographischen Charakterisierung hatte Herr Prof. *Hugi* die Güte, uns zu unterstützen; er machte uns über ein Präparat mit besonders grossen, dünntafelig ausgebildeten Individuen die folgenden Angaben:

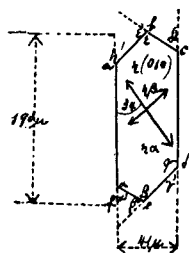


Fig. 1.

Ganz schiefer asymmetrischer Austritt auf den optischen Achsen der Fläche (010).

$\alpha = 113^\circ$	$\alpha' = 67^\circ$
$\beta = 109^\circ$	$\beta' = 71^\circ$
$\gamma = 138^\circ$	$\gamma' = 42^\circ$
$\delta = 113^\circ$	$\delta' = 67^\circ$
$\epsilon = 109^\circ$	$\epsilon' = 71^\circ$
$\eta = 138^\circ$	$\eta' = 42^\circ$

„Krystalle optisch negativ. Achsenwinkel klein, nicht messbar wegen ungünstiger Ausbildung des Krystalls. Zwischen gekreuzten Nicols ein Gangunterschied von $115,00 \mu\mu$; dementsprechend als Interferenzfarbe: Grauweiss I. Ordnung. Die Doppelbrechung

lässt sich wegen des schiefen asymmetrischen Austritts der Bisektrix auf der Fläche (010) und wegen der Unmöglichkeit, die Dicke des Krystalls zu messen, nicht bestimmen. Die vorgelegten Krystalle sind nicht identisch mit solchen, die *A. Frey* vom Monohydrat beschrieben hat: Andere Winkel- und andere optische Verhältnisse. Optische und morphologische Eigenschaften stimmen in ihrer Symmetrie nicht überein; daher ist die Substanz wahrscheinlich triklin.“

Mit dieser Folgerung aus der optischen Untersuchung steht der Eindruck im Einklang, den man aus der unmittelbaren morphologischen Betrachtung kleinerer, prismatisch oder mehr isometrisch ausgebildeter Individuen erhält, die sich zum Teil optisch mit den oben beschriebenen Tafeln identifizieren lassen, zum Teil dafür zu ungünstig sind. Einige Einzelheiten über diese Ausbildungsformen werden unten in anderem Zusammenhange angegeben.

Debye-Scherrer-Aufnahmen lassen den Unterschied zwischen der triklinen Form und dem monoklinen Monohydrat deutlich erkennen. Aufnahmen des tetragonalen Trihydrates sind uns bisher nicht gelungen, da die Substanz sich offenbar schon beim Pulverisieren in das Monohydrat umwandelt, in Übereinstimmungen mit Erfahrungen über seine mit abnehmender Grösse zunehmende Instabilität. Die kristallographische Individualität steht hier aber ausser Zweifel.

Das bei 100° oder im Vakuum entwässerte triklinc Produkt gibt ebenfalls das Diagramm des Monohydrates. —

Für die Rolle, die die neue Verbindung bei der Oxalatausscheidung spielt, ist wichtig, dass im Wasser und namentlich in Gegenwart der noch Calcium-Salze enthaltenden Bildungsflüssigkeiten ihre verhältnismässig rasche Umwandlung in tetragonale oder monokline Formen zu verfolgen ist, die einerseits über die Lösung gehen und gut ausgebildete Individuen liefern, anderseits topochemisch zu charakteristischen Aggregationsformen bzw. Somatoiden führen kann.

Ihre grössere Löslichkeit wurde auch durch den Vergleich der Leitfähigkeiten bei 18° festgestellt, die 1. an einem in der Hitze aus schwachsaurer 0,02-n. Lösung gefällten einheitlichen monoklinen Monohydrat mit scharf ausgebildeten Individuen, 2. an einem überwiegend tetragonales Trihydrat neben wenig Monohydrat enthaltenden Präparat (in schwach-ammoniakalischer Flüssigkeit bei Eiskühlung gefällt), 3. an einem von Trihydrat praktisch freien, reichlich den instabilen Körper aufweisenden Produkt gemessen wurden. — Von der Wiedergabe der Zahlen sehen wir hier ab, da sich an allen Lösungen ein Verhalten zeigte, das möglicherweise erst im Zusammenhange mit der Untersuchung des feineren Chemismus der Calciumoxalat-Bildung Bedeutung erhält; es traten nicht nur hartnäckige Übersättigungen bei fallender Temperatur, sondern auch langsame und regelmässige Leitfähigkeitszunahmen bei konstanter Temperatur im dicht verschlossenen Gefässe auf, die uns auf chemische Umwandlungen hindeuten scheinen.

III. Versuche über die Bildung von Calciumoxalat.

A. Gewöhnliche Fällungsversuche.

Fällungen durch Zusammengiessen verdünnter Ca⁺⁺- und Ox⁻-Lösungen wurden von vornherein nur in der Absicht ausge-

führt, eine Anschauung von den Ergebnissen der bisher meist befolgten Arbeitsweise zu erhalten. Tatsächlich ging auch das, was wir dabei beobachten konnten, nicht wesentlich über früher Gefundenes hinaus.

Wir benutzten einerseits CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Lösungen, andererseits Oxalsäure, Ammoniumoxalat (mit und ohne Zusatz von Ammoniak) in Konzentrationen von 0,05-n. an abwärts bis zu ca. 0,0005-n. Es entstanden in den konzentrierten Lösungen voluminöse, in den verdünnteren feinkristalline Niederschläge, in denen aber auch keine sehr charakteristischen Formen gefunden wurden.

Von 0,01-n. bis 0,005-n. an konnte die Ausscheidung zum Teil auf eingestellte Objektträger verlegt werden. Die Platten gaben dann ein gutes Bild von der Keimdichte, dem Mengen- und Grössenverhältnis der sich ausscheidenden Krystallarten und damit ihrer verschiedenen Krystallisationsfähigkeit. Bei Anwendung mehrerer nacheinander eingestellter oder nacheinander herausgenommener Platten wurde aber auch erkennbar, wie ungleichartig die Verhältnisse im Verlauf der Ausscheidung aus einem solchen Lösungsgemisch sind. Es wurden tetragonale und monokline Formen als isolierte, meist nicht gut ausgebildete Kryställchen oder Aggregate beobachtet — die letzteren oft in der Art, wie sie als „Skelette“ vielfach beschrieben (auch von Frey abgebildet) wurden.

In derselben Weise wurden auch Fällungsversuche bei Gegenwart von kolloiden und anderen Lösungsgenossen ausgeführt. Ihr Ergebnis war, dass die Wirkung einer speziellen Kolloids substanz den Einfluss der Konzentration und auch des p_H überwiegen kann; indessen machte es auch ohne Kolloidzusatz nicht viel aus, ob die Flüssigkeit neutral oder sauer reagierte.

Gewisse Kolloide (Stärke, Dextrin, Agar) bewirkten (ebenso wie Alkoholzusatz) eine Vermehrung tetragonaler Krystalle, zugleich aber auch eine Störung der Krystallausbildung, indem Skelette und Aggregate, abgerundete und somatoide Formen auftraten; eine Beeinflussung der Flächenkombinationen an Einzelkrystallen wurde nicht beobachtet.

Da sich in Konzentrationsgebieten, die definierbare Gebilde liefern, die Verhältnisse während der Abscheidung nach dem oben Bemerkten dauernd verschieben, haben wir diese Fällungsversuche durch einfache Vermischung zweier Lösungen nicht weiter verfolgt und sind zu solchen mit langsamer Zufuhr des einen Agens übergegangen.

B. „Diachrone“ Bildung von Calciumoxalat im grossen Volumen verdünnter Lösung.

1. Versuchsanordnung.

Ein Becherglas von 150 bis 200 cm^3 Inhalt wurde mit 100 cm^3 einer verdünnten (0,02-n. oder 0,01-n.) Lösung der einen für die Calciumoxalatbildung erforderlichen Ionenart beschickt; an den Wänden wurden gut gereinigte Objektträger, die bis zum Boden reichten, mit Holzklammern befestigt; in der Flüssigkeit lief ein elektrisch betriebener Zickzackrührer. Aus einer Bürette mit Doppelhahn zur Einstellung einer bestimmten Tropfgeschwindigkeit wurde die Lösung der anderen Ionenart in gleicher Konzentration wie die erste zugeführt. Die Temperatur wurde von 20° bis 0° variiert.

Zeit und Menge des Zuflusses wurden fortlaufend notiert; die Gesamtmenge des zugeführten Reagens blieb stets unter der Äquivalenz. Bei den meisten Versuchen befand sich die Ca⁺⁺-Lösung im Glase; als Zutropfgeschwindigkeit für die Ox^{''}-Lösung war ca. 20 cm³/Stunde als günstig ermittelt worden, die bei der grössten Zahl der Versuche eingehalten wurde. Für die relativ mässige Rührgeschwindigkeit hatte sich ebenfalls durch Probieren ein Optimum ergeben.

Die Auffangplatten wurden nach bestimmten Zeiten gewechselt oder während der ganzen Versuchsdauer in der Flüssigkeit belassen; nacheinander eingesetzte Platten werden als A, B, C oder 1, 2, 3... bezeichnet; Platten, die von Anfang bis zum Ende des Versuchs darin blieben als A' — usw. Gewöhnlich waren gleichzeitig drei Platten in der Flüssigkeit.

Zur Verwendung kamen die folgenden Substanzen:

für Ca⁺⁺: CaCl₂, Ca(NO₃)₂, Ca(HCO₃)₂,

für Ox^{''}: OxH₂, Ox(NH₄)₂, OxHK, OxNa₂.

Die Lösungen wurden teils ungepuffert, teils gepuffert benutzt. Zur Pufferung dienten Gemische von Natriumacetat/Essigsäure und Ammoniumchlorid/Ammoniak; in den Ca-Bicarbonatlösungen wurde das p_H durch Einleiten von Kohlendioxyd aufrecht erhalten. Die p_H-Messungen wurden teils mit der Wasserstoffelektrode, teils mit dem Doppelkeilkolorimeter ausgeführt.

Als Zusätze zu den Reaktionsflüssigkeiten wurden teils anorganische Salze und Säuren, teils kolloide Substanzen gewählt, und zwar solche, über deren Wirkungen in sonstigen Fällen einige Erfahrung besteht und die der Art nach in der Pflanze in Frage kommen können. Spezifische Pflanzenschleime und dergl. haben wir nur beiläufig herangezogen (z. B. Salep), da es uns mehr auf das Grundsätzliche in den Einflüssen ankam.

Die Calciumoxalat-Niederschläge auf den Platten und Präparate aus den Bodenkörpern wurden durchweg sorgfältiger mikroskopischer Beobachtung unterworfen.

Nach einiger Erfahrung liess sich das Charakteristische einer Ausscheidung leicht in schematischen Skizzen festhalten, wobei die Grössenverhältnisse berücksichtigt, der Anteil einzelner Formen am Gesamtniederschlag geschätzt oder durch Auszählung ermittelt und Ausmessungen vorgenommen wurden. Es wurden auch viele photographische Aufnahmen gemacht, die Präparate selbst überdies für die wiederholte Betrachtung und Vergleichung aufgehoben. Auch die Bodenkörper liessen sich nach dem Absaugen unter Alkohol längere Zeit unverändert aufbewahren.

Auf diese Weise haben wir ein sehr grosses Beobachtungsmaterial zusammengebracht. Es in seiner Gesamtheit vorzulegen, erscheint weder möglich noch erforderlich; andererseits können herausgegriffene Beispiele kaum als Belege dienen, weil eben nur das ganze Material das richtige Bild gibt. Wir glauben trotz der natürlichen Variation in den einzelnen Versuchen zu einigermaßen sicheren Schlüssen gelangt zu sein und betrachten daher hier nur die allgemeinen Ergebnisse.

Um die Übersicht zu behalten und die Auswertung zu ermöglichen, haben wir die Resultate für unseren Gebrauch in Diagrammen und Tabellen zusammengefasst. Diese enthalten neben den zahlenmässigen, zugleich bildhafte Angaben über die Versuchsbedingungen und morphologischen Ergebnisse, da sich namentlich die letzteren durch Stichworte nur höchst unvollkommen kennzeichnen lassen.

Durch die Zusammenstellung auf Tafeln können auf diese Weise viele Versuche gleichzeitig überblickt und beurteilt werden. Das Diagramm eines einzelnen Versuches sieht etwa so aus:

Versuch 106: 100 cm³ Ca(HCO₃)₂, 0,01-n; H₂Ox 0,005-n.

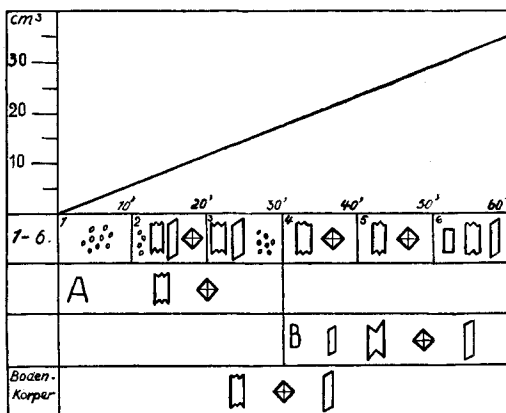


Fig. 2.

2. Allgemeine Ergebnisse.

Das Wesentliche unserer Versuche sehen wir in folgendem: Unter scheinbar sehr wenig komplizierten chemischen Voraussetzungen, nämlich beim Zusammentreffen von Ca⁺⁺- und Ox^{''}-Ionen, kann unter thermodynamisch gleichen äusseren Bedingungen — oft sogar gleichzeitig — eine ziemliche Mannigfaltigkeit von charakteristischen Produkten beobachtet werden, die verschieden zusammengesetzt und verschieden gestaltet sind. Die Zahl der Bildungen ist aber ersichtlich begrenzt, denn auch die Ausbildungsformen, in denen die drei chemisch bzw. kristallographisch unterscheidbaren Verbindungen auftreten, entsprechen im ganzen doch nur wenigen deutlich gegeneinander abgesetzten Typen, ja sogar bestimmt gestalteten Individuen, die einheitliche Krystalle oder Somatoide sein können. Man begegnet in dem Bereiche, das durch die allgemeinen Versuchsbedingungen umschrieben ist, immer wieder den gleichen typischen Gebilden, und sieht sich so einem zusammengehörigen Formenkreis, gewissermassen einer in sich geschlossenen Flora gegenüber.

Die allgemeinen Versuchsbedingungen, auf die sich die Feststellungen beziehen, sind, um dies hier nochmals hervorzuheben, gekennzeichnet durch die Anwendung 1. stark verdünnter Lösungen, 2. des Prinzips diachroner Zuführung der einen Reaktionskomponente, 3. niederer Temperatur.

Innerhalb dieser allgemeinen Voraussetzungen wird jene Mannigfaltigkeit der Verbindungen und Gebilde teils durch sicher nur verhältnismässig unbedeutende spontane Abwandlungen einzelner

Bestimmungsstücke im Gesamtkomplex der Bildungsbedingungen, teils durch Folgevorgänge, die an primäre Bildungen anknüpfen, hervorgebracht. Kleine absichtliche Änderungen in der Konzentration, der Temperatur, dem p_H sowie der sonstigen Beschaffenheit der Lösung und der Zuflussgeschwindigkeit veranlassen — durchaus reproduzierbar in den wesentlichen Zügen — Verschiebungen namentlich im Grössen- und Mengenverhältnis der einzelnen Produkte, die bis zum starken Überwiegen oder fast alleinigen Auftreten einer bestimmten Form führen können.

Grundlagen für die Ausbildung eines solchen Formenkreises sind neben feineren und schwer angebbaren chemischen Momenten, die die Bildung der verschiedenen Verbindungen in den ihnen zugeordneten Krystall-Strukturen bedingen, namentlich Umstände, die die Keimbildung und -entwicklung bestimmen und wiederum von der Natur der Substanzen und äusseren Faktoren abhängen; ferner Umgestaltungen, die die instabilen Körper durch Auflösung und Wiederausscheidung oder durch topochemischen Umbau erfahren, endlich Entwicklungsprozesse, bei denen molekular gelöster Stoff an somatoide oder skelettartige Bildungen angegliedert oder neue Keime an bereits vorhandene Krystalle angesetzt werden.

Alle diese Faktoren bringen durch ihr Zusammenwirken bzw. gegenseitige Rückwirkung das charakteristische, scheinbar wechselvolle, aber doch schliesslich ziemlich bestimmte Bild hervor, das die Calciumoxalat-Ausscheidung unter den angegebenen Verhältnissen bietet. Die Erscheinung, die hier in den Gesichtskreis rückt und den eigentlichen Gegenstand der Untersuchung zu bilden hat, liegt danach darin, dass ein in einer so einfachen Gleichung wie $Ca \cdot + Ox'' \longrightarrow CaOx$ wiederzugebender Bildungsvorgang, der zudem in einem engen Spielraum von Bedingungen gefasst ist, sich sowohl chemisch wie morphologisch durch das Auftreten einer Reihe verschiedener Verbindungen und Körper belebt und verfeinert, jedoch sozusagen eine spezifische Einheit bleibt.

Bei solcher Betrachtungsweise bietet der Laboratoriumsversuch naturnahe Verhältnisse, sobald man die Annäherung an die Natur nicht in der strengen Nachahmung bestimmter Formen, sondern darin sieht, dass eine begrenzte Mannigfaltigkeit von Gebilden unter den physikalisch-chemischen Bedingungen auftritt, die mit einer einfachen chemischen Reaktion bei Einhaltung gewisser Prinzipien gegeben sind, nach denen eben auch die Natur arbeitet. In der Pflanze bestehen selbstverständlich noch andere und weitere Bedingungen als im Versuch; aber das Modell für einen der wesentlichsten Züge des natürlichen Stoffbildungsprozesses, der in Frage steht, scheint in ihm gegeben.

Die Beobachtung der Richtung, in der feinere Abstufungen der Versuchsbedingungen die Erscheinungen verschieben, kann noch weiter

an die Natur heranzuführen und wohl selbst, ohne dass die Formen pflanzlicher Objekte genau erreicht werden, Rückschlüsse aus der Form der letzteren auf ihre massgebenden Bedingungen ermöglichen. Sehr wesentlich ist dabei, dass der erweiterte Einblick in die Möglichkeit des Auftretens instabiler Stufen und in den Mechanismus ihrer Umbildung auch im pflanzlichen Prozess der Oxalatausscheidung Zwischenglieder anzunehmen gestattet, die nicht unmittelbar beobachtet werden, — jedenfalls es bisher anscheinend nicht wurden, — aber zum allermindesten sehr wahrscheinlich sind.

Mehr ins Einzelne gehend kann man den Versuchen eine Reihe von Tatsachen und Folgerungen entnehmen, die verschiedene Seiten der Gesamterscheinung der Calciumoxalat-Bildung beleuchten.

3. Spezielle Tatsachen.

a) Verlauf der Ausscheidung für primäre Produkte.

Bei den gewählten Lösungskonzentrationen — (als typisch sei etwa der Fall, dass zu 0,01-n. $\text{Ca} \cdot 0,01\text{-n. H}_2\text{Ox}$ tropft, genommen) — wird die normale Sättigung gemäss dem kleinen Löslichkeitsprodukt von Calciumoxalat $1 \cdot 8 \times 10^{-9}$ schon nach kurzdauerndem bzw. geringfügigem Zufluss erreicht. Eine Ausscheidung bleibt aber dann noch längere Zeit aus; die Lösung wird also stark übersättigt.

Erst später treten zuerst auf den Wandflächen (Platten), dann auch in der Flüssigkeit Krystalle auf; dieses Stadium wird auf der nach gewisser Zeit entnommenen Platte A festgehalten. Charakteristisch für die A-Platte ist, dass sie nicht sehr dicht mit kleinen, aber gut entwickelten Kryställchen, vornehmlich der monoklinen Form, bedeckt ist; nur wo die Bedingungen für die Bildungen des tetragonalen Hydrates ausgesprochen günstig sind (vgl. unter b), überwiegen letztere u. U. bis fast zur Alleinherrschaft. Auf der A'-Platte, die weiter in der Flüssigkeit verbleibt, pflegen die Keime des Anfangsstadiums als besonders grosse Individuen in guter Fortentwicklung hervorzutreten.

Die nach Entnahme von A eingesetzte Platte B ist fast immer sehr schnell mit einem dichten Keimherd bedeckt, und es finden sich hauptsächlich auf ihr hernach auch die je nach den sonstigen Bedingungen mehr oder minder grossen, immer gut entwickelten instabilen triklinen Tafeln, die auf C meist wieder abnehmen (Figg. 1, 3, Taf. I). Neben ihnen tritt auch da, wo auf A nur die monokline Form vorhanden ist, häufig die tetragonale in grösseren Individuen auf.

Diese Erscheinungsfolge wird bei Änderung der Bedingungen u. U. in sich etwas verschoben, aber fast nie aufgehoben, und gibt einen Anhalt für die Beurteilung der Bedeutung der diachronen Zuführung des fällenden Agens, ohne welche wir das Auftreten speziell der instabilen Krystalle nicht beobachtet hätten:

Bei langsam steigender Übersättigung bilden und entwickeln sich zunächst Keime in relativ kleiner Zahl, und zwar gewöhnlich hauptsächlich monokline, bis ziemlich sprungweise aus der schliesslich zu stark übersättigten Lösung reichliche Keimausscheidung erfolgt. Von da an ist eine wesentliche Übersättigung nicht mehr möglich. Wird aber weiter Fällungsmittel dauernd in solcher Menge zugeführt, dass

die Konzentration einerseits über der Sättigung für die trikline Form bleibt, anderseits die sich bildende Substanz von Keimen der instabilen Formen, die immer in gewissem Betrage und im Verhältnis ihrer Ke. G. vorhanden sein werden, angegliedert werden kann, ihre W. G. also der Lieferung nachkommt, so entwickeln sich diese entsprechend der Reihenfolge $W. G._{\text{trikl.}} > W. G._{\text{tetrag.}} > W. G._{\text{monokl.}}$ zu grossen Krystallen, bis schliesslich die infolge ihrer grösseren Ke. G. an Zahl immer noch zunehmenden monoklinen Keime die gesamte Zufuhr für ihre Fortbildung beanspruchen; dadurch nehmen die instabilen Formen wieder ab.

Zur bevorzugten Bildung der triklinen Form muss also die Zufuhr so erfolgen, dass 1. die Konzentration der Lösung an Calciumoxalat dauernd nahe über dem Sättigungspunkt für jene bleibt; 2. die Geschwindigkeit des Nachschubs der Entwicklung ihrer Krystalle entspricht. Ist die erste Bedingung nicht erfüllt, so können wenigstens die tetragonalen Keime weiterwachsen, solange ihre Sättigungskonzentration mindestens aufrecht erhalten bleibt, und die Zufuhr wird vorwiegend hierfür verwendet werden, wenn sie $W. G._{\text{tetrag.}}$ nicht übersteigt. Ist letzteres der Fall, oder wird die Sättigung für die tetragonale Form nicht eingehalten, so entstehen unter sonst gleichen Bedingungen monokline Krystalle.

Die Verhältnisse lassen sich durch ein schematisches Diagramm in folgender Weise verbildlichen:

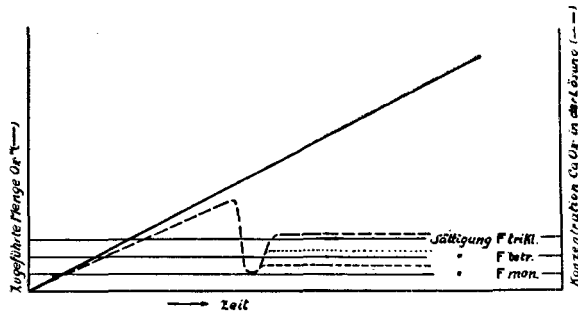


Fig. 3.

Im Versuch kann eine so feine Differenzierung der Bedingungen wegen der absolut geringen Sättigungskonzentrationen und Löslichkeitsunterschiede der verschiedenen Formen schwer verwirklicht werden, zumal sich bei konstanter Zufuhrsgeschwindigkeit von Ox'' zu einer gegebenen Ca'' -Lösung die ausscheidbare Menge Calciumoxalat wegen der Verschiebung der Grössen im Löslichkeitsprodukt infolge Verbrauchs an Ca'' stetig ändert. Ausserdem ist schon durch die Rolle, die der Keimbildung in den Vorgängen zukommt, dem statistischen „Zufall“ ein beträchtlicher Einfluss eingeräumt — ganz abgesehen von den unvermeidlichen Zufälligkeiten, die bei der realen Ausführung eines Versuchs hereinspielen. Infolgedessen wird auch ein einzeln herausgegriffener Versuch u. U. die Verhältnisse nicht so deutlich zeigen; der Vergleich vieler aber, namentlich auch solcher, bei denen die verschiedenen Stadien durch Einsetzen einer grösseren Zahl von Platten nacheinander sondiert wurden, hat uns das, wie wir glauben, zutreffende Bild von dem charakteristischen Verlauf verschafft.

b) Verschiebung der Abscheidungsverhältnisse mit
Änderung der Bedingungen.

α) Die Umstände der Calciumoxalat-Ausscheidung können zunächst ohne Eingriff in die chemischen Voraussetzungen modifiziert werden durch Änderung der Konzentration der verwendeten Lösungen, der Zuflussgeschwindigkeit und der Rührgeschwindigkeit. Abwandlungen hierin haben Folgen, die mit den unter a) erörterten Verhältnissen in Einklang stehen: Steigerung eines jeden der drei Faktoren beeinträchtigt das Auftreten der instabilen Formen unter Bedingungen, wo diese bei geringeren Werten derselben in der beschriebenen Weise in Erscheinung treten.

Erhöhung der Konzentration begünstigt die Keimbildung, die vor allem den Stufen mit grösserer Ke. G. zugute kommt, so dass die instabilen Formen zurücktreten. — Die Wirkung vergrösserter Zuflussgeschwindigkeit bei gleicher Konzentration folgt in der Hauptsache ebenfalls aus den unter a) erörterten Beziehungen; u. U. kommt es bei raschem Zufluss durch übereilte Krystallisation zu skelettartigen Entwicklungen der instabilen Krystallarten oder zu Keimaggregationen der stabileren. Erfolgt der Zufluss allzu langsam, so wird einerseits leicht die für die instabilen Formen nötige Übersättigungskonzentration durch die Keimbildung und -entwicklung der stabileren unterschritten, anderseits finden instabile Keime Zeit, sich umzuwandeln, ehe sie auswachsen. Es besteht daher für sonst gegebene Verhältnisse eine gewisse optimale Zuflussgeschwindigkeit. — Analoges gilt für die Rührgeschwindigkeit. Auch hier besteht ein Optimum, da zu lebhaftes Rühren die Keimbildung befördert, was wiederum vermehrte Abscheidung der Formen mit grösserem Ke. G. verursacht, während zu schwache Durchmischung starken lokalen Übersättigungen und daher Keimbildungen Vorschub leistet.

β) Den Übergang zu chemischen Beeinflussungen der Calciumoxalat ausscheidenden Systeme bildet die Wirkung der Temperatur, da diese sich nicht nur auf physikalische oder als solche behandelbare Faktoren (wie Löslichkeit, Viskosität, Ke. G. usw.) sondern auch unmittelbar auf die Bildung der verschiedenen Hydrate erstrecken muss.

Abkühlung begünstigt zweifellos die Entstehung der höheren Hydratstufen, so dass unter Bedingungen, die bei 20° neben Trihydrat viel Monohydrat liefern, bei ca. 0° u. U. fast ausschliesslich ersteres erhalten werden kann; ebenso wird unter solchen, die an sich der Bildung des triklenen Hydrates günstig sind, letztere durch tiefe Temperatur noch mehr befördert. Hierbei kann gleichzeitig auch die Keimbildung gesteigert sein, so dass viele, aber kleinere Individuen auftreten.

Dann aber kommt es auch wieder vor, dass weniger, aber besonders grosse, meist gut ausgebildete Krystalle entstehen. Letzteres wurde namentlich für die triklone Form beobachtet, wo mitunter gegenüber den sonst üblichen Dimensionen geradezu riesige dünntafelige Individuen gefunden wurden, gilt aber mit entsprechender Einschränkung auch für das tetragonale Trihydrat. — Offenbar nimmt für beide auch die Krystallisationsgeschwindigkeit mit abnehmender Temperatur beträchtlich zu, was hier jedenfalls gleichbedeutend mit einer Erleichterung der chemischen Bildung der auch bei 0° noch instabilen Hydrate angesehen werden kann.

γ) Von ausgesprochenem Einfluss auf den Verlauf der Abscheidung ist das p_H der Reaktionsflüssigkeit.

In sauren Lösungen (p_H 2,5—5) treten von Anfang an so gut wie ausschliesslich monokline Keime und Kryställchen auf, denen sich allmählich bis zu einem gewissen Maximum meist grössere triklinen Krystalle zugesellen. Das gilt sowohl für Systeme, deren p_H während der Reaktion zunimmt, als auch für gepufferte Lösungen mit konstantem p_H . In Lösungen von p_H 6 aufwärts verschwinden die monoklinen Keime zwar nicht vollständig, treten aber stark zurück vor tetragonalen Formen, denen später kleinere triklinen Tafeln beobachtet werden. Mit steigendem p_H werden letztere seltener, ohne selbst im alkalischen Medium völlig auszubleiben. (Dies zeigte sich in Bicarbonatlösungen (p_H 6,2) sowie ebenfalls in gepufferten (NH_3/NH_4Cl) Systemen.)

δ) Wirkung von Zusätzen. — 1. Kolloide und hochmolekulare Substanzen.

Agar. — Versuche mit dieser Substanz schienen uns angebracht, weil ihre Wirkung vielfach den Beeinflussungen von Phasenbildungsvorgängen, die Gelatine ausübt, ähnlich ist, und sie aus Pflanzen (Algen) stammt.

Die Versuchslösungen enthielten 0,01 bis 0,005%. Es zeigte sich in ihnen ein entschiedener und einigermaßen übersichtlicher Effekt. Der in der Flüssigkeit sich abscheidende Niederschlag war schon in seinem unmittelbaren Aussehen beeinflusst, insofern er trotz seiner krystallinen Beschaffenheit locker und flockig ausfiel. Auf den Platten treten bei saurem Medium ($CaCl_2 + H_2Ox$) von Anfang an fast ausschliesslich tetragonale Keime, weiterhin vereinzelte grössere Krystalle und (Fig. 12, Tafel II) schliesslich grosse triklinen Tafeln auf, die teilweise verzerrt erschienen. Solche Tafeln fanden sich auffälligerweise auch noch nach einem Tage in der Reaktionsflüssigkeit ziemlich reichlich vor, während sie sonst viel rascher verschwanden, — allerdings neben zahlreichen tetragonalen Krystallen, die z. T. stark abgerundete Körner darstellten und offensichtlich aus den triklinen Tafeln hervorgegangen waren. Ausserdem waren in der Flüssigkeit linsenförmige Körper vorhanden, die teils radial gespalten, teils innerlich vollständig homogen waren und Aggregatpolarisation zeigten — unverkennbar Umwandlungsprodukte ursprünglich tropfenartiger Bildungen.

Zum Vergleich wurde eine analoge Fällung ohne Agar in zwei Teile geteilt und der eine so, wie er war, der andere mit Agar versetzt stehen gelassen. Die zahlreichen grossen triklinen Krystalle des agarfreien Teils wandelten sich beim Stehen rasch in gut ausgebildete monokline Formen um; der nachträglich mit Agar versetzte Teil wurde alsbald flockig und locker und enthielt dann die tetragonalen und somatoiden Körper, die beobachtet wurden, wenn die Fällung von Haus aus bei Anwesenheit von Agar vorgenommen wurde. — Diese Effekte wiederholten sich im wesentlichen gleichartig in Bicarbonatlösungen.

Die Erscheinungen haben folgende, auch für die pflanzlichen Verhältnisse prinzipielle Bedeutung:

Durch Agarzusatz wird entsprechend einer gewöhnlichen Kolloidwirkung das Auftreten oder wahrscheinlicher das Auswachsen monokliner Keime unterdrückt und dadurch in dem Stadium, wo die erste Übersättigung aufgehoben wird, die Bildung des tetragonalen Hydrates begünstigt, dies fördert zugleich die Entwicklung der triklinen Verbindung im weiteren Verlauf der Abscheidung. Das Wachstum der letzteren wird, wie übrigens auch das der primär entwickelten tetragonalen Krystalle, u. U. etwas gestört, ihre relative Stabilität aber wohl durch die Unterdrückung monokliner Keime vergrössert. Die Wirkung des Kolloids macht sich erst bei der Umwandlung der instabilen Körper stärker geltend, indem hierbei

beträchtlich deformierte, abgerundete Körner oder Somatoide (vom „Scheiben“typus [vgl. CaCO_3 , *K.* und *Egg*]) entstehen. Es entspricht dies offenbar der auch sonst vielfach beobachteten intensiven Wirkung kleiner Fremdstoffmengen auf topochemische Vorgänge.

Gelatine veranlasste auf den Platten das Auftreten eines feinen Keimherdes, wahrscheinlich von tetragonalem Hydrat; im Bodenkörper fanden sich triklone und tetragonale, gut entwickelte Krystalle neben getropfenartigen Produkten.

Dextrin beeinträchtigte in saurer Flüssigkeit, ohne die Trihydratkeimbildung zu begünstigen, die Ausbildung der triklinen, in Bicarbonatlösung auch die der hier reichlicher auftretenden tetragonalen Krystalle, besonders aber auch die normale Formung der Umwandlungsprodukte der ersteren. — Stärke war so gut wie ohne Einfluss.

Zucker störte (bei 5% Gehalt) in saurer Lösung kaum die Entwicklung der grossen triklinen Krystalle, hatte dagegen deutlichen Einfluss auf die Ausbildung von deren Umwandlungsprodukten, ebenso wie in Bicarbonatlösung schon auf diejenige der tetragonalen Krystalle, die abgerundet und schlecht entwickelt auftraten; in grösserer Konzentration (10%) war eine starke Störung der Krystallentwicklung und Neigung zur Bildung von unregelmässigen Aggregaten zu beobachten; auch die erste Keimbildung gab schon undefiniertes, hochdisperses Material (Fig. 17, Tafel III).

Fig. 18, Tafel III zeigt tetragenale Bipyramiden, die durch die Anwesenheit von Salep-schleim abgerundet wurden.

Alles in allem lässt sich die Wirkung der kolloiden und hochmolekularen Lösungsgenossen folgendermassen kennzeichnen: 1. kann eine Verschiebung zugunsten der primären Ausscheidung instabiler Formen eintreten (Agar), in der Hauptsache aber bleibt für das Auftreten einer Krystallart das p_{H} massgebend. 2. Die gute Entwicklung von primären Krystallen kann mässig beeinträchtigt werden. 3. Sehr stark beeinflussbar sind die sekundären Umwandlungsprodukte instabiler Körper. 4. Die Hervorrufung besonderer Flächenkombinationen an guten Einzelkrystallen (Habitusbeeinflussung) wurde nicht beobachtet, daher auch nicht das Auftreten von Formen, wie sie *Frey* als Pflanzenkrystalle abgebildet hat. — Man kann daraus wohl schliessen, dass den kolloiden Zellbestandteilen in der Pflanze nicht die entscheidende Rolle zufällt für die spezifische Oxalatausscheidung, soweit diese in dem Auftreten von Einzelkrystallen in bestimmter Ausbildungsart besteht, sondern dass mehr chemische Einflüsse durch molekular gelöste Stoffe für diese Richtung der Stoffgestaltung den Ausschlag geben müssen; die Rolle des p_{H} bei den vorstehenden Versuchen deutet dies bereits an.

2. Salzzusätze. Neutralsalzwirkung. — An dieser Stelle ist noch einmal auf das Verfahren einzugehen, das uns die triklone Form für die Analyse fast einheitlich lieferte: Die Fällung von verdünnter Calciumnitrat-Lösung mit Oxalsäure bei Gegenwart eines grossen Überschusses von Kaliumnitrat.

Wir hatten diese Bedingungen empirisch vermittelt, wurden aber durch den erzielten Effekt an die klassischen Versuche *W. Ostwald's* zur chemischen Affinitätsbestimmung erinnert, die bei der Einwirkung von HCl und HNO_3 auf Calciumoxalat eine Beschleunigung

nigung der Auflösung und besonders eine Erhöhung der im Gleichgewicht gelösten Menge durch neutrale Salze ergeben hatte, wobei Kalium-Salze stärker als Natrium- und Ammonium-Salze, Nitrate stärker als Chloride wirksam befunden wurden¹⁾. *Ostwald* hat die beobachtete Neutralsalzwirkung bereits darauf zurückgeführt, dass sie die „Stabilität“ (ein Begriff der mit *Berthollet's* „cohésion“ zusammenfalle) des verwendeten Calciumoxalats und damit die gelöste Menge ändere, und hat auch nachgewiesen, dass bei umgekehrter Anordnung (Fällung von Calciumchlorid mit Oxalsäure) ein löslicheres Produkt erhalten wird, dessen Zusammensetzung auf ein Gemenge von $\text{CaOx} + \text{laq}$ und $\text{CaOx} + 3 \text{aq}$ hindeutet.

Die von uns benutzte Darstellungsmethode für das trikline Hydrat steht zu diesen Beobachtungen *W. Ostwald's* zweifellos in Beziehung, insofern durch den Salzzusatz die Ausscheidung erschwert und auf eine instabilere Form gelenkt wird — offenbar durch Verzögerung der Keimbildung. Dass dies in unserem Falle zu dem instabilsten Hydrat führt, entspricht, nach den oben dargelegten Prinzipien, der diachronen Bildung und der Anwendung stark verdünnter Ca^{++} -Lösung. — Es ist bemerkenswert, dass unser Verfahren sich aus denselben Erfahrungen über die Reihenfolge des Einflusses der Ionenarten ergeben hat, die *Ostwald* fand: Nitratlösung und K^+ -Zusatz erwiesen sich günstiger als Chloridlösung und Na^+ - bzw. NH_4^+ -Zusatz. — Nochmals sei hier betont, dass die von *Ostwald* festgestellte Instabilisierung des Monohydratbodenkörpers durch Neutralsalzzusatz in Verbindung mit unseren Ergebnissen recht deutlich macht, dass jedenfalls feinere chemische Wirkungen die Bildung der verschiedenen Hydrate regeln.

Andere Kationen. — Eine Anzahl von Versuchen, bei denen der Ca^{++} -Lösung fremde Kationen in kleinen Mengen zugesetzt wurden, waren veranlasst durch Erfahrungen, die bei Calciumcarbonat über die Wirkung von solchen auf die Bildung einerseits von Somatoiden, anderseits des instabilen Hydrates und über Zusammenhänge zwischen beiden gemacht worden waren. Diesen entsprechend kamen einmal — als dem Ca^{++} nahestehende Ionen — Sr^{++} und Mg^{++} , sodann einige Schwermetallkationen (Cu^{++} , Zn^{++}) zur Verwendung, — die letzteren weil sie durch Aufnahme in das Gitter von Calciumcarbonat-hexahydrat eine Stabilisierung dieses Körpers bedingen und ausserdem bei dessen Umwandlung die Ausbildung der Zerfallskörper durch das Auftreten kleinerer Mengen kolloider Hydrolyisationsprodukte charakteristisch beeinflussen.

Effekte dieser Zusätze waren auch bei den Calciumoxalat-Ausscheidungen unverkennbar, und es liessen sich auch einige typische Züge in ihnen festhalten. Da sie aber im einzelnen durch die Mannigfaltigkeit auftretender Bildungen nicht sehr übersichtlich sind, sollen sie übergangen werden.

Eine durch geringen Zn^{++} -Zusatz verursachte Drusenbildung, die über das tetragenale Hydrat geht, ist in Fig. 24, Tafel IV abgebildet.

¹⁾ J. pr. [2] 22, 251 (1880); 23, 209 (1881).

C. Umwandlungsvorgänge. — Der Formenkreis.

Die Umgestaltungen primärer Krystallarten werden zweckmässig in Verbindung mit den Ausbildungsweisen dieser selbst behandelt, da die bei der Umwandlung entstehenden Gebilde zum Teil erst von ihnen aus verständlich werden; beide zusammen machen den Formenkreis der bei den angewendeten Bildungsbedingungen beobachteten Calciumoxalat-Körper aus.

In den vorausgehenden Abschnitten wurden diese in der Hauptsache nur nach ihrer Zugehörigkeit zu dem einen oder anderen Krystallsystem gekennzeichnet; es handelt sich also nunmehr um die Formen, in denen die Krystallarten wirklich auftreten, sowie um Produkte, die nicht einheitliche Krystalle sind, sondern als individuell begrenzte und typisch gestaltete krystalline Aggregate den Somatoiden zugerechnet werden müssen.

Die Schilderung des Formenkreises vereinfacht sich dadurch, dass bei unseren Versuchen einerseits die Krystallindividuen in nur wenigen Formen auftraten, andererseits somatoide Körper angetroffen wurden, die sich einigermaßen schematisieren lassen. Allerdings herrscht in einigen Gruppen der letzteren, wenn man ins einzelne geht, eine gewisse Mannigfaltigkeit. Aber die Besprechung und Abbildung aller Gebilde, die uns vorgekommen sind, würden nur von dem für unseren Zweck Wesentlichen ablenken; die tatsächlichen Unterschiede im Äusseren sind gering und selbst scheinbar grössere Abweichungen vom Schema fügen sich ungezwungen in das Gesamtbild ihres Bildungsprinzips.

Für die Beschreibung ist es zweckmässig, dass wir uns an Beobachtungen halten, die in zwei typischen Versuchen unter einfachsten chemischen Bedingungen gemacht und sehr oft wiederholt wurden; nach Bedarf werden sie durch Erfahrungen mit etwas abgeänderten Systemen ergänzt.

1. Beim langsamen Zufluss von 0,01-n. Ox'' zu 0,01-n. Ca^{..} ($p_H = 5 - 2,5$) treten in der oben beschriebenen Folge und Verteilung alle die Produkte auf, die für ausgesprochen saure, aber noch die Abscheidung von Calciumoxalat gestattende Flüssigkeiten typisch sind:

Erstens entstehen einheitliche, monokline, stark doppelbrechende Krystalle als primäre Bildungen, teils so klein, dass nur der Umriss einer sechsseitigen Fläche erkennbar ist, die als ein Pinakoid (110) (e) angesprochen werden kann; teils ein wenig grösser, so dass sich die Kombination mit den Prismen 1. und 2. Stellung annehmen lässt; ausserdem Zwillinge nach (e) mit scharf einspringenden Winkeln, von denen man das seitliche Pinakoid (010) (b) sieht; auf b ist schiefe Auslöschung von ca. 14° zu beobachten.

Andere, namentlich längsgestreckte und isometrische monokline Formen, wie sie *Frey* als Pflanzenkrystalle abgebildet hat, wurden bei keinem der Versuche gefunden.

Zweitens bilden sich etwas grössere Körper, die bei oberflächlicher Betrachtung als dieselben Krystalle mit abgerundeter Fläche e und

Zwillinge, auf b liegend, erscheinen können, sich aber als Gebilde von uneinheitlicher Struktur und einer gewissen Unbeständigkeit erweisen. Sie lassen schon unmittelbar, namentlich im Dunkelfeld ihren lamellaren Bau erkennen, löschen nicht einheitlich aus und zeigen ungleichmässige Interferenzfarben auf der gleichen Fläche. Nach der starken Doppelbrechung aber hat man es mit der monoklinen Form zu tun. Die äusseren Umrisse entsprechen etwa den Typen A und B in der Fig. 4.

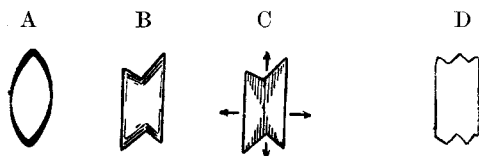


Fig. 4.

Die Körper B geben meist von der Mitte aus eine regelmässige Farbenfolge, die deutlich macht, dass sie in der Längsrichtung aus immer kürzer werdenden Schichten aufgebaut sind, so dass die Fläche sich nach oben wölbt. Das bedingt einen zweieckigen Querschnitt und diesen hat man in der Form A mit ihrem abgerundeten Umriss vor sich; die sichtbare Fläche entspricht auch in der Stärke ihrer Doppelbrechung dem Pinakoid e. An Objekten in gekippter Lage (in Glycerin-Gelatine) war diese Zusammengehörigkeit von A und B wiederholt festzustellen (Fig. 13, Tafel III).

Die unter C skizzierten ebenfalls häufigen Formen sind charakterisiert durch eine Einteilung in vier Felder, die sich paarweise entsprechen und in dem erhöhten Schnittpunkt der Diagonalen gipfeln. Die Felder zeigen Faserpolarisation, diejenigen, die den Längsseiten anliegen, die höhere Doppelbrechung gegenüber denen, die von den gewöhnlich zickzackförmigen¹⁾ schmalen Begrenzungslinien ausgehen.

Wir haben zuerst geglaubt, dass die Form unter B zu Objekten gehöre, die Frey als „Monohydrat-Zwillinge“ (Figur 10 seiner Abhandlung) abgebildet hat. Frey nimmt an, dass diese Gebilde von Trihydrat-Keimen aus wachsen und ausserdem prinzipiell identisch sind mit den „überkreuzten Skeletten“, die beim Vermischen von Ca⁺⁺ und Ox[—]-lösungen ausfallen. (Vgl. seine Figur 9.) Bei der Krystallisation sollen zuerst nur tetragonale Trihydratkeime entstehen, die zum Teil als solche weiterwachsen, zum Teil das stabilere Monohydrat zu Skeletten angliedern, bei langsamer Entwicklung aber den eigentümlichen Habitus des Monohydrats zurückgewinnen. „Alsdann verraten nur noch die beidseitig einspringenden Winkel, dass diese Krystalle Tr. H.-Kerne als Krystallisationszentren besaßen.“

Die vermuteten Beziehungen der von uns beobachteten Formen zu den von Frey skizzierten sind wohl tatsächlich vorhanden. Die genetischen Verhältnisse liegen indessen, jedenfalls in unserem Falle, aber wahrscheinlich auch bei dem von Frey betrachteten Formenkreise, der offenbar aus Einzelbeobachtungen zusammengestellt ist und nicht in seiner Entwicklung verfolgt wurde, anders:

„Überkreuzte Zwillinge“ von der Art, wie sie Frey photographiert hat, werden bei Fällungen aus Lösungsgemischen leicht erhalten, auch neben und vielleicht sogar in Verbindung mit Trihydrat, aber sie sind wirkliche „Skelette“, d. h. unausgefüllte Produkte überreifer Krystallisation und stehen ausserdem anscheinend Somatoiden eines häufigen

¹⁾ nicht, wie die Figur zeigt, nur einmal einspringenden!

Typus nahe, die als Störungsformen anzusehen sind und mit denen sie oft gleichzeitig auftreten. Wir konnten nie beobachten, dass diese Körper dort, wo sie einmal entstanden waren, sich in der Richtung der von *Frey* beschriebenen oder der von uns oben gemeinten Formen weiter entwickelten. Würde das doch auch Objekte geben, die, verglichen mit den gleichzeitig abgebildeten Trihydrat-Pyramiden und sonst angetroffenen monoklinen Formen, ganz ungewöhnlich gross wären! Des weiteren würde eine solche Entwicklung gar nicht zu den Veränderungen stimmen, die wir sonst feststellen konnten.

Nach unseren Beobachtungen stehen jene Körper A, B, C zu der instabilen triklinen Form, zum Teil vielleicht auch der tetragonalen, in einer Beziehung, die sich zunächst für die erstere hat verfolgen lassen.

Diese tritt in saurer Lösung ($p_H = 4$ und kleiner) bei niedriger Temperatur u. U. in den verhältnismässig sehr grossen dünnen Tafeln auf, die oben der kristallographisch Charakterisierung zugrunde gelegt wurden. Bei $18-20^\circ$ bilden sich i. a. kleinere und etwas dickere Tafeln mit vierkantigem trapezoiden Umriss und fast schon prismatischem Habitus; bei $p_H = 2-3$ beobachtet man regelmässig dickere, eigentümlicher Weise meist mit der schmalen Fläche anwachsende Platten mit Rhombus-ähnlichen Flächen, schliesslich Individuen von fast würfeligem rhomboedrischem Habitus. Nicht selten sind auch Zwillinge aus den dünnen, langgestreckten Tafeln und den derben isometrischen Krystallen.

Alle diese Formen erfahren beim Verbleiben in der sauren Reaktionsflüssigkeit eine rasche Umwandlung; speziell die grossen dünnen Tafeln sind nach 2—3 Stunden gewöhnlich vollständig verschwunden. In reinem Wasser sind sie länger haltbar und man kann die Änderungen über mehrere Tage verfolgen.

Die Umwandlung geht auf zweifache Art vor sich: entweder über die Lösung, wobei die Tafeln gleichmässig abgetragen oder unregelmässig angegriffen werden, oder innerhalb des Krystalls bzw. in dem ursprünglich von ihm eingenommenen Raum (Figg. 7, 8, Taf. II).

Im ersteren Falle bilden sich in der Umgebung oder in eingefressenen Buchten und selbst Löchern kleine regelrechte monokline Kryställchen und Zwillinge oder tetragonale Bipyramiden, die wesentlich grösser werden können (Figg. 2, 4, Taf. I). Die isometrischen Krystalle werden oft in der Mitte gleichsam durchgesägt, indem die Schnittpur sich mit winzigen monoklinen Kryställchen füllt.

Bleibt andererseits die Bildung von Umwandlungsprodukten auf den Raum des Krystalles beschränkt, so lassen sich mehrere Fälle unterscheiden:

An Stelle grosser Krystalle findet man ein Haufwerk, dessen äussere Umrandung oft noch die Form des ursprünglichen Krystalls erkennen lässt, bestehend aus den oben beschriebenen Körpern vom Habitus A, B, C, die nicht vollkommene Krystalle sind, aber den kleineren, regelrechten monoklinen Formen ähneln.

In Tafeln etwas unter mittlerer Grösse ($\sim 30 \times 6 \mu$) können sich 2—3 Formen vom Typus B so entwickeln, dass sie die ganze Breite einnehmen und gleich orientiert sind.

In den würfelförmigen Individuen werden manchmal ganze Teile parallel gegeneinander verschoben und zugleich langsam umgewandelt.

Relativ kleine ($\sim 10 \times 3 \mu$) prismatische Tafeln können als ganze in einen Körper B übergehen (Fig. 10, Taf. II). Hierfür scheint eine gewisse maximale Dimensionierung des Ausgangskrystalles nicht überschritten werden zu dürfen; denn wiederholt wurde beobachtet, dass eine grössere Tafel sich durch Auflösung verkleinerte und der Rest dann einheitlich zu einem Körper B wurde. Manchmal wurde ein solcher auch schon vorher im Innern angelegt, während sich der ihn umrahmende Teil des instabilen Teiles weiter ablöste.

Wir haben mehrmals die Entwicklung eines Krystalls zu einem Somatoid vom Habitus eines monoklinen Zwillings an einem bestimmten Individuum über längere Zeit verfolgt. Einige Male war es so, dass sich in einem der immer ganz klaren und scharfen instabilen Krystalle ein Sektor von der schmalen Kante her (die dabei zackig wurde) nach der Mitte hin ausbildete, was sehr scharf an der Änderung der Interferenzfarben gegenüber dem Rest erkennbar wurde; erst hernach entstand der gegenüberliegende Sektor.

Später traten die einspringenden Winkel auf und es war deutlich die gleichmässig abgestufte Schichtung zu sehen. Mehrmals konnte nur beobachtet werden, dass in den spitzwinkligen Ecken zuerst ein Zerfall des instabilen Krystallgefüges begann und dann auf einmal der zwillingsähnliche Körper da war.

So wie hier beschrieben, spielen sich die Erscheinungen unter Flüssigkeit (Wasser oder Mutterlauge) ab.

Im trockenen Zustande ist der trikline Körper ziemlich beständig, ebenso bleibt er unter Alkohol längere Zeit unverändert, obwohl auffiel, dass die Krystalle — möglicherweise infolge der Bildung einer oberflächlichen Schicht von stabilem Material — hernach in Wasser viel weniger leicht umgewandelt wurden.

Das Verhalten im Vakuum und beim Erhitzen wurde schon oben als Erkennungsmerkmal der Verbindung kurz beschrieben. Hier sei noch einiges hinzugefügt, was für die Morphologie des Calciumoxalats auch in der Pflanze wichtig zu sein scheint (Figg. 15, 16, Taf. III).

Bei 83–85° findet kurz nach dem Momente einer Isotropisierung, die sehr deutlich am Dunkelwerden zwischen gekreuzten Nicols in Hellstellung befindlicher Krystalle erkannt werden kann, und gleichzeitig mit dem Auftreten von Aggregatpolarisation eine hauchblattartige Verkrümmung der dünnen Tafeln und eine Aufspaltung der plattigen Krystalle in dünne Lamellen statt, während zugleich Quersprünge auf den Schichtflächen erscheinen, die sich im ganzen an eine einheitliche Richtung halten. Die rhomboederähnlichen Individuen werden in haarfeinen Linien parallel einer Kante angegriffen und spalten sich zum Teil ebenfalls in Lamellen, meist aber auch noch in diesen, so dass der ganze pseudomorphe Krystall als ein Faserpaket erscheint, das sich beim Einbringen in Wasser noch etwas auflockert.

Im Vakuum über Phosphorpentoxyd werden die Tafeln und Platten nach kurzer Zeit hochdispers: Sie sind dann bräunlichgelb in der Durchsicht und löschen nicht mehr scharf aus, sondern zeigen beim Drehen eine bewegliche dunkle Parabel oder bleiben überhaupt hell; manche sind dunkel in Lagen, wo sie vorher hell waren. Weiterhin treten dieselben Spaltungen und Verkrümmungen auf wie beim Erhitzen.

Das Verhalten zeigt in Übereinstimmung damit, dass die Verbindung in dünnsten Tafeln erscheinen kann, das Vorliegen von Schichtkrystallen an. Auf die Bedeutung, die wir dieser Tatsache und den Erscheinungen sonst beilegen, kommen wir unten zurück.

Bei Präparaten, die längere Zeit unter einer Wasserschicht beobachtet wurden, fiel auf, dass sich trikline Krystalle äusserlich oft nicht veränderten, aber starke Interferenzfarben, wie sie dem monoklinen Monohydrat eigen sind, zu zeigen begannen. Langsamer, aber noch deutlicher trat dies bei der Einbettung in Glycerin-Gelatine hervor und ebenso, als auf einer krystallbedeckten Platte zuerst eine dünne Agarschicht eingetrocknet und über dieser Wasser aufgebracht wurde.

Es kann also offenbar eine topochemische Umwandlung der instabilen Krystalle unter Beibehaltung ihrer Form stattfinden.

Wie oben bemerkt wurde, sind auch die den monoklinen Krystallen und Zwillingen sich nährenden Körper („A“ und „B“) nicht ganz beständig; unter H_2O entstehen in ihrer Umgebung zwischen + Nicols hell aufleuchtende, also monokline Kryställchen, so dass man annehmen muss, dass in ihnen noch instabiles Material vorhanden ist, das allmählich herausgelöst oder umgewandelt wird.

Ebenso verändern sich unter H_2O die gefelderten Umwandlungsprodukte trikliner Tafelchen: Im Schnittpunkt der Diagonalen entwickelt sich manchmal ein tetragonales Kryställchen (auch in der Nachbarschaft treten tetragonale Kryställchen auf!), das dann aber zwischen gekreuzten Nicols hell aufleuchtet und sogar in der Form als monokliner Zwilling erkennbar wird. Auch hier liegt also offensichtlich ein mindestens noch teilweise instabiler Körper vor, der sich allmählich stabilisiert.

Alle diese Beobachtungen machen es wahrscheinlich, dass die somatoiden Produkte schliesslich in einheitliche monokline Krystalle übergehen können, deren Form sie schon von Haus aus bis zu einem gewissen Grade erreicht haben. Den vollständigen Ausbau in dieser Richtung haben wir nicht beobachtet; aber an Material, das lange unter Wasser im gut verschlossenen Gefäss aufgehoben wurde (bei Gelegenheit der Leitfähigkeitsmessungen) liess sich doch feststellen, dass äusserlich und optisch eine immer weitergehende Annäherung an die monokline Form sich vollzog.

Somatoide Körper (vom Typus B und C), wie sie in der Begleitung und als Umwandlungsprodukte trikliner prismatischer Tafeln beobachtet werden, haben wir wiederholt auch unmittelbar aus tetragonalen Bipyramiden bei saurem Medium in Stufen entstehen sehen. Auch wo die Umgestaltung solcher nicht selbst beobachtet werden konnte, musste man häufig nach der auffälligen Übereinstimmung in den Dimensionen vorhandener Bipyramiden und Somatoide annehmen, dass die Bildung der letzteren über erstere gegangen sei. Es ist danach sogar wahrscheinlich, dass von den neben triklinen Krystallen bei kleinem p_H auftretenden Körpern ebenfalls ein Teil diesen Weg gegangen sein kann. Hierfür spricht, dass sie oft dicker sind als die triklinen Tafeln, mit denen sie sonst in Beziehung zu bringen waren. Ihre Form lässt sich, halb von der Seite gesehen, einer ovalen Schnurrolle mit einer Rille vergleichen. Auf der flachen Seite zeigen sie die starken Interferenzfarben der monoklinen Krystalle, senkrecht dazu den Aufbau aus ungleich langen gewölbten Schichten, der oben beschrieben wurde.

Offenbar ist es so, dass beide instabile Krystallarten vorübergehend einen vollständigen Zusammenbruch ihres Gefüges erfahren, aus welchem sich eine Neuordnung entwickelt, die von den Gitterkräften der monoklinen Form gelenkt, aber nicht bis zu einem einheitlichen Gitter geführt wird.

2. Die diachrone Calciumoxalat-Ausscheidung aus einer $Ca(HCO_3)_2/CO_2$ -Lösung ($p_H = 6 - 6,2$) verläuft unter sonst gleichen Umständen etwas anders. Die Erscheinungen sind denen im ausgesprochenen sauren Medium prinzipiell analog, ergänzen aber das dort Beobachtete in einigen Punkten nicht unwesentlich.

Zunächst entsteht neben kleinen monoklinen Krystallen, die an Zahl zurücktreten, die tetragonale Verbindung, und zwar aus-

schliesslich in kleineren oder grösseren, im allgemeinen gut ausgebildeten Bipyramiden, die fast immer so liegen, dass sie im polarisierten Lichte dunkel bleiben; die Kombination von Prisma und Pyramide, die für Pflanzenkrystalle als häufig angegeben wird, wurde nie beobachtet¹⁾.

Beim Verbleiben unter der Reaktionsflüssigkeit, aber auch in reinem Wasser lösen sich die Bipyramiden teils langsam unter Zerfall auf, teils wandeln sie sich unter Beibehaltung geschlossener Formen oder unter Zerbröckelung in die monokline Verbindung um.

Neben den Bipyramiden treten im zweiten Stadium auch wieder reichlich trikline Tafeln in der vierkantigen Form auf. Sie sind nicht so gross und auch dünner wie in saurer Lösung; die isometrischen Krystalle vom Rhomboeder-Typus fehlen vollständig.

Die andere Ausbildungsweise der triklinen Form macht sich in Verbindung mit dem anders beschaffenen Medium ($p_H = 6$) in den Umwandlungserscheinungen bemerkbar, die schon während des Bildungsvorganges ansetzen.

Gewöhnlich finden sich von Anfang an neben den triklinen Täfelchen gleichmässig gestaltete Körper, die nach ihrem Umriss und der geraden Auslöschung zuerst für tetragonale Prismen mit „vorgezogenen Kanten“ (Typus Schoenoprasum nach *Jaccard* und *Frey*) gehalten wurden, jedoch als selbständige Somatoide angesehen werden müssen (Figg. 6, Taf. I, 14, Taf. III). Sie zeigen eine ähnliche regelmässige, nach der Mitte zunehmende Schichtung, wie die Körper aus saurer Lösung, sind aber flacher und dünner; im Querschnitt, von der Seite gesehen, erscheinen sie als schmale abgerundete Stäbchen (Typus D in Fig. 4).

Unter Wasser treten im Innern und in der Nachbarschaft im polarisierten Lichte helleuchtende Pünktchen auf, die sich zu monoklinen Täfelchen entwickeln. Unter dem Deckglas wurden folgende Veränderungen beobachtet:

In der Mitte, d. h. an der dicksten Stelle, entstand ein Punkt, der zu einem monoklinen Krystälchen wurde; dann folgte die Aufteilung in Felder mit verschiedener Doppelbrechung; die Diagonalen entwickelten sich zu Furchen oder Rissen. Das Gebilde schien schliesslich aus etwas auseinandergezogenen Faserbündeln zu bestehen und auch sonst aufgelockert zu sein, entsprechend dem Umstande, dass in ihm weniger Material vereinigt ist, als in den dichteren Umwandlungsprodukten aus dicken Tafeln in saurer Lösung.

Da eine Umwandlung nach $F_{\text{monokl.}}$ vor sich gehen kann, muss der somatoide Körper ursprünglich tetragonal gewesen sein. Dies liess sich dadurch bestätigen, dass er, wenn eine Platte mit Somatoiden aufs neue in die Reaktionsflüssigkeit (Bicarbonat + zutropfende H_2O_x)

¹⁾ In NH_3 -haltigen Lösungen traten gelegentlich Prismen mit „vorgezogenen Kanten“ auf, wie sie *Frey* beschreibt, die gerade auslöschten. Figur 5a bei *Frey* bezieht sich, wie wir glauben, auf trikline Tafeln, die *Frey* danach auch unter den Händen gehabt hätte. Wir haben nie tetragonale Körper von solcher Grösse verglichen mit den Bipyramiden gefunden, während die Skizze gut auf die Umwandlung der ersteren passen würde.

gebracht wurde, nachträglich zu tetragonalen Formen weiter entwickelt werden konnte.

Die kleineren Somatoide heilten zu gut ausgebildeten Prismen aus, bezeichnenderweise mit einem „Kern“ in der Mitte, wie es auch für Pflanzenkrystalle dieser Art beschrieben wurde (*Jaccard* und *Frey*); bei grösseren Individuen wurden nur die zackigen Enden und schärferen Schichtkonturen ausgefüllt. (Gleichzeitig traten hierbei neue Bipyramiden auf — ein Zeichen, dass man die Bedingungen für die Bildung der tetragonalen Form hatte.)

Dass der in Frage stehende Körper bei den gewählten Versuchsbedingungen wirklich, wie oben gesagt, unmittelbar aus kleinen triklinen Tafeln hervorgeht, wird erstens dadurch bewiesen, dass beide nebeneinander in ganz auffällig übereinstimmenden Dimensionen auftreten; besonders deutlich war das da, wo auf der gleichen Platte gelegentlich verschieden grosse triklone Tafeln vorkamen, die an einzelnen Stellen in gleicher Grösse konzentriert waren; an diesen Stellen entsprachen auch die Somatoide in der Grösse den triklinen Tafeln. — Zweitens konnte in Präparaten aus frischen Bodenkörpern die Umwandlung wieder unmittelbar verfolgt werden. Mitunter gingen triklone Tafeln bei einer Grösse, bei welcher sie sich sonst direkt umwandelten, in Lösung; ebenso lösten sich manchmal grössere Individuen gleichmässig auf, bis eine gewisse Grösse erreicht war, bei der dann die Umwandlung des Restes erfolgte.

Um zu sehen, ob im sauren Medium, wo die triklinen Täfelchen und flachen Prismen die monoklinen Gebilde A und B liefern, das tetragonale Somatoid als Zwischenstufe ebenfalls auftritt, wurde eine Platte mit triklinen Krystallen und Somatoiden in schwache H_2Ox gebracht: Über Nacht waren alle instabilen Tafeln verschwunden und statt ihrer nur monokline Kryställchen als gleichmässiger Untergrund vorhanden, die Somatoide aber kaum angegriffen.

Alle diese und noch einige andere ähnliche Beobachtungen lassen vermuten, dass der Alterungsgrad der instabilen Krystalle einen Einfluss darauf hat, auf welchem Wege ihre Umwandlung vor sich geht: Frische Krystalle mit vielleicht noch nicht vollständig verfestigter Ordnung oder Oberfläche gehen direkt in Somatoide über, etwas gealterte lösen sich eher auf. Auch macht es wohl einen Unterschied, ob die Krystalle auf einer Platte aufgewachsen oder frei in der Flüssigkeit gebildet sind.

4. Zusammenfassung.

Die Beobachtungen einerseits in den ausgesprochen sauren ($p_H = 2,5$), andererseits den schwachsauren ($p_H = 6,2$) Lösungen geben zusammengefasst ein sehr charakteristisches Bild, namentlich im Hinblick auf die Rolle, welche die triklone Form und zum Teil auch die tetragonale als instabile Vorformen für die Entwicklung typischer Gebilde spielen, und zwar auf der doppelten Grundlage ihrer speziellen Ausbildungsweise und ihrer Umwandlungsmöglichkeiten gemäss jener Ausbildungsweise und je nach dem Medium:

1. Der triklone Krystall kann unmittelbar in Körper übergehen, die man etwa als „Schrumpfungsskelette“ bezeichnen kann, die wir aber wegen ihrer selbständigen äusseren Gestalt und inneren Gliederung zu den Somatoiden rechnen. Diese Somatoide bestehen bei $p_H = 2,5-4$ aus monoklinen, bei $p_H > 6$ aus tetragonalem Material. Sie sind in beiden Fällen verschieden gestaltet und hierauf sind von Einfluss

einerseits Grösse und Habitus des instabilen Ausgangskrystalls (die ihrerseits schon von dem p_H der Reaktionsflüssigkeit bestimmt werden), andererseits die Symmetrie der entstehenden tetragonalen oder monoklinen Kristallart.

Im sauren Medium können wahrscheinlich auch tetragonale Bipyramiden eine analoge Umwandlung wie triklinen Tafeln unter diesen Bedingungen erfahren.

2. Von der triklinen Stufe aus kann es zu einer Bildung von regelrechten tetragonalen und monoklinen Krystallen kommen, und zwar durch topochemischen Umbau triklinen Krystalle oder durch Rekrystallisation, beziehungsweise Ausheilung zuerst entstandener disperser oder somatoider Umwandlungsprodukte derselben, oder durch Auflösung und Wiederausscheidung.

Diese Möglichkeiten haben sich im einzelnen folgendermassen verwirklicht gezeigt:

a) Triklone Tafeln nehmen (z. B. bei Aufbewahrung in nicht lösenden Medien — Glycerin-Gelatine, Alkohol, unter Agarhaut-) bei Erhaltung der äusseren Form die optischen Eigenschaften monokliner Krystalle an. Unter geeigneten Bedingungen kann möglicherweise ein solcher topochemischer Umbau auch zu tetragonalen Körpern führen (z. B. wurde im ammoniakalischen Medium neben triklinen Täfelchen und aus ihnen hervorgegangenen Somatoiden tetragonale Prismen mit zweifelloser Beziehung zu den ersteren gefunden). In beiden Fällen entstehen also auf dem Umwege über die instabile triklone Form langgestreckte Formen der stabileren Stufen, die als primäre Reaktionsprodukte nicht beobachtet wurden.

b) Die Umwandlung triklinen und tetragonaler Formen liefert im sauren Medium regelmässige, gegliederte Körper, die noch nicht vollkommene monokline Krystalle sind, aber ihnen schon nahe stehen. Hierdurch wird offenbar ihre nachträgliche Umbildung in dieser Richtung auf dem Wege der Rekrystallisation erleichtert.

c) In schwach saurer, beziehungsweise alkalischer Flüssigkeit wachsen tetragonale Somatoide durch Molekelanlagerung zu Prismen aus.

d) Tetragonale Somatoide, aus triklinen Täfelchen hervorgegangen, wandeln sich unter Wasser in Aggregate monokliner Krystalle um, teils im Raum des ursprünglichen Körpers, teils durch Angliederung von Keimen aus unmittelbar anliegenden Lösungsschichten.

3. Über die Natur der sekundären Körper und der zu ihnen führenden Vorgänge lässt sich folgendes sagen:

Die „somatoiden Formen“ wurden bei unseren Versuchsbedingungen nicht als „Entwicklungsskelette“ beobachtet, wenn man so Gebilde bezeichnen darf, die durch übereiltes oder gestörtes Wachstum aus Lösung entstehen, sondern, wie oben bemerkt, höchstens als „Schrumpfungsskelette“, die topochemisch aus einem instabilen Körper hervor-

gehen. Damit soll nicht als ausgeschlossen hingestellt werden, dass ähnliche Gebilde nicht u. U. auch auf erstere Art zustande kommen können. Denn auch bei der topochemischen Entstehung wird ihre Umgrenzung und Struktur weitgehend mitbestimmt bei den Eigentümlichkeiten der sekundären Stoffart, insofern diese den Somatoiden eine monokline oder tetragonale Krystallform „anstrebende“ Gestalt erteilt (vgl. das Schema Fig. 5).

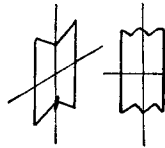


Fig. 5.

Aber die Umwandlungsreaktion wird bei der topochemischen Bildung doch von dem primären instabilen Krystall gewissermassen zusammengehalten, wie an der schrittweisen Entwicklung der „Sanduhrstruktur“ usw. sichtbar wird. Infolgedessen erleichtert der topochemische Vorgang die Entstehung der charakteristischen Gebilde oder zum mindesten ihre gleichartige Gestaltung.

Die hier behandelten Tatsachen lassen sich noch mit einem ganz anderen Erscheinungsgebiet in Beziehung setzen, mit dem wir uns bereits ausführlicher beschäftigt haben und worauf ein Hinweis nicht unterdrückt sei. Die somatoiden Umwandlungsprodukte erinnern in ihrer äusseren Form und Struktur lebhaft an manche „Zersetzungsfiguren“, die man namentlich als Verwitterungserscheinungen von Hydraten bei grösseren Krystallen vielfach beobachtet und untersucht hat¹⁾. Die charakteristische Gruppierung neugebildeter Substanz hängt dort, bei der „trockenen Zersetzung“²⁾, ab von den Eigenschaften sowohl des primären als auch des sekundären Materials.

Bei den hier in Frage stehenden Krystallumbildungen unter Wasser sind die Erscheinungen wohl grundsätzlich die gleichen; nur findet entweder (bei grossen Krystallen) eine gleichzeitige Zerbröckelung des primären Krystalls zu Somatoiden statt, oder (bei kleinen Krystallen) die Umwandlung des gesamten primären Krystalls in ein Somatoid. Die „Verwitterungsfiguren“ sind Somatoide, welche in die noch unzersetzte Krystallmasse eingefügt bleiben; die Umwandlungsprodukte der triklinen Calciumoxalat-Krystalle sind isolierte, für sich bestehende Gebilde analoger Art.

Wenn die Zerbröckelung grösserer Krystalle verhindert wird, z. B. dadurch, dass sie durch eine halbdurchlässige Wand zusammengehalten werden, so bleibt das in die kleinen Somatoide aufgeteilte monokline oder tetragonale Material in einer Ordnung und Orientierung, die eine nachfolgende Rekristallisation der gesamten Masse auch über die Somatoidgrenze hinaus sehr erleichtern muss. Unter geeigneten Umständen kommt es dann wohl gar nicht erst zu einer merklichen Unterteilung in Somatoide, weil die Rekristallisation zugleich mit dem Umwandlungsvorgang einsetzt.

¹⁾ Vgl. die in demselben Faszikel S. 978 auszugsweise erscheinende Arbeit von Max Lüthi, Dissert. Bern 1928; dort auch Literatur.

²⁾ Vgl. hierzu besonders Gaudefroy, Bull. soc. franç. Minéral. **42**, 283 (1919).

Die „halbdurchlässige Wand“ kann eine wirkliche, für Wasser durchdringliche, die Fortführung von gelöstem Calciumoxalat, jedoch unmöglich machende Hüllsubstanz sein (so, wie wir sie durch eine Agarhaut realisiert haben); sie kann aber auch schon durch die Phasengrenze selbst oder eine oberflächliche Umwandlungsschicht an ihr dargestellt werden; das Modell hierfür ist der trockene oder in Glycerin-Gelatine eingebettete Krystall, der Wasser nach aussen abgibt, während die zurückbleibende Substanz sich zu tetragonaler oder monokliner Ordnung umgruppiert.

Die Feststellung dieser Umwandlungsmöglichkeiten und Prinzipien erscheint uns höchst wichtig für die Beurteilung der Tatsache, dass in Pflanzen andere Ausbildungsweisen tetragonaler und monokliner Krystalle gefunden werden als im Versuch unter chemisch „natur-nahen“ Bedingungen, speziell grosse und langgestreckte Formen. Man sieht jetzt, wie unter solchen Bedingungen doch der in der Natur beobachtete Typus zustande kommen kann: Der schnell und bevorzugt nach einer Richtung wachsende instabile trikliner Krystall vermag seinen sekundären Umwandlungsprodukten einen Habitus aufzudrücken, wie er an primär gebildeten Krystallen dieser Art absolut nicht beobachtet wurde. In der Bildung langgestreckter Formen kommt somit nicht eine Eigentümlichkeit der tetragonalen oder monoklinen Verbindung, sondern die ursprüngliche Wachstumsart der instabilen Vorform zum Vorschein. Ob bei ihrer Umwandlung die erstere oder letztere entsteht, hängt hauptsächlich vom p_H des Mediums ab.

Die Entwicklung der triklinen Form bedeutet zugleich, — wie übrigens mit entsprechender Einschränkung auch die von grossen tetragonalen Bipyramiden — dass in einem engen Bezirk grössere Mengen Material gespeichert und für nachfolgende Vorgänge bereit gestellt werden. Als ein solcher Reaktions-„Klein-Raum“ ist schon der instabile Krystall selbst zu betrachten, da sich in ihm ja weitere Reaktionen abspielen können. Gerade die oben über solche Reaktionen angeführten Beobachtungen an triklinen Tafeln lassen die Bedeutung der Grösse des Reaktionsraums gut erkennen:

Der Umwandlungsprozess $F_{\text{trikl.}} \longrightarrow F_{\text{tetrag.}}$ oder $F_{\text{monokl.}}$ ist eine ortsgebundene Reaktion, die, wie die Theorie von *Ostwald-Langmuir-Volmer* annimmt und die Beobachtung lehrt, an der Grenze F_1/F_2 fortschreitet. Er wird u. U. von einer bestehenden Gitterordnung F_1 gelenkt, kann aber nur über ein kleines Raumgebiet regelmässig bleiben und zu einem einheitlichen Körper führen: Ist der Gesamtraum (der Krystall F_1) klein, so entsteht ein einzelnes Somatoid; ist er etwas grösser, so bleiben die sich zu mehreren bildenden Somatoide als Unterteilungsgebiete der gesamten reagierenden Masse gleichmässig orientiert, und es ist

ein nachfolgender Ordnungsvorgang, der die Teilstücke zu einheitlichen Krystallen verschweisst, erleichtert; ist er sehr gross, so bröckelt das Ganze zu „Somatoid-Haufwerken“ auseinander.

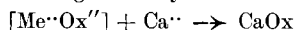
Das Auftreten eines instabilen Krystalls bedeutet nun nicht nur in dem eben erörterten Sinne die Anlage eines beschränkten Reaktionsraumes; ein solcher wird vielmehr auch dadurch geschaffen, dass der Krystall diachron Material in seine unmittelbare Umgebung liefert und dadurch eine „Reaktionszone“ entstehen lässt, in welcher die Bildung einer stabileren Substanz erfolgt. Bildet sich der instabile Krystall gar in einer Pflanzenzelle, so wird die reale Absonderung der Reaktions-sphäre jene Verhältnisse nur noch ausgeprägter machen und die Zusammenhaltung gespeicherten Materials für Neugestaltungen noch mehr sichern.

Um womöglich einen gewissen Einblick in die Wirkungen zu erhalten, welche durch eine derartige Beschränkung der Oxalat-Bildung auf einen kleinen Raum in Verbindung mit diachroner Zufuhr der Reaktionskomponenten hervorgerufen werden, haben wir Versuche nach dem zweiten Verfahren angestellt, das oben kurz geschildert wurde.

D. Diachrone Bildung von CaOx durch Umsetzung schwerlöslicher Salzkristalle mit verdünnten Ionenlösungen.

Um die Reaktion $\text{Ca}^{++} + \text{Ox}'' \longrightarrow \text{CaOx}$ von schwer löslichen Verbindungen aus durchzuführen, wurden zwei Wege beschritten:

1. Einwirkung von Ox'' -Lösungen auf Krystalle $[\text{Ca} \cdot \text{CO}_3''] + \text{Ox}'' \rightarrow \text{CaOx}$
2. Einwirkung von Ca^{++} -Lösungen auf Krystalle von Metalloxalaten:



Für die Auswahl der Verbindungen waren die Löslichkeitsprodukte massgebend, deren Vergleichung mit demjenigen von Calciumoxalat ($1 \cdot 8 \times 10^{-9}$) (18⁹) die Möglichkeit einer Umsetzung voraussehen liessen und die zugleich quantitative Anhaltspunkte für diese diachronen Reaktionen in Systemen kleinster Konzentrationen lieferten.

Die Skala umfasste:

für $[\text{Ca}^{++}]$:	$\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$:	$6,1 \times 10^{-5}$	(18 ⁹)
	CaHPO_4	:	$5,6 \times 10^{-7}$	
	CaCO_3	:	$0,99 \times 10^{-8}$	
für $[\text{Ox}''']$:	MgOx	:	$8,5 \times 10^{-5}$	
	LiOx	:	?	
	BaOx	:	$1,7 \times 10^{-7}$	
	FeOx	:	$2,1 \times 10^{-7}$	
	CuOx	:	$2,8 \times 10^{-8}$	
	CdOx	:	$1,1 \times 10^{-8}$	
	ZnOx	:	$1,3 \times 10^{-9}$	
	$(\text{Ag}_2\text{Ox})^\dagger$:	10^{-12}	

Über die Ausführungsform fügen wir den oben gemachten Angaben noch folgendes hinzu:

Die schwerlöslichen Verbindungen wurden aus geeigneten Reaktionsflüssigkeiten auf Objektträgern zur Abscheidung gebracht. Um Versuchsplatten zu erhalten, auf denen gute Krystalle in passender Grösse und genügender Isolierung voneinander vorhanden waren und so fest sassen, dass sie sich beim Auswaschen, Trocknen und Einbringen in andere Lösungen nicht ablösten, war mitunter ein längeres systematisches Probieren erforderlich; hernach gestalteten sich aber die Versuche im ganzen einfach.

Die Bedingungen und Beobachtungen haben wir zur Bearbeitung der Ergebnisse wiederum in Tafeln zusammengefasst, die neben Zahlenangaben und sonstigen Daten schematische Skizzen der Ausgangskrystalle und Umsetzungsprodukte enthielten, von deren Wiedergabe wir aber aus denselben Gründen, die oben schon angeführt wurden, absehen, zumal auf eine Anzahl Einzelheiten aus dieser Versuchsreihe in anderem Zusammenhang zurückgegriffen werden soll.

Es muss bemerkt werden, dass diese Versuchsreihe vor der im Abschnitt B behandelten ausgeführt wurde; infolgedessen standen uns noch nicht die in letzterer gewonnenen Einblicke in die gegenseitigen Beziehungen der Abscheidungsformen zu Gebote; vor allem war uns die instabile triklinische Krystallart und ihre Bedeutung noch nicht bekannt. Da die Befunde aber durch eingehende Journalbeschreibungen, Skizzen und Photographien festgehalten, ausserdem die Versuchsplatten aufgehoben worden waren, war eine genügende Beurteilung auch nachträglich möglich.

Ohne auf Einzelheiten einzugehen, deren Behandlung nochmals sehr ins Breite führen würde, stellen wir hier lediglich zwei Punkte fest:

1. Die Abscheidungsart von Calciumoxalat war bei diesen Umsetzungen ausgesprochen „reaktionsspezifisch“, und zwar sowohl hinsichtlich der Krystallart als auch der Ausbildungsweise der betreffenden Phase;

2. die Beobachtungen fügen sich denen bei diachroner Bildung im grossen Volumen verdünnter Lösung ungezwungen ein, sie differenzieren sich entsprechend den von Fall zu Fall andersartigen chemischen Bedingungen (Begleit-Ionen, Nachlieferungsgeschwindigkeit, engere oder losere örtliche Bindung der Reaktion).

Beachtungswert ist, dass das Auftreten der instabilen triklinischen Krystallart auch hier in mehreren Fällen nachzuweisen, in anderen mit Sicherheit als Zwischenprodukt zu folgern war. Daher ergibt sich auch von hier aus die Berechtigung, sie in der oben diskutierten Weise bei der Beurteilung der pflanzlichen Oxalatbildung in Betracht zu ziehen.

IV. Bemerkungen zur pflanzlichen Oxalatabscheidung.

Im einleitenden Teil wurde betont, dass für uns nicht in Betracht kommen könnte zu den speziellen botanischen Fragen der Calciumoxalat-Bildung Stellung zu nehmen. Indessen ergaben sich im Vorausgehenden mehrfach ungewollt gewisse Ausblicke auf pflanzliche Vorkommnisse. Ohne unsere Grenzen überschreiten zu wollen, möchten

wir daher hier nochmals einige Punkte in unseren Beobachtungen hervorheben, an denen, wie wir glauben, eine teilweise veränderte Beurteilung der Verhältnisse in der Pflanze einsetzen kann.

1. Der wesentlichste Punkt ist die Rolle, die bei unseren durch Einfachheit der chemischen Voraussetzungen gekennzeichneten und durch die Art der Reaktionsführung „naturnahen“ Versuchsbedingungen die instabile triklin Form als Vorstufe für andere Bildungen spielt. Ihr Auftreten ermöglicht, auf sekundärem Wege Wesenszüge in den Ausbildungsformen der stabilen Phase zu erhalten, die für Pflanzenkrystalle charakteristisch sind, aber — immer für unsere Bedingungen gesagt! — an primären Krystallen nicht gefunden wurden. Denn den von uns beobachteten monoklinen Krystallen fehlt vollständig die für jene typische „Neigung, sich nach der Zone e-b zu strecken“ (*Frey*), den tetragonalen der prismatische Habitus und die Aggregationsfähigkeit. Die topochemische Umwandlung der häufig ganz ausgesprochen nach einer Richtung entwickelten triklinen Krystalle kann zu derartigen Gebilden führen, wie im vorigen Abschnitt geschildert wurde.

2. Von hier aus ergibt sich auch ein neuer Gesichtspunkt für die Frage der Bildung der sogenannten „Raphiden“, die noch ziemlich rätselhaft erscheinen, vor allem auch, weil sie künstlich bisher nicht erzeugt werden konnten.

„Raphiden“ nennt man in der Pflanzenanatomie, wie es scheint, im allgemeinen Krystallnadeln mit gerundetem Querschnitt, die meist zu Bündeln vereinigt und parallel zueinander gelagert sind, aber in recht mannigfaltiger Art auftreten können. Ihnen nahe stehen die „Styloiden“, auch „Pseudo-Raphiden“ genannt — lange, monokline Prismen mit eckigem Querschnitt, ebenfalls oft parallel in Bündeln zusammengefasst und verschiedenartig ausgebildet.

Unter Gebilden, die wir als Illustration für den einen und andern Begriff in Abbildungen und in Pflanzenschnitten zu Gesicht bekamen, fand sich nun eine Anzahl von Typen, die es uns nicht nur als möglich, sondern als durchaus wahrscheinlich hinstellen, dass bei ihrer Gestaltung das Prinzip der topochemischen Umwandlung trikliner Krystalle in der Weise mitgewirkt hat, wie es für von uns beobachtete Fälle oben beschrieben wurde.

Die krystallo-chemische Grundlage dafür ist der „Schichtkrystall“-charakter des instabilen triklinen Hydrates, der es mit sich bringt, dass chemische Umwandlungen nach Gittergraden und Ebenen vor sich gehen und die Krystalle sich infolgedessen blättrig und nadelig aufspalten. Die Einbettung des ursprünglichen Krystalls in eine geeignete Kolloid-Substanz (Schleimmasse), die in das entstehende Gebilde eindringt, kann den Prozess zweifellos unterstützen. Analogien dazu an früher studierten Objekten aus anderem Material wären leicht beizubringen; wir weisen indessen hier nur auf zwei Abbildungen von *Netolitzky* in *Linsbauer's* Handbuch hin, die das Gesagte belegen.

Die eine betrifft (S. 63, Abb. 16, 3 und 4) Raphiden in *Symplocarpus foetidus* und *Dieffenbachia Seguine*, wo uns die Beziehung der Raphiden je zu einer rhomboiden Tafel und zu einem würfel- oder rhomboederartigen triklinen Krystall, wie sie im stärker sauren Medium entstehen, unverkennbar scheint (Fig. 6).

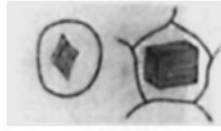


Fig. 6.

Beide Anordnungen entsprechen genau den Veränderungen, die wir z. B. bei vorsichtigem Wasserentzug aus dem triklinen Hydrat beobachtet haben.

Ein zweites Beispiel bezieht sich auf Styloidkrystalle in *Eichhornia spezia* (S. 70, Abb. 19), in dem wir ebenfalls beobachtete Formen des triklinen Hydrates mit Sicherheit wiederzuerkennen glauben, die natürlich als monokline Pseudomorphosen vorliegen (Fig. 7).

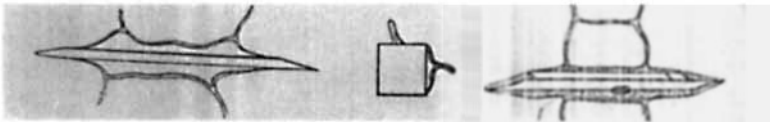


Fig. 7.

Die Zurückführung der Raphidenbildung auf die primäre Entstehung von langgestreckten, grossen instabilen Krystallen kann auch zur Beurteilung der Erscheinung beitragen, dass Raphidenpakete vielfach in einer kolloiden Hüllhaut angetroffen werden (*Netolitzky*, S. 39, Abb. 10).

Nach Beobachtungen, die früher beim Studium von CaCO_3 -Krystallisationen gemacht wurden, kommen solche Hüllen dadurch zustande, dass eine Substanz von grossem Krystallisationsvermögen (wie $\text{CaCO}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) bei ihrer Entwicklung in einem kolloidhaltigen Medium nicht angliederungsfähiges Material vor sich herschiebt und um sich verdichtet. Ein derartiger Vorgang wäre auch fast selbstverständlich, wo sich etwa ein trikliner Calciumoxalat-Krystall mit seiner grossen und einseitigen W. G. inmitten von Zellplasma entwickelt; die Hüllhaut hält dann die bei seiner Umwandlung entstehenden Teilstücke zusammen.

Wir betonen, dass der skizzierte Mechanismus, bei dem die primäre Bildung instabiler trikliner Krystalle beobachtet wird, nicht allen Fällen der Raphidenbildung zugrunde zu liegen braucht. Die Erscheinungen in diesem Gebiete sind so mannigfaltig, dass auch andere Vorgänge zu ähnlichen Effekten führen mögen.

Als Fingerzeig für einen solchen führen wir einen unserer Versuche aus der Serie der Krystallumsetzungen an, bei dem Gipsnadeln in Ox'' -Lösung (KHC_2O_4) gebracht wurden. Die Nadeln wandelten sich topochemisch in Calciumoxalat um, das hier in sichtbaren, wie am Spiess aufgereihten, monoklinen Kryställchen auftrat (Fig. 26, Taf. IV);

aber unter vielleicht wenig veränderten Umständen so dispers hätte sein können, dass es zu einer einheitlichen Raphide oder Styloide in der äussern Form einer Gipsnadel zusammengewachsen wäre. Nadel-Krystalle und „Schwalbenschwanz“-zwillinge, die an Gips erinnern, werden vielfach unter Styloiden und Raphiden angeführt.

Ähnliche Pseudomorphosierungen sind auch gewissermassen von der andern Seite her, nämlich nach H_2Ox enthaltenden oder liefernden organischen Fasergebilden, die sich mit Ca^{++} topochemisch umsetzen, denkbar.

Wir müssen den Botanikern zu entscheiden überlassen, wie weit die erörterten Tatsachen und Gedanken das Verständnis der pflanzlichen Oxalatausscheidungen fördern können. Uns kommt es lediglich darauf an, auf experimentell begründete Prinzipien der physikalisch-chemischen Stoffgestaltung aufmerksam zu machen, deren sich die Natur bedienen kann.

3. Eine andere mit der Bildung von Raphiden zusammenhängende Erscheinung wird von unseren Beobachtungen aus vielleicht auch neu beleuchtet: Die Tatsache, dass die Calciumoxalat-Ausscheidungen vielfach in besonderen Zellen vor sich gehen, die sich durch ihre Grösse auszeichnen und dass sich in solchen Zellen fast immer nur ein Individuum (Krystall oder Aggregat) vorfindet. Diese Erfahrung wird gewöhnlich so beschrieben, dass gewisse Zellen als Krystallidioblasten und Raphidenzellen prädestiniert sind; *Frey*, der sonst den Standpunkt vertritt, dass die Calciumoxalat-Abscheidung einfach da eintritt, wo sich die Ionen in Konzentrationen gemäss dem Löslichkeitsprodukt begegnen, sagt, dass in diesem Falle „aktive Lokalisation“ durch die Pflanze vorliegt.

Nach unseren Beobachtungen über die Keimbildung und Entwicklung bei diachroner Stoffzufuhr und bei Berücksichtigung der Bedeutung, die dem kleinen begrenzten Reaktionsraum bei dem Stoffbildungsprozess zugeschrieben werden muss, glauben wir eine andere Betrachtungsweise zur Diskussion stellen zu dürfen:

Das „Kleinraum“-Prinzip ist für Reaktionen in Zellen sehr real verwirklicht. Handelt es sich um die Calciumoxalat-Ausscheidung, so ist die Wahrscheinlichkeit der Bildung eines ersten Keimes bei gleicher Übersättigung für den grösseren Kleinraum (also die grössere Zelle) grösser als für den kleineren (also die kleinere Zelle). Zugleich stellt der grössere Raum mehr Material zur Entwicklung einer Form mit grösserer *W. G.* zur Verfügung. Die Folge ist, dass sich in der grösseren Zelle häufiger ein Keim bilden und auch leichter zu schnell wachsenden instabilen Formen auswachsen kann. Mit dem schnellen Verbrauch des gelösten Calciumoxalats durch die Krystallbildung entsteht ein Diffusionsgefälle von den kleineren zu den grösseren Zellen, so dass sich für jene die Chance der Keimbildung noch mehr vermindert, das Wachstum des instabilen Krystalls in der grösseren Zelle dagegen längere Zeit befriedigt werden kann.

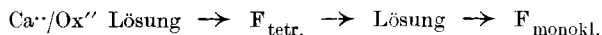
Mit der Entstehung des instabilen Krystalls ist dann nach dem Vorhergehenden auch die Voraussetzung für die Bildung von tetra-

gonalen und monoklinen Umwandlungsprodukten und von Raphiden gegeben.

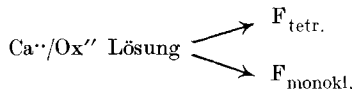
Grundsätzlich liegt in dieser Auffassung eine gewisse Umkehrung des Standpunktes, insofern für die Calciumoxalat-Ausscheidung vorbestimmte oder auserwählte Zellen nur in dem Sinn angenommen werden, dass grosse Zellen für die Keimbildung und Entwicklung instabiler trikliner Krystalle günstiger gestellt sind als kleine. — Auf weitere Einzelheiten, die sich im Sinne unserer Anschauung speziell im Anschluss an Ausführungen von *Frey* diskutieren lassen, wollen wir hier nicht eingehen.

4. Wir führen schliesslich nur noch einige Beobachtungen aus der Untersuchung von *Jaccard* und *Frey* an, die uns Anzeichen dafür zu geben scheinen, dass das instabile triklone Calciumoxalat nicht nur für die Bildung von langgestreckten Pflanzenkrystallen und Raphiden Bedeutung hat, sondern auch bei anderen Bildungsformen mitspielt, die zum Artmerkmal werden.

Das Auftreten und die Umwandlungen der triklinen Form entsprechen der Stufenregel. Dass diese auch für die Oxalatbildung in der Pflanze nicht nur das energetisch Mögliche beschreibt, sondern tatsächlich das Geschehen beherrscht, ist für die Stufe $F_{\text{tetr.}} \rightarrow F_{\text{monokl.}}$ von *Frey* schon früher gezeigt worden. (Vgl. Fig. 6 seiner Abhandlung [*Allium rotundum*].) Auch in dem Material von *Jaccard* und *Frey* finden sich Beispiele, die nach den Zeichnungen ziemlich deutlich den Erscheinungen entsprechen, die wir bei der Umwandlung von tetragonalen Bipyramiden beobachtet haben, so dass wir in diesem speziellen Falle eher auf die Stufenfolge



als auf die Verzweigung



schliessen möchten (vgl. z. B. Fig. 3, Typus *ursinum*), obwohl die letztere nach unseren Bemerkungen über den „Formenkreis“ als Bildungsform an sich durchaus möglich ist.

Andere Ausbildungsformen und Fälle gleichzeitigen Auftretens zweier Krystallarten scheinen uns — wieder in Übereinstimmung mit direkten Beobachtungen von Umwandlungsvorgängen — ebenfalls besser verständlich zu werden, wenn man nicht mit *Jaccard* und *Frey* annimmt, dass die „Ausbildungsbedingungen derart sind, dass bald Trihydrat, bald Monohydrat entsteht“, sondern noch auf die weitere Stufe der primären Bildung von $F_{\text{trikl.}}$ zurückgeht. Das gilt z. B. für den Typus *Sphaerocephalum*, wo „grosse drusen-ähnliche Trihydrat-Konglomerate“ (je eines in einer Zelle!) auftreten. Wir vermuten hier, dass die typischen Gebilde aus grossen triklinen Krystallen durch Zerfall und Ausheilung, bezw. Fortentwicklung der tetragonalen Somatoide (Typus „D“) entstanden sind; denn experimentell konnten wir bei $F_{\text{tetr.}}$ keine Neigung zur Bildung von Aggregaten feststellen. Wo solche sich bei Anwesenheit von Kolloiden andeuteten, trat zugleich Abrundung der einzelnen Krystalle auf.

Im Typus Schoenoprasum (Figur 5) bei dem „die Trihydrat-Prismen“ an Stelle der Pyramiden napfförmige Vertiefungen besitzen, glauben wir mit Sicherheit in der Ausheilung begriffene tetragonale Somatoide, die ihrerseits aus triklinen Tafeln hervorgegangen sind, wieder zu erkennen. — Unser besonderes Interesse erregte auch der Typus Ampeloprasum (Figur 7 a und b), wo in der Wildform Trihydrat-Prismen, in der Kulturform Monohydrat-Tafeln auftreten — in beiden Fällen ein „Kern“ in der Mitte jeden Krystalls. Wir halten für möglich, dass auch diese Gebilde zu der triklinen Form, bzw. zu den je nach den Bedingungen (p_H !) aus ihr entstehenden Somatoiden von „Sanduhr“-struktur mit ihren Kryställchen im Schnittpunkt der Diagonalen in Beziehung stehen und aus ihnen durch Rekristallisation hervorgegangen sind, der Kern aber eben jenes zentrale Kryställchen ist.

Die Skizze von *Frey* für den Typus montanum (Figur 8a) legt uns angesichts einiger uns sehr geläufig gewordener Umwandlungserscheinungen den Gedanken nahe, dass die relativ grossen dünnen Monohydrat-Blättchen mit ihren fehlenden Krystallformen und abgerundeten Ecken (die nach *Jaccard* und *Frey* zeigten, „dass das Monohydrat mehr Mühe hat zu krystallisieren“) Reste von in Auflösung begriffenen triklinen Tafeln sind, von denen sich die kleinen tetragonalen Formen genährt haben. — Wenn ihre starke Doppelbrechung, die hervorgehoben wird, wirklich die von Monohydrat ist, müssten die Reste topochemisch zu $F_{\text{monokl.}}$ umgewandelt sein. Das ist durchaus möglich, doch könnten die Interferenzfarben statt der sehr dünnen Individuen der monoklinen Form wohl sogar etwas dickeren der triklinen selbst angehören.

Schluss.

Die hier vorliegende Arbeit wurde in der Meinung begonnen, dass es nach den sonst über Bildungsformen gesammelten Erfahrungen eine verhältnismässig leichte Spezialaufgabe sein werde, die physikalisch chemische Morphologie des Calciumoxalats in ihren Grundzügen klarzustellen und damit zugleich die sachgemässe Beurteilung seiner Ausbildungsweisen in Pflanzen anzubahnen. Es wurde erwartet, dass es sich im wesentlichen um die Feststellung einfacher Beziehungen zwischen Krystallisationsbedingungen und einerseits zwei Hydratationsstufen, andererseits dem Habitus der Individuen handeln werde. Das Problem hat sich als verwickelter herausgestellt, insofern sowohl die chemischen als auch die morphologischen Bildungsvorgänge schon unter einfachen experimentellen Bedingungen ein ziemlich vielseitiges Bild ergaben und die typischen Pflanzenvorkommnisse weder der Grösse noch der Gestalt nach unmittelbar in den präparativen Produkten vorgefunden wurden.

Gleichwohl glauben wir, dass unsere Untersuchung einen Schritt vorwärts bedeutet für die Lösung der Aufgabe, spezifische Bildungsformen auf definierte physikalisch-chemische Bedingungen zurückzuführen. Denn sie hat erstens Prinzipien und Mechanismen in ihrer Wirkungsweise aufgedeckt, die im Versuch und in der Natur gleichermaßen die Bildungsprozesse beherrschen; und hat zweitens gelehrt, als das typische und eigentliche vergleichbare Produkt der Bildungsprozesse im einen und andern Falle einen Formenkreis verwandter Gebilde anzusehen, die unter scheinbar gleichen, jedenfalls einander nahen und gegenseitig von einander abhängigen Bedingungen entstehen.

Zum vorläufigen Abschluss unserer Studie kennzeichnen wir hier nochmals den Standpunkt, den wir zu der Frage der Abscheidungsform von Calciumoxalat einnehmen und geben damit zugleich die Abgrenzung unserer Betrachtungsweise gegenüber den bisherigen Einstellungen zu dem Problem.

Die Ausbildungsformen von Calciumoxalat verdanken ihr Interesse unzweifelhaft ihrer Mannigfaltigkeit und Spezifität in Pflanzen. Es ist natürlich, dass man sie infolgedessen in erster Linie unter botanische Gesichtspunkte gestellt hat. Das Extrem in dieser Beziehung ist wohl, dass die Erscheinungen mit Wirkungen des Zellkerns oder biologischen Zwecken in Verbindung gebracht wurden. Das physikalisch-chemische Extrem dazu ist ihre Beurteilung auf Grund der Phasenlehre, also im Hinblick auf das thermodynamische Gleichgewicht, in welchem sich die verschiedenen Verbindungen und ihre Komponente befinden können. Die Feststellungen hierüber werden dann ergänzt durch rein empirische Angaben über die Bildungsbereiche und Haltbarkeitsbedingungen der festen Phase; das Augenmerk konzentriert sich somit auf die chemisch und krystallographisch unterscheidbaren Hydratstufen.

Von ungleich grösserem Interesse ist aber die Mannigfaltigkeit der Ausbildungsweisen, in denen die festen Phasen auftreten können; denn sie vor allem sind im pflanzlichen Vorkommen spezifisch für Gattung, Art, Organ und zum Teil überhaupt für das in einer Pflanze gegebene physikalisch-chemische System. Wir haben daher statt der Betrachtung der Gleichgewichtsformen diejenigen der Bildungsformen in den Vordergrund gestellt.

Eine Bildungsform ist i. a. keine Gleichgewichtsform, denn eine solche liegt eigentlich erst im einheitlich und gleichmässig entwickelten Krystall vor. — Verschiedene Bildungsformen des gleichen Stoffes sind „phasenidentisch“; wo ein Stoff in verschiedenen festen Phasen auftritt, ordnen sich Bildungsformen also diesen unter. Im Schema der Calciumoxalat-Formen, das z. B. *Frey* aufstellt (S. 46) ist das befolgt. Aber ein solches System ist in der Hauptsache anatomisch, vom Objekt aus gewonnen, — entsprechend der Art, die für die Behandlung der Erscheinungen seit je üblich war; es hilft nichts zum Verständnis der verschiedenen Formen und der Ursache ihres Auftretens.

Die rationelle Beschreibung derselben ist nur möglich, wenn man vom Bildungsvorgang ausgeht, der sie hervorbringt; denn es gehört zum Wesen der Bildungsformen, dass sie nur durch diesen entstehen und nicht gegenseitig ineinander überföhrbar sind. Die typischen Oxalatbildungen werden — beim Versuch und in der Pflanze — nur durch den Entstehungsprozess geformt, und dieser ist gekennzeichnet durch die funktionelle Kombination chemischer und physikalischer Momente, die eine spezifische Einheit darstellt und sich eben in der Bildungsform auswirkt, in der Pflanze aber obendrein noch in das biologische Geschehen eingefügt ist.

So wird die Mannigfaltigkeit der Calciumoxalat-Formen eine ausgesprochen chemische Angelegenheit; denn die massgebendsten

Faktoren im Komplex der Bildungsbedingungen sind, wie schon im einleitenden Teil ausgeführt wurde, chemisch zu betrachten. Das gilt für die Phasenbildung, denn das Auftreten einer bestimmten festen Phase bedeutet das Entstehen einer bestimmten Verbindung und wird ausserdem von chemischen Umständen geleitet. Es gilt ebenso für die Phasenumwandlung, die molekularen Einflüssen vom äussern Medium und vom Krystallzustand her unterliegt, und nicht minder für die körperliche Ausgestaltung einer Phase, die von der Keimbildung und der W. G. (der absoluten des ganzen Krystalls und der relativen der einzelnen Flächen) bestimmt wird, — Grössen, die sich ebenfalls in vielfältiger Abhängigkeit von chemischen Umständen befinden.

Die Beachtung dieser Verhältnisse führt zum Verständnis nicht nur einzelner typischer Formen, sondern wohl auch der Ursache der Unterschiede, die noch für die Produkte unserer Versuche gegenüber den Erscheinungsweisen von Calciumoxalat in der Pflanze bestehen. Nachdem als wesentlich zu berücksichtigende Bedingungen die diachrone Reaktionsweise, der Kleinraum und das topochemische Moment in die Versuchsausführung und die Betrachtung eingeführt wurden, sind jene Ursachen wohl weniger in grundsätzlich anderen Vorgängen als im Grade und der Art ihrer Verwirklichung zu suchen; mit andern Worten in Unterschieden der Intensität und Ansatzweise, mit der sich die einzelnen Faktoren am Zusammenwirken beteiligen.

Hierbei kommt physikalischen Umständen (wie mechanischer Diffusionsbehinderung oder -begünstigung durch die strukturelle Beschaffenheit von Zellwandungen oder dergleichen) wahrscheinlich eine geringere Bedeutung zu als chemischen Mechanismen für die Lieferung der reagierenden Substanzen. So glauben wir, im Gegensatz zu dem, was gewöhnlich angenommen wird, auch nicht, dass kolloide Zellinhaltsstoffe (Schleime) auf Grund eben ihres kolloiden Zustandes oder in der Art von Lösungsgenossen für den Habitus der Krystalle und sonstigen Ausbildungsweisen der krystallinen Körper (ausser vielleicht bei der Raphidenbildung, vgl. die Bemerkung hierüber) verantwortlich zu machen sind.

Die Versuche mit kolloiden Stoffen haben immer nur zu Beeinträchtigungen der sonst charakteristischen Einzelkrystallart geführt. Sehr möglich ist aber, dass die Komponenten der Calciumoxalat-Bildung durch chemische Wechselwirkung mit ihnen in Zustände gebracht werden, die den Reaktionsablauf regulieren und dadurch die auffallende Konstanz der Erscheinungen bedingen. Das würde ganz dem entsprechen, was man sonst vielfach als Grundlage fein abgestufter Bildungsformen hat nachweisen können. Bei solchen „Zuständen“ denken wir an alle Arten von Bindungen, die die Komponenten Ca⁺⁺ und Ox[—] eingehen können, um hernach von solchen Körpern aus in

die Reaktion geliefert zu werden: Adsorptions- und Komplexverbindungen, instabile Gittergefüge usw.

Diese Möglichkeiten dürfen auf keinen Fall ausser Acht gelassen werden, wenn wir uns auch noch nicht mit ihnen befassen konnten. Berücksichtigt man sie aber, so wird im Gesamtkomplex der Bildungsbedingungen ein spezifisch „chemisches Restphänomen“ ausgesondert. Es führt teils in eine Chemie kleinster Konzentrationen (wegen des kleinen Löslichkeitsproduktes von Calciumoxalat), teils zur Untersuchung der Rolle, die Zwischenverbindungen bei den in den Pflanzen vorliegenden Systemen für die Calciumoxalat-Bildung spielen. Beobachtbare Effekte werden von diesem System aus auch wieder zustande kommen durch das Prinzip der diachronen Bildungsweise in Verbindung mit dem Prinzip der Kleinraumreaktion, deren Bedeutung bei unseren Versuchen so deutlich zu Tage getreten ist.

Zusammenfassung.

1. Die Reaktion $\text{Ca}^{++} + \text{Ox}'' \longrightarrow \text{CaOx}$ führt im Versuch zu unterschiedlichen, für bestimmte physikalisch-chemische Bedingungen typischen Formen des Produktes; anderseits entsteht Calciumoxalat als pflanzlicher Ausscheidungskörper durch einen rein anorganisch aufzufassenden, aber doch in organische Vorgänge eingegliederten Prozess ebenfalls in verschiedenen Formen, die für bestimmte Gattungen und Arten oder Organe spezifisch sind. Durch diesen Parallelismus kommt den „Bildungsformen“ der Verbindung ein besonderes Interesse zu.

2. Die Verschiedenheiten der Calciumoxalat-Bildungen können einerseits in der chemischen Zusammensetzung und der dieser entsprechenden Zugehörigkeit zu verschiedenen Krystallklassen, anderseits im Habitus von Einzelkrystallen oder in typischen Aggregationsweisen von solchen liegen. Den chemisch und krystallographisch unterscheidbaren Phasen entsprechen natürlich Unterschiede der thermodynamischen Stabilität, die für jedes System als Funktion von Temperatur und Konzentration durch die Phasentheorie festlegbar ist. Für die Erscheinungen aber sind wichtiger als die Stabilitäts- und Gleichgewichtsverhältnisse der Phasen die tatsächlichen Entstehungs- und Uwandlungsmöglichkeiten der verschiedenen Formen und die Verknüpfung ihrer von Fall zu Fall charakteristischen Ausbildung mit den speziellen Umständen ihrer Bildung.

3. In der vorliegenden Arbeit wurde untersucht, in welcher Weise die Form der Calciumoxalat-Abscheidung unter chemisch übersichtlichen und einfachen Voraussetzungen (einfache Reaktionskomponenten, bestimmtes p_{H} der Flüssigkeit, verdünnte Lösungen, gewöhnliche Temperatur) von den Bildungsbedingungen abhängen, wenn in die letzteren gewisse Eigentümlichkeiten des Reaktionsablaufs eingeführt werden, die für chemische Vorgänge in der Natur vielfach

bezeichnend sind. Hierzu gehören die örtliche Bindung der Reaktion (topochemische Momente), die allmähliche Zuführung von Reaktionskomponenten (diachrone Reaktionsweise), die Beschränkung der Reaktion auf kleine Räume (Kleinraumprinzip).

Diese Prinzipien waren in den Versuchen auf verschiedene Weise verwirklicht. Als besonders bedeutungsvoll erwies sich die diachrone Reaktionsführung, die auf zwei Wegen bewerkstelligt wurde:

A) Durch langsamen Zufluss einer Ionenart (beispielsweise Ox'') zu einem grossen Volumen verdünnter Lösung der anderen (im Beispiel Ca^{++});

B) Durch Umsetzung schwerlöslicher, Ca^{++} oder Ox'' enthaltender Krystalle mit den entsprechenden Gegenionen in Lösung.

4. Die Versuchsserie A) gab einerseits einen Einblick in die Rolle, welche Keimbildung und Krystallwachstum in Abhängigkeit vom Übersättigungsgrade und bei geregelter Nachlieferung von Substanz für die Bildung bestimmter Verbindungen spielen; andererseits wurde in ihr eine bisher nicht bekannte Krystallart aufgefunden, die im Bereich niederer Temperatur instabil ist gegenüber den beiden bisher bekannten Verbindungen, dem tetragonalen Trihydrat und dem monoklinen Monohydrat. Die neue Form ist aller Wahrscheinlichkeit nach triklin und entspricht vermutlich einer mittleren Hydratstufe ($2\frac{1}{2}$ [?] H_2O); sie ist als Festkörper leichter dissoziierbar und zugleich löslicher als die beiden anderen Hydrate.

Die drei Krystallarten stufen sich nach ihrer Keimbildungs- und Wachstumsgeschwindigkeit in der Reihenfolge ab:

Keimbildungsgeschwindigkeit: triklin < tetragonal < monoklin

Wachstumsgeschwindigkeit: triklin > tetragonal > monoklin

Der Abscheidungsverlauf gestaltet sich daher bei diachroner Durchführung der Reaktion folgendermassen:

Bei langsam steigender Übersättigung scheiden sich zuerst je nachdem monokline oder tetragonale Kryställchen in relativ kleiner Zahl ab, bis sprunghaft reichliche Keimbildung erfolgt und nunmehr wesentliche Übersättigung nicht mehr möglich ist. Wird durch ständige Nachlieferung kleiner Mengen von Reagens die Konzentration nicht höher über der Sättigung für die triklone Form gehalten, als dass deren Wachstumsgeschwindigkeit der Stoffzufuhr nachkommt, so entwickeln sich bevorzugt grosse Krystalle derselben. Bleibt die Konzentration nicht ganz auf der für die Bildung von $F_{\text{trikl.}}$ nötigen Höhe, so gewinnen die tetragonalen Keime an Möglichkeit der Entwicklung, bis schliesslich mit abnehmender Gesamtkonzentration des Systems die beträchtliche Keimbildungsgeschwindigkeit von $F_{\text{monokl.}}$ die Oberhand behält.

5. Ausser von den genannten Umständen wird das Auftreten einer der drei Verbindungen vor allem durch das p_H des Mediums beeinflusst. In ausgesprochen saurer Lösung ($p_H = 2,5 - 5$) bildet sich neben $F_{\text{monokl.}}$ reichlich $F_{\text{trikl.}}$ in u. U. sehr grossen Krystallen; in ganz schwach

saurer Lösung ($p_{\text{H}} = 6$) treten neben kleineren triklinen tetragonale Krystalle in den Vordergrund; in alkalischem Medium ($p_{\text{H}} = 8$) überwiegen die letzteren ohne gänzlich die triklinen (und auch monoklinen) zu verdrängen.

Insgesamt liegen die Bedingungen für gleichzeitige Entstehung der drei Phasen nahe beieinander; „diachrone“ Stoffzufuhr aber kann sie zugunsten der Bildung der instabilen Formen von kleinerer Keimbildungsgeschwindigkeit, jedoch grösserer Wachstumsgeschwindigkeit verschieben. — Temperaturniedrigung begünstigt in Flüssigkeiten von kleinem p_{H} das Auftreten von $F_{\text{trikl.}}$, in solchen von grösserem p_{H} die von $F_{\text{tetrag.}}$.

6. Anwesenheit von Fremdionen (einschliesslich H^+ in den durch die angegebenen p_{H} -Zahlen gezogenen Grenzen) kann charakteristische Habitusbeeinflussungen von Einzelkrystallen, speziell $F_{\text{trikl.}}$, zur Folge haben; für $F_{\text{tetrag.}}$ wurden solche unter den Bedingungen der Versuchsreihe A nicht, für $F_{\text{monokl.}}$ nur in geringem Umfange beobachtet.

Kolloide oder hochmolekulare Lösungsgenossen veranlassten bei unseren Versuchen keine Änderungen der Flächenkombination an Einzelkrystallen, sondern Abrundungen der Formen und Krystallisationsstörungen oder wenig charakteristische Aggregationen.

Bei der diachronen Bildung von Calciumoxalat durch topochemische Umsetzung von schwerlöslichen Salzkristallen (Verfahren B, vgl. unter 3.) war die Abscheidungsform ausgesprochen reaktionsspezifisch hinsichtlich der Krystallart und der Ausbildungsweise der betreffenden Phase.

7. Von grösster Wichtigkeit für die Ausgestaltung der Calciumoxalat-Formen sind die Umwandlungsvorgänge der instabilen Phasen, speziell der triklinen. Die Phasenverwandlungen können über die Lösung gehen oder sich topochemisch unmittelbar im Raum der instabilen Krystalle vollziehen. Auf welcher Stufe (tetragonal oder monoklin) sie primär Halt machen, hängt vom p_{H} des Mediums ab.

Die topochemisch entstehenden Gebilde sind nicht von vornherein gut entwickelte Krystalle, wie sie von den instabilen Krystallen aus durch Auflösung und Wiederausscheidung entstehen können, sondern müssen als gegliederte und individuell abgegrenzte Körper besonderer Art, d. h. als „Somatoide“, angesehen werden. Ihre Gestalt wird weitgehend vom Ausgangskrystall bestimmt, der den Reaktionsraum vorschreibt; indessen stellen sie im vorliegenden Falle vielfach Objekte dar, die man wohl speziell als „Schrumpfungsskelette“ bezeichnen kann, insofern sich in ihnen bereits die Symmetrieverhältnisse der ihnen zugrunde liegenden neuen Krystallphase auswirken. Sie können weiterhin durch Rekrystallisation oder Ausheilung zu regelrechten tetragonalen und monoklinen Krystallen werden. Hierdurch besteht die Möglichkeit, dass der schnell und bevorzugt nach einer Richtung zu grossen Individuen wachsende instabile triklone Krystall seinen sekun-

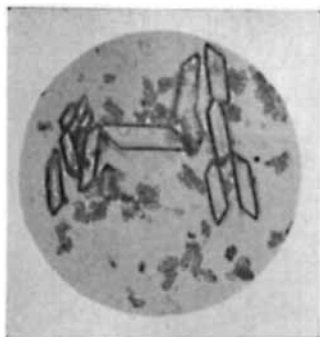


Fig. 1

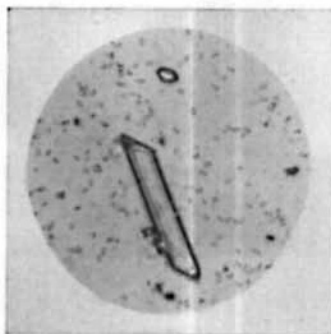


Fig. 2

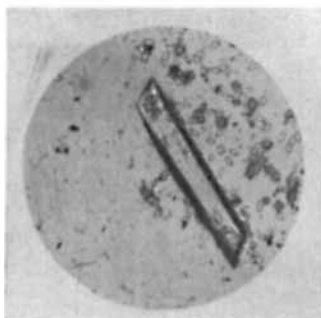


Fig. 3

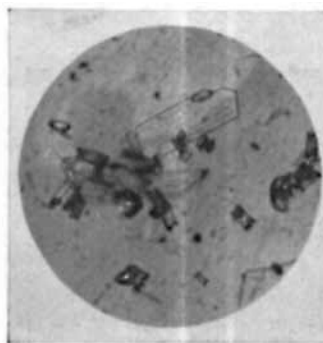


Fig. 4

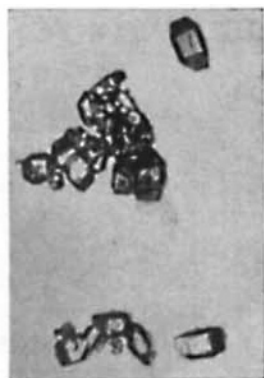


Fig. 5

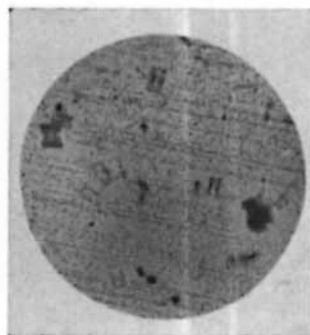


Fig. 6

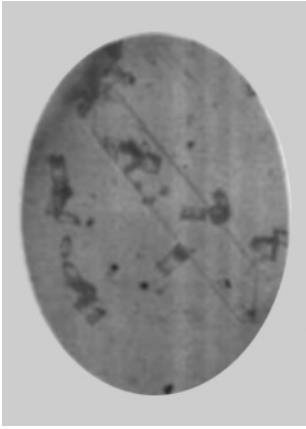


Fig. 7



Fig. 8

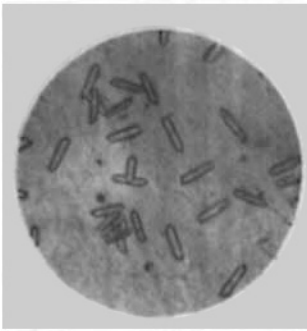


Fig. 9

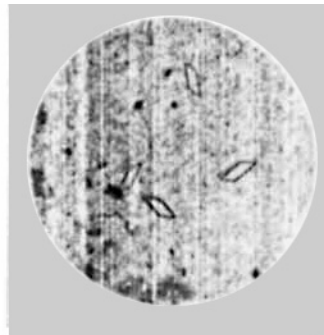


Fig. 10

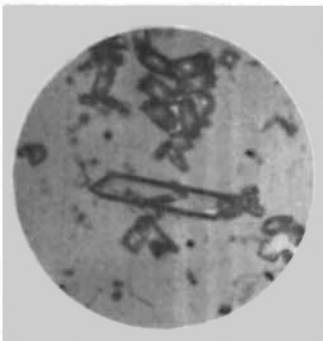


Fig. 11

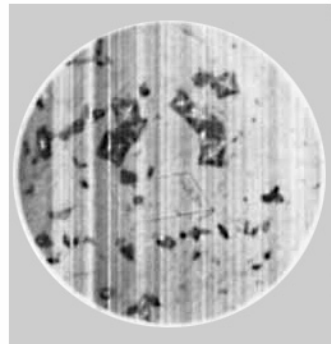


Fig. 12

Tafel III

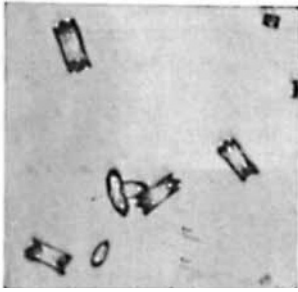


Fig. 13

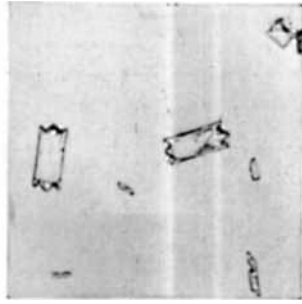


Fig. 14

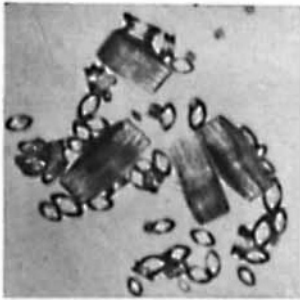


Fig. 15

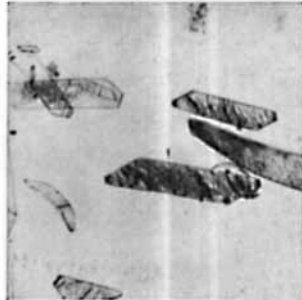


Fig. 16

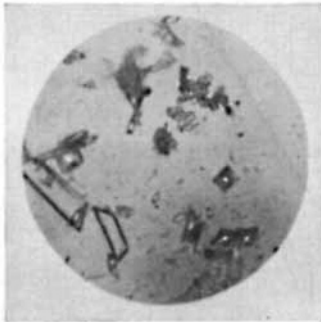


Fig. 17

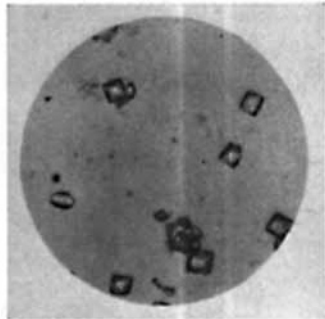


Fig. 18

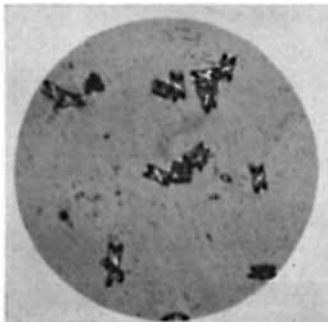


Fig. 19

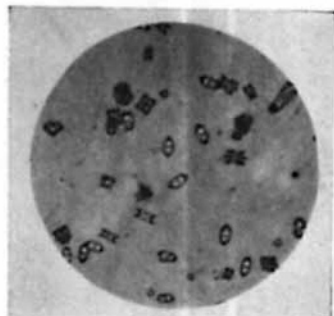


Fig. 20



Fig. 21
Raphiden ($\text{CaOx}_{\text{monokl.}}$) *Guajacum officinale*.



Fig. 22
 $\text{CaOx}_{\text{trikl.}}$ in innerkrystall.
Umwandlung \rightarrow $\text{CaOx}_{\text{monokl.}}$

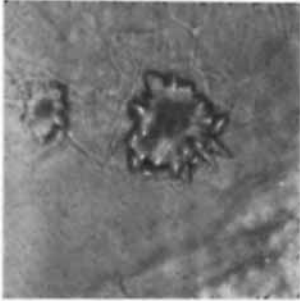


Fig. 23
 CaOx -Drusen / *Saponaria*.



Fig. 24
 CaOx -Drusen durch Zusatz von
wenig Zn^{++}

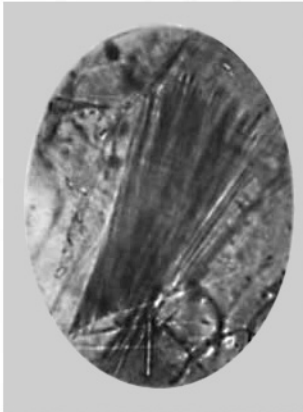


Fig. 25
Raphiden aus *Orchis* (Bündel).



Fig. 26
 $\text{CaOx}_{\text{monokl.}}$ pseudom. / Gips.

dären Umwandlungsprodukten einen Habitus aufdrückt, wie er an primär gebildeten tetragonalen und monoklinen Krystallen jedenfalls unter den hier eingehaltenen Bedingungen nicht beobachtet wird.

8. Die Versuche haben gezeigt, dass unter chemisch sehr einfachen Voraussetzungen eine ziemliche Mannigfaltigkeit von verschiedenen Formen reproduzierbar erhalten wird, dass diese aber doch auf eine begrenzte Zahl deutlich gegeneinander abgesetzter Typen eingeschränkt ist. So hebt sich ein gewissermassen abgeschlossener Formenkreis heraus, der von bestimmten Krystallarten und -formen, Somatoiden und Aggregaten gebildet wird. Da die Glieder dieses Formenkreises fast immer gleichzeitig auftreten, weil die äusseren Bedingungen, unter denen sie sich bilden und ineinander übergehen können, nahe beieinander liegen, erscheint der Formenkreis in seiner Gesamtheit als die eigentliche Bildungsform unter den betrachteten Umständen. Der „Formenkreis“ schliesst sich daher als eine weitere Art den sonstigen Arten von Bildungsformen an, die man als disperse Häufungen, krystalline Aggregate, Somatoide usw. unterscheiden kann, stellt also als Ganzes ein Objekt der Betrachtung dar.

9. Für die Beurteilung der pflanzlichen Vorkommen von Calciumoxalat liefern die Versuche einige neue Gesichtspunkte. Beachtenswert ist vor allem die Rolle, die eine instabile Vorform für die Gestaltung der in den Zellen beobachteten Ausscheidungen spielen kann.

Zu den Tafeln.

Die Beobachtung der charakteristischen Einzelheiten wird sehr gefördert durch die Benutzung einer Leselupe!

Tafel I.

Fig. 1: Typische trikline Tafeln aus saurer Lösung neben monoklinen Kryställchen und einzelnen somatoiden Umwandlungsprodukten. — (Leitz 7a. — Mica-Aufnahme, wie alle folgenden, wo nicht anders angegeben.)

Fig. 2 und 3: Dickere trikline Tafel in der Umwandlung zu monoklinen Körperchen.

Fig. 4: Dünne trikline Tafel in Umwandlung neben monoklinen Somatoiden (p_H 4).

Fig. 5: „Rhomboederartige“ bzw. isometrische trikline Krystalle. — (Vergr.: $\times 90$.)

Fig. 6: Tetragonale Somatoide aus kleinen triklinen Tafeln in Bicarbonatlösung (p_H 6,2) auf Keimuntergrund.

Tafel II.

Fig. 7 und 8: Grosse, dünne trikline Tafeln in Umwandlung zu monoklinen Somatoiden und tetragonalen Bipyramiden (p_H 5,1).

Fig. 9: Typische „B-platte“: kleinere trikline Tafeln auf feinem Keimuntergrund (p_H 6).

Fig. 10: Kleinere trikline Tafeln in eben beginnender Umwandlung, auf größerem Keimuntergrund (p_H 6).

Fig. 11: Relativ grosse Somatoide („B“), neben einem triklinen Krystall in innerer Umwandlung (p_H 4).

Fig. 12: Umwandlung trikliner Tafeln zu verzerrten tetragonalen Bipyramiden in Agar (p_H 2,6).

Tafel III.

- Fig. 13: Monokline Somatoide aus triklinen Tafelchen („A“ und „B“), (p_H 5–2,5). — (Vergr.: ×400.)
Fig. 14: Tetragonale Somatoide aus triklinen Tafelchen in Bicarbonatlösung („D“), (p_H 6). — (Vergr.: ×400.)
Fig. 15: Triklone „rhomboederähnliche“ Krystalle — zwischen kleineren monoklinen Somatoiden („A“ und „B“) — im Vakuum lamellar bzw. faserig aufgespalten. — (Vergr.: ×400.)
Fig. 16: Dünne triklone Tafeln erhitzt. — (Vergr.: ×110.)
Fig. 17: Störungseffekte an triklinen und tetragonalen Krystallen in 5% Zuckerlösung.
Fig. 18: Tetragonale Krystalle, abgerundet durch Gegenwart von Salep-schleim (p_H 5).
Fig. 19: Monokline Kryställchen, gefällt in gelatine-haltiger Flüssigkeit (p_H 5).
Fig. 20: Dasselbe in stärke-haltiger Flüssigkeit.

Tafel IV.

- Fig. 21, 22: Raphiden in Eujacum officinale; monoklines Monohydrat. — (Leitz 3);
zum Vergleich: grosse triklone Tafel in innerkrystallischer Umwandlung. — (Leitz 7a).
Fig. 23, 24: Drusen in Saponaria. — (Leitz 3);
zum Vergleich: Drusen durch Zusatz sehr kleiner Mengen Zn⁺⁺ (p_H 5,1). — (Leitz 7a).
Fig. 25, 26: Raphidenbündel aus Orchis. — (Leitz 3);
zum Vergleich: Pseudomorphosen nach Gipsnadeln, bestehend aus gleich orientierten monoklinen Oxalatkrystallen bzw. -somatoiden.

Bern, Anorganisches Laboratorium der Universität.

Untersuchungen über Prinzipien der genetischen Stoffbildung II

von V. Kohlschütter.

Zur Kenntnis des Verlaufs chemischer Reaktionen in Krystallen I.

Versuche an Kupferverbindungen

von V. Kohlschütter und Max Lüthi.

(18. VIII. 30.)

I. Einleitung.

Unter den topochemischen Reaktionen, deren allgemeinstes Merkmal darin liegt, dass sie irgendwie „örtlich gebunden“ verlaufen, lässt sich ein grosser Teil als Molekular-Prozesse, die sich in einem krystallinen Kraftfelde abspielen, definieren. Ein besonderer und zugleich extremer Fall dieser Art ist gegeben, wenn eine Reaktion im einheitlichen Krystall und allein mit seinem Material vor sich geht. Denn das Charakteristische des Zustandes, der hier die Bedingungen gibt, ist, dass die reagierenden Bestandteile sämtlich dicht gedrängt in bestimmten, richtungsweise verschiedenen Abständen angeordnet sind und daher chemische Vorgänge so gut wie Phasenbildungen nach allen Seiten unter dem

Zwänge gerichteter und richtender Kräfte stehen, die einerseits einen die Reaktion leitenden, anderseits auf das Erzeugnis wirkenden Einfluss voraussehen lassen.

Ersteres kann z. B. darin zu Tage treten, dass eine Reaktion nach bestimmten Richtungen in den Krystall eindringt (etwa beim Zerfall der Substanz in ausschliesslich gasförmige Produkte); letzteres wird sich besonders dann auswirken und — u. U. in Verbindung mit der vorgenannten Erscheinung — bemerkbar machen, wenn bei der Reaktion abermals fester Stoff entsteht. Denn dann werden die die Phasenbildung bedingenden Kräfte des neuen Stoffes und die sonstigen Reaktionsumstände in Wechselwirkung mit den durch die Gitterordnung des Ausgangsstoffes gegebenen Kräften und Raumverhältnissen treten, — also vor allem die morphologische Gestaltung des Produktes, seine Verteilungs- und Aggregationsart, beeinflusst werden. Es ist aber durchaus im Auge zu behalten, dass auch schon die Bildung sonst nicht oder nur schwer zustande kommender Molekelverbände erleichtert und besondere Reaktionsweisen der Krystallkomponenten veranlasst werden können.

Wir beschäftigen uns im Folgenden mit Fällen, in denen eine Neubildung fester Stoffe durch chemischen Abbau krystalliner Substanzen oder eine Reaktion zwischen Komponenten, die als feinbauliche Bestandteile im Krystall vorhanden sind, ohne Zutritt äusserer Agentien stattfindet. Die Fragen, von denen wir ausgingen und für die wir einiges Anschauungsmaterial gewinnen wollten, waren:

Lassen sich bei topochemischen Reaktionen dieser Art Erscheinungen beobachten, die auf einen Einfluss des krystallinen Zustandes oder spezieller krystallographischer Verhältnisse für den Verlauf der Reaktion und für die Stoffbildung in chemischer und morphologischer Hinsicht hinweisen? — Ergeben sich aus ihnen Anhaltspunkte über den Mechanismus spezieller topochemischer Reaktionen und die Besonderheit von solchen überhaupt? —

Chemischer Ab- und Umbau krystalliner Substanzen kann vor sich gehen, ohne dass völlige Zerstörung des Krystallgebäudes eintritt, oder im vollständigen Zusammenbruch einer Gitterordnung und im Neubau einer anderen innerhalb des ursprünglichen Krystalls bestehen, ohne dass der stoffliche Bestand des letzteren verändert wird. Für ersteres sind namentlich von *Rinne* instruktive Beispiele beigebracht worden, in denen der Gang der innerkrystallischen Reaktion sich optisch verfolgen liess; als einen Fall letzterer Art hat *H. W. Kohlschütter*¹⁾ den Übergang vom gelben zum roten Quecksilberjodid studiert.

Bei den folgenden Versuchen wurden in erster Linie Reaktionen ins Auge gefasst, bei denen krystallisierte Verbindungen sich unter Aus-

¹⁾ Kolloidchem. Beihefte 24, 315 (1927).

tritt von Materie durch Wärmezufuhr zersetzen; nur zur Ergänzung wurde in einzelnen Fällen auch ein Angriff durch Verminderung äusseren Drucks herangezogen. Die Analogie zwischen polymorphen Übergängen und Veränderungen, die eintreten, wenn ein fester Körper einen flüssigen oder gasförmigen Bestandteil verliert, ist aber, seit *Frankenheim* vor langer Zeit auf sie hingewiesen hat, geläufig; man wird daher die Erfahrungen bei blosser Krystallumwandlung und bei den hier betrachteten Vorgängen wechselseitig nutzbar zu machen suchen.

Beeinflussungen solcher Reaktionen durch krystallographische Verhältnisse des Ausgangskörpers können sich vor allem auf doppelte Weise offenbaren:

1. in der Ausbildung begrenzter und orientierter Zersetzungsfiguren, die äusserlich mitunter an die mit flüssigen Reagentien erzielbaren Ätzgruben erinnern, aber im Inneren durch Neubildungen in regelmässiger Gestaltung ausgefüllt sind;

2. darin, dass die zurückbleibenden festen Zersetzungsprodukte in dispersen Bildungsformen auftreten, deren Beschaffenheit vom Ausgangsstoff bestimmt wird.

Beide Erscheinungen treten durch die Raumgittervorstellungen zwanglos in einen Zusammenhang. Denn denkt man sich das ganze Gitter in grösseren Partien gleichzeitig oder auch nur in rascher zusammenhängender Ausbreitung zusammenbrechend, so kann man sich den neuen Stoff vorübergehend in molekularer Aufteilung, d. h. in einem Zustande der Amorphie oder dem eines „Pseudogases“, wie wir uns früher ausdrückten, vorstellen, worin die Sammlung zur Phase alsbald in im Mittel gleichen und — wegen der starken Annäherung der Teilchen — kleinen Raumbezirken zu primären und sekundären Aggregaten erfolgt: es entsteht ein disperser Körper von gleichmässiger, für den Ausgangszustand die Bedingungen und Begleitumstände der Zersetzung charakteristischer Ausbildungsart. Bei vorsichtiger allmählicher Zerstörung des Krystalls dagegen werden sich Anfangsstadien des Zusammenbruchs häufig in einzelnen kleinen Bezirken auf den Flächen oder auch mehr oder minder tief im Innern in Gestalt von Zersetzungsfiguren zeigen, wobei u. U. noch hinzukommt, dass die Reaktion an bevorzugten Krystallteilen (Kanten, Ecken, Störungsstellen) ansetzt.

Bildungsformen der erstgenannten Entstehungsweise sind im hiesigen Institut und seither auch sonst vielfach studiert worden; ebenso ist die letztere Erscheinung, speziell in der Form der Hydratverwitterung schon häufig Gegenstand von Untersuchungen gewesen¹⁾. Für beides hat

¹⁾ Die Bevorzugung von Kanten und Ecken bei topochemischen Reaktionen haben neuerdings *Schwab* und *Pietsch* an zahlreichen Beispielen verfolgt und als Beweis einer „Adlineation“ von Reaktionen an Festkörpern benutzt, für welche von ihnen eine Theorie entwickelt wurde. (Vgl. Z. El. Ch. **35**, 573 (1925); Z. physikal. Ch. [B] **5**, 1 (1929)).

Wir gehen hier auf diese Versuche absichtlich nicht ein, weil wir bald Gelegenheit haben werden, auf sie Bezug zu nehmen. Sie vorläufig beiseite zu lassen, obwohl sie

man sich indessen im allg. an das Ergebnis des Umwandlungsprozesses einer Krystallart gehalten, indem vor allem die Eigenschaften der dispersen Produkte, bzw. die Form und die Orientierung der Figuren ins Auge gefasst wurden; den eigentlichen räumlichen Verlauf der Reaktionen in Krystallen zu verfolgen, hat man sich weniger bemüht.

Immerhin konnte der Umwandlungsvorgang $\text{HgJ}_{2\text{gelb}} \rightarrow \text{HgJ}_{2\text{rot}}$ (l. c.) genügend unmittelbar beobachtet werden, um erkennen zu lassen, dass und wie er von den Gitterkräften oder der Gitterordnung gewissermassen „geführt“ wird, denn die Reaktion folgt bestimmten kristallographischen Richtungen und wird von der Ausbildungsart des Krystalls beeinflusst. — Ein anderes schönes Beispiel, das zeigt, wie eine gerichtete topochemische Reaktion in Krystallen auch der quantitativen und theoretischen Behandlung zugänglich gemacht werden kann, haben nach dem vorläufigen Abschluss unserer Versuche *Hume* und *Colvin* in der Entwässerung von Kaliumbioxalat-hydrat beigebracht¹⁾.

Die Vermehrung solcher Beobachtungen ist erwünscht für einen Einblick in die Kinetik und den Mechanismus topochemischer Reaktionen. Wir waren daher bestrebt, an vergleichbarem Material Auswirkungen des krystallinen Zustandes in ihrem Zusammenhang mit bestimmten chemischen Vorgängen kennen zu lernen. Dabei mussten wir uns darauf beschränken, zunächst einmal in einer Reihe von Fällen den Gang der Reaktion im Krystall und den Gestaltungsprozess des aus ihr hervorgehenden Stoffes zu beobachten, wenn wir auch hofften, schon hieraus Einiges über die Reaktionsweise der in Form feinbaulicher Krystallbestandteile vorliegenden Materie zu erfahren.

II. Frühere Beobachtungen.

Die ältere Literatur über derartige Reaktionen in Krystallen, in der sich viele gute Beobachtungen und anschauliche Beschreibungen finden, ist von *O. Lehmann*²⁾ zusammengestellt worden; sie betrifft hauptsächlich die Verwitterung von Salzhydraten.

Aus ihr soll eine Untersuchung von *C. Pape*³⁾, obwohl sie für abgetan gilt, nicht unerwähnt gelassen werden. Es wird darin unternommen, die Verwitterungsfiguren allgemeingültig auf ein System von „chemischen“ Achsen zurückzuführen. *Pape* erwartete, dass diese Regelmässigkeit sich überall da wiederfinden werde, „wo von einer krystallisierten chemischen Verbindung ein Bestandteil durch irgendwelche gleichmässige und konstant wirkende Ursache, mag sie nun Wärme oder sonst etwas sein, getrennt wird“, und hielt für möglich, „dass jeder chemische Angriff einer krystallisierten Substanz, einerlei

ananeinander analoge Erscheinungen betreffen und auch wirklich in gewissen Beziehungen zu unseren Versuchen stehen, ist gerechtfertigt, weil sie nicht nur unter anderen Gesichtspunkten, sondern auch unter grundsätzlich anderen Bedingungen ausgeführt sind, da es sich dort um Vorgänge handelt, die durch ein äusseres Reaktionsmedium veranlasst werden, nicht um innerkrystallische Reaktionen. Die Erscheinungen kommen auf anderem Wege zustande und sind daher von anderer Art. Tatsächlich wurden auch „Adlineationseffekte“ der von *Schwab* und *Pietsch* beschriebenen Art bei unseren Versuchen nur ganz untergeordnet und sekundär beobachtet.

¹⁾ Proc. Roy. Soc. A. **125**, 635 (1929).

²⁾ Molekularphysik II, 43 (1889).

³⁾ Pogg. Ann. **124**, 329 (1865); **125**, 513 (1865).

ob ein Bestandteil zurückbleibt oder nicht, oder ob ein Körper neu hinzutritt, nach Grösse und Richtung ein ganz ähnliches vom Krystallsystem abhängiges Gesetz befolgt.“

In der Folgezeit sind gegen die Behauptung, dass die Verwitterungsflecke stets einer Ellipse entsprechen, die aus einem „Verwitterungsellipsoid“ ableitbar sei, — zuerst von *Blasius*, Z. Kryst. **10**, 221 (1885), zuletzt wohl von *Gaubert*, Bull. Soc. franç. Minéral., **24**, 476 (1901) — viele abweichende Befunde geltend gemacht worden, und dasselbe gilt für die Vermutung von *Exner* sowie *Schrauf*, dass ihr Auftreten auf bestimmten Flächen mit der Spaltbarkeit in Beziehung sei, ebenso wie für die von *Sohnke*, dass es mit der Wärmeleitung zusammenhänge.

Das braucht indessen nicht zu bedeuten, dass die Beobachtungen, auf die sich jene Meinungen stützten, gänzlich unrichtig waren, oder die zu ihrer Deutung herangezogenen Faktoren überhaupt keine Rolle spielen. Die Erscheinungen der Krystallreaktionen sind fast in jedem Einzelfalle komplexer, als dass sie durch eine einzige Gesetzmässigkeit beschrieben werden können.

Es ist daher auch sicher nicht dasselbe, ob ein Hydrat durch Erwärmung an der Luft, wie bei *Pape*, oder im Exsikkator bzw. durch Behandeln mit einer Wasser entziehenden Flüssigkeit, wie bei *Blasius* und anderen, zersetzt wird. Elliptische Figuren werden bei der Verwitterung an der Luft tatsächlich vielfach beobachtet, aber sie kommen durch ein Zusammenwirken verschiedener Umstände zustande, und die Ansicht, dass sich in ihnen auf ein rechtwinkliges Achsensystem beziehbare Krystalleigenschaften äussern, ist heute natürlich überholt.

Schon in jenen alten Arbeiten deuten manche beiläufige Bemerkungen an, dass die Ausbildung von Zersetzungsfiguren einerseits vom Ausgangskrystall, andererseits von Eigenschaften des Produktes bestimmt wird. Eine ausführliche Untersuchung dieser Tatsache für ein einzelnes Objekt bietet eine Arbeit von *Grengg*¹⁾ über Entwässerungsfiguren am Gips, in welcher versucht wird, die Abhängigkeit der äusseren Form der Figuren von den Umständen aufzuklären, und namentlich auch die Substanz und die Bildungsbedingungen der zierlichen Bildungen, die oft das Innere der Brennflecke füllen, Beachtung finden. Es zeigt sich, dass 1. die Zersetzung der Gipskrystalle in sehr bestimmter Weise von Krystallrichtungen geleitet, 2. auch die Anordnung und Gestaltung der durch Wasserabgabe entstehenden Verbindungen von den krystallographischen Verhältnissen des ursprünglichen Krystalls mitbestimmt wird, dass sie aber auch ihr eigenes Krystallisations- und Aggregationsvermögen betätigen. Daneben tritt sehr deutlich der zusammengesetzte Mechanismus der Vorgänge in dem Einfluss hervor, den sekundäre, aber zwangsläufig mit der Reaktion verbundene Umstände auf die morphologischen Erscheinungen haben, sodass der Fall einen lehrreichen Beitrag zum Problem der „organisierten Stoffbildung“ liefert.

Wir geben 2 Tafeln der Arbeit von *Grengg* verkleinert wieder, weil sie eine gute Anschauung von dem allgemeinen Charakter der in Frage stehenden Erscheinungen vermitteln (vergl. S. 983).

Mit einigen weiteren Substanzen hat *Gaubert*²⁾ Versuche angestellt, und ein zahlreiche Stoffe und Erscheinungen umfassendes Material über Zersetzungsfiguren auf der Oberfläche von Salzhydratkrystallen hat

¹⁾ Z. Kryst. **55**, 1 (1915).

²⁾ L. c.

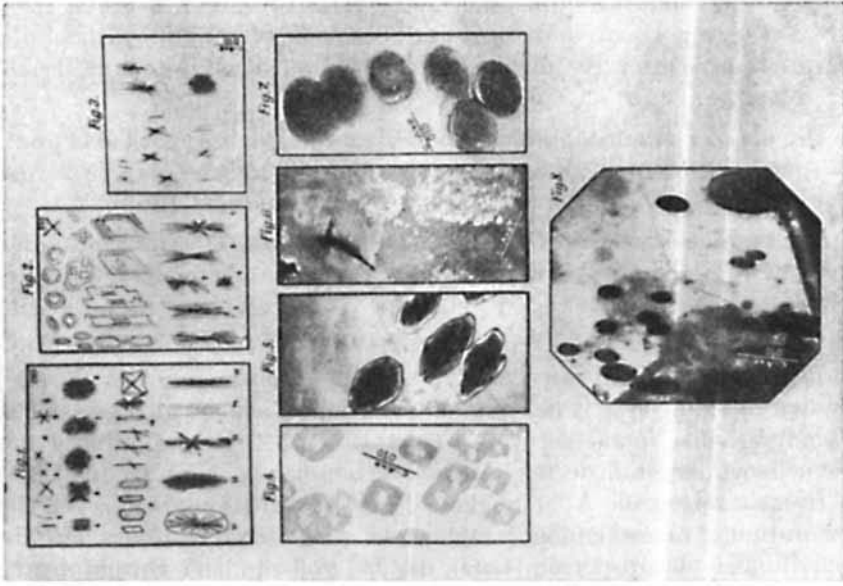


Fig. 2 (nach Grengg).

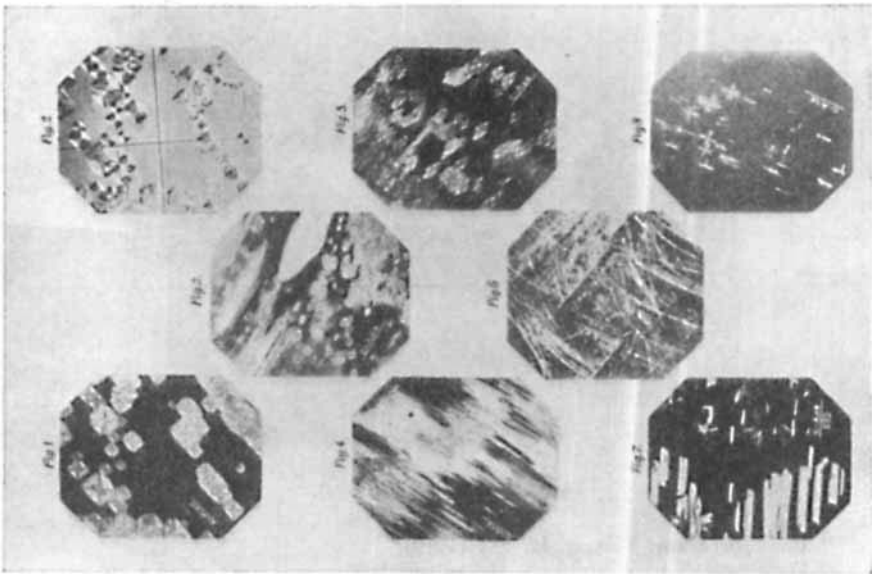


Fig. 1 (nach Grengg).

*Gaudefroy*¹⁾ zusammengebracht, der sich verschiedener Methoden der Entwässerung bediente und eine Klassifikation der Figuren nach ihrer äusseren Form und inneren Struktur vornahm, jedoch den Mechanismus ihrer Bildung nicht klar stellte, obwohl er ihm Beachtung schenkte.

Da die Zersetzungsfiguren vielfach ausgesprochen stoffspezifisch sind, ist aber die Komplexität der Phänomene als etwas, das in seiner Ganzheit zu betrachten ist, von besonderem Interesse.

Die regelmässige Gestalt der Ausfüllungen von Oberflächenfiguren macht die typische Dispersität vollständig umgewandelter Krystalle verständlich: das Zersetzungsprodukt ist gewissermassen die Summe räumlich ähnlicher Reaktionseinheiten im Inneren.

Recht anschaulich wird dies durch Beobachtungen von *Rinne*²⁾ über den Vorgang des Kalkbrennens am einheitlichen Calcitkrystall in Verbindung mit Versuchen von *Feitknecht*³⁾ über Brennprodukte aus verschiedenen krystallisierten Calciumverbindungen. Die Brennfiguren *Rinne's* zeigen die Abhängigkeit des Reaktionsverlaufs von der Gitterordnung unverkennbar; anderseits wird deren Einfluss auf die Beschaffenheit des dispersen $[\text{CaO}]$, das bei vollständiger Durchführung des Brennprozesses entsteht, durch die Untersuchung von *Feitknecht* ins Licht gerückt. So wird für einen konkreten Fall der unmittelbare Zusammenhang zwischen den beiden Äusserungen eines Einflusses des Krystallbaues bei topochemischen Reaktionen dargetan.

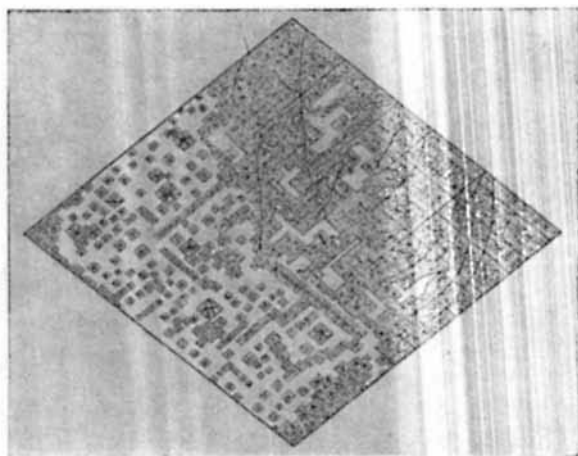


Fig. 3 (Skizze nach *Rinne*).

¹⁾ Bull. Soc. franç. Minéral. **42**, 284 (1919).

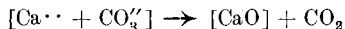
²⁾ Festschrift f. V. *Goldschmidt*, Heidelberg 1927.

³⁾ Helv. **6**, 337 (1923).

Rinne macht für den molekularen Mechanismus der Reaktion im CaCO_3 -Krystall, im Hinblick darauf, dass $\text{Ca}^{\cdot\cdot}$ und $\text{CO}_3^{\prime\prime}$ als Feinbauelemente die Gitterplätze besetzen, plausibel, dass der Vorgang sich nicht nach dem Schema



wie er gewöhnlich aufgefasst wird, sondern nach



abspielt. Derartige Betrachtungen erscheinen bei genauerer Kenntnis der Gitter- und Gruppenstrukturen durchaus zulässig und können die Anschauungen über die Reaktionsweisen der Stoffe sehr erweitern. Bei unseren Versuchen wurden sie vereinzelt in Fällen angewendet, die wenigstens die Möglichkeit und Richtung ihres Ausbaus andeuten.

III. Das Untersuchungsmaterial.

Unser Versuchsmaterial wurde zunächst etwas willkürlich ausgesucht; bestimmend für die Wahl war, dass mikroskopische Beobachtungen an erhitzten Einkrystallen vorgenommen werden sollten. Infolgedessen wurde Ausschau nach Stoffen gehalten, die einerseits gut krystallisierbar und handhabbar sind und an denen andererseits ein Reaktionsvorgang leicht hervorgerufen werden kann und kontrastreich zum Vorschein kommt. Unter solchen Gesichtspunkten schienen die farbigen Kupfersalze geeignete Objekte abzugeben, zumal sie ausserdem die Möglichkeit einer weitgehenden Variation in der Natur der Verbindungen boten, während diese doch durch Zugehörigkeit zum gleichen Element von vornherein in einem gewissen Zusammenhang bleiben. — Hinzu kam, dass uns von anderen Untersuchungen her präparative Erfahrungen und unmittelbar geeignetes Material zur Verfügung stand; dies aber war wertvoll, weil sich im Laufe der Arbeit ergab, dass an die Beschaffenheit der Untersuchungsobjekte ziemliche Anforderungen gestellt werden müssen.

Die Individuen vieler an sich brauchbar scheinender Substanzen wiesen bei stärkerer Vergrößerung sichtbare Störungsstellen im Inneren und Unebenheiten auf den Flächen auf. Wir erfuhren auch die Bedeutung des schon von *Pape* gegebenen Hinweises, dass Krystalle für Zersetzungsbearbeitungen ebenso sorgfältig wie für kristallographische Bestimmungen getrocknet werden müssen: offensichtlich gehen von eingetrockneten Lösungstropfen Keimwirkungen aus, welche die Reaktion vorzeitig auslösen und in zufällige Richtungen drängen. — Dass Verletzungen guter Krystalle dieselbe Wirkung haben, ist seit *Faraday* wohlbekannt.

Oft bestätigt wurde auch die Erfahrung, dass nicht nur Mischkrystalle wesentlich weniger leicht verwittern als die Komponenten, sondern ebenso Krystalle, die in ihr Gitter nichtisomorphe Fremdstoffe aufgenommen haben. Ein gutes Beispiel hierfür bietet das Calciumcarbonat-hexahydrat, dessen Stabilisierung durch kleine Gehalte an Kupfersalz bzw. organischer Substanz *Kohlschütter* und *Egg*¹⁾ qualitativ gezeigt, *Topley* und *Hume*²⁾ messend verfolgt haben. Ausser der Verzögerung des Zerfalls lässt sich in solchen Fällen vielfach eine „Ablenkung“ der Reaktion im Krystall und eine Beeinflussung des Reaktionsprodukts beobachten. Infolgedessen ist natürlich auch der Reinheitsgrad einer Substanz u. U. von grossem Einfluss auf das Verhalten.

¹⁾ Helv. 8, 703 (1920).

²⁾ Proc. Roy. Soc. A 120, 211 (1928). — (Proc. Leeds Phil. Soc. 1927.)

Am besten konnten wir im allgemeinen mit Krystallen von 0,2 bis 0,8 mm Durchmesser arbeiten, die entweder durch vorsichtige Siebung aus einem grösseren Quantum sorgfältig krystallisierten Materials herausfraktioniert oder direkt auf kleinen Glasplatten zur Abscheidung gebracht wurden. Unter 10—20 Individuen, die gleichzeitig behandelt und beobachtet wurden, fanden sich dann fast immer einige, die einwandfrei waren. Bei kleineren Individuen macht sich der Einfluss von Störstoffen stärker geltend, grössere zeigen leichter „triviale“ Störstellen im Innern und ungleichmässige Ausbildung der Flächen, doch haben wir gelegentlich auch an Einkrystallen bis 0,5—0,8 cm beobachtet. — Für Versuche ungeeignet sind natürlich schliesslich auch Substanzen, die man zwar gut krystallisiert erhält, die aber ehe oder während die innerkrystallische Reaktion stattfindet, ihren Zustand ändern, z. B. beim Erwärmen direkt oder „im Krystallwasser“ schmelzen und dergleichen.

Die Durchführung der Versuche verursachte so durch die Vorbereitung des Materials mehr Mühe, als nach der Einfachheit des Planes und des Beobachtungsverfahrens zu erwarten war.

IV. *Arbeitsweise.*

Zur Hervorrufung der Reaktionen wurden die Salze je nach ihrem durch Vorversuche ermittelten Verhalten auf verschiedene Weise erhitzt und entweder unmittelbar während des Erhitzens oder in Pausen desselben sorgfältig mikroskopiert.

Im ersteren Falle wurde ein elektrischer Heizapparat auf der Mikroskopplatte verwendet, der Temperaturen bis ca. 200° zu erreichen gestattete: Eine starke Kupferplatte mit einem Loch über der Öffnung des Objektisches ragte aus dem eigentlichen Heizkörper heraus; auf sie kam das Objektglas mit den isoliert aufgestreuten Krystallen zu liegen. Der sich hier bisweilen geltend machende Misstand, dass die im Gesichtsfeld liegende Stelle nicht direkt erhitzt wurde, konnte in gewissen Fällen mit Erfolg durch Benutzung von Objektträgern aus dem besser wärmeleitenden Quarz eingeschränkt werden.

Eine etwas andere Art der Erhitzung unter Verwendung desselben Heizapparates war auf folgende Weise möglich: Die Kupferplatte wurde mit einem dünnen nach aussen isolierten Kupferblech umwickelt, das eng der Platte anlag und oben und unten die Öffnung für die Beleuchtung frei liess. Zwischen Platte und Mantel wurden an dieser Stelle Deckgläschen eingeschoben, so dass man einen geschlossenen Mikroskopierofen erhielt; das zu untersuchende Material wurde auf dünnen Glasplättchen eingebracht.

Dem unerwünschten Zustand, dass die Temperatur an der Erhitzungsstelle schwer direkt zu messen war, begegneten wir dadurch, dass wir Krystalle von Substanzen mit definiertem Schmelzpunkt entweder dicht neben das Untersuchungsobjekt brachten, also gewissermassen die technische Methode der Temperaturbestimmung mit Sinterkegeln in die Mikroarbeit übertrugen, oder den Heizeffekt mit ihrer Hilfe feststellten, indem eine Kurve aufgenommen wurde, aus der sich entnehmen liess, welche Temperatur in bestimmter Zeit nach dem Anheizen mit bestimmter Stromstärke erreicht war.

Zuletzt konnten wir uns auch des neuerdings von den Optischen Werken *C. Reichert* zur Schmelzpunktbestimmung konstruierten Apparates bedienen, bei dem ein Kondensator erhitzt und die Temperatur unmittelbar abgelesen wird.

Substanzen, die sich erst oberhalb 200° zersetzen, wurden in einem grösseren Ofen oder Heizkasten auf gemessene Temperaturen gebracht, wobei die Krystalle in solcher Art eingeführt wurden, dass dieselben Individuen vor und nach der Erhitzung zu beobachten waren.

V. Versuche.

A. Entwässerung von Aquosalzen.

Ältere und neuere Versuche über innerkrystallische Reaktionen wurden, soweit sie die hier in Betracht gezogenen Erscheinungen betrafen, hauptsächlich an Salzhydraten ausgeführt. Wir haben daher Anschluss an sie gesucht und im Bereich der Kupferverbindungen boten sich dann natürlich der Vitriol und die Sulfatdoppelsalze vom Typus des Schönits als nächstliegende Objekte dar.

Mit dem Kupfervitriol haben fast alle Forscher, die sich in grösserem Umfange mit Zersetzungs Vorgängen fester Körper befasst haben, gearbeitet. Er hat seine Rolle gespielt bei der Ermittlung der Gesetze des Gleichgewichts und der Kinetik heterogener Reaktionen und andererseits — seit *Mendelejeff* und *Werner* — bei der Entwicklung der Koordinationslehre, die in der heutigen Krystallochemie eine so weitgehende Bestätigung und Vervollkommnung erfahren hat. Die Konstitutionschemie stellt ihn als einen Prototyp der Aquo-kordinationskomplexe hin; unter Gesichtspunkten der Krystallophysik, wie sie *Hund* zur Anwendung gebracht hat, wird man dementsprechend für den Vitriolkrystall ein „Koordinationsgitter“ annehmen. Mit alledem aber sind Beziehungen bezeichnet, die bei dem von uns ins Auge gefassten Gegenstande Berücksichtigung verlangen.

Wie der Vitriol sind wohl auch Aquosalze von der Art des Schönits $K_2Cu(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ und des Chlorids $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ zu betrachten, die wir daher bei der Besprechung ihm anreihen, während andere Hydrate, die im folgenden behandelt werden, wie wir glauben, sachgemässer mit anderen Verbindungsklassen zusammengeordnet werden.

Bei Durchsicht der früheren Beobachtungen, speziell über *Zersetzungsfiguren am Kupfervitriol*, fällt nun auf, wie verschieden die Effekte beschrieben werden, obwohl sie meist ausgeprägt befunden und sicher nicht nur nach einem zufälligen Einzelfall geschildert wurden. Wir selbst haben unter Bedingungen, die wir nach sonstigen Angaben gewählt und auf unsere Weise eingehalten haben, vollkommen reproduzierbar immer die gleichen Erscheinungen bekommen. Sie entsprachen teilweise auch unverkennbar dem, was andere Beobachter gefunden, wichen aber andernteils doch einigermaßen davon ab, sofern wir uns nach den Beschreibungen das richtige Bild gemacht haben¹⁾.

Dieser Sachverhalt ist schon recht wesentlich, denn er ist nach vielen Erfahrungen dahin zu beurteilen, dass die Zersetzungsprodukte, die in Gestalt umrandeter, im Innern spezifisch strukturierter und gegliederter Gebilde erhalten werden, nach der Art von „Bildungsformen“ aus dem Zusammenwirken verschiedener physikalischer und chemischer Faktoren hervorgehen. Der einzelne Faktor hängt relativ empfindlich von den Bedingungen ab; infolgedessen tritt mit einer bei

¹⁾ Nur *Gaudefroy* gibt zwei wenig gute Abbildungen: In der einen erkennen wir eigene Beobachtungen wieder, die andere ist für die uns interessierenden Erscheinungen zu undeutlich und bezieht sich ausserdem auf eine andere Entwässerungsmethode.

verschiedenen Beobachtern fast unvermeidlichen Verschiebung derselben auch eine solche des Gesamteffektes auf. Tatsächlich hält es nicht schwer unter gleichen allgemeinen Bedingungen derartige Änderungen hervorzurufen und sie auf Umstände zurückzuführen, die gewiss vielfach nicht beachtenswert erschienen sind, — z. B. die Grösse der Objekte, ihre gehäufte oder isolierte Lagerung, die Geschwindigkeit und die Art des Entzugs sowie der Abführung des Wassers. Diese Erfahrungen haben zum Teil ihren Grund darin, dass bei wasserreichen Hydraten die Wasserabgabe in Stufen erfolgen kann, und dies wieder hat Folgen für die Erscheinungen nicht nur weil als Endprodukte u. U. verschiedene Körper vorliegen, sondern schon weil während der Reaktion vorübergehende Rückbildungen von Substanzteilen und gegenseitige Beeinflussungen stattfinden können, die die Ausbildungs- und Aggregationsweise differenzieren, selbst wenn schliesslich die gleiche Verbindung vorhanden ist. Der Umstand, dass es sich um topochemische Reaktionen handelt, die erfahrungsgemäss besonders empfindlich auf derartige Einflüsse ansprechen, spielt hierbei keine geringe Rolle.

Wenn wir daher im Folgenden verhältnismässig kurz über die Vorgänge bei den gewöhnlichsten Kupfersalzen hinweggehen, so geschieht das nicht, weil die Verhältnisse dort am einfachsten sind, sondern weil sie sich als besonders kompliziert erweisen. Ihre nähere Verfolgung rückt sie in andere Zusammenhänge als zunächst untersucht werden sollten, weswegen wir erst später ausführlicher darauf zurückkommen.

Von vornherein bleibt indessen auch hier beachtenswert, dass die Effekte stets eine gewisse Geschlossenheit zeigen: es treten räumlich abgegrenzte, in sich in bestimmter Weise unterteilte Figuren auf, und diese entsprechen nur wenigen Typen, die wohl eine gewisse Variationsbreite und Übergänge aufweisen, aber sich nicht kontinuierlich einander angleichen. Hierin machen sich Wirkungen des krystallinen Feldes geltend, in welchem die Vorgänge sich abspielen, so dass sich auch aus den Sekundär- und Folgeerscheinungen, welche die unmittelbare Beobachtung beherrschen, doch noch Anzeichen dafür ergeben, wie die Reaktionen in Krystallen ansetzen, ihren Weg nehmen und zusammengehalten werden. Derartige Feststellungen hat man dann aber auch da im Auge zu behalten, wo die Einzelheiten des Reaktionsverlaufs in der vollständigen Zerstörung des ursprünglichen Zustandes untergehen: Sie werden wichtig für die Kinetik und die Beurteilung der Teilvorgänge einer in ihrem Gesamtablauf verfolgten Reaktion.

Gemäss den vorstehenden Bemerkungen weisen wir hier nur an der Hand einiger Abbildungen auf Beobachtungen hin, die jene vom krystallinen Reaktionsraum bedingten Wirkungen illustrieren.

1. Kupfersulfat. $[\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}]$.

Die triklin-pinakoidalen Krystalle waren in zwei Ausbildungsarten zur Verfügung:

A. Gleichzeitig auskrystallisiertes Material, fraktioniert gesiebt; kleine Einzelkrystalle und Aggregate aus wenigen Individuen von rhomboederartigem Habitus mit

relativ wenigen, glatten Flächen, 0,5–0,7 und 0,3–0,5 mm in den Diagonalen. Die grössten Flächen, „Prismenflächen“, der vertikalen Zone (\parallel c-Achse) angehörig (110) oder (100); schmale Endflächen (111).

B. Langsam gezüchtete grössere Krystalle 0,3–0,6 cm (0,1–0,2 g): flächenreichere Formen, teilweise ausgesprochen tafelig \parallel c-Achse, glatte Flächen, mitunter gestreift; einzelne Individuen kurz prismatisch mit grosser Endfläche, „Basis“ (111).— Individuen beider Arten wurden vielfach gleichzeitig behandelt.

Bei langsamer Erhitzung auf der Heizplatte oder im Heizkasten treten bei ca. 50° vereinzelte Punkte, unregelmässig verteilt, zuerst auf den Flächen der Vertikalzone auf, die sich bei gleichbleibender Temperatur rasch in zweifacher Art entwickeln können:

1. zu kreisrunden weissen „Pusteln“, von zentralen Sprüngen durchsetzt, aus splitterigem dispersem Material bestehend, teils in den Krystall eingearbt, teils aus der Fläche heraustretend und abbröckelnd, bei Dunkelstellung des Krystalls zwischen + Nicols schmale helle Linie längs des Randes;

2. zu langgestreckten elliptischen „Flecken“ mit nicht ganz regelmässiger Umrandung. Diese liegen alle in der Hauptsache parallel der c-Achse und sind von diagonalen Sprüngen durchsetzt, die im Keimpunkte zusammenlaufen oder durch einen gradlinigen in der Längsachse laufenden Spalt in Verbindung gesetzt sind. Ihr Füllmaterial ist kreidiger als das der Pusteln, aber oft strahlig geordnet.

Pusteln und Flecke entstehen auf den Endflächen deutlich schwieriger; dagegen greifen auf Flächen der vertikalen Zone beginnende Figuren auf die Endflächen unter Vervollständigung ihrer normalen Gestalt über. — Eine Bevorzugung der Kanten beim Angriff findet nicht statt; auch wo Figuren dicht an Kanten zu liegen scheinen, sind sie von ihnen noch durch einen freien Streifen getrennt. — Auf den Flächen, mit denen der Krystall aufliegt, entwickeln sich die Flecke schneller; durch unangegriffene Flächen-teile hindurch sieht man, dass sich die Oberflächenfiguren als geschlossene abgerundete Gebilde in der Krystallmasse fortsetzen. — Sie wachsen nur bis zu einer gewissen Grösse; beim Weitererhitzen treten immer neue Pusteln und Flecke auf, die sich allmählich so dicht nebeneinander lagern, dass die Unterteilung in Reaktionsräume nicht mehr auffällig ist; sie bleibt aber oft lange erkennbar.

Auf Fig. 4 (Tafel I) sind die beschriebenen Erscheinungen deutlich zu sehen; Fig. 5 stellt ein Detail aus ersterer dar.

„Pusteln“ und „Flecke“ sind von einander unabhängige Entwicklungsformen des Angriffs, wie in Fig. 6 schön hervortritt: Die ersteren wachsen sich nicht zu Flecken aus; die Ausbreitung der letzteren umgeht vorher gebildete „Pusteln“ ohne wesentliche Ablenkung.

Auf den kleinen Krystallen des Materials A entstanden schneller und zahlreicher Pusteln als längliche Flecke unter Bedingungen, wo auf den grossen Krystallen B beide zu beobachten waren. Dafür konnte man bei vorsichtigem Arbeiten auf A die Pustelbildung von Anfang an verfolgen: sie beginnt damit, dass sich um einen Punkt — besonders im polarisierten Licht erkennbar — ein kreisförmiger Fleck abhebt; in ihm treten dann kleine zentrale Risse auf, und schliesslich blättert die Fläche vom Zentrum her auf.

Die Bildung der länglichen Figuren wird — auch auf dem Material A — erleichtert, wenn die Krystalle durch ganz kurzes Verweilen im Vakuum über Phosphorpentoxyd hierfür „aktiviert“ werden.

Bei mehrstündiger Einwirkung des Vakuums zeigen sich auf den Flächen der Vertikalzone sehr charakteristische Angriffsstellen mit deutlichen Beziehungen zum triklinen Krystallbau: längliche unregelmässige Flecke bis schärfer umrandete viereckige Figuren mit einer Vierfeldertheilung, alle in der Längsrichtung parallel den vertikalen Kanten und faserig strukturiert. Sie erscheinen als blassblauer, opaker Anflug im auffallenden, als bräunliche Schicht im durchfallenden Licht und hellen zwischen Nicols auf, wenn der Krystall in Dunkelstellung, sind dunkel, wenn er hell ist. — Die allgemeine Orientierungsrichtung des Materials ist auf Fig. 7 an einem langsamer über Schwefelsäure entwässerten Krystall zu überblicken: die Figuren haben eine lange Rippe (den vertikalen Kanten parallel) und eine oder zwei schräg dazu liegende. Dieselben Richtungen deuten sich ganz scharf schon in den ersten Angriffsstellen als feine Linien an.

Wird ein eben in dieser Weise angegriffener Krystall erhitzt, so setzt ausschliesslich an solchen Stellen die Entwicklung der langgestreckten Flecke an; die ersten Figuren gehen dabei in den letzteren unter, treten aber in deren Mitte als Aufbruchrisse noch wieder hervor (Fig. 9). — Wird umgekehrt ein Krystall, auf dem es eben zur Pustel- oder Fleckenbildung gekommen, ins Vakuum gebracht, so läuft der Angriff von diesen aus auf der Krystallfläche in der bevorzugten Richtung weiter (Fig. 8).

Es scheint ziemlich sicher, dass es sich bei den durch Verminderung des Wasserdampfdruckes bei gewöhnlicher Temperatur hervorgerufenen Figuren nicht ausschliesslich um die Gangspuren der Entwässerungsreaktion handelt, sondern dass das austretende Wasser in die Vorgänge eingreift, indem es als Adsorptions- oder Flüssigkeitsschicht eine Art „Kriecheffekt“ verursacht, bei dem der Forttransport von gelöstem, bzw. die Ablagerung von wieder ausgeschiedenem Material durch die Gitterstruktur des ursprünglichen Krystalls gelenkt wird.

Dafür, dass eine solche Mitwirkung der flüssigen Phase in Betracht kommt, sprechen auch schon Züge in der Gestalt und Entwicklungsweise der tiefer in den Krystall eindringenden Zersetzungsfiguren, besonders aber Erscheinungen, die einerseits bei Behinderung des Wasseraustritts während des Erhitzens, anderseits bei der Wiederwässerung angegriffener Krystalle auftreten. Da diese Beobachtungen aber, wie oben angedeutet, mehr in das Gebiet der komplexen Gestaltungsvorgänge gehören, soll hier nicht näher auf sie eingegangen werden.

In bezug auf die eigentlichen innerkrystallischen Reaktionen lassen die Feststellungen am Kupfervitriol immerhin das Folgende erkennen: Die Reaktion beginnt an vereinzelt, unregelmässig verteilten Punkten, wobei Unterschiede nach der Lage der Flächen sich geltend machen, eine Bevorzugung von Kanten und Ecken aber nicht stattfindet. Sie breitet sich von den Keimpunkten in regelmässig gestalteten begrenzten Räumen

aus und kann dabei nach kristallographischen Richtungen geführt werden. Die Grösse der Individuen hat Einfluss auf die Art und Entwicklung des Angriffs, und die Gitterkräfte des Ursprungskrystals wirken auf die Neubildungen in Konkurrenz mit deren eigenem Gestaltungsvermögen. Hierbei schieben sich sekundäre Vorgänge infolge von Rückwirkungen des abgespaltenen Wassers in den beobachtbaren Gesamtverlauf der Reaktion ein.

2. Kupferschönite. $[K_2Cu(SO_4)_2 \cdot 6 H_2O]$
und $[(NH_4)_2Cu(SO_4)_2 \cdot 6 H_2O]$.

Die beiden isomorphen monoklin-prismatischen Schönite kamen als frisch aus der Lösung gewonnene plattige Krystalle (von 0,5—2 mm) zur Verwendung. Die Hauptbeobachtungsfläche war die Basis (001), die gewöhnlich Rechtecksform mit zwei durch (011) abgestuften Ecken zeigte; die Prismafläche (110) war nur schmal ausgebildet.

Auf dem Heitzisch wurden nahe bei 60° Anfänge einer Reaktion sichtbar. Die ersten Stadien gingen gewöhnlich sehr rasch vorüber und waren nur bei vorsichtigstem Arbeiten zu beobachten. Winzige Punkte traten auf und daneben rundliche Flecke, die für Tropfen unter der Oberfläche gehalten werden konnten. Um die ersten Punkte, die sich dabei etwas vergrösserten, hob sich bald danach eine meist kreisrunde Zone mit unregelmässig radialen Linien ab, die sich als feine Sprünge erwiesen.

Brachte man in diesem Stadium den Krystall in eine feuchte Atmosphäre, so verschwanden die Angriffsspuren vollständig durch erneute Wasseraufnahme. Dies Verhalten erklärt, warum es schwer ist, die Erscheinungen festzuhalten; denn eine Wiederwässerung kann auch bei fortgesetzter Erwärmung durch Wasserabgabe aus tieferen Teilen des Krystalls herbeigeführt werden.

Leichter zu beobachten sind die weiteren Stufen des Angriffs. Es entwickeln sich elliptische, nicht immer ganz regelmässig umgrenzte Flecke, die — alle einander und einer Kante parallel — in verschiedener Grösse über die Basis zerstreut liegen und letztere schliesslich völlig bedecken. In ihnen heben sich spinnen- oder kreuzartige Gebilde ab, deren Arme die Tendenz zu haben scheinen, sich den Kanten der Krystallfläche parallel zu stellen. Über die Natur dieser Skelette liess sich auch im polarisierten Licht nichts Näheres ermitteln, obwohl dies von Interesse gewesen wäre, weil die Entwässerung der Schönite zu zwei sich möglicherweise getrennt ordnenden Sulfaten führt. NH_4 - und K -Schönit verhalten sich im allgemeinen, d. h. hinsichtlich der Zersetzungstemperatur und der Erscheinungsfolge, gleich; ein deutlicher Unterschied zeigt sich nur darin, dass die Figuren beim Kaliumsalz von Anfang an grösser ausfallen (Fig. 10, Tafel II).

Beim Wasserentzug im Vakuum zeigen sich oberflächliche Bildungen, die an diejenigen beim Vitriol erinnern: rautenförmige Flecke mit regelmässigen Rippen, hauptsächlich aber faserige Spindeln, die sich als Ausblühungen erkennen lassen und an der Luft schnell verwildern. Sie sind auf der Basis streng in einer Richtung orientiert, entsprechen

aber auch wohl sekundären Bildungen. Sie setzen auffällig an zuvor unsichtbaren Wachstumslinien an, die hierdurch zur Entwicklung kommen, nicht aber an Kanten. Charakteristisch ist im übrigen auch für die Schönite, dass die Reaktion an getrennten Keimpunkten ihren Ausgang nimmt, sich in begrenzten Räumen entwickelt, und durch die kristallographischen Verhältnisse gelenkt wird.

3. Kupferchlorid. $[\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}]$.

Das Salz konnte aus heisser stark salzsaurer Lösung in hellblauen rhombischen Krystallen von prismatischem Habitus mit glatten Flächen erhalten werden.

Ein Angriff setzt bei ca. 80° , wieder von zerstreuten Punkten aus, ein. Es entwickeln sich längliche, meist Rechtecken mit abgerundeten Ecken vergleichbare Figuren, doch auch solche, die sich stark einem Sechseck nähern. Sie liegen alle parallel der längeren Kanten der Prismenflächen, treten aber auch auf den Endflächen auf. Ihr Inneres ist nach der Tiefe zu durch feinstrahliges braunes Material ausgefüllt.

Die Reaktion breitet sich langsamer als beim Sulfat aus, so dass auch bei weit fortgeschrittener Zersetzung die Umrisse der Figuren gut erkannt und ebenso die Erscheinungen bei der Wiederwässerung an feuchter Luft verfolgt werden können. Hierbei fällt auf, dass das Salz nicht wieder blau wird und auch die Angriffsfiguren scharf in ihrer Form und Struktur erhalten bleiben. Die verwitterten Krystalle sind also nicht wieder heilbar, sondern das disperse Material innerhalb der Figuren geht ohne Formänderung in Hydrat über, wobei die Grünfärbung möglicherweise durch basisches Salz verursacht wird, weil beim Erhitzen schon spurenweise Hydrolyse stattfindet.

Auch hier ist demnach die Lenkung der Reaktion durch das Krystallgefüge unverkennbar, während sich zugleich komplizierende Reaktionen zwischen den Krystallbestandteilen andeuten, die über die blosse Wasserabgabe hinausgehen.

B. Zersetzung von fettsauren Salzen.

1. Kupferformiat.

a) $[\text{Cu}(\text{CHO}_2)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}]$.

Das Salz wurde durch Lösen von reinem Kupferhydroxyd in Ameisensäure gewonnen und aus heissem Wasser umkrystallisiert. Die hellblauen Krystalle erwiesen sich als das Tetrahydrat, das von *Groth* als monoklin-prismatisch mit vollkommener Spaltbarkeit nach (001) beschrieben wird. — Die Individuen unseres Präparates bildeten meist Prismen fast von Würfelform und gestatteten gut die Beobachtung aller Hauptflächen.

Bereits bei 30° zeigen sich die Spuren einer einsetzenden Reaktion: Auf den Prismenflächen treten blitzschnell feine, im durchfallenden Lichte dunkle Striche auf, die von einem Kantenpaar aus parallel zum anderen nach der Mitte schiessen. Die Striche vermehren und verbreitern sich rasch und bald ist die ganze Fläche von ihnen bedeckt. Der Krystall hat seine scharfen Kanten verloren und ist in lauter kleine Plättchen aufgespalten, fällt aber erst auseinander, wenn er mechanischem Druck ausgesetzt wird. (Fig. 11, Tafel II.) Auf der Basis nimmt die Reaktion einen anderen Verlauf: die Verdunkelung für die Durchsicht schreitet von allen 4 Kanten gleichmässig nach innen vorwärts.

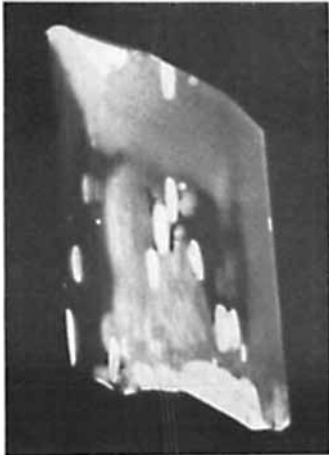


Fig. 4 $\times 6$



Fig. 5 $\times 48$



Fig. 6 $\times 12$

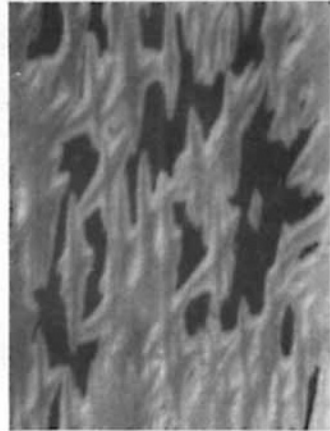


Fig. 7 $\times 36$



Fig. 8 $\times 12$



Fig. 9 $\times 12$

Tafel II

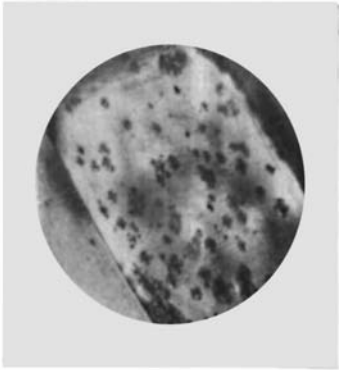


Fig. 10 × 500

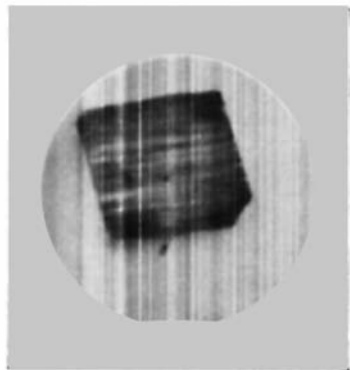


Fig. 11 × 250



Fig. 12 × 450



Fig. 13 × 250

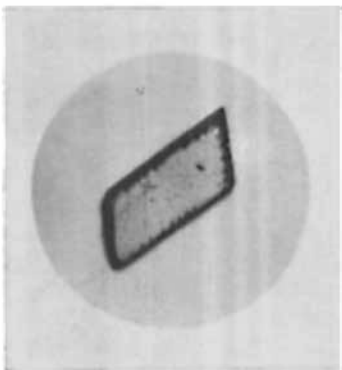


Fig. 14 × 180

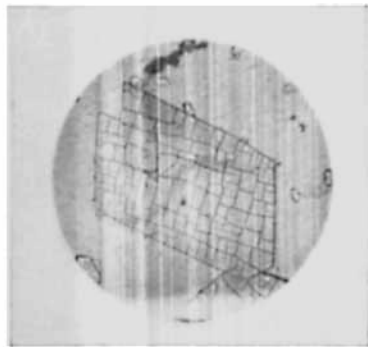
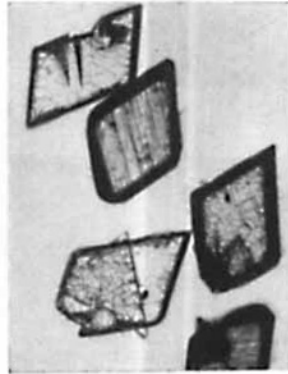


Fig. 15 × 250

Tafel III



Fig. 16 × 300



← grün

← blau

Fig. 17 × 82

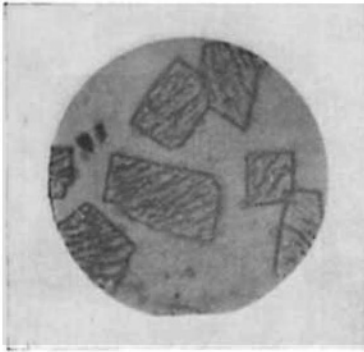


Fig. 18 × 400

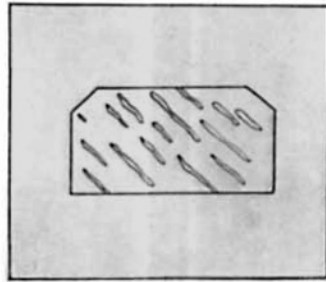


Fig. 19

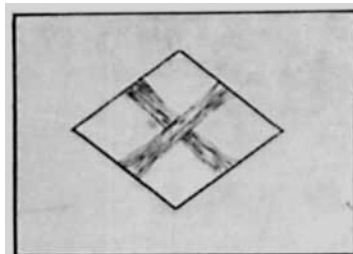


Fig. 20

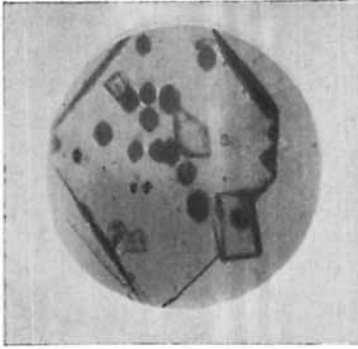


Fig. 21 × 500

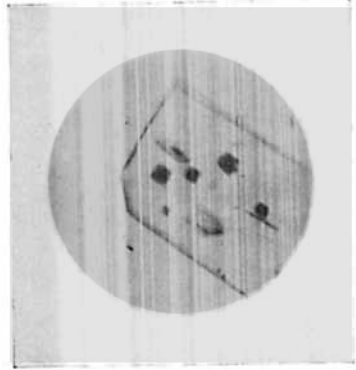


Fig. 22 × 250

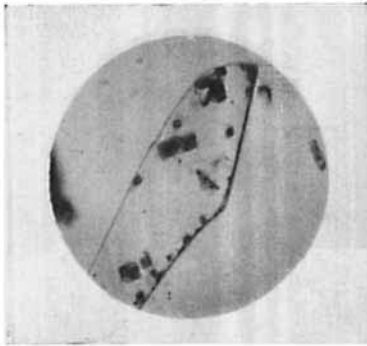


Fig. 23 × 250

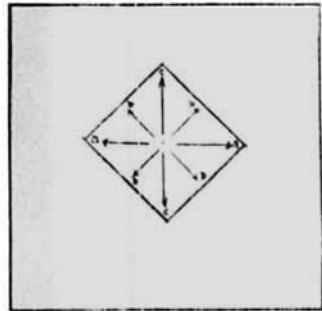


Fig. 24

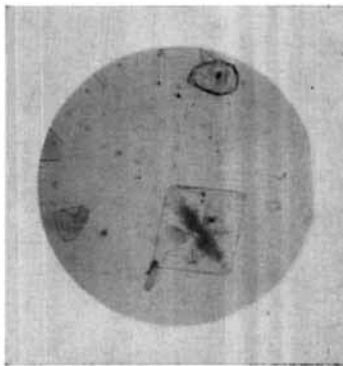


Fig. 25 × 250

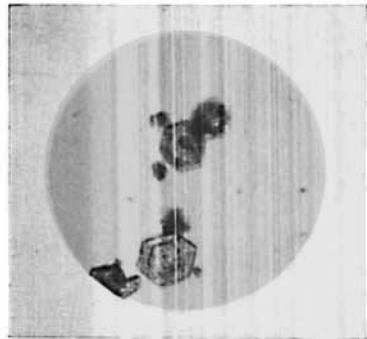


Fig. 26 × 300

Ähnliches hat *H. W. Kohlschütter* für die allotrope Umwandlung des gelben Quecksilberjodids beschrieben, wo sich ebenfalls ein solcher Vorgang über die Basis schiebt und die Reaktion auf den Prismenflächen „von einem buchartigen Aufblättern der glatten Ebenen begleitet“ ist. Da es sich dort um einen rhombischen Krystall, hier dagegen um einen monoklinen handelt, ausserdem der Chemismus beider Vorgänge ganz verschieden ist, muss die Analogie wohl nicht in der individuellen Gitterstruktur, sondern darin gesucht werden, dass in beiden Fällen offenbar „Schichtenkrystalle“ vorliegen.

Die Reaktion setzt in den einzelnen Schichten nicht zugleich und nicht von den gleichen Kanten her ein und ergreift diese auch nicht in einer bestimmten Reihenfolge; sie springt also anscheinend nicht von einem Schichtebenenpaket auf das nächste über.

Art der Erhitzung und Grösse der Individuen scheinen keinen bestimmenden Einfluss auf den Gang der Reaktion zu haben; hat diese einmal eingesetzt, so schreitet sie mit grosser Geschwindigkeit fort. Unverkennbar wird der Vorgang von den krystallographischen Verhältnissen geleitet, und zwar folgt er den Gittergraden der Schichtenebenen, in deren Richtung auch die Spaltbarkeit verläuft.

Dass die Aufblätterung eine chemische, nicht bloss eine mechanische Ursache hat, — etwa die Wärmeausdehnung — geht daraus hervor, dass bei 30—40°, wo sich die Erscheinung abspielt, genau 2 Mol Wasser abgegeben werden. Eine grössere Gewichtsabnahme, die ziemlich nahe 4 Mol Wasser entspricht, erfolgt bei 75—80°. Eine Veränderung in diesem Stadium liess sich nicht mehr beobachten. Die auf 80° erwärmten Krystalle erscheinen unter dem Mikroskop vollständig weiss, so dass eine tiefergreifende Zersetzung bzw. eine Reaktion zwischen den Salzionen, die als Reduktionswirkung des Formiatrestes hätte erwartet werden können, offenbar nicht stattgefunden hat.

Will man wagen, hieraus einen krystallochemischen Schluss zu ziehen, so kann es der sein, dass zwei Wassermolekeln die Verbindung der Schichtenebenen vermitteln. Die kubische Ausbildungsform des Salzes legt dann sogar die weitere Vermutung nahe, dass im ursprünglichen Hydrat eine räumlich koordinative („oktaedrische“) Absättigung des Cu-Kations durch vier Wassermolekeln und zwei Formiat-reste vorhanden ist, von denen zwei der ersteren zusammen mit den Anionen in der Ebene der Schichten, zwei darüber und darunter liegen und die Nachbarschichten zusammenhalten. Der Austritt der letzteren verursacht die Loslösung der Ebenen voneinander und wird, indem er den Zusammenbruch des koordinativen Systems nach sich zieht, auch in ihnen chemische Veränderungen hervorbringen, ohne jedoch ihren Zusammenhang zu lösen.

Ein solcher Deutungsversuch steht nicht nur mit allgemeinen Erfahrungen aus der Koordinationschemie der Kupfersalze in Einklang¹⁾, sondern findet auch an Betrachtungen, die durch die Eigenschaften der basischen Kupfersalze nahegelegt werden, eine Stütze. Ebenso kann die Analogie zum Quecksilberjodid hier noch einmal herangezogen werden. Denn bei diesem werden die Beobachtungen über die Art der Ausbreitung der durch einen molekularen Anstoss ausgelösten Umwandlung verständlich, wenn man annimmt, dass der Zusammenbruch des instabilen

¹⁾ Vgl. hierzu: B. 37, 1153 (1904) und besonders *French und Lowry*, Proc. Roy. Soc. A. 106, 489 (1924), wo die innere Komplexbildung bei den fettsauren Cu-Salzen durch Absorptionmessungen bewiesen und die Beziehungen dieser Komplexe zur Hydratbildung diskutiert werden.

Gitters dem koordinativen System folgt: eine Störung an einer Stelle setzt sich wie das Zusammenfallen eines Kartenhauses durch dieses fort.

Wir kommen auf diese Betrachtungen in Zusammenhang mit weiteren Versuchen über die Cu-Formiate und röntgenographischen Untersuchungen zurück, die von *H. Nitschmann* ausgeführt wurden.

b) $[\text{Cu}(\text{CHO}_2)_2]$.

Das wasserfreie Salz wurde durch Eindunsten einer 75—80° warmen Lösung oder durch Übergießen von $\text{Cu}(\text{OH})_2$ -gel mit 20-proz. Ameisensäure dargestellt. Zum Unterschied von dem hellblauen Tetrahydrat und seinem vollständig weissen Entwässerungsprodukt, zeigt es sattblaue Farbe. Seine Zusammensetzung wurde durch Verglihen zu Kupfer(II)oxyd und elektrolytische Kupferbestimmung festgestellt.

Gut entwickelte Krystalle sind nicht leicht zu erhalten; wir bekamen zunächst nur kleine (0,04—0,08 mm) längliche Tafeln von sehr geringer Dicke mit grader Auslöschung parallel den Kanten als brauchbare Beobachtungsobjekte.

Erst neuerdings hat *H. Nitschmann* ausgeprägtere Formen gewonnen: kleine rhombische Tafeln und, besonders charakteristisch, grössere mit den Umrissen eines Trapezes oder gleichschenkeligen Dreiecks, die längs den parallelen Kanten bezw. der Dreiecksbasis parallel auslöschen.

Die Krystalle verändern sich erst oberhalb 150°, indem eine Verschleierung der Durchsicht unter homogener Verfärbung ins Grünliche oder Bildung kleinster isolierter schwarzer Punkte eintritt, die grösstenteils im Innern liegen. Für letztere wurde an den grösseren Krystallen eine eigentümliche Gruppierung zu Feldern beobachtet, deren Bedeutung uns noch nicht klar ist, die aber jedenfalls in einer Beziehung zur Krystallstruktur steht (Fig. 12, Tafel II).

In den kleinen länglichen Tafeln ist augenfälliger das Auftreten von scharfen Strichen in verhältnismässig weitem Abstand, so dass z. B. auf eine Länge von 0,08 mm nur 3—4 gleichmässig verteilt sind.

In ganz kleinen Individuen findet eine Spaltung statt, bei der im fortgeschrittenen Stadium zahlreiche schwarz erscheinende spindelförmige Splitter abgeschleudert werden. Die Zersplitterung erfolgt quer zu der Richtung, in der bei grösseren Individuen die scharfen Striche entstehen. Es wurde nie beobachtet, dass an ein und demselben Individuum beide Erscheinungen auftraten.

Spindelformen sind vielfach die Äusserung einer Wechselwirkung zwischen Oberflächen- und Krystallisationskräften. Man wird daher auch hier an eine sekundäre Formung des beim Zerfall des Gitters gebildeten Materials auf solcher Grundlage denken und von der Beobachtung vorläufig als Andeutung eines Momentes der Stoffgestaltung Notiz nehmen.

2. Kupferacetat. $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$.

Durch Umkrystallisieren des Handelsproduktes oder Auflösen von reinem Kupferhydroxyd in Essigsäure erhält man leicht das blaugrüne Monohydrat, für welches angegeben wird, dass es von 100° an Wasser, von 115° an auch Essigsäure und Spuren von Aceton abgibt. — Nach *Groth* krystallisiert das Salz monoklin-prismatisch mit vollkommener Spaltbarkeit nach (001), ziemlich vollkommener auch nach (110); uns lagen zumeist nach der Basis oder dem Prisma tafelig ausgebildete Individuen verschiedener Grösse vor, die Flächen mit ähnlichem rhomboiden Umriss zur Beobachtung boten, aber gemäss dem starken Dichroismus entweder blau oder grün erschienen.

Krystalle von durchschnittlich $0,8 \times 0,6$ mm zeigten bei verschiedener Art der Erhitzung keine wesentlichen Unterschiede; die Reaktionen

schiene sehr scharf bei bestimmten Temperaturen einzusetzen. Dabei liessen sich drei verschiedene Erscheinungen auseinanderhalten, von denen zwei auf der Basis, die dritte auf Prismenflächen auftraten:

1. In sehr vielen Versuchen wurde bis 105° meist nichts Auffälliges beobachtet, abgesehen von einer geringen Verdunkelung der Farbe oder unbedeutenden Trübung. Dennoch ergab sich ein Gewichtsverlust, der genau einem Mol Wasser entsprach; dieses verlässt also den Krystall fast spurlos, sodass die Erscheinungen, die bei gesteigerter Temperatur beobachtet werden, von einer bereits weitergehenden chemischen Zersetzung herrühren müssen. Nur gelegentlich und schwer reproduzierbar, sodass die genauen Bedingungen nicht angegeben werden können, gegebenenfalls jedoch deutlich ausgeprägt, bildeten sich nahe bei 100° auf der rhombusförmigen Basisfläche kleine durchsichtige Figuren, der Umgrenzung der Krystallfläche und unter sich ähnlich. (Fig. 13, Tafel II.) Ihre längere Ausdehnung liegt genau parallel der längeren Diagonale der Tafel; ihre Grösse variiert um einige μ ; die Doppelbrechung geht auch innerhalb der Figuren nicht verloren. Bei nur geringer Temperatursteigerung sind sie plötzlich wieder verschwunden.

2. Bei 115 bis 120° erscheint eine andere, wiederum nur für die Basisfläche charakteristische Zeichnung, die ihrerseits mit grosser Konstanz auftritt. Sie beginnt im Innern der Fläche in Gestalt kleiner Markierungen und entwickelt sich mit ziemlicher Geschwindigkeit zu einem Netzwerk von feinen Linien, die mit einigen Streuungen im ganzen doch 2 Hauptrichtungen zu folgen scheinen. Die Linien verbreiten sich beim Weitererhitzen nicht, und dünne Individuen, wie Fig. 15, Tafel II, eines zeigt, verändern ihr Aussehen bis zur vollständigen Umwandlung in Oxyd kaum mehr. Bei dickeren Individuen wird vorher (zwischen 125 und 130°) die auf den anderen Flächen stattfindende Reaktion sichtbar (Fig. 14, Tafel II).

Der Anblick des Netzwerkes erinnert an gesprungenes Glas, doch machen der Umstand, dass die Sprünge immer die gleichen Richtungen einhalten und die Krystalle auch bei leichtem Druck nicht auseinanderfallen, sowie die Feststellung, dass mit dem Auftreten der Linien ein Gewichtsverlust, welcher den Hydratwassergehalt übersteigt, auftritt, wahrscheinlich, dass es sich hier doch nicht einfach um eine mechanische Sprengung, sondern um irgendwelche gerichtete chemische Vorgänge handelt.

Da diese auf der Basis (001) verlaufen, könnte für die Bildung des Liniensystems die „ziemlich vollkommene“ Spaltbarkeit nach (110) als Ursache des regelmässigen Ganges der Reaktion in Betracht fallen.

3. Deutlich verschieden von den eben beschriebenen Erscheinungen sind diejenigen auf Flächen, die als solche pinakoider Prismen anzusprechen sind. Die Reaktion beginnt hier bei 115 — 120° ebenfalls in Form des Auftretens anfänglich sehr scharfer Linien, die mit der Um-

grenzung immer den gleichen Winkel von ca. 16° bilden. Allmählich jedoch verbreitern sich die Linien, indem senkrecht zu ihnen dicht gedrängt kurze Schraffen sich ausbilden, wodurch schliesslich die ganze Fläche verdunkelt wird.

Der Krystall verliert auch an Festigkeit, und durch leichten mechanischen Druck können Stücke zum Abspringen gebracht werden, wobei aber in der Regel nicht die Striche als Bruchflächen dienen, wie das z. B. der rechte untere Teil des Krystalls auf Fig. 16, Tafel III, zeigt.

Die beschriebenen Erscheinungen treten am gleichen Krystall stets streng getrennt nach den Flächen auf; nur bei ganz dünnen Individuen wird die zuletzt erwähnte nicht beobachtet, weil eben dort die Prismenflächen kaum ausgebildet sind.

Wir fügen hier eine Aufnahme von *H. Nitschmann* ein, der beobachtete, dass von den anscheinend gleich dicken Tafeln desselben Präparates alle blau durchsichtigen die glasartigen Sprünge, alle grünen die Parallelstriche geben, sodass offenbar die ersteren der Basis, die letzteren dem Prisma entsprechen (Fig. 17, Tafel III).

Die sichtbaren Veränderungen gehen auch hier wieder, wie beim Formiat, chemischen Zersetzungsvorgängen parallel, wie die Verfolgung des gleichzeitigen Gewichtsverlustes zeigt:

1 h erhitzt auf	Gewichtsverlust	Aussehen der Krystalle
$< 100^\circ$	6,95%	Vollständig unverändert
105°	9,18%	Kaum getrübt
$115-120^\circ$	9,31%	Anfänge von Sprungbildung auf der Basis
$125-130^\circ$	12,78%	Prismenflächen völlig undurchsichtig
Theoret. für 1 Mol H_2O	} 9,12%	

Über den näheren Zusammenhang lässt sich vorläufig schwer etwas sagen. Der blosse Austritt von Hydratwasser bringt auf jeden Fall eine nur verhältnismässig schwache Störung des Krystallgefüges hervor. Das Verschwinden der nicht regelmässig beobachteten orientierten Verwitterungsfiguren ist offenbar als eine Ausheilung der angegriffenen Fläche durch aus dem Innern nachdringendes Wasser zu betrachten, ähnlich wie beim Schönit erwähnt; sie ist möglich, weil der Zusammenhang im ganzen noch besteht. Bei den Aufspaltungen kann man fragen, ob die Lockerung des Krystallgefüges durch thermische Energiezufuhr als das Primäre den Eintritt chemischer Reaktion als das Sekundäre erleichtert, oder ob umgekehrt eine chemische Wechselwirkung zwischen den Baubestandteilen, die bestimmten Richtungen folgt, den Zerfall vorbereitet. Für beides lassen sich theoretische Erwägungen und unmittelbare Anzeichen geltend machen, doch wäre es bei dem gegenwärtigen Stande der Beobachtungen verfrüht, sie zu diskutieren.

3. Kupferpropionat und -butyrat.

Die Salze wurden aus elektrolytisch erhaltenem Kupferhydroxyd und den entsprechenden Säuren hergestellt. Das Propionat konnte aus wässriger Lösung, das

Butyrat dagegen nur aus Alkohol als krystallisiertes Produkt erhalten werden; es gelang nicht die freie Ausscheidung so in die Hand zu bekommen, dass geeignete Einzelindividuen entstanden. Liess man aber die Krystallisation direkt auf Objektträgern vor sich gehen, so trat immer ein beträchtlicher Teil in brauchbaren dünnen Individuen auf, neben solchen, deren Form mit den inmitten der Lösung ausgeschiedenen, meist dicken und kleinen Krystallen übereinstimmte, so dass offenbar nur ein Unterschied im Habitus vorlag. — Beide Salze sind von tiefgrüner Farbe; ihre Zusammensetzung entspricht Monohydraten; jenes ist monoklin, dieses triklin.

Beim Propionat trat eine sichtbare Reaktion gegen 100° ein, indem feine Linien sichtbar wurden, die jedoch, anders als beim Acetat, mehr wellig, immerhin einander annähernd parallel und in einem bestimmten Winkel zu einer der Kanten verliefen (Fig. 18 und 19, Tafel III). Bei Steigerung der Temperatur setzten an diesen Linien — ähnlich wie beim Acetat, jedoch etwas vergrößert — kurze Querstreifen an. Die Zeichnung erscheint auf den hellgrün durchscheinenden Flächen braungelb; das nicht angegriffene Material dazwischen zeigt immer noch Doppelbrechung. Diese Reaktionsspuren greifen immer mehr um sich und färben schliesslich die ganze Fläche homogen braun.

Bei ca. 200° springt die Fläche plötzlich eigenartig auf. Die Sprünge, die in der gleichen Richtung wie die ersten liegen und ebenfalls einander annähernd parallel laufen, reissen messbare Vertiefungen in die Fläche und durchschneiden sehr dünne Krystalle vollständig, lassen sie aber in ihrer Umgrenzung unversehrt. Ob sie durch eine Kontraktion der Masse oder durch Abführung von Material verursacht werden, liess sich nicht feststellen.

Bei dickeren, nicht direkt auf Objektträgern abgeschiedenen Krystallen konnte eine Bildung von Punkten beobachtet werden, die sich bei starker Auflösung als strahlige Aggregate erwiesen. Die ungünstige Form des Materials erlaubte nicht zu ermitteln, ob dies, wie beim Acetat, auf einer zweiten, kristallographisch verschiedenen Fläche stattfand.

Das auf Glas abgeschiedene triklone Butyrat zeigte schöne Plättchen von Rhombusform ($0,4 \times 0,3$ mm), an denen eine deutlich geleitete Reaktion beobachtet werden konnte. Es bildet sich — allerdings erst bei 160 — 170° — über die ganze Krystallfläche hinweg eine kreuzartige Zeichnung aus feinen Streifen aus, die sich in der Farbe nur ganz wenig vom übrigen Krystall abhebt. Gewöhnlich laufen die beiden Arme des Kreuzes im ganzen parallel zu den Krystallkanten und zeigen nur die Tendenz sich nach dem Rande hin etwas zu verbreitern. Ein Arm geht mit seiner Längsstreifung über diejenige des anderen hinweg, was wohl bedeutet, dass sich die Balken in zwei verschiedenen Ebenen entwickeln (Fig. 20, Tafel III). In seltenen Fällen trat noch ein Arm in der Richtung der längeren Diagonale auf.

Der geringe Kontrast gegen die übrigen Teile des Krystalls, der eine photographische Festhaltung der Erscheinung nicht gelingen liess, macht wahrscheinlich, dass, wie beim Formiat und anfänglich beim Acetat, nur ein Austritt von Hydratwasser die chemische Ursache derselben ist. — Auch bei der polymorphen Umwandlung des Quecksilberjodids setzt die Reaktion häufig in Gestalt der Bildung eines feinen Streifens auf der Mitte der Fläche ein. Die Verbreiterung des Streifens bzw. das Auseinandergehen der Streifung gegen den Rand hin, hat seinen Grund vielleicht darin, dass mit dem Eintreten der Reaktion die Schichtebenen sich lockern und verziehen, was ebenfalls beim Queck-

silberjodid gefunden wird; jedenfalls wird sie verständlich, wenn man sie mit Kohäsionsverhältnissen im Momente der Entwässerung in Zusammenhang bringt¹⁾. — Bei weitergetriebener Erhitzung verdunkelt sich der Krystall mehr und mehr, bewahrt aber seinen Zusammenhalt.

C. Zersetzung basischer Salze.

Die basischen Kupfersalze waren unlängst Gegenstand einer Studie von T. Labanukrom²⁾, die vor allem den Ausbildungs- und Aggregationsverhältnissen dieser krystallinen Verbindungen nachging. Für unsere Versuche an sie anzuknüpfen, lag aus mehreren Gründen nahe: Auch bei den dort verfolgten Erscheinungen handelte es sich letzten Endes wie hier um die Auswirkung krystall-chemischer Umstände auf die Aggregationsform, sowie die Beeinflussung der Ausbildungsart dieser und der Einzelindividuen durch zwangsläufig bei der Bildungsreaktion auftretende Produkte und Bedingungen. Ausserdem wurden topochemische Umsetzungen untersucht, deren Kenntnis für die allgemeine Beurteilung von Krystallreaktionen lehrreich ist, namentlich eingehend der Ab- bzw. Umbau zu Hydroxyd. Schliesslich war durch sie für manche Salze unmittelbar ein fertiges Versuchsmaterial oder die ausgearbeitete Darstellungsmethode zur Verfügung gestellt.

1. Nitrat. $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{Cu}(\text{OH})_2]$

Das tiefgrüne monokline Salz krystallisiert in dünnen Tafeln von regelmässiger Rhombus- oder Sechseckform. Die Krystalle haben die Eigenschaft, sich bei der Bildung fest an den Glaswänden anzusetzen, wodurch für die Untersuchung geeignete Einzelindividuen direkt auf den Objektträgern abgeschieden werden konnten, auf welchen sie nachher erhitzt wurden. Zur Untersuchung kamen Krystalle von durchschnittlich $0,15 \times 0,08$ mm. — Gelegentlich der Feststellung des Minimums und Optimums der Temperatur, bei denen eine Reaktion vor sich geht, wurden immer zwei Portionen dem gleichen Einfluss unterworfen, von denen die eine zur quantitativen Verfolgung des Zersetzungs Vorganges, die andere zur mikroskopischen Beobachtung des Produktes diente.

Bis 200° ist auch in mehreren Stunden nur eine Verdunkelung der Grünfärbung und eine Gewichtsabnahme $< 1\%$ festzustellen, bei 250° unter Schwarzfärbung ein Gewichtsverlust von 34%, was ziemlich genau der Bildung von Kupfer(II)oxyd entspricht; es findet also sogleich eine durchgreifende Zersetzung statt. Das Optimum für die Beobachtung lag bei 230°.

Der Eintritt der Reaktion kündigt sich darin an, dass an dem vorher kaum etwas dunkler gewordenen Krystall plötzlich und unregelmässig verteilte schwarze Punkte auftreten. An jeden derselben reihen sich rasch weitere Punkte an, aber plötzlich bleibt die Weiterbildung stehen und das nunmehr regelmässig gestaltete Gebilde scheint ausgewachsen zu sein, denn es vergrössert sich auch bei weiterer Erhitzung nicht mehr, sondern es treten dann Neubildungen auf, die wieder eine beschränkte Grösse erreichen. Durch die Menge der gebildeten Figuren

¹⁾ Über ähnliche Erscheinungen beim Gips vgl. *Grengg, Z. Kryst.* **55**, 1 (1915).

²⁾ *Kolloidchem. Beih.* **29**, 80 (1929).

wird schliesslich der ganze Krystall dunkel und undurchsichtig. Die Grösse der einzelnen Figuren kann auf derselben Krystallfläche beträchtlich variieren (vgl. z. B. Fig. 21, Tafel IV), doch handelt es sich dabei nicht um verschiedene Wachstumsstadien, da die regelmässige Form eben erst im „ausgewachsenen“ Stadium auftritt.

Die Umrisse der Figuren entsprechen hauptsächlich drei Typen: Sie haben entweder die Form eines Rhombus oder eines Sechsecks oder eines länglichen Rechtecks. Die beiden ersteren scheinen sehr bestimmt eine Nachahmung des Sechsecks- oder Viereckstyps der Krystalle selbst darzustellen; doch bedingt ein sechseckig umrandeter Krystall nicht eine sechseckige Figur oder eine Rhombusfläche die gleiche Form der Zersetzungsfigur. (Fig. 22, Tafel IV, zeigt z. B. im Krystallbruchstück nahe den Rändern auf beiden Seiten je eine kleine Figur, deren eine als viereckig, die andere als sechseckig erkannt werden kann.) Die Figuren liegen immer in der Richtung einer Diagonale auf der Rhombusform oder der längeren Achse auf der Sechseckform; sie sind alle mit der grösseren Ausdehnung zueinander parallel (Fig. 23).

Im Inneren der vier- und sechseckigen Figuren findet sich das Kupferoxyd vor, das beim Zusammenbrechen der abgegrenzten Gitterpartien als neuer Feststoff auftritt. Es füllt entweder in gleichmässiger disperser Verteilung den Raum aus, oder ist zu einem Kern, den ein Hof umgibt, gehäuft, oder schliesslich zu mehr oder weniger regelmässig gegliederten Gebilden zusammengefasst, deren Struktur ersichtlich in Beziehung zu den geometrischen Verhältnissen des Reaktionsraumes steht, aber keiner selbständigen krystallinen Bildung entspricht.

Die rechteckigen Figuren sind nicht so regelmässig gestaltet (Bild 22 zeigt sie in 650-facher Vergrösserung), auch fällt der sehr kleine Kern in ihrer Mitte auf. Die Bedingungen für ihr Zustandekommen liessen sich nicht genau ermitteln; sicher ist, dass sie auch auf einer die anderen Figuren tragenden Fläche vorkommen können. Es scheint sich um ein Anfangs- oder Übergangsstadium zu diesen zu handeln, das nur bei ganz günstigen Bedingungen deutlich in Erscheinung tritt.

2. Kupferhydroxyd (aus basischem Nitrat). $[\text{Cu}(\text{OH})_2]$.

Wie früher beschrieben, lassen sich manche Kupfersalze, besonders gut das basische Nitrat, durch Behandlung mit Natronlauge unmittelbar in krystallines Hydroxyd überführen¹⁾.

Die äussere Form der ursprünglichen Krystalle bleibt dabei vollständig erhalten; das Umwandlungsprodukt gibt das scharfe Röntgenspektrogramm von $[\text{Cu}(\text{OH})_2]$, stellt aber als Ganzes einen „Mosaikkrystall“ dar, der Eigenschaften eines dispersen Körpers zeigt. Seine Bildung ist wohl so zu verstehen, dass Schicht um Schicht des Ausgangskrystalls umgesetzt wird und die Teilchen des entstehenden $\text{Cu}(\text{OH})_2$ durch das Gitter auf dem sie sich bilden, geordnet werden²⁾. Auf diese Weise wird jedes Nitrattteilchen an Ort und Stelle in ein orientiertes Hydroxydteilchen verwandelt.

Dadurch bleibt der Verteilungszustand der Kupferatome, und ihm entsprechend das optische Verhalten, in der Hauptsache gleich; es liegt also wirklich ein $\text{Cu}(\text{OH})_2$ -Krystall vor und nicht ein blosses Haufwerk von dispersem Material im Raume und in den Formen des ursprünglichen Krystalls.

¹⁾ Vgl. Helv. 12. 512 (1929).

²⁾ Dass derartiges möglich ist, hat neuerdings J. Böhm für einen interessanten Fall beim Eisenoxyd gezeigt. (Z. Kryst. 68, 567 (1928)).

Diese Verhältnisse des pseudomorphen Kupfer(II)hydroxyds liessen die Untersuchung des thermischen Angriffs interessant erscheinen, denn man konnte für möglich halten, dass analoge Erscheinungen wie beim Nitrat auftreten würden.

Die schön blauen Krystalle verfärbten sich jedoch bei 100° gleichmässig, ohne dass lokalisierte Veränderungen beobachtet werden können, nach Dunkelgrün als einer Mischfarbe aus dem Blau des Hydroxyds und dem Gelbbraun der ersten Oxydspuren¹⁾. Die Verdunklung geht dann ebenso gleichförmig bis zur vollständigen Oxydbildung weiter²⁾.

Das Resultat braucht nicht zu überraschen in Anbetracht dessen, dass es sich eben um einen Mosaikkristall handelt. In ihm hat gegenüber dem Nitratkristall, dessen äussere Form er wiedergibt, bereits eine vollständige und gleichmässige Auflockerung des ganzen ursprünglichen Krystalls, verbunden mit einer geordneten Verteilung disperser Materie stattgefunden, wie sie in begrenzten Bezirken als Zersetzungsfiguren mehrfach beobachtet werden konnten. — Der Zusammenhalt des Mosaikkristalls von Hydroxyd wird wahrscheinlich gerade wieder dadurch ermöglicht, dass der Ausgangskristall des basischen Nitrats ein Schichtenkristall ist, in welchem die Reaktion in dünnen Schichtenpaketen leicht und gleichmässig dem Gitterverbande folgt, wie dies z. B. beim Formiathydrat in Betracht zu ziehen war und die Art und Regelmässigkeit der Zersetzungs Vorgänge in ihm verständlich macht.

3. Bromat. $[\text{Cu}(\text{BrO}_3)_2 \cdot 3 \text{Cu}(\text{OH})_2]$.

Für die Versuche konnten ausgesuchte Individuen des von *Labanukrom* hergestellten Salzes benutzt werden. Die blauschwarzen Krystalle sind wahrscheinlich rhombisch, jedenfalls optisch zweiachsig negativ, und in der Ausbildung denen des Nitrats ähnlich; es sind sehr dünne Tafeln von Rhombus- oder Sechseckform.

Eine Reaktion im Innern der Krystalle beginnt bei 205°; längere Erhitzung auf 220° führt ohne Änderung der äusseren Form in Oxyd über. Wo die Reaktion in ihrem Verlaufe verfolgt werden kann, trifft man auf eine sonst nicht beobachtete Erscheinung. Mit grosser Regelmässigkeit breitet sich die Reaktion vom Mittelpunkt der allein beobachtbaren Krystallfläche aus, zuerst in zwei entgegengesetzten Richtungen (a—a Fig. 24, Tafel IV) gegen diejenigen Ecken der Rhombusfläche, die gelegentlich noch durch kleine Prismenflächen abgeschnitten sind. Ist sie so schon etwas vorgeschritten, werden, wieder strahlig und symmetrisch vom Mittelpunkt aus, 4 neue Richtungen (b—b) aufgenommen, die mit den erst erwähnten einen Winkel von ca. 47° bilden und damit ungefähr einer Kante der Rhombusfläche parallel gehen. Zuletzt kommen in gleicher Art zwei Reaktionsrichtungen hinzu, die senkrecht zu den ersten stehen; Fig. 25 lässt die 3 Stufen recht gut erkennen.

¹⁾ Hierin kann das Produkt etwa den Photohalogeniden an die Seite gestellt werden, die ja ähnlich entstandene Mischgebilde aus Ausgangsstoff und Reaktionsprodukt sind.

²⁾ Auch Versuche, die Reaktion durch Vornahme der Erhitzung im Wasserstoff zu verfeinern, zeigten nicht den erwarteten Effekt eines orientierten Verlaufs.

Die Vorgänge folgen sich rasch und die Reaktion ergreift nach kurzer Zeit die ganze Fläche, sodass der Krystall undurchsichtig und eine weitere Beobachtung vereitelt wird. Die beschriebenen Erscheinungen konnten sozusagen an jedem Krystall beobachtet werden; nur in 2 von etwa 50 untersuchten Fällen hatte sich der Mittelpunkt des strahligen Gebildes gegen den Rand der Krystallfläche hin verschoben. Diese Art des Reaktionsverlaufes hat in den sonstigen Beobachtungen kein direktes Analogon gefunden; eine gewisse Ähnlichkeit besteht höchstens zu dem Verhalten des Butyrats.

4. Nitrit. $[\text{Cu}(\text{NO}_2)_2 \cdot 3 \text{Cu}(\text{OH})_2]$.

Die blaugrünen, wahrscheinlich monoklinen Krystalle bilden durchwegs länglich sechseckige Tafeln, die scharf umrandet, aber äusserst dünn ausgebildet sind. Die durchschnittliche Grösse der verwendeten Individuen lag zwischen $0,02 \times 0,07$ mm und $0,04 \times 0,01$ mm.

Bei 210° tritt eine Reaktion ein, die sich nicht durch eine ausgesprochene Regelmässigkeit auszeichnet. Sie äussert sich hauptsächlich in einer ziemlich gleichmässigen Verfärbung des Krystalls, die allmählich zur Undurchsichtigkeit führt. Die Farbtiefe ist oft in Feldern abgestuft, die durch grade, vielfach einer Kante parallele Linien getrennt sind. Hierdurch kommt zum Vorschein, dass die an sich schon sehr dünnen Tafeln aus noch dünneren, nicht immer gleich gross entwickelten Lamellen aufgebaut sind. Offenbar blickt man an einzelnen Stellen durch verschieden dicke Schichtenpakete hindurch. (Der lamellare Aufbau der dünnen Tafeln ergibt sich auch daraus, dass sie z. B. bei der topochemischen Umsetzung mit Natronlauge in gleich grosse Täfelchen aufgespalten werden, die sich gewöhnlich um einen kleinen Winkel in der Ebene gegeneinander verschoben.)

Im übrigen sieht man auch hier, dass eine Reaktion in den Ebenen von Schichtenkrystallen, wie sie in diesem Falle wieder vorliegt, leicht und ohne Zerstörung des Zusammenhalts von statten geht.

5. Dithionat. $[\text{CuS}_2\text{O}_6 \cdot 3 \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$.

Das Salz wird in dünnplattig ausgebildeten Individuen mit meist sechseckiger Umrandung erhalten. Die Ausmasse der verwendeten Krystalle waren ungefähr die gleichen wie beim Nitrit.

Schon bei etwa 100° setzt eine Reaktion ein, die sich in einer nicht vollständig homogenen Verfärbung äussert. Zugleich treten im Innern der Fläche Linien auf, die parallel den Randlinien verlaufen. Ein solches Sechseck bildet sich in vielen Fällen in verschiedener Grösse sogar mehrmals aus. Wahrscheinlich handelt es sich um eine Reaktion an — vorher nicht sichtbaren — Wachstumslinien (Fig. 26, Tafel IV). Die niedere Temperatur, bei der die Erscheinung auftritt, lässt vermuten, dass sie durch Austritt von Wasser verursacht wird. Bevor noch eine tiefergreifende Reaktion stattfindet, verhindert zunehmende Verdunkelung Beobachtungen über den weiteren Weg der Zersetzung.

6. Bromid. $[\text{CuBr}_2 \cdot 3 \text{Cu}(\text{OH})_2]$.

Das Salz ähnelt in Farbe und Ausbildungsform stark dem Nitrat; die Grösse gut ausgebildeter Individuen ging aber über 0,04 und 0,06 mm selten hinaus, wodurch die Beobachtungsmöglichkeiten erheblich eingeschränkt waren.

Ein Angriff beginnt bei ca. 230°.

Ohne Verlust der Doppelbrechung geht ein Teil der Durchsichtigkeit verloren, die Farbe nimmt eine bräunliche Tönung an, dazu treten dunkle Stellen auf, die unregelmässig über die ganze Krystallfläche zerstreut sind. Zuerst nur als winzige Punkte sichtbar, wachsen sie sich zu Flecken aus, die in Form und Anordnung kaum eine Regelmässigkeit erkennen lassen. Sie haben im allgemeinen eine längere und eine kürzere Achse; gelegentlich scheinen sich Sechsecke anzudeuten; parallele Anordnung wurde höchstens in einzelnen Gebieten der Krystallfläche beobachtet. Man wird an die Verwitterungsflecke beim Vitriol erinnert, indem auch hier gelegentlich (bei etwas grösseren Objekten) eine scharfe Umgrenzungslinie und darin ein mit nicht erkennbar geordnetem Material erfülltes Grübchen festgestellt werden kann. Ihr Inhalt besteht, nach der Zusammensetzung des durch stärkere Erhitzung völlig zersetzten Materials zu urteilen, aus einer Mischung von Kupfer(II)oxyd und Kupfer(I)bromid.

7. An basischen Salzen mit anderen Anionen (Chlorid, Fluorid, Chlorat, Jodat) liessen sich keine weiterführenden Beobachtungen machen.

Die Individuen waren entweder sehr klein oder nicht gut ausgebildet, von ihrer vielfach besonderen Aggregation ganz abgesehen. Gelegentlich beobachtete Streifen- oder Punktbildungen machen es immerhin wahrscheinlich, dass auch an ihnen ein Angriff oder eine Zersetzung nicht plan- und richtungslos vor sich geht, und dass, wenn es gelingt, diese Salze in Krystallen von geeigneter Form und Grösse herzustellen, jedes einzelne eine einer bestimmten Regelmässigkeit folgende Zersetzung zeigen wird.

An den somatoiden Ausbildungsformen einzelner Verbindungen (Carbonat u. a.) war für die hier untersuchte Frage von vornherein nicht viel zu erhoffen. Es wurden aber durch die Erhitzung auch nicht einmal Aufschlüsse über ihren Aufbau aus Einzelteilen gewonnen, da sie sich nicht, wie erwartet wurde, in bestimmter Weise aufspalteten, sondern ihre Form unter Schwarzfärbung auch bei stärkster Erhitzung beibehielten.

D. Dissoziation von Ammoniakaten.

Einige Kupferammoniakate, die wir teils unter Präparaten von früheren Untersuchungen her in geeigneter Form vorfanden, teils neu herstellten, wurden ebenfalls der Erhitzung unterworfen. Auch hier konnte mehrfach festgestellt werden, dass die Zersetzung auf dem Krystall nicht regellos um sich greift, sondern bestimmten Richtungen folgt.

So wurde auf den länglich sechseckigen Flächen des violetten Tetramminiumsulfats, das schon unter 100° eine Verfärbung über Grün nach Blau durchmacht, eine Querstreifung aus feinen Strichen beobachtet, die gruppenweise zusammenlagen und sich nicht immer über die ganze Fläche hinzogen, stets aber streng parallel und senkrecht zur Längsachse waren.

Ausgeprägter war ein solcher gradliniger Angriff bei einem sehr beständigen Kupfer(I, II)cyanid-ammoniakat, während beim Tetramminchlorid und -nitrat die Zersetzung immer von punktförmigen Stellen ausging, die sich zu rasch

vermehrten, als dass es zur Entwicklung charakteristischer Figuren hätte kommen können.

An anderen Verbindungen wurden solche beobachtet, so auf den langgestreckten Prismen des Diaquo-diamminoxalats, wo scharfe rechteckige Angriffsstellen, und auf den Tafeln des Tetramminthiosulfats, wo wenigstens zwischen + Nicols Flecke lokaler Zersetzung hervortraten, die in ihrer Form an die Bildungen auf dem Vitriol erinnerten.

Soweit unsere Beobachtungen reichen, scheinen sich aber die Reaktionen bei den Ammoniakaten seltener und nur unter gewissen Voraussetzungen bezüglich der Zusammensetzung (Wassergehalt?) in begrenzten Räumen zu entwickeln, im Gegensatz zu den reinen Hydraten, mit denen sie konstitutions- und wohl auch krystallochemisch als Koordinationsverbindungen zusammengehören.

VI. Zusammenfassung und Ergebnisse.

Das Ziel unserer Untersuchung konnte von vornherein nicht viel höher gesteckt werden als dahin, im Gebiete der Erscheinungen, die Reaktionen in Krystallen begleiten, etwas zu „botanisieren“: Es sollten an Krystallen von Substanzen, die durch ihre Zugehörigkeit zum gleichen Element in einem allgemeinen Zusammenhang stehen, aber doch ihrer Natur nach einigermassen verschieden sind und ausserdem durch ihre Farbeigenschaften Aussicht boten, dass auch feinere Veränderungen bei mikroskopischer Betrachtung sich verraten würden, durch Temperaturerhöhung Äusserungen von Reaktionen im Gitter hervorgerufen, in ihren wesentlichen Zügen festgehalten und womöglich gedeutet werden.

Die Beschaffung geeigneten Beobachtungsmaterials, die Ermittlung der für jede Substanz günstigsten Versuchsbedingungen, die Herausarbeitung des Wesentlichen in den nicht immer sogleich einheitlichen und klaren Erscheinungen, die Feststellung ihrer Reproduzierbarkeit und Variation — alles das waren zeitraubendere Aufgaben, als es auf den ersten Blick scheinen mag.

Dementsprechend mussten wir uns damit begnügen, einen Einblick in die Art und die Bedeutung der Veränderungen, die an verschiedenen reagierenden Krystallen sichtbar werden, zu gewinnen und einige Fälle vorzumerken, an denen ein mehr ins Einzelne gehende und auf die Herstellung des Zusammenhangs mit dem chemischen Mechanismus zielende Untersuchung einsetzen kann.

Darüber hinaus lassen sich aber doch auch schon einige allgemeine Ergebnisse und Erfahrungen verzeichnen.

1. Bemerkenswert ist zunächst der individuelle Charakter der Erscheinungen je nach der Stoffart, der allein schon beweist, dass es sich um eine sehr chemische Angelegenheit handelt: kaum zwei der untersuchten Substanzen liefern ganz gleiche Phänomene, selbst wenn die krystallographischen Verhältnisse sowie die chemische Natur der Ausgangsstoffe und Endprodukte sehr ähnlich oder gleich sind. Spezielle

Substanzen sind infolgedessen vielfach an ihren Zersetzungsfiguren erkennbar, — ähnlich wie die Ätzfiguren ja seit langem als spezifische Merkmale einer bestimmten Krystallart dienen.

Diese Verhältnisse sind auch der Grund, warum die Beschreibung der Versuche eingermassen ins Breite gehen und für die einzelnen Substanzen getrennt gegeben werden muss: Voreilige Verallgemeinerungen und Zusammenfassungen würden zu ganz unrichtigen Resultaten führen.

2. Weiter tritt an unserem Beobachtungsmaterial deutlich zu Tage, dass die Reaktionen in Krystallen von den Gitterordnungen beeinflusst werden:

Eine Reaktion tritt u. U. nur auf bestimmten Flächen ein oder durchschreitet solche in bestimmten Richtungen;

begrenzte Reaktionszonen sind in gleichem Sinne auf einer Fläche orientiert;

die Reaktionsräume weisen oft scharfe Umrandungen auf, die mitunter den vorhandenen oder möglichen Krystallumgrenzungen genau entsprechen.

Zu den gerichteten Reaktionen mögen vorläufig auch die in ihrem Wesen nach noch nicht genau erkannten regelmässigen Rissbildungen gezählt werden (z. B. beim Acetat und wasserfreien Formiat, nach *Rinne* auch bei Calciumcarbonat, ebenso gewisse Figuren am Gips), die als Lockerungen des Krystallgefüges auch dann chemische Bedeutung haben, wenn sie nur durch thermische Ausdehnung oder dergleichen hervorgerufen werden, weil man ja nach den hier allgemein zu Grunde gelegten Anschauungen den ganzen Krystall als eine chemische Verbindung zu betrachten hat.

3. Eine ganze Anzahl von Beispielen zeigt die geregelte Verteilung der Reaktionsprodukte innerhalb der Reaktionsräume. Sie sind oft ebenfalls nach krystallographischen Richtungen angeordnet und die Aggregation ihrer Teilchen ist sichtlich vom Ausgangskrystall bestimmt, wie besonders schön auch an den *Grenng'schen* Aufnahmen der Figuren am Gips hervortritt. Andererseits formen zweifellos die Natur des neu entstehenden Stoffes sowie die Art und der Grad seiner Krystallisationsfähigkeit die entstehenden Gebilde (z. B. bei den Zersetzungsprodukten der Schönite oder wiederum beim Gips, wo die neuen Stoffe direkt krystallisieren, während ein zu disperser Ausbildung neigendes Endprodukt (wie Kupfer(II)oxyd) Haufwerke bildet, die sich mehr nach Massgabe des geschaffenen Raumes anzuordnen scheinen.

4. Innerhalb der angeführten Erscheinungen ist noch einmal besonders der Unterschied in der Art des Verlaufs der Reaktionen hervorzuheben, der darin besteht, dass eine Reaktion auf bestimmten Flächen entweder an unregelmässig verteilten Punkten ansetzt und von Keimstellen aus in begrenzten Bezirken vor sich geht, oder gleichmässig und stetig nach Gittergraden durch die Fläche läuft.

Letzteres scheint ausschliesslich bei „Schichtenkrystallen“ der Fall zu sein, ersteres zwar auch bei solchen, vorwiegend aber bei Krystallen, wo „Koordinationsgitter“ anzunehmen sind (z. B. beim Vitriol, Schönit, Calcit¹⁾).

Diesen Beziehungen kann durch Ausnutzung der bei unseren Versuchen gewonnenen Hinweise experimentell weiter nachgegangen werden. Andeutungen über einen Zusammenhang zwischen dem Gang der Reaktion und der Konstitution lassen sich in Einzelfällen den bisherigen Beobachtungen entnehmen (z. B. dem Verhalten des Formiat-hydrates). Die Heranziehung anderer topochemischer Reaktionen (z. B. mit flüssigen Reagentien) sowie eine systematische Abwandlung einzelner, der thermischen Zersetzung unterworfenen Verbindungstypen wird hier weiter aufklärend wirken.

Diesem Gesichtspunkt sollte u. a. die Vergleichung der fettsauren Salze (Formiat bis Butyrat) dienen, doch konnten hier noch keine unmittelbaren Resultate erhalten werden.

Die erstgenannte Methode hat dagegen bereits eine beachtenswerte Beziehung in der Beobachtung geliefert, dass die topochemische Umsetzung mit Na(OH) bei ihrer Anwendung auf Vitriol und Schönit ein Cu(OH)₂-Gel gibt, das in seinem chemischen Verhalten, vor allem der spontanen Umwandlung in CuO, dem durch Fällung oder elektrolytische Darstellung erhältlichen gelartigen Produkt entspricht, während aus Schichtenkrystallen mit derselben Reaktion Hydroxyd-Mosaikkristalle oder ein sonst geordnetes, nicht mehr spontan umwandelbares Hydroxyd entsteht. Denn dies deutet darauf hin, dass die im Krystall reagierenden Ionen in beiden Fällen verschiedenartig eingebaut sind, etwa so, dass sie im Vitriolkrystall räumlich frei liegen, während in den Schichtenkrystallen bereits eine geordnete Zusammenlagerung mehrerer Hydroxydmolekel vorbereitet ist.

5. Schliesslich hat sich ergeben, dass bei der Beurteilung beobachteter Effekte die Komplikationen nicht unbeachtet bleiben dürfen, die aus sonstigen, zwangsläufig mit den Reaktionen verbundenen Umständen folgen: Die Art und die Menge der auftretenden Zersetzungsprodukte, der u. U. stufenweise oder durch zeitweilige Rückbildungen „schwingende“ Verlauf, der verschiedene, sich gegenseitig beeinflussende feste Stoffe liefern kann, vor allem aber das Eingreifen vorübergehend auftretender flüssiger Phasen, das z. B. für die Erscheinungen bei der Zersetzung von Hydraten sicher eine wichtige Rolle spielt.

Zum Schluss soll ein Hinweis nicht unterdrückt werden, der unsere Versuche in den weiteren Zusammenhang stellt, in dem sie unternommen wurden.

Die an Krystallen verfolgten Vorgänge, — speziell diejenigen, die als Zersetzungsfiguren sichtbar werden, aber in einem weitern Sinne sicher alle, die sich an den mikroskopischen Körpern zeigen — können als Reaktionen in abgegrenzten Räumen betrachtet werden, und zwar

¹⁾ Sehr charakteristische Beobachtungen in dieser Beziehung haben wir auch bei dem hier noch nicht behandelten Hexamminkobaltjodid gemacht, das auf Grund einer sehr genauen krystalstrukturellen Analyse von *Hentschel* und *Rinne* (Ber. Verh. Sächs. Akad. Wiss. Leipzig **79** (1927)) unser besonderes Interesse erregt hatte.

solchen, deren Dimensionen denen entsprechen oder nahe kommen, in denen sich die biologischen Reaktionen abspielen, — den organischen Zellen.

Einheiten dieser Grösse lassen sich auch im rein Anorganischen als massgebende Reaktionsräume beobachten, speziell als Vorstufen und Entwicklungsorte „somatoider Bildungsformen“, wie sie von *Kohlschütter, Egg* und *Bobtelsky*¹⁾ studiert und seither mehrfach weiter bearbeitet worden sind²⁾. Zu den Prozessen, die zu Somatoiden führen, stellen die Bildung von Zersetzungsfiguren und die Vorgänge innerhalb von Krystallen überhaupt ein Gegenstück dar. Dies wird schlagend beleuchtet durch die Tatsache, dass das Füllwerk der Zersetzungsflecke und auch sonst beobachteter Figuren in ihrer Gestaltung vielfach vollständig somatoiden Bildungen, wie sie auf andern Wege in flüssigen Medien erhalten werden, gleichen.

Bern, Anorganisches Laboratorium der Universität.

Bemerkungen über die Trachten gekletterter Krystalle

von **Hans Erlenmeyer.**

(18. VIII. 30.)

Morphologische Beobachtungen an Krystallaggregaten, die sich durch Klettern³⁾ aus einer gesättigten Salzlösung auf Glasflächen in der Luft herausbilden, bieten besonderes Interesse, weil hier das Wachstum der Krystalle sich unter völlig anderen makroskopischen Verhältnissen abspielt als bei der gewöhnlichen Krystallisation in der Lösung. Es ist hierdurch die Möglichkeit gegeben, die Vorstellungen über den Mechanismus des Krystallwachstums und über die trachtenbildenden Kräfte⁴⁾ an neuen, andersartigen Objekten zu prüfen.

In einer vorigen Arbeit⁵⁾ waren Abbildungen gezeigt über Krystalltrachten, wie man sie beim Klettern von Ammoniumsulfat und Kaliumferrocyanid erhält. In beiden Fällen kleinste Krystalle, die im Beispiel des Ammoniumsulfats sich zu einer dünnen Haut um den Glasstab anordnen und die beim Kaliumferrocyanid ein loses weitverzweigtes Haufenwerk bilden. Oft zeigen die Krystallelemente keinerlei wohl ausgebildete Flächen, sondern fügen sich formlos aneinander, so dass unter dem Mikroskop nur fließende Linien sichtbar sind.

¹⁾ Helv. **8**, 703 (1925).

²⁾ Vgl. die vorausgehende Abhandlung über Bildungsformen des Calciumoxalats.

³⁾ Siehe Helv. **10**, 896 (1927); **12**, 264 (1929).

⁴⁾ Siehe *H. Tertsch*, Trachten der Krystalle; Gebrüder *Bornträger*, 1926.

⁵⁾ Helv. **12**, 264 (1929).

Ganz ähnlich waren auch die ersten Befunde beim Kaliumchlorid (Fig. 1); aber bei den weiteren zahlreichen Versuchen, die in einem anderen Zusammenhang unternommen wurden, konnten auch Krystalltrachten beobachtet werden, die mit den Formen, wie sie die Natur ausbildet und wie sie bei den gewöhnlichen Krystallisationen in Lösungen erhalten werden, durchaus zu vergleichen sind.

An typischen bekannten Trachten konnten so z. B. an gekletterten Kaliumchlorid-Aggregaten Krystallnadeln bzw. Haare festgestellt werden, deren Länge bis zu 1 cm betrug (Fig. 2 u. 3).

Es ist zu vermuten, dass diese Nadeln verwandt sind mit den natürlichen und künstlichen Haarkrystallen, die *R. Görgey*¹⁾ beim Natriumchlorid beschreibt. *Görgey* vermutet, dass das Wachstum der Nadeln am Grunde der Nadeln erfolgt, diese also wachsend immer vorgeschoben werden. *O. Mügge*²⁾, der sich mit diesem Problem beschäftigt, stellt die Hypothese auf, dass die Substanz als kolloide Masse ausgepresst wird und erst nachträglich erstarrt. Diese Vorstellungen treffen nun sicher nicht für die hier vorliegenden Nadeln von Kaliumchlorid zu. Bei diesen Formen findet das Wachstum bestimmt an der Spitze statt, was allein schon aus der nicht vereinzeltten Beobachtung von rechtwinkligen Verzweigungen zu schliessen ist. Sodann konnte die Tatsache festgestellt werden, dass diese unter dem Mikroskop längsgestreift aussehenden Nadeln einen durchgehenden kapillaren Hohlraum enthalten. Legt man solche Krystallaggregate in gefärbten Isobutylalkohol, so sieht man unter dem Mikroskop sehr schön die Flüssigkeit im Innern der Nadeln.

Nach diesem Befund lässt sich das Wachstum unserer Gebilde in folgender Weise verstehen. An irgendeiner Stelle der durch Klettern am Glas schon ausgebildeten Krystallhaut tritt ein Lösungstropfen aus. Den vorhergegangenen Erörterungen³⁾ folgend gilt, dass an der Grenzfläche Lösung-Luft die Dissoziation zurückgedrängt ist⁴⁾ und damit die Krystallgitteranordnung in dieser Grenzfläche präformiert ist, und also auch die Krystallisation hier zuerst beginnen wird. Folgen schnell weitere Lösungstropfen, so ist es möglich, dass diese dünne Krystallhaut des ersten Tropfens an einer Stelle durchbrochen wird und die Lösung auf dem verbleibenden Krystallkranz einen neuen Tropfen bildet, und so fort, wodurch dieser Kranz sich zu einem Kapillarrohr⁵⁾ auswächst, in dessen Innern die Lösung nachdringt, um beim Heraustreten jeweils an der Grenzfläche zu erstarren. Die so entstehenden Nadeln unterliegen völlig anderen Wachstumsgesetzen

¹⁾ *Tschermak's mineralogische und petrographische Mitt.* **31**, 664 (1912).

²⁾ *Jahrb. Mineralogie* **1913**, 1.

³⁾ *Helv.* **10**, 896 (1927).

⁴⁾ Siehe auch *H. Freundlich*, *Soc.* **1930**, 165.

⁵⁾ Über Salzabscheidung aus Kapillaren siehe *K. Schultze*, *Koll. Z.* **44**, 120 (1928); **47**, 311 (1929); **48**, 15 (1929).

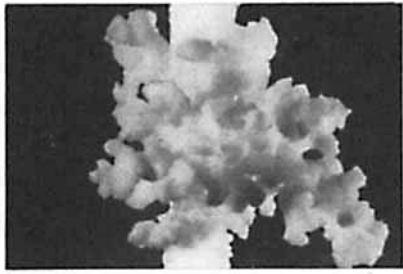


Fig. 1



Fig. 2

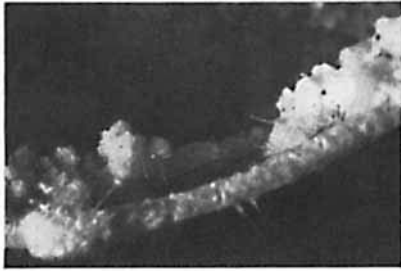


Fig. 3



Fig. 4



Fig. 5

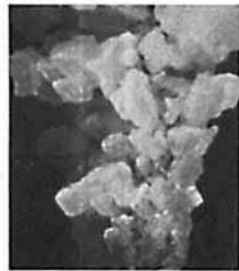


Fig. 6

wie die ihnen ähnlichen Nadeln, die in Lösungen zu erhalten sind und die *O. Lehmann*¹⁾ auf den Einfluss von Konzentrationsverschiedenheiten, *R. Vogel*²⁾ mehr auf die Besonderheit des Wärmeabflusses in der Umgebung des Krystallkeimes zurückführt.

Die übliche Krystalltracht des Kaliumchlorids, der Würfel, wird auch vielfach an gekletterten Krystallaggregaten in deutlichen Formen ausgebildet, und zwar kann die Kantenlänge des Würfels bis zu 7,5 mm betragen (Fig. 4, 5 und 6). Die Herausbildung solch klarer Formen bei einem an der Luft wachsenden Krystall ist besonders merkwürdig. Das Wachstum erfolgt hier notwendigerweise durch Auflagerung von Substanzschichten. Ungeklärt bleibt noch, in welcher Weise diese Substanz zugeführt wird.

Nach *Volmer* und *Estermann*³⁾ hat man an der Grenze von festen Körpern gegen den Gasraum eine Adsorptionsschicht anzunehmen, innerhalb der die Molekeln frei beweglich sind. *Volmer* und *Adhikari*⁴⁾ erklären mit Hilfe dieser beweglichen Schicht z. B. die von *O. Lehmann* beschriebene Erscheinung, dass beim Impfen eines unterkühlten Tropfens Krystallnadeln die Grenze der Schmelze durchbrechen. Ob der Substanztransport in unserem Falle in einer solchen Adsorptionsschicht sich vollzieht, ist nicht mit Bestimmtheit zu sagen. Dagegen spricht nur, dass im Gegensatz zu den homogenen Krystallen, wie sie in einer Lösung oder einer Schmelze entstehen, die beim Klettern sich ausbildenden Würfel nicht durchgehend kompakt sind.

Ein Aggregat aus mehreren Würfeln im Gewicht von 1,2 g wurde in Isobutylalkohol gelegt, von dem es 0,3 g aufnahm.

Der ganze Aufbau des Aggregats sieht wie aus Lamellen gefügt aus. Man könnte die Entstehung dieser Struktur so verstehen, dass auf einem Krystallkeim kapillare Schichten der Lösung festgehalten werden, und in diesen planparallelen Schichten die Krystallisation infolge der zurückgedrängten Dissoziation an der Oberfläche beginnt und so eine Krystallschicht sich ausbildet, die von dem unterliegenden Krystall noch durch Lösungsschichten getrennt ist. Diese parallele Krystallschicht verwächst an einzelnen Stellen mit dem ursprünglichen Krystall und zieht ihrerseits wieder neue Flüssigkeitsschichten kapillar an. Auf diese Weise kann ein lockeres Gefüge von Schichten entstehen, das getreulich die Form des ursprünglichen Krystallkeims beibehält.

Basel, Anstalt für anorganische Chemie.

¹⁾ *O. Lehmann*, Molekularphysik, Bd. I, S. 337.

²⁾ *Z. anorg. Ch.* **116**, 21 (1921).

³⁾ *Z. Physik* **7**, 13 (1921).

⁴⁾ *Z. Physik* **35**, 170 (1925).

**Recherches sur l' α -chloronaphtalène V.
La chloruration du naphtalène en phase dissoute**

par **P. Ferrero et J. Corbaz.**

(19. VIII. 30.)

Dans de précédents mémoires¹⁾, nous avons indiqué comment nous avons été amenés à envisager la chloruration du naphtalène en phase dissoute et nous avons signalé comment se posait le problème de la chloruration du naphtalène.

A ce propos, rappelant l'opportunité qu'il y a pour l'industrie chimique à trouver de nouveaux débouchés tant pour le chlore actuellement en surproduction que pour le naphtalène, nous avons montré l'intérêt technique que peuvent présenter les dérivés chlorés du naphtalène et spécialement l' α -chloronaphtalène, intérêt limité par la difficulté de préparer à l'état techniquement pur et à bas prix l' α -chloronaphtalène.

Nous ne reviendrons pas sur les données générales de la littérature concernant la chloruration du naphtalène; on se reportera pour cela aux travaux de *P. Ferrero* et de ses collaborateurs, *Wunenburger*²⁾ et *Fehlmann*¹⁾ pour la chloruration du naphtalène, *Caflisch*³⁾ et *Bolliger*⁴⁾ pour la nitration et la sulfonation de l' α -chloronaphtalène.

Contentons-nous de mentionner une nouvelle et importante application de l' α -chloronaphtalène qui a fait l'objet d'un brevet autrichien⁵⁾ du Dr. *R. Scheuble*. Ce brevet souligne les propriétés particulièrement actives de l' α -chloronaphtalène comme dissolvant, notamment pour l'absorption des vapeurs de substances volatiles dans les gaz.

Les premières recherches en collaboration avec *Wunenburger* ont porté sur la chloruration catalytique du naphtalène en phase gazeuse à température élevée (environ 350°); c'est à la suite de ces travaux que *P. Ferrero* et *Fehlmann* ont été conduits à faire une étude sur la chloruration du naphtalène en phase dissoute.

Le procédé *Ferrero-Fehlmann*, protégé par un brevet⁶⁾, revendique une chloruration du naphtalène dissous dans un „dissolvant organique de caractère purement aromatique, susceptible lui-même d'être chloruré (benzène, ou mieux encore chlorobenzène) à chaud, et en présence d'un agent favorisant la monohalogénéation (iode)". Le rendement en α -chloronaphtalène sur le naphtalène utilisé dépasse alors 90%.

¹⁾ Helv. **11**, 763 (1928); **12**, 583 (1929) et J. pr. [2] **122**, 340 (1929).

²⁾ Helv. **11**, 416 (1928).

³⁾ Helv. **11**, 795 (1928).

⁴⁾ Helv. **11**, 1144 (1928).

⁵⁾ Br. autrichien 101 042.

⁶⁾ Br. suisse 134 089 du 30. IV. 1928.

La présente étude a pour but une application du procédé *Ferrero-Fehlmann* de chloruration du naphthalène en phase dissoute généralisée à d'autres dissolvants (à caractère aliphatique non perchlorés notamment) et de voir s'il est possible d'établir une échelle de dissolvants, a) protégés par le corps de la chloruration, b) protégeant le corps de la chloruration, et d'en déduire une loi qui caractérise le phénomène.

A cet effet, nous avons étudié la chloruration du naphthalène dans divers dissolvants types en recherchant tout spécialement dans chaque cas le rôle du dissolvant, mais sans faire une étude systématique des autres facteurs agissant sur la chloruration (température, catalyseur, dilution, etc.) qui ont déjà fait l'objet de recherches antérieures.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

En vue d'assurer la comparabilité des résultats, nous avons opéré dans le même appareil et dans les mêmes conditions que *Ferrero et Fehlmann*¹⁾.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX.

Les dissolvants examinés, y compris ceux déjà étudiés par *Ferrero et Fehlmann*, auteurs désignés dans la suite par les initiales F. F.²⁾, sont les suivants:

Purement aromatiques: Benzène (F. F.²⁾, monochlorobenzène (F. F.²⁾, p-dichlorobenzène (F. F.²⁾, o-dichlorobenzène, nitrobenzène;

aromatico-aliphatique: Toluène (F. F.²⁾;

hydroaromatique: Décaline (F. F.²⁾;

non perchloré saliphatiques: Alcool éthylique, acide acétique, éther acétique, éther sulfurique, tétrachloréthane, pentachloréthane;

perchloré aliphatique: Tétrachlorure de carbone (F. F.²⁾.

Pour chaque dissolvant, nous avons cherché s'il était attaqué ou non par la chloruration et avons fait une analyse des produits obtenus, afin de comparer les rendements à ceux de la méthode habituelle.

Conditions constantes pour tous les essais ci-dessous:

Toutes les chlorurations ont été effectuées avec deux molécules de naphthalène (256 gr.), 500 gr. de dissolvant et avec un débit de 35 gr. de chlore par heure.

Cela nous dispense d'indiquer ces conditions à nouveau dans les tableaux qui suivent et résumant nos expériences.

Remarque: dans les essais avec catalyseur, nous avons employé 1/2% d'iode en poids, soit 1,28 gr. ou 1/2% de chlorure ferrique.

¹⁾ Helv. **12**, 583 (1929) loc. cit. Pour les détails d'ordre expérimental, le mode de chloruration, l'analyse des produits de réaction, on consultera la thèse de *J. Corbaz*, Genève (1930).

²⁾ *Ferrero et Fehlmann*, loc. cit.

Les rendements calculés sont tous des rendements chimiques:

1. Rendement de l' α -chloronaphtalène sur le naphtalène originel.
2. Rendement de l' α -chloronaphtalène sur le naphtalène consommé.
3. Rendement des polychloronaphtalènes totaux (di-, tri- et résines) calculé en trichloronaphtalène sur le naphtalène consommé.

I. DISSOLVANTS PUREMENT AROMATIQUES.

Chloruration dans le benzène (p. d'éb. 80,4°).

Voir tableau I, p. 1012.

Ces essais dans le benzène ont eu pour but de servir de terme de comparaison avec ceux effectués par *Ferrero* et *Fehlmann*.

Le benzène n'est pas attaqué par la chloruration.

Nous avons retrouvé avec le benzène et l'iode, à l'ébullition du dissolvant, les mêmes résultats que *Ferrero* et *Fehlmann*.

Chloruration dans l'o-dichlorobenzène (p. d'éb. 179°).

Voir tableau II, p. 1012.

Les essais N° 2 à 5 ont été effectués avec de l'*o-dichlorobenzène pur*.

Avec de l'*o-dichlorobenzène technique*, la séparation des produits qui est déjà difficile avec le dissolvant pur, devient presque impraticable par distillation: il est alors impossible de dresser le bilan de la distillation d'une façon précise.

L'*o-dichlorobenzène*, même en présence d'iode, n'est pas attaqué par la chloruration; assez forte polychloruration, également en présence d'iode; cette polyhalogénéation diminue un peu avec l'élévation de la température, mais dès 170° on observe un début d'oxydation de la masse qui noircit: il y a donc une limite de température à ne pas dépasser.

Les résultats sont médiocres, comme dans le cas du p-dichlorobenzène étudié par *Ferrero-Fehlmann* et surtout lorsqu'on emploie un produit technique.

L'iode, comme à l'ordinaire, augmente le rendement en α -chloronaphtalène et diminue celui en polychloronaphtalènes.

Chloruration dans le nitrobenzène (p. d'éb. 213°).

Voir tableau III, p. 1014.

Nous avons été amenés à étudier ce dissolvant à la suite d'un article traitant de „l'influence de certains dissolvants sur la vitesse de réaction“¹⁾. On y indique par exemple que les réactions dans le nitrobenzène sont plus actives que dans le benzène.

Le nitrobenzène ayant un point d'ébullition (213°) très voisin de celui du naphtalène (218°), il nous a été impossible de les séparer par simple distillation fractionnée; nous avons alors procédé comme suit:

¹⁾ *J. F. Norris* et *S. W. Prentiss*, *Am. Soc.* **50**, 3042 (1928).

Tableau I.

Chloruration dans le benzène.

N°	Iode gr.	Temp.	Augm. de poids	Durée minutes	Dissolvant récup.	C ₁₀ H ₈ récup.	C ₁₀ H ₇ Cl	C ₁₀ H ₆ Cl ₂	C ₁₀ H ₅ Cl ₃ (Résidu)	Rdt. C ₁₀ H ₇ Cl sur C ₁₀ H ₈ original	Rdt. polychloron. en C ₁₀ H ₇ Cl ₃ sur C ₁₀ H ₈ cons.	
1	1,3	76°	68	240	470	52	234	26	16	72	90	11

Tableau II.

Chloruration dans l'o-dichlorobenzène.

N°	Iode gr.	Temp.	Augm. de poids	Durée minutes	Dissolvant récup.	C ₁₀ H ₈ récup.	C ₁₀ H ₇ Cl	C ₁₀ H ₆ Cl ₂	C ₁₀ H ₅ Cl ₃ (Résidu)	Rdt. C ₁₀ H ₇ Cl sur C ₁₀ H ₈ original	Rdt. polychloron. en C ₁₀ H ₅ Cl ₃ sur C ₁₀ H ₈ cons.	
2	—	126°	153	360	504	25	168	68	112	52	57	43
3	1,3	126°	116	360	497	16	194	130	19	60	64	34
4	—	165°	92	360	498	(28)	212	58	28	65	73	(21)
5	—	175°	67	360	502	(43)	205	37	16	63	76	(14)

Remarques: a) Les chiffres entre parenthèses () sont approximatifs, vu la difficulté de la séparation.

b) Dès 170° (N° 5) on observe une oxydation de la masse qui noircit.

a) *Dosage du nitrobenzène non attaqué:*

La fraction passant de 200° à 230° contient le naphthalène non chloré et le nitrobenzène; cette fraction est réduite à l'ébullition par le zinc et l'acide chlorhydrique jusqu'à ce qu'une goutte donne à la touche une auréole incolore. On vérifie alors que la masse est bien acide, on décante les boues et on extrait séparément des boues et du liquide le naphthalène par un dissolvant tel que le benzène.

Par distillation on obtient le naphthalène et par différence le nitrobenzène.

b) *Dosage des chloronitrobenzènes éventuels:*

La deuxième fraction de la distillation fractionnée au vide, contenant l' α -chloronaphthalène et éventuellement les chloronitrobenzènes, est réduite à l'ébullition par le zinc et l'acide chlorhydrique; après réduction, la masse est filtrée, la solution diluée et les chloranilines éventuelles y sont dosées par diazotation.

Le nitrobenzène ici n'est pas attaqué par le chlore, même en présence d'iode.

Le rendement est faible et la réaction lente, dès lors le nitrobenzène, tout au moins dans ce cas particulier, n'est pas favorable, comme le laissait supposer la littérature, d'autant plus que sa séparation des produits de réaction est laborieuse.

L'iode augmente le rendement en produit monochloré.

Avant de quitter les dissolvants purement aromatiques, nous rappelons ici que les meilleurs résultats ont été obtenus par *Ferrero-Fehlmann* avec le *chlorobenzène* et en présence d'iode: le rendement chimique en α -chloronaphthalène étant de 81% sur le naphthalène originel et de 92% sur le naphthalène consommé.

II. DISSOLVANT AROMATICO-ALIPHATIQUE

c'est-à-dire aromatique à chaîne latérale.

Chloruration dans le toluène (p. d'éb. 111°).

Voir tableau IV, p. 1014.

Mêmes constatations que celles faites par *Ferrero-Fehlmann*:

Naphthalène presque pas chloré, peu de toluène récupéré, les deux sont attaqués par la chloruration et formation de chlorure de benzyle.

Des résultats semblables ont été obtenus avec un *dissolvant hydro-aromatique*: la *décaline*, par *Ferrero-Fehlmann* (loc. cit.).

III. DISSOLVANTS ALIPHATIQUES NON PERCHLORÉS.

Chloruration dans l'alcool éthylique (p. d'éb. 78°).

Voir tableau V, p. 1017.

L'alcool est très peu attaqué, même en présence d'iode; formation d'un peu de chloral.

L'emploi d'alcool absolu (N° 11) au lieu d'alcool ordinaire (à 92%) en modifie pas les résultats.

Tableau III.

Chloruration dans le nitrobenzène.

N°	Iode gr.	Temp.	Augm. de poids	Durée minutes	Dissolvant récup.	$C_{10}H_8$ récup.	$C_{10}H_7Cl$ $C_{10}H_5Cl_2$	$C_{10}H_5Cl_3$ (Résidu)	Rdt. $C_{10}H_7Cl$ sur $C_{10}H_8$ original	Rdt. polychloron. en $C_{10}H_5Cl_3$ sur $C_{10}H_8$ cons.
6	—	170°	80	240	501	110	139	36	43	22
7	1,3	170°	76	240	503	84	180	34	55,4	16

Remarque: A haute température (190°), on observe un violent bouillonnement de la masse, attribuable probablement à un début d'oxydation.

Tableau IV.

Chloruration dans le toluène.

N°	Iode gr.	Temp.	Augm. de poids	Durée minutes	Dissolvant récup.	$C_{10}H_8$ récup.	$C_{10}H_7Cl$ $C_{10}H_6Cl_2$	$C_{10}H_5Cl_3$ (Résidu)	Rdt. $C_{10}H_7Cl$ sur $C_{10}H_8$ original	Rdt. polychloron. en $C_{10}H_5Cl_3$ sur $C_{10}H_8$ cons.
8	—	20°	105	240	(396)	(177)	68	6	21	(57)
9	—	110°	70	200	(405)	(206)	52	41	16	(52)

Remarque: Les chiffres entre parenthèses () sont approximatifs vu la difficulté de la séparation des dérivés chlorés du toluène.

Réaction lente et polychloruration assez forte, surtout à basse température.

La forte augmentation de poids est due principalement au fait que l'alcool absorbe beaucoup d'acide chlorhydrique (95 gr. par litre), voir remarque p. 1020.

Chloruration dans l'acide acétique (p. d'éb. 117°).

Voir tableau VI, p. 1017 et graphiques I, II et III, p. 1015, 1016, 1018.

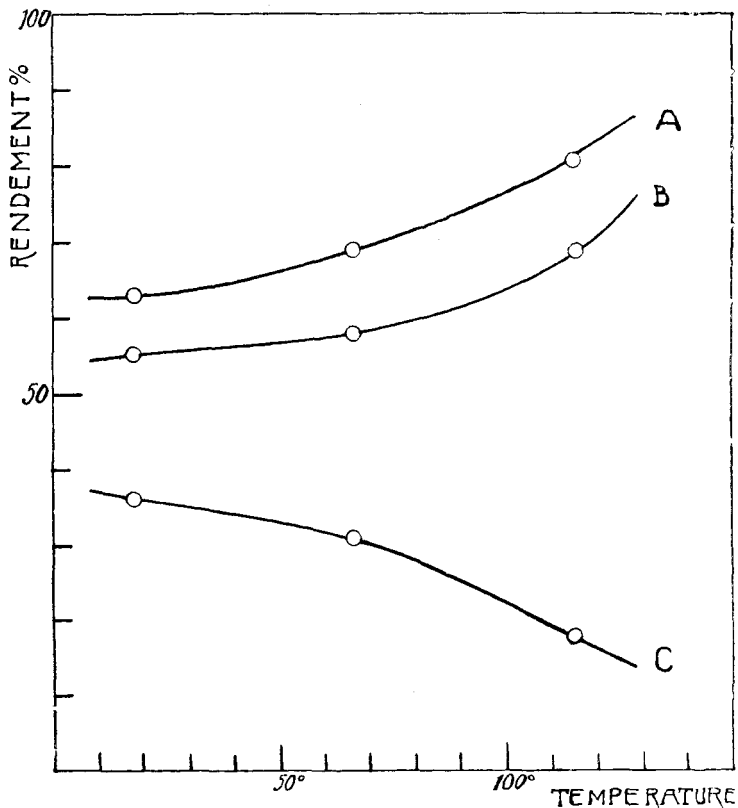
Le dissolvant n'est pas attaqué, même en présence d'iode.

Réaction rapide, bons résultats, surtout à température élevée, égalant presque, en présence d'iode, ceux de *Ferrero-Fehlmann* avec le chlorobenzène (81 et 92%).

Monohalogénéation marquée, surtout en présence d'iode.

Les trois graphiques qui suivent (p. 1015, 1016, 1018) résument les résultats de la chloruration dans l'acide acétique et mettent en évidence l'influence des facteurs température, dilution et catalyseur.

Graphique I: *Influence de la température* (sans catalyseur)



A: Rendement en α -chloronaphtalène sur le naphtalène consommé.

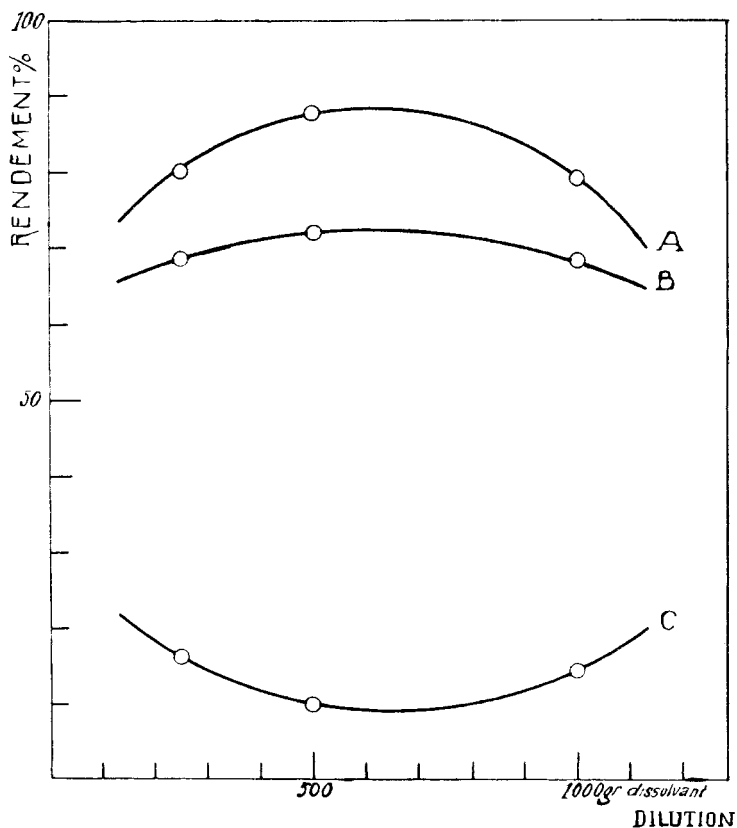
B: Rendement en α -chloronaphtalène sur le naphtalène originel.

C: Rendement des polychloronaphtalènes sur le naphtalène consommé.

L'élévation de la température favorise la monohalogénéation et fait diminuer la proportion de produits polychlorés.

Remarque: Cette augmentation du rendement due à l'élévation de la température de réaction a une limite (voir o-dichlorobenzène, p. 1011), limite qu'on n'observe pas ici, car elle se manifesterait au-dessus du point d'ébullition de l'acide acétique.

Graphique II: *Influence de la dilution (essais avec iode).*



Dans ce cas, la dilution optima est d'environ 500 gr. de dissolvant pour deux molécules de naphtalène.

Si la quantité de dissolvant diminue, on se rapproche des conditions en l'absence de dissolvant et la polychloruration augmente.

Si la quantité de dissolvant est trop élevée, le dissolvant tend à se chlorer graduellement et la polyhalogénéation du naphtalène augmente.

Tableau V.

Chloruration dans l'alcool éthylique.

N°	Iode gr.	Temp.	Augm. de poids	Durée minutes	Dissolvant récup.	$C_{10}H_8$ récup.	$C_{10}H_7Cl$	$C_{10}H_6Cl_2$	$C_{10}H_5Cl_3$ (Résidu)	Rdt. $C_{10}H_7Cl$ sur $C_{10}H_8$ original	Rdt. $C_{10}H_7Cl$ sur $C_{10}H_8$ cons.	Rdt. polychloron. en $C_{10}H_5Cl_3$ sur $C_{10}H_8$ cons.
10	—	78°	124	200	496	130	129	26	20	40	80	20
11	—	78°	124	200	498	141	119	27	16	37	81	21
12	—	78°	225	400	498	14	242	65	38	74,5	78,7	23
13	1,3	78°	152	240	506	65	186	15	42	57	77	17

Remarque: N° 11 avec alcool absolu, les autres essais avec alcool à 92%.

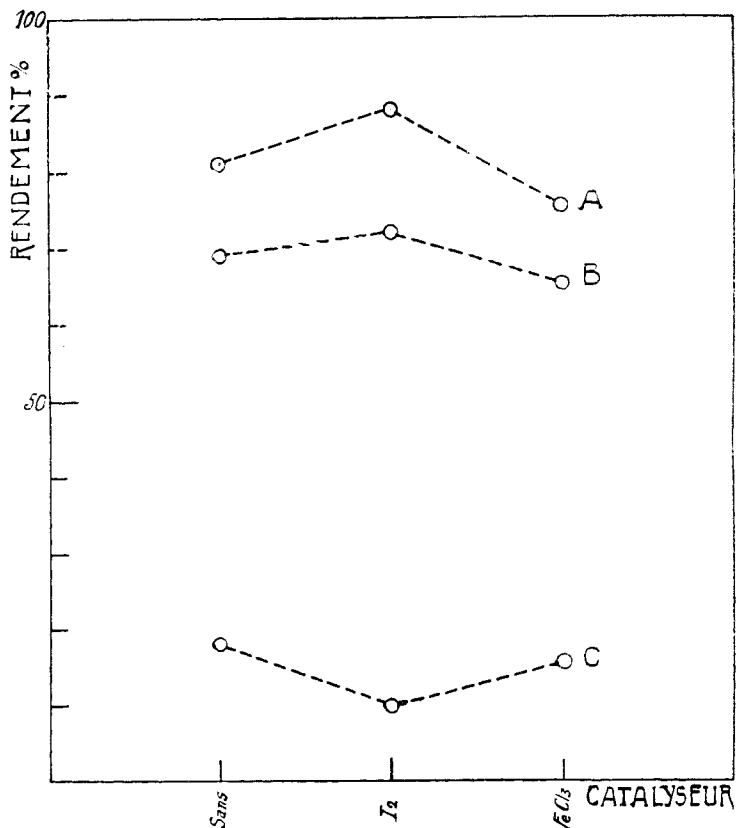
Tableau VI.

Chloruration dans l'acide acétique.

N°	Iode gr.	Temp.	Augm. de poids	Durée minutes	Dissolvant récup.	$C_{10}H_8$ récup.	$C_{10}H_7Cl$	$C_{10}H_6Cl_2$	$C_{10}H_5Cl_3$ (Résidu)	Rdt. $C_{10}H_7Cl$ sur $C_{10}H_8$ original	Rdt. $C_{10}H_7Cl$ sur $C_{10}H_8$ cons.	Rdt. polychloron. en $C_{10}H_5Cl_3$ sur $C_{10}H_8$ cons.
14	—	18°	163	280	496	34	180	40	108	55,4	64	37
15	—	66°	132	280	484	40	189	42	80	58	69	31
16	—	115°	76	240	496	38	224	46	22	69	81	17,3
17	—	115°	74	260	496	46	210	42,5	21	65	79	17
18	1,3	115°	64	240	482	46	234	23	13	72	88	10
19	1,3	115°	136	240	1006	33	224	34	24	68,9	79,1	14,4
20	1,3	115°	71	240	252	37	223	38	28	68,6	80,2	16,6
21	—	115°	69	240	498	35	212	28	34	65,2	75,5	15,5

Remarques: N° 19 comme N° 18, mais avec 1000 gr. CH_3COOH .N° 20 comme N° 18, mais avec 250 gr. CH_3COOH .N° 21 comme N° 18, mais avec 1,3 gr. $FeCl_3$.

Graphique III: Influence des catalyseurs.



Note: Ferrero-Fehlmann ont procédé à un essai avec un mélange iode-fer, il ne s'est pas montré favorable à la monohalogénéation.

Signalons ici que la chloruration en présence de mélanges iode-fer, comme catalyseur, vient de faire l'objet d'une étude plus poussée en série benzénique (Fierz-David, Naturwiss. 17, 13 (1929). Zürich, Chem. Techn. Lab. d. Eidgen. Techn. Hochsch.).

L'iode oriente la chloruration vers la monohalogénéation, donc augmente le rendement en α -chloronaphtalène et diminue la proportion de produits polychlorés.

Le chlorure ferrique favorise la polyhalogénéation tout en diminuant la production d' α -chloronaphtalène.

Il est donc préférable d'opérer en l'absence de catalyseur plutôt qu'en présence de chlorure ferrique.

Chloruration dans l'éther acétique (p. d'éb. 77°).

Voir tableau VII, p. 1019.

L'éther acétique n'est pas attaqué même en présence d'iode.

Ce dissolvant n'est pas favorable: Réaction lente et assez forte nolvchloruration qui est diminuée par la présence d'iode.

Tableau VII.

Chloruration dans l'éther acétique.

N°	Iode gr.	Temp.	Augm. de poids	Durée minutes	Dissolvant récup.	$C_{10}H_8$ récup.	$C_{10}H_7Cl$	$C_{10}H_6Cl_2$	$C_{10}H_5Cl_3$ (Résidu)	Rdt. $C_{10}H_7Cl$ sur $C_{10}H_8$ original	Rdt. $C_{10}H_7Cl$ sur $C_{10}H_8$ cons.	Rdt. polychloron. en $C_{10}H_5Cl_3$ sur $C_{10}H_8$ cons.
22	--	72°	125	360	503	40	149	26	134	46	55	41
23	1,3	72°	120	360	501	4	201	137	20	62	63	35

Tableau VIII.

Chloruration dans l'éther sulfurique.

N°	Iode gr.	Temp.	Augm. de poids	Durée minutes	Dissolvant récup.	$C_{10}H_8$ récup.	$C_{10}H_7Cl$	$C_{10}H_6Cl_2$	$C_{10}H_5Cl_3$ (Résidu)	Rdt. $C_{10}H_7Cl$ sur $C_{10}H_8$ original	Rdt. $C_{10}H_7Cl$ sur $C_{10}H_8$ cons.	Rdt. polychloron. en $C_{10}H_5Cl_3$ sur $C_{10}H_8$ cons.
24	--	18°	142	240	495	140	114	38	15	35	77	25
25	--	18°	291	480	496	0	166	127	102	51	51	49,5

Chloruration dans l'éther sulfurique (p. d'éb. 34,8°).

Voir tableau VIII, p. 1019.

L'éther n'est pas attaqué par le chlore, réaction lente, résultats faibles et forte polyhalogénéation, vu notamment la température trop basse de réaction; c'est pour cette raison que nous n'avons pas étudié des dissolvants tels que le sulfure de carbone et le chloroforme.

La forte augmentation de poids s'explique par l'absorption de l'acide chlorhydrique par l'éther (97 gr. par litre) et par la formation de chlorures de naphthalène (basse température).

Remarque pour l'alcool éthylique et l'éther sulfurique: Cette forte augmentation de poids par absorption d'acide chlorhydrique peut être attribuée à la formation de combinaisons moléculaires d'addition dites oxoniennes: système HCl-alcool, HCl-éther¹⁾.

Chloruration dans le tétrachloréthane (p. d'éb. 144°).

Voir tableau IX, p. 1021.

Le tétrachloréthane ne subit pas de chloruration plus poussée. Réaction faible, lente et tendance à la polychloruration malgré la température plus élevée réalisable.

Chloruration dans le pentachloréthane (p. d'éb. 159°).

Voir tableau X, p. 1021.

Le pentachloréthane est très peu attaqué; il se forme un peu d'hexachloréthane (odeur caractéristique de camphre).

Mêmes conclusions que pour le tétrachloréthane:

Réaction lente et forte polychloruration.

Nous rappellerons pour terminer les essais de *Ferrero-Fehlmann* avec un *dissolvant perchloré aliphatique*, le *tétrachlorure de carbone*: les résultats au point de vue α -chloronaphthalène sont moins bons qu'en l'absence de dissolvant.

Avant de résumer nos conclusions, nous indiquerons dans un tableau récapitulatif les résultats de la chloruration dans les différents dissolvants envisagés, y compris ceux déjà étudiés par *Ferrero-Fehlmann*. Voir tableau XI, p. 1023.

M. *Fehlmann* a employé comme terme de comparaison dans ces chlorurations le facteur augmentation de poids, ceci n'est possible que si l'on opère à une température suffisamment élevée.

Ayant à travailler avec des dissolvants à point d'ébullition inférieur, nous avons préféré choisir comme terme de comparaison le facteur durée.

En effet, l'augmentation de poids peut être influencée, suivant la température de réaction, par la formation ou non de produits d'addition et par la plus ou moins forte rétention d'acide chlorhydrique dissous selon les dissolvants employés, phénomènes qui ne sont observables qu'à des températures relativement basses.

¹⁾ G. Baume, Arch. Gen. **33**, 415 (1912) et **38**, 5 (1914).

Tableau IX.

Chloruration dans le tétrachloréthane.

N°	Iode gr.	Temp.	Augm. de poids	Durée minutes	Dissolvant récup.	$C_{10}H_8$ récup.	$C_{10}H_7Cl$	$C_{10}H_6Cl_2$	$C_{10}H_5Cl_3$ (Résidu)	Rdt. $C_{10}H_7Cl$ sur $C_{10}H_8$ original	Rdt. $C_{10}H_7Cl$ sur $C_{10}H_8$ cons.	Rdt. polychloron. en $C_{10}H_5Cl_3$ sur $C_{10}H_8$ cons.
26	—	80°	154	320	490	44	140	68	117	43	52	48
27	—	142°	73	240	484	113	131	25	44	40	72	27
28	—	142°	91	340	488	17	218	39	63	67	72	24

Tableau X.

Chloruration dans le pentachloréthane.

N°	Iode gr.	Temp.	Augm. de poids	Durée minutes	Dissolvant récup.	$C_{10}H_8$ récup.	$C_{10}H_7Cl$	$C_{10}H_6Cl_2$	$C_{10}H_5Cl_3$ (Résidu)	Rdt. $C_{10}H_7Cl$ sur $C_{10}H_8$ original	Rdt. $C_{10}H_7Cl$ sur $C_{10}H_8$ cons.	Rdt. polychloron. en $C_{10}H_5Cl_3$ sur $C_{10}H_8$ cons.
29	—	88°	168	360	486	14	153	85	134	47	50	50
30	—	155°	110	360	494	53	157	48	79	48	61	35

CONCLUSIONS.

a) Une **température** élevée favorise dans tous les cas la monohalogénéation et ceci jusqu'à une certaine limite où une oxydation partielle de la masse est observée: Par exemple à 170° dans l'o-dichlorobenzène. Voir graphique I, p. 1015.

b) La présence d'**iode** comme **catalyseur** favorise également dans tous les cas la monohalogénéation. Voir graphique III, p. 1018.

L'iode, ne se volatilisant pas avec l'acide chlorhydrique et passant en cours de distillation avec le naphthalène résiduel, peut être remis en œuvre dans une opération subséquente, ce qui évite toute perte du catalyseur.

c) Le *chlorure ferrique* oriente vers la polyhalogénéation. Il est préférable, en ce qui concerne l' α -chloronaphtalène, d'opérer en l'absence de catalyseur plutôt qu'en présence de chlorure ferrique. Voir graphique III, p. 1018.

d) La **dilution** optima est d'environ 500 gr. de dissolvant pour deux molécules de naphthalène.

Si la quantité de dissolvant diminue, on se rapproche des conditions réalisées en l'absence de dissolvant: La polychloruration augmente.

Si la quantité de dissolvant augmente: Il y a chloruration graduelle du dissolvant et la polychloruration du naphthalène augmente. Voir graphique II, page 1016.

e) **Degré de chloruration:** L'augmentation de poids, en chlore, doit être sensiblement égale à la théorie.

f) Le **débit de chlore** est sans influence marquée. Le chlore doit être bien divisé dans la masse par une agitation énergique et l'extrémité du tube d'arrivée du chlore doit être effilée pour réaliser une bonne diffusion.

g) **Dissolvant:** La nature chimique du dissolvant, bien plus que ses proportions, est influente et déterminante; la dilution n'étant qu'un facteur secondaire. Deux cas sont à considérer:

1. *Dissolvants inertes vis-à-vis du chlore* (corps perchlorés, par exemple le tétrachlorure de carbone): Les résultats sont médiocres, inférieurs à ceux obtenus en l'absence de dissolvants (chloruration directe du naphthalène fondu):

Rendement faible en α -chloronaphtalène, beaucoup de naphthalène non chloré et formation importante de dérivés polychlorés.

Donc ces dissolvants sont défavorables à la monohalogénéation.

2. *Dissolvants susceptibles d'être chlorurés:* Ici encore deux cas sont à considérer:

a) *Le dissolvant est protégé* presque totalement de la chloruration par le naphthalène, et ceci même en présence d'iode comme catalyseur: Les dissolvants à caractère purement aromatique, comme le benzène et surtout le chlorobenzène (vu la température plus élevée réalisable) se sont montrés les plus appropriés et les rendements sont nettement améliorés;

Tableau XI.
Chloruration dans différents dissolvants (sans catalyseur).

N°	Dissolvant	Temp.	Augm. de poids	Durée min.	Dissolv. récup.	C ₁₀ H ₈ récup.	C ₁₀ H ₇ Cl	C ₁₀ H ₆ Cl ₂	C ₁₀ H ₅ Cl ₃ (Résidu)	Rdt. C ₁₀ H ₇ Cl sur C ₁₀ H ₈ original	Rdt. C ₁₀ H ₇ Cl sur C ₁₀ H ₈ cons.	Rdt. polychloron. en C ₁₀ H ₅ Cl ₃ sur C ₁₀ H ₈ cons.
×	—	126°	74	—	—	41	210	25	49	65	77	8—13
×	C ₆ H ₆	78°	74	—	480	60	201	17	59	62	80	5—16
×	C ₆ H ₅ Cl	126°	74	—	475	40	235	21	33	72	85	6—9
4	C ₆ H ₄ Cl ₂ (ortho-)	165°	92	360	498	(28)	212	58	28	65	73	(21)
×	C ₆ H ₄ Cl ₂ (para-)	160°	72	—	512	16	228	56	17	70	75	15—4
6	C ₆ H ₅ NO ₂	170°	80	240	501	110	139	36	21	43	75	22
9	C ₆ H ₅ CH ₃	110°	70	200	ca 400	ca 200	52	41	7	16	82	(52)
×	C ₁₀ H ₁₈ (décaline)*	126°	72	—	100	246	—	—	—	—	—	—
10	C ₂ H ₅ OH	78°	124	200	496	130	129	26	20	40	80	20
16	CH ₃ COOH	115°	76	240	496	38	224	46	22	69	81	17,3
22	CH ₃ COOC ₂ H ₅	72°	125	360	503	40	149	26	134	46	55	41
24	(C ₂ H ₅) ₂ O	18°	142	240	495	140	114	38	15	35	77	25
27	C ₂ H ₅ Cl	142°	73	240	484	113	131	25	44	40	72	27
30	C ₂ HCl ₃	155°	110	360	494	53	157	48	79	48	61	35
×	CCl ₄	78°	70	—	475	59	158	10	109	49	64	3—31

× Essais extraits du travail de *Ferrero-Fehlmann* (loc. cit.); dans ces essais, le premier chiffre du „Rdt. polychloron.“ se rapporte au Rdt. C₁₀H₆Cl₂ sur C₁₀H₈ consommé; le deuxième chiffre du „Rdt. polychloron.“ se rapporte au Rdt. C₁₀H₅Cl₃ sur C₁₀H₈ consommé.
* *Décaline*: 100 gr. soit 1/5 du dissolvant récupéré; le reste = octaline + chlorodécaline.

b) *le dissolvant se chlore* et protège le naphthalène de la chloruration: c'est le cas de dissolvants peu stables vis-à-vis du chlore et en particulier des dissolvants à caractère aliphatico-aromatique (toluène) ou hydro-aromatique (dècaline). L'opération devient impraticable en ce qui concerne la préparation de l' α -chloronaphthalène.

Nous confirmons ainsi en tous points les résultats de *P. Ferrero* et *Fehlmann*, mais précisons maintenant cette influence du dissolvant notamment quant aux nouveaux dissolvants que nous avons étudiés.

Parmi les DISSOLVANTS AROMATIQUES:

Le *benzène* et le *chlorobenzène* demeurent les plus favorables;

l'*o*-*dichlorobenzène*, technique surtout, est médiocre; la séparation des produits de réaction est difficile et l'on observe une limite de température;

le *toluène*, étant chloré dans la chaîne latérale, et protégeant le naphthalène de la chloruration, ne convient donc pas;

le *nitrobenzène* enfin, ne s'est pas montré favorable, comme la littérature pouvait le laisser supposer.

En ce qui concerne les DISSOLVANTS ALIPHATIQUES:

Tous ceux que nous avons essayés n'ont pas ou très peu été attaqués par le chlore;

l'*alcool éthylique*, l'*éther acétique* et l'*éther sulfurique* ne sont pas favorables; réaction lente, dirigée vers la polyhalogénéation; la température possible de réaction y est notamment trop basse;

l'*acide acétique* est le seul dissolvant favorable parmi les dissolvants aliphatiques étudiés:

Résultats presque aussi bons, à haute température et en présence d'iode, que ceux de *Ferrero* et *Fehlmann* avec le benzène et le chlorobenzène;

tétrachloréthane et *pentachloréthane*: La réaction est lente et orientée vers la polyhalogénéation, malgré les températures plus élevées réalisables. Les résultats sont analogues à ceux obtenus avec un dissolvant perchloré, comme le tétrachlorure de carbone (*Ferrero-Fehlmann*).

Quant à l'ACTION DU DISSOLVANT:

Sa nature chimique semble bien jouer le rôle déterminant, rôle de protection ou de non-protection du corps dissous; la dilution n'est en effet qu'un facteur secondaire (voir graphique II);

le rôle modérateur du dissolvant, c'est-à-dire la dispersion des molécules du corps dissous par dilution, ne peut expliquer qu'en partie l'orientation vers la monohalogénéation; parfois même cette tendance à la monochloruration n'est pas observée; c'est ainsi que les résultats obtenus en présence de tétrachlorure de carbone sont inférieurs à ceux qu'on obtient en l'absence de dissolvant.

Nous ajouterons que parmi les *dissolvants non perchlorés* et ne participant pas tout au moins directement à la réaction, c'est-à-dire ne se chlorant pas, on doit encore distinguer :

1. Ceux qui activent la réaction, tels que le benzène, le chlorobenzène et l'acide acétique (*catalyseurs positifs*);

2. ceux qui semblent au contraire ralentir la réaction et de ce fait tendent à favoriser la polyhalogénéation, tels que l'o-dichlorobenzène, le nitrobenzène, l'alcool éthylique, l'éther acétique, le tétrachloréthane, le pentachloréthane, etc. (*catalyseurs négatifs*).

Le milieu dans lequel se passe une réaction, c'est-à-dire la nature du dissolvant fait, comme on l'a prouvé maintes fois, varier la vitesse à laquelle s'effectue la réaction¹⁾.

Il y aurait donc entre les divers dissolvants et le corps dissous une certaine action de contact qui aurait pour conséquence de faciliter la réaction (*catalyseurs positifs*) ou au contraire de ralentir la réaction (*catalyseurs négatifs*).

Dès lors, des solutions faites avec des dissolvants organiques ne seraient pas de simples mélanges, mais seraient douées de propriétés spécifiques.

C'est donc la nature chimique du dissolvant qui influe sur la marche de la réaction; cette action est spécifique pour chaque dissolvant.

Quant à la nature de cette spécificité, l'expérience montre bien qu'elle est surtout d'origine chimique; en effet, si les propriétés physiques (constantes du dissolvant par exemple) interviennent dans une certaine mesure, elles sont loin de jouer un rôle prépondérant, ainsi dans la zone optima de température (80° à 150° environ), c'est à la nature chimique du dissolvant qu'il faut attribuer l'action la plus marquée.

Nos nouveaux résultats n'égalant pas, en ce qui concerne le rendement de chloruration, ceux de *P. Ferrero* et *Fehlmann*, sauf dans le cas de l'acide acétique, ne présentaient pas d'intérêt proprement technique, aussi n'avons-nous pas voulu entreprendre une étude systématique des conditions mêmes de la chloruration pour chaque dissolvant envisagé, notre intention étant surtout de faire un pas de plus dans cette recherche nouvelle de la chloruration en solution.

Cette étude sur la chloruration en phase dissoute sera du reste poursuivie en vue d'une extension du procédé notamment à la chloruration du benzène et de dérivés substitués du naphthalène.

Qu'il nous soit permis, en terminant, d'exprimer à M. le Professeur *E. Briner* toute notre gratitude pour les précieux conseils qu'il nous a prodigués.

Laboratoires de chimie technique et théorique
de l'Université de Genève, juillet 1930.

¹⁾ Voir les travaux de *N. Menschutkin* concernant l'influence des dissolvants sur la vitesse d'une réaction (combinaison de la triéthylamine et du iodure d'éthyle). *Z. physikal. Ch.* **5**, 589 et **6**, 41 (1890).

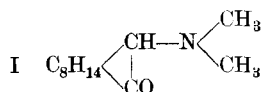
Zur Kenntnis der Reaktion von Plöchl. Aminocampher und Formaldehyd

von H. Rupe, Fr. Buxtorf und W. Flatt.

(20. VIII. 30.)

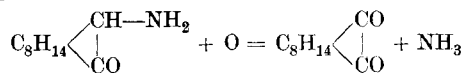
Theoretischer Teil.

Um einen bequemeren Weg zur Darstellung von Dimethylaminocampher (Formel I) zu finden, der sich nach der



Methode von *Duden* und *Pritzkow*¹⁾ nur schwierig aus Aminocampher darstellen lässt, versuchten wir die N-Methylierung nach *Plöchl*²⁾ zu verwenden, welche darauf beruht, dass man die Chlorhydrate der Amine mit Formaldehyd erhitzt. Als wir Aminocampher-chlorhydrat dieser Reaktion unterwarfen, erhielten wir in reichlicher Menge, bis zu 87% Campherchinon. Diese Reaktion erschien uns höchst seltsam, da ein derartiger Verlauf der *Plöchl*'schen Methode bisher noch nicht bekannt war. Es war nun von grossem Interesse, den sich hier abspielenden Vorgängen nachzugehen.

Wenn man für diese Campherchinonbildung, ganz ohne Voraussetzungen, eine Bruttogleichung finden will, ohne sich zunächst um das Schicksal der Aminogruppe zu kümmern, so kommt man zu folgender Gleichung:



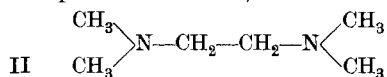
Wir hätten es also zweifellos mit einem Oxydationsvorgang zu tun. Aber was ist das Oxydationsmittel? In einer sehr bemerkenswerten Arbeit hat *H. Emde*³⁾, der sich gleichzeitig und unabhängig von uns mit der *Plöchl*'schen Reaktion befasste, nachgewiesen, dass sie wahrscheinlich auf einer *Cannizzaro*'schen Reaktion beruht, wobei aus Formaldehyd Methylalkohol und Ameisensäure entstehen. Die Methylierung der Aminogruppe kann dann so vor sich gehen, dass aus dem Methylalkohol Methylchlorid sich bildet, oder durch Hydrierung einer intermediär entstandenen *Schiff*'schen Base. Danach könnte das Oxydationsmittel in unserem Fall Ameisensäure gewesen sein, und tatsächlich konnte Ameisensäure unter den Reaktionsprodukten nachgewiesen werden.

¹⁾ B. 32, 1538 (1899).

²⁾ B. 21, 2117 (1888).

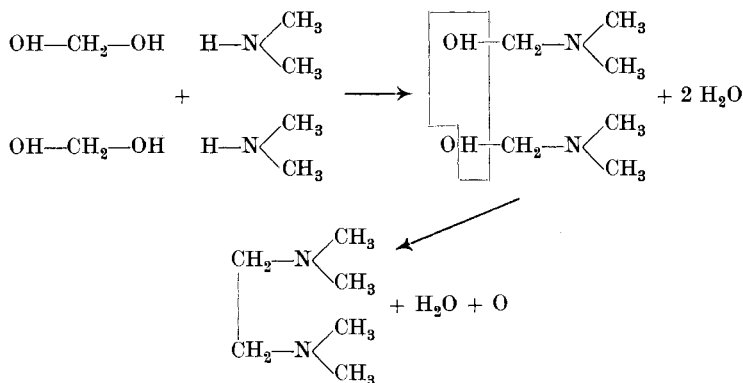
³⁾ Deut. Apoth. Ztg. 1929, 1125.

Die zweite Frage, welche wir zu beantworten hatten, war die nach dem Schicksal der Aminogruppe. In welcher Form wird sie abgespalten? Zunächst sei hier erwähnt, dass Aminocampher-chlorhydrat beim Erhitzen mit Wasser allein kein Campherchinon liefert, dagegen konnte beim Erhitzen von Dimethyl-aminocampher-chlorhydrat mit Wasser eine kleine Menge Campherchinon nachgewiesen werden. Die bei der Reaktion — Aminocampher und Formaldehyd — auftretenden basischen Substanzen wurden genau untersucht. Freies Ammoniak (bzw. Ammoniumchlorid) konnte nicht nachgewiesen werden, weitaus der grösste Teil des Basengemisches bestand aus Tetramethyl-äthylen-diamin (Formel II), das durch sein aussergewöhnlich schwer lösliches Pikrat aufs genaueste nachgewiesen werden konnte. Daneben wurde eine sehr kleine Menge Dimethyl-aminocampher erhalten¹⁾.



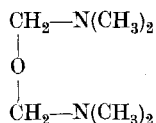
Wie ist nun dieses Tetramethyl-äthylen-diamin entstanden? Versucht man hier eine Bruttogleichung zu finden, so stellt es sich heraus, dass die Bildung dieses Körpers auf einem Reduktionsvorgang beruhen muss, denn man kann formulieren wie man will, immer müssen die Sauerstoffatome von zwei Formaldehydmolekeln irgendwie verbraucht oder gebunden werden.

Bei der Bildung des Campherchinons aus Aminocampher-chlorhydrat beruht also die eine Hälfte der Reaktion auf einer Oxydation, die andere auf einer Reduktion. Deswegen dürfte die einzig mögliche Formulierung des ganzen Vorganges eine solche sein, in der man die beiden Reaktionen zusammenkoppelt. Das scheint uns auch deshalb notwendig zu sein, weil es nicht gelingt, Tetramethylen-diamin aus Methylamin und Formaldehyd darzustellen. Wir nehmen an, dass zunächst aus abgespaltenem Ammoniak zwei Molekeln Dimethylamin entstanden sind, die dann nach folgenden Gleichungen mit Formaldehyd reagieren könnten:



¹⁾ Knudsen erhielt unter anderen Bedingungen: Dimethyl-pentamethylen-tetramin (B. 47, 2694 (1914)), vgl. auch Werner, Soc. III, 844 (1917).

vielleicht könnte als Zwischenkörper auch das Oxyd



entstehen.

Ein analoges Monomethylderivat würde man erhalten, wenn man die primäre Bildung von Monomethylamin annähme, welches dann nach *Plöchl* weiter methyliert würde. Auf alle Fälle wird hier ein Atom Sauerstoff disponibel, das dann die Spaltung nach Gleichung I zu Campherchinon und Ammoniak bewirken könnte.

Allerdings ist damit die Art und Weise, wie die Aminogruppe abgespalten wird, noch nicht klargestellt. Die Annahme, dass zuerst Dimethyl-aminocampher entstehe und dass nachher Dimethylamin abgespalten werde, müssen wir verwerfen. Dimethyl-aminocampherchlorhydrat mit Wasser erhitzt gibt zwar eine kleine Menge Campherchinon, doch 7 bis 8 mal weniger als Aminocampher-chlorhydrat unter den gleichen Bedingungen, während Dimethyl-aminocampher-chlorhydrat mit Formaldehyd erhitzt etwas Campherchinon liefert; dabei aber entstand keine Spur des Tetramethyl-äthylen-diamins, sondern wahrscheinlich Trimethylamin.

Es würde interessant sein zu untersuchen, ob andere Aminoketone sich beim Erhitzen mit Formaldehyd ähnlich verhalten.

Experimenteller Teil.

Aminocampher und Formaldehyd.

6 g Aminocampher-chlorhydrat und 8 cm³ Formaldehydlösung wurden im Einschmelzrohr während zwei Stunden auf 140—150° erwärmt. Beim Öffnen des Rohres entweicht Kohlendioxyd, im Rohr befindet sich neben einer dunkelbraunen Flüssigkeit ein krystallisierter Körper. Durch Absaugen und Nachwaschen mit wenig Wasser erhielten wir 4,5 g eines braunen Körpers, der aus Alkohol umkrystallisiert schöne gelbe Prismen bildete und den Smp. 198° besass, alle seine Eigenschaften waren mit denen des Campherchinons identisch. Ausbeute 86,5%. Das Semicarbazon dieses nach dem neuen Verfahren dargestellten Campherchinons schmolz bei 213°, während ein auf dem gewöhnlichen Wege erhaltenes Campherchinon-semicarbazon den Smp. 215° zeigte, eine Mischung beider schmolz bei 213°.

Das alkalische Filtrat unterwarfen wir jetzt der Destillation mit Wasserdampf, die dabei destillierenden Basen fingen wir in verdünnter Salzsäure auf. Nach dem Eindunsten der salzsauren Lösung blieb ca. 1 g eines sehr hygroskopischen Salzes zurück. Dieses Salz enthält kein Ammoniumchlorid, denn die Reaktion mit *Nessler's* Reagens ist vollständig negativ. Mit konz. wässriger Pikrinsäurelösung bildet es

ein sehr schwer lösliches Pikrat. Dieses Pikrat ist in den Eigenschaften, im Schmelz- und Mischschmelzpunkt (252⁰) identisch mit dem Pikrat einer Base, die wir nach *M. Freund* und *H. Michaels*¹⁾ und *L. Knorr*²⁾ darstellten, d. h. mit dem Tetramethyl-äthylen-diamin-pikrat (Ausbeute 2,6 g oder 17%).

0,113 g Subst. gaben 19,1 cm³ N₂ (12^o, 737 mm)

0,1201 g Subst. gaben 20,7 cm³ N₂ (12^o, 737 mm)

C₁₈H₂₂O₁₄N₈ Ber. N 19,53%; Gef. N 19,48; 19,75%

Zur weiteren Identifikation des Tetramethyl-äthylen-diamins haben wir das Platinkomplexsalz und das Goldkomplexsalz des aus Aminocampher erhaltenen wie des synthetischen Produktes dargestellt. Beide zeigen dieselben Eigenschaften und gleiche Schmelz- wie Mischschmelzpunkte.

Pt-Salz Smp. 245—252^o; Au-Salz Smp. 170—205^o

Aus den Mutterlaugen von der Darstellung des Pikrates erhielten wir durch Destillation mit Wasserdampf aus alkalischer Lösung und Versetzen des Destillates mit Perchlorsäure ca. 0,1 g Dimethyl-aminocampher-perchlorat, das identisch war mit dem auf anderem Wege von *Rupe* und *Flatt*³⁾ dargestelltem.

Nach der ersten Destillation mit Wasserdampf bleiben im Kolben ausser der alkalischen braunen Lösung dunkle teerige Tropfen zurück. Diese sind in Säure wieder löslich; es gelang uns nicht, daraus bestimmte Körper zu isolieren. Wir nehmen an, dass es sich um höhere Kondensationsprodukte zwischen Formaldehyd und den neu entstandenen Basen handelt. Diese Produkte erklären auch die schlechte Ausbeute an wohl definierten Basen.

Jene alkalische Lösung haben wir mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und wieder mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat reagiert schwach sauer; wir neutralisierten genau und konnten, nachdem wir die Lösung eingengt hatten, durch Kochen mit Quecksilber-(II)chloridlösung Ameisensäure nachweisen.

Wir wiederholten die ganze Methylierung unter Verwendung von festem Paraformaldehyd und etwas Wasser, dabei erhielten wir genau dieselben Produkte.

Aminocampher-chlorhydrat mit Wasser.

Aminocampher-chlorhydrat mit etwas Wasser im Einschmelzrohr erhitzt, gibt kein Campherchinon.

Dimethyl-aminocampher-chlorhydrat und Wasser.

2 g Dimethyl-aminocampher-chlorhydrat und 3 cm³ Wasser wurden im Einschmelzrohr drei Stunden auf 160^o erwärmt. Dabei entstanden

¹⁾ B. 30, 1385 (1897).

²⁾ B. 37, 3509 (1904).

³⁾ Unveröffentlichte Arbeit.

0,2 g Campherchinon, der nicht umgesetzte Dimethyl-aminocampher wurde als Perchlorat wieder zurückgewonnen¹⁾.

Dimethyl-aminocampher und Formaldehyd.

10 g Dimethyl-aminocampher-chlorhydrat und 12 cm³ Formaldehyd-lösung wurden im Einschmelzrohr fünf Stunden auf ca. 170^o erwärmt. Dabei bildeten sich 4,3 g Campherchinon, und eine Base, wahrscheinlich Trimethylamin, sicher aber nicht Tetramethyl-äthylendiamin, da wir kein schwer lösliches Pikrat erhalten konnten. Vom nicht umgesetzten Dimethyl-aminocampher gewannen wir 2,6 g wieder als Perchlorat zurück.

Ammoniumchlorid und Formaldehyd.

Wir wiederholten den Versuch von *Koeppe*²⁾, um zu prüfen, ob dabei neben Trimethylamin nicht doch auch etwas Tetramethyl-äthylendiamin gebildet wird. Aus dem Reaktionsprodukt konnten wir jedoch nur Trimethylamin-pikrat isolieren und nicht das sich unter gleichen Bedingungen noch leichter bildende Tetramethyl-äthylendiamin-pikrat.

Basel, Anstalt für Organische Chemie.

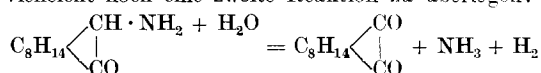
Sur la valeur énergétique de la liaison ozonique déterminée dans l'ozonation de l' α -terpinéol

par **E. Briner, M. Mottier et H. Paillard.**

(28. VIII. 30.)

Les études précédentes³⁾, portant sur l'ozonation des hydrocarbures non saturés, nous ont amenés à déterminer expérimentalement l'énergie mise en jeu lors de la fixation de l'ozone sur un composé, ce qui n'a pas encore été fait à notre connaissance du moins. On sait que cette

¹⁾ Es wäre vielleicht noch eine zweite Reaktion zu überlegen:



und diese könnte dann mit der Bildungs-Gleichung des Tetramethylen-diamins gekoppelt werden, auf alle Fälle aber wäre dies nur eine Neben-Reaktion.

²⁾ B. **38**, 882 (1905).

³⁾ E. Briner et P. Schnorf, *Helv.* **12**, 154 et 181 (1929); E. Briner et R. Meier, *ibid.* **12**, 529 (1929); E. Briner et R. Wunenburger, *ibid.* **12**, 786 (1929).

fixation aboutit généralement, dans le cas des composés non saturés, à la formation de la classe de combinaisons désignée du nom d'ozonides par *Harries*¹⁾. Ces ozonides sont caractérisés par une certaine instabilité; certains, tels les ozonides de l'éthylène, du propylène et du butylène, sont des explosifs très violents et d'une manipulation dangereuse²⁾.

Ainsi qu'on l'a fait remarquer dans les travaux faits dans ce laboratoire, cette instabilité se manifeste aussi par une évolution, avec le temps, des produits résultant de la fixation de l'ozone sur les hydrocarbures non saturés, lorsqu'on abandonne ces produits à eux-mêmes. Du fait de cette évolution, les propriétés physiques et chimiques subissent des variations plus ou moins marquées, ce qui peut devenir gênant pour la caractérisation rigoureuse des ozonides et de leurs propriétés, notamment pour l'estimation de la valeur énergétique de la liaison ozonique.

Pour cette estimation, il importait donc de faire choix d'un corps donnant un ozonide relativement stable. Cet ozonide préparé, la méthode que nous avons suivie, consistait à déterminer et à comparer les chaleurs de combustion du corps et de son ozonide; de la comparaison on déduit facilement la chaleur dégagée dans l'ozonation, chaleur qui peut être considérée comme une caractéristique énergétique de la liaison ozonique.

Au sujet du signe de cette chaleur (réaction exothermique ou endothermique), les recherches précédentes faites dans ce laboratoire (loc. cit.) nous portaient à supposer que, dans le cas du moins des hydrocarbures non saturés, l'ozonation devait être assez fortement exothermique. En effet, la mise en présence de l'éthylène ou du propylène ou des butylènes avec l'ozone, en système gazeux très dilué, tels qu'ils ont été étudiés dans ces recherches, est accompagnée d'une élévation de température de plusieurs dizaines de degrés. Il est vrai que l'on aboutit ainsi à des ozonides déjà notablement transformés. Cependant il nous a paru probable que toute la chaleur dégagée ne devait pas être attribuée aux transformations ultérieures des ozonides, une certaine partie notable provenant de la formation proprement dite de l'ozonide. On verra par la suite que cette présomption d'une exothermicité très marquée de la réaction de production des ozonides a été confirmée par l'étude thermochimique de l'ozonide de l' α -terpinéol que nous allons exposer brièvement ci-après.

Nous avons été amenés à choisir l'ozonide de terpinéol pour diverses raisons; en premier lieu, cet ozonide a été préparé à l'état solide

¹⁾ On doit à cet auteur de nombreux mémoires sur ce sujet, mémoires qui ont été réunis en un ouvrage: *Harries*, „Untersuchungen über das Ozon und seine Einwirkung auf organische Verbindungen“, Verlag *Springer*, Berlin 1916.

²⁾ Voir *Harries*, loc. cit., *Briner et Schnorf* et *Briner et Meier*, loc. cit.

par *Harries*. De plus, nous avons appris¹⁾ qu'en Amérique on trouvait dans le commerce, par conséquent dans un état relativement stable, un produit désigné du nom d'«ozonised terpeneol».

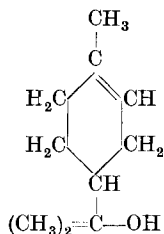
On sait qu'il existe plusieurs terpinéols isomères, notamment l' α , le β et le γ , qui ont été obtenus à l'état suffisamment pur. Le terpinéol commercial est un mélange des isomères α et β et avec parfois un peu de γ .

Ozonation de l' α -terpinéol.

Nous avons fait porter notre étude sur l'ozonide de l' α -terpinéol, car l' α -terpinéol est livré sous forme de cristaux relativement très purs par la Maison *Schimmel et Cie*.

Dans un de ses nombreux mémoires sur les ozonides, *Harries*²⁾ expose ses recherches sur l'ozonation du terpinéol. Il dit avoir utilisé un produit fourni par la Maison *Schimmel*, mais ne précise pas autrement l'isomère étudié. L'ozonation a été faite dans l'hexane, au moyen d'un oxygène ozoné renfermant 3 ou 4% d'ozone. D'après les analyses l'ozonide obtenu serait un ozonide normal, c'est-à-dire formé par fixation d'une molécule d'ozone sur une molécule de terpinéol. Cet ozonide s'est précipité sous forme d'une substance solide blanche, qui a été dissoute dans l'éther et reprécipitée par l'éther de pétrole. *Harries* remarque cependant que, avec le temps, la substance a changé de consistance; elle est devenue un peu collante, ce qui dénote une certaine transformation. En outre, il est dit que l'ozonide est peu explosif, sans autre précision, en sorte que l'on ne sait pas si *Harries* est parvenu ou non à le faire exploser. *Neresheimer*³⁾, un élève de *Harries*, a pratiqué l'ozonation du terpinéol dans le chloroforme et il a obtenu un ozonide huileux qu'il considère comme un di-ozonide.

L' α -terpinéol venant de la Maison *Schimmel* présente en surfusion un indice de réfraction correspondant tout à fait à l'indice du produit pur. C'est le produit sous forme cristalline que nous avons traité. Nous remarquerons que dans l' α -terpinéol la double liaison, sur laquelle est venu se fixer l'ozone, se trouve dans le noyau.



¹⁾ Nous devons ce renseignement à M. le Dr. *Henri Barbier*, de la Maison *Givaudan et Cie*. Cette Maison, que nous tenons à remercier ici, a bien voulu nous procurer un échantillon d'«ozonised terpeneol». L'examen que nous avons fait de ce produit, notamment sa distillation, a montré qu'il était formé en majeure partie par du terpinéol. Comme il renferme cependant un peu d'oxygène actif, nous pensons qu'il est le résultat d'une ozonation en faible proportion du terpinéol, de là sa stabilité.

²⁾ *Harries*, loc. cit. p. 373.

³⁾ *Neresheimer*, Diss. Kiel 1907.

Selon les indications de *Harries*, nous avons ozoné l' α -terpinéol à l'état dissous dans l'hexane. Ce dissolvant a été préalablement distillé sur du sodium en vue d'une dessiccation complète; de même, l'oxygène avant l'effluation a été desséché sur du pentoxyde de phosphore. Ces précautions ont été prises pour éviter autant que possible la présence d'humidité qui aurait pour effet d'hydrolyser l'ozonide. Par l'ozonation, comme *Harries* l'a observé, l'ozonide s'est séparé sous forme d'une substance blanchâtre. Mais au lieu de le dissoudre dans l'éther et de le reprécipiter ensuite, nous avons trouvé après quelques essais préliminaires qu'il était préférable de le séparer de l'hexane par décantation, puis de le soumettre ensuite au vide dans un dessiccateur.

Nous avons reconnu que, avec le temps, la substance passait à l'état pâteux et devenait finalement un liquide sirupeux. Nous avons en outre constaté un dégagement très faible de gaz qui finit par cesser. Ce gaz, dont nous nous proposons d'étudier la provenance et la nature ultérieurement, est loin d'être en proportions stoechiométrique avec le poids de l'ozonide. Nous retenons donc que l'ozonide préparé subit une évolution avec le temps, évolution beaucoup plus lente que celle des hydrocarbures étudiés précédemment, mais néanmoins appréciable. Nous avons mesuré l'augmentation de poids provenant de la fixation de l'ozone, et nous l'avons trouvée légèrement plus forte que l'augmentation théorique correspondant à la fixation d'une molécule d'ozone. Ainsi dans une ozonation ayant porté sur 3,08 gr. d' α -terpinéol, nous avons trouvé comme poids du produit après ozonation 4,13 au lieu de 4,04 gr., différence 2%. Il est vrai que, après un nouveau séjour d'une demi-heure dans le vide, le poids du produit est descendu à 4,10 gr. Il est possible que cette diminution de poids provienne, en partie tout au moins, du départ de l'hexane resté incorporé. Mais nous n'avons pas jugé utile de prolonger davantage la dessiccation dans le vide en raison de la transformation de l'ozonide notée plus haut.

Explosivité du produit. Soumis au choc du mouton de 1 kg. tombant de 1 m., l'ozonide n'a pas explosé. Il n'est donc pas explosif par rapport aux ozonides d'éthylène, de propylène et de butylène¹⁾, qui ont explosé sous le mouton de 1 kg. tombant de 10 cm.

Etude thermochimique de l'ozonide de l' α -terpinéol.

Selon le principe rappelé plus haut, la valeur énergétique de la liaison ozonique pourra se déduire de la différence des chaleurs de combustion de l' α -terpinéol et de son ozonide.

Pour ces déterminations, nous avons utilisé une bombe calorimétrique; c'est un instrument d'un modèle un peu ancien, qui n'a pas permis d'obtenir des valeurs très précises.

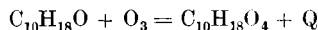
¹⁾ Voir *E. Briner et P. Schnorf et E. Briner et R. Meier*, loc. cit.

Pour l' α -terpinéol, la moyenne de deux déterminations de la chaleur de combustion a été de 9745 Cal. par gr., ce qui correspond au chiffre 1501 Cal. pour la chaleur de combustion rapportée à la molécule-gramme. Cette valeur est un peu plus élevée que celles, 1469—1480 Cal., citées dans les International Critical Tables¹⁾ sans indication de l'isomère étudié.

Pour la chaleur de combustion de l'ozonide, il faut remarquer que le produit subit une transformation avec le temps; il y a donc lieu de tenir compte de la durée écoulée entre la préparation et la combustion. Les déterminations de la chaleur de combustion de deux échantillons d'ozonides, déterminations faites peu après leur préparation, ont donné comme valeur moyenne 7150 Cal. par gramme et 1445 Cal. pour la molécule-gramme $C_{10}H_{18}O_4$. Un échantillon étudié calorimétriquement trois semaines après a donné respectivement les chiffres 6962 Cal. et 1407 Cal. Cette variation, qui nous semble supérieure aux erreurs d'expérience, s'est donc produite dans le sens d'une diminution de la chaleur de combustion. Or l'évolution du système doit bien se faire dans le sens d'une stabilisation, soit d'une diminution d'énergie libérée par la combustion. Dans des recherches ultérieures, nous tenterons de suivre d'une manière plus complète et plus précise, sur les ozonides des différents isomères du terpinéol ou sur d'autres ozonides encore, les transformations dont ces systèmes sont le siège. Il est à noter ici que l'analyse élémentaire, qui donne la composition globale du système, n'est pas apte à renseigner sur l'existence ou la nature des transformations subies si celles-ci ne sont pas accompagnées de dégagement gazeux.

Chaleur d'ozonation.

L'équation thermochimique étant:



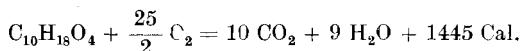
la règle de Hess donne:

$$(I) \quad Q = \mathfrak{F}_{\text{ozonide}} - \mathfrak{F}_{\text{terpinéol}} + 34 \text{ Cal.}$$

où \mathfrak{F} désigne la chaleur de formation et le chiffre 34 Cal. correspond à la chaleur de décomposition d'une molécule d'ozone. L'équation thermochimique de la combustion du terpinéol est:



L'équation thermochimique de la combustion de l'ozonide est:



d'où:

$$\mathfrak{F}_{C_{10}H_{18}O} = 10 \mathfrak{F}_{CO_2} + 9 \mathfrak{F}_{H_2O} - 1501 = 92,6 \text{ Cal.}$$

$$\mathfrak{F}_{C_{10}H_{18}O_4} = 10 \mathfrak{F}_{CO_2} + 9 \mathfrak{F}_{H_2O} - 1445 = 148,6 \text{ Cal.}$$

¹⁾ t. 5, p. 164.

Finalement, en remplaçant dans l'équation (I), on trouve pour Q, chaleur d'ozonation de l' α -terpinéol, la valeur 90 Cal.

Pour les raisons indiquées plus haut, nous ne pouvons donner cette valeur comme rigoureusement précise. D'ailleurs une grande précision ne peut être acquise étant donnée l'évolution subie par l'ozonide. Néanmoins, nous pouvons considérer cette valeur comme une caractéristique énergétique de la liaison ozonique dans le cas de l' α -terpinéol. Il y aura lieu de la comparer avec des chaleurs d'ozonation d'autres composés que nous nous proposons d'étudier.

Remarque.

De cette mesure et des observations faites dans les précédents travaux, nous pouvons conclure déjà que la fixation de l'ozone sur un composé est accompagnée d'un assez fort dégagement de chaleur. On notera que cette chaleur dépasse de beaucoup les 34 Cal. disponibles dans la décomposition d'une molécule-gramme d'ozone en molécules d'oxygène. Lors de la formation de l'ozonide d'un corps, le système formé par ce corps et l'ozone a donc perdu une partie importante de l'énergie qu'il renferme. Autrement dit, les ozonides sont moins riches en énergie que les mélanges à partir desquels ils prennent naissance. C'est là un point qui est à retenir pour estimer à leur juste valeur les ozonides en tant qu'explosifs.

Dans son ouvrage¹⁾, A. Stettbacher a considéré les ozonides comme des explosifs particulièrement puissants, parce qu'ils détiendraient en supplément l'énergie contenue dans la molécule d'ozone, pour autant, ajoute cependant cet auteur, que cette énergie n'est pas dissipée lors de la formation de l'ozonide. Or nous venons de montrer que la chaleur dégagée dans l'ozonation est bien supérieure à celle qui est libérée dans la décomposition de l'ozone; il n'y a donc aucun bénéfice, du moins du point de vue énergétique, à passer par les ozonides²⁾. Si cependant certains ozonides sont très fortement explosifs, cela tient à des raisons structurales, les atomes de carbone et d'hydrogène d'une part et les atomes d'oxygène d'autre part étant dans la molécule en situation de réagir rapidement sans avoir à rompre de fortes liaisons.

Genève, Laboratoires de chimie technique et théorique.
Juillet 1930.

Über Diastereomerie VI³⁾. Konfiguration der Morphinalkaloide

von Hermann Emde.

(18. VIII. 30.)

Ähnlich wie bei den Ephedrinen⁴⁾ lässt sich auch bei den Morphinalkaloiden das Prinzip der optischen Superposition für den Konfigurationsbeweis auswerten. Die Voraussetzung dafür ist gegeben, seit

¹⁾ A. Stettbacher, Die Schiess- und Sprengstoffe, Barth, Leipzig 1919, p. 22.

²⁾ A ce propos, dans un mémoire précédent (E. Briner et R. Wunenburger, Helv. 12, 786 (1929)), on a déjà fait remarquer que le mélange acétylène-ozone représente un des systèmes chimiques le plus riche en énergie (chaleur de combustion de l'acétylène dans l'ozone, 375 cal.); par volume, le système $C_2H_2 - O_3$ détient trois fois plus d'énergie que le gaz tonnant. Mais les recherches relatées dans ce mémoire ont montré qu'un tel système était impossible à réaliser pratiquement car, même à l'état très dilué et à basse température, le mélange acétylène-ozone donne lieu à des réactions de combustion.

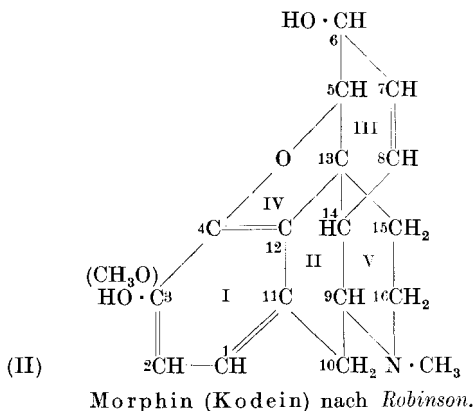
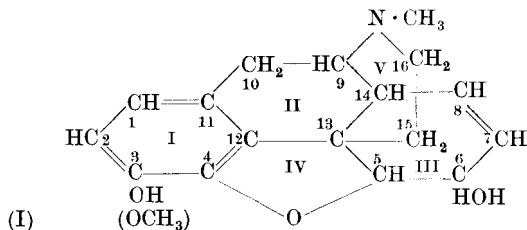
³⁾ Vorhergehende Mitteilung: Helv. 13, 1 (1930). ⁴⁾ Helv. 12, 365 (1929).

R. Robinson 1925 und Cl. Schöpf 1927 in glänzender Beweisführung¹⁾ die letzte Unsicherheit über die Konstitution des Morphins beseitigt haben.

A. *Optische Superposition.*

Die historisch begründete Schreibweise (I) der Morphinformel ist für Erörterungen auf Grund der optischen Superposition unbequem. Im folgenden sind deshalb die Konstitutionsformeln der Morphinalkaloide (Morphin, Kodein, Thebain, Neopin) und ihrer Derivate nicht wie üblich nach dem Vorbilde des Phenanthrens geschrieben, sondern gemäss (II) mehr nach dem für aliphatische Verbindungen, z. B. für Kohlenhydrate; die gleichfalls historisch begründete Bezifferung der C-Atome im Skelett ist aber beibehalten.

So lassen sich nicht nur die stereochemischen Verhältnisse besser darstellen, sondern auch die verwandtschaftlichen und biogenetischen²⁾ Beziehungen zu anderen Stoffen.



Die Morphinalkaloide sind sämtlich optisch aktiv. Morphin hat fünf asymmetrische Kohlenstoff-Atome: 6, 5, 13, 14 und 9. Es ist auffällig, dass diese asymmetrischen Kohlenstoffatome alle unmittelbar und unverzweigt zu einer normalen Kette miteinander verbunden sind, genau

¹⁾ Gulland und Robinson, Soc. **123**, 980 (1923), und Mem. Manchester Phil. Soc. **69**, 79—86 (1925); Cl. Schöpf, A. **452**, 211 (1927) und (mit Borkowsky) A. **458**, 148 (1927).

²⁾ Naturwissenschaften **17**, 699 (1929) und **18**, 539 (1930).

so wie die fünf der Cyclo-Halbacetalformen der Aldohehexosen, z. B. der Glucose.

Das optische Drehvermögen der Morphinmolekel setzt sich wie bei anderen optisch aktiven Molekeln mit mehreren Asymmetriezentren additiv¹⁾ zusammen aus den Drehbeträgen der einzelnen Asymmetriezentren. Aus den Zahlenwerten für die Molarrotation der Morphinalkaloide und gewisser Derivate lassen sich daher die Einzelbeträge der Asymmetriezentren dem Drehungssinne nach ableiten, wenn auch noch nicht dem genauen Zahlenwerte nach.

Die hauptsächlich bis jetzt veröffentlichten Arbeiten, in denen Zahlenwerte für das Drehvermögen von Morphinalkaloiden oder ihren Derivaten angegeben sind, finden sich am Schlusse der Abhandlung zusammengestellt, nach strukturellen Gesichtspunkten geordnet. Leider haben von den sehr zahlreichen Bearbeitern der Morphinalkaloide nur zwei, höchstens drei regelmässig das Drehvermögen ihrer Substanzen bestimmt. Ausserdem ist das vorhandene Zahlenmaterial nur mit vorsichtiger Kritik benutzbar, weil die Bedingungen zu sehr voneinander abweichen, für die es gilt, und weil die Isomeriemöglichkeiten in der Morphingruppe besonders mannigfach sind. Günstig ist dagegen, dass Mutarotation in der Morphingruppe nicht auftritt.

Erst Werte für übereinstimmende Zustände, also für ungefähr gleichmolare verdünnte Lösungen derselben Verbindungsart, z. B. der Hydrochloride, in demselben Lösungsmittel, am besten Wasser, werden feinere Beziehungen festzustellen gestatten (vgl. § 7). Eine Anzahl solcher Werte finden sich im experimentellen Teile.

Die Rotationsdispersion, die zur vollständigen Charakteristik einer optisch aktiven Substanz ebenso unerlässlich²⁾ ist wie die Molarrotation, ist leider noch nirgends für Morphinalkaloide oder ihre Derivate ermittelt worden.

§ 1. C₉.

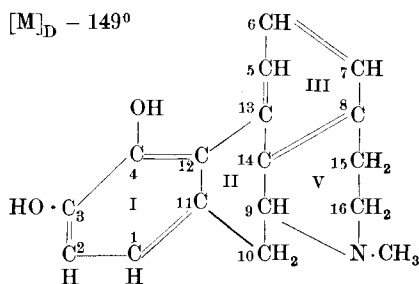
Von den fünf asymmetrischen Kohlenstoffatomen des Morphins ergibt sich der Drehungssinn am einfachsten für C₉, und zwar zuerst aus den Säureumlagerungsprodukten der Morphinalkaloide.

Wird nämlich Morphin (II) z. B. mit wässriger konzentrierter Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure erhitzt, so lagert es sich unter Wasserabspaltung zu Apomorphin (III) um; das nahe mit Morphin verwandte Thebain (XVIII) liefert bei analogen Bedingungen unter Methylverlust Morphothebain (IV):

¹⁾ Die Gültigkeit von *van't Hoff's* Prinzip der optischen Superposition hat *J. Read*, *Faraday* **26**, 441 (1930), am Beispiele der 8 optisch aktiven Menthylamine nachgewiesen.

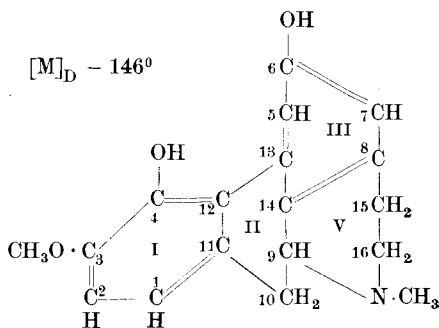
²⁾ Vgl. *Wagner-Jauregg*, *Helv.* **11**, 787 (1928): Rotationsdispersion von Zuckern.

$[M]_D - 149^\circ$



(III) Apomorphin (*Pschorr*)

$[M]_D - 146^\circ$



(IV) Morphothebain

In beiden Fällen wird der Furanring IV der Ausgangs-Alkaloide gesprengt, und der Tetrahydrobenzol-Ring III wird zum Benzolring, wobei die „Seitenkette“ 15, 16 von C₁₃ über C₁₄¹⁾ nach C₈ wandert. Bei dieser durchgreifenden Neuordnung der Molekel verlieren die Kohlenstoffatome 6, 5, 13 und 14 ihre Asymmetrie, und nur noch 9 bleibt asymmetrisch. Die optische Drehung des Apomorphins und des Morphothebains ist also nur auf dieses einzige noch asymmetrisch gebliebene C-Atom 9 zurückzuführen.

Für die Hydrochloride des Apomorphins und Morphothebains in wässriger Lösung gilt²⁾:

	$[M]_D$
Apomorphin	- 149°
Morphothebain	- 146°

Also ist die molare optische Drehung für beide Säureumlagerungsprodukte gleichsinnig und innerhalb der Fehlergrenzen gleich gross. Mit hin muss C₉ sowohl im Morphin wie im Thebain nach links drehen, und damit auch im Kodein (IX) und Neopin (XIV).

Man könnte einwenden, bei einem so tiefen Eingriffe in das Gefüge der Molekel, wie ihn die Säureumlagerung der Morphin-alkaloide bedeutet, sei konfigurative Änderung an C₉ nicht ausgeschlossen. Aber meines Wissens lässt sich kein Analogiefall anführen für eine solche konfigurative Änderung unter ähnlichen Bedingungen an einem asymmetrischen Kohlenstoffatom mit Aminofunktion, ausser wenn es stark elektronegative Gruppen trägt, was aber bei den Morphinalkaloiden nicht zutrifft. Im Gegenteil habe ich in der Ephedringruppe experimentell festgestellt, dass Säureumlagerung die Konfiguration am asymmetrischen Kohlenstoffatom mit der Aminofunktion unberührt lässt und nur das asymmetrische Kohlenstoffatom mit der Hydroxylgruppe betrifft³⁾.

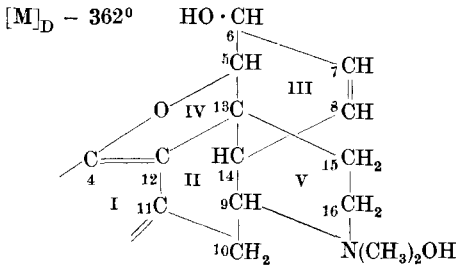
¹⁾ *Schöpf und Borkowsky, A. 458, 148 (1927).*

²⁾ *Exp. Teil, S. 1054.*

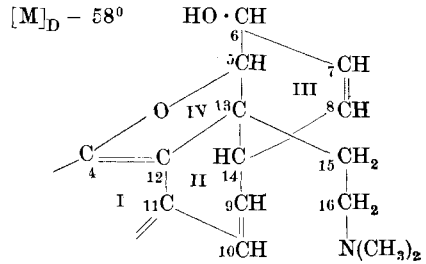
³⁾ *Helv. 12, 377, 384, 399 (1929); vgl. auch Hückel, A. 451, 130 (1926); Hückel und Stepf, A. 453, 166 (1927); R. Kuhn und F. Zumstein, B. 59, 481 (1926).*

Zudem lässt sich noch auf anderem, unabhängigem Wege belegen, dass C₉ in den Morphinalkaloiden nach links dreht, z. B. so:

Die quartäre Ammoniumverbindung des Kodeins (V), des 3-Methyläthers des Morphins, liefert auf der ersten Stufe des Abbaues nach Hofmann sowie nach Emde¹⁾ eine des-Base, das α-Methyl-morphimethin (VI):



(V) Quartäres Ammonium-hydroxyd des Kodeins



(VI) α-Methyl-morphimethin

Dabei öffnet sich unter Wasserabspaltung der Piperidinring V zwischen C₉ und dem N-Atom, die Aminofunktion wird tertiär, und eine Doppelbindung legt sich zwischen C₉ und C₁₀ in Konjugation zum Benzolring I. Im übrigen bleibt die Molekel unverändert: Die Kohlenstoffatome 6, 5, 13 und 14 behalten ihre Asymmetrie, nur C₉ ist symmetrisch geworden. Im α-Methyl-morphimethin (VI) kommt also gegenüber der quartären Ammoniumverbindung des Kodeins (V) nur der Beitrag von C₉ zur Molarrotation in Wegfall.

Nun dreht das Jodmethylat des α-Methyl-morphimethins viel schwächer nach links als das des Kodeins:

Kodein-jodmethylat ²⁾	[M] _D - 362°
α-Methyl-morphimethin-jodmethylat ³⁾	- 58°

Also muss C₉ im Kodein und damit auch in den übrigen Morphinalkaloiden nach links drehen.

Aber diese Schlussfolgerung ist nicht bedenkenfrei. Denn für die Höhe der Differenz im Drehvermögen des Kodeins und des α-Methyl-morphimethins ist nicht nur der Ausfall von C₉ als Asymmetriezentrum, sondern auch der Umstand zu berücksichtigen, dass im α-Methyl-morphimethin durch die neu entstandene Doppelbindung 9, 10 die Einzeldrehung von C₁₄ exaltiert⁴⁾ wird; nach § 3 dreht C₁₄ nach rechts und verringert daher die Linksdrehung der Molekel. Es lässt

1) Faltis und Heczko, M. 43, 255 (1922).

2) Exp. Teil, S. 1055.

3) Knorr und Hawthorne, B. 35, 3012 (1902): [α]_D¹⁷ = -12,7° für c = 1,0 in Wasser.

4) H. Rupe, A. 327, 157 (1903); 369, 311 (1909); 395, 136 (1912).

sich also die Differenz im Drehvermögen des α -Methyl-morphimethins gegenüber dem des Kodeins nicht als eindeutiger Beweis für die Linksdrehung von C_9 anführen, sondern nur als Hilfsbeweis.

§ 2. C_6 .

Das asymmetrische Kohlenstoffatom 6 trägt im Morphin und Kodein die sekundäre Alkoholgruppe. Durch Acylierung dieser Alkoholgruppe wird die Dissymmetrie von C_6 verstärkt und damit der Betrag erhöht, den es zur Molarrotation beisteuert. Und zwar ist für Ester homologer¹⁾ Säuren untereinander eine relativ geringe Änderung der Molarrotation zu erwarten; schon *Guye*, *Tschugaeff* und andere haben gezeigt, dass unter sonst gleichen Bedingungen eine Änderung der Masse nur eine kleine Wirkung auf das Drehvermögen hat.

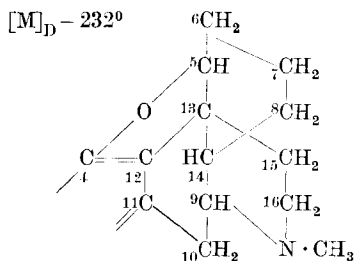
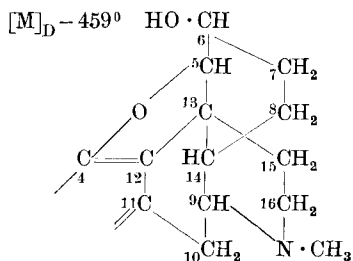
Nun gilt für die Hydrochloride in wässriger Lösung (vgl. experimenteller Teil):

	[M] _D
Morphin	- 370°
6-Acetyl-morphin	- 593°
Diacetyl-morphin	- 619°
Dipropionyl-morphin	- 671°

Also drehen die Ester in jedem Falle stärker nach links als Morphin selbst, und in der homologen Reihe vom Diacetyl- zum Dipropionyl-morphin-Ester erhöht sich die Molarrotation um den erwarteten kleinen Betrag. Daraus folgt, dass C_6 im Morphin nach links drehen muss.

Unabhängig vom Vorhergehenden lässt sich diese Linksdrehung von C_6 weiter aus Folgendem ableiten:

Wird im Dihydro-kodein (VII) die OH-Gruppe an C_6 durch H ersetzt, wird also C_6 symmetrisch, so entsteht Dehydroxy-dihydro-kodein (VIII). Dieses dreht infolge des Wegfalls von C_6 für die Drehung schwächer nach links als Dihydro-kodein:



¹⁾ Vgl. *J. Kenyon*, *Faraday* **26**, 439 (1930): Bei bestimmten Verbindungstypen ändert sich beim Aufsteigen in homologer Reihe die Molarrotation stetig, die Änderung wird aber unstetig, wenn die Kette um je 5 oder 6 Glieder verlängert ist. Die Erklärung liegt im spiralförmigen Aufbau der Kohlenstoffketten; sie enthalten je Umgang etwa fünf C-Atome.

denn es gilt für die freien Basen in alkoholischer Lösung:

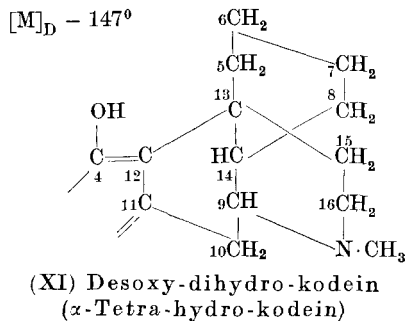
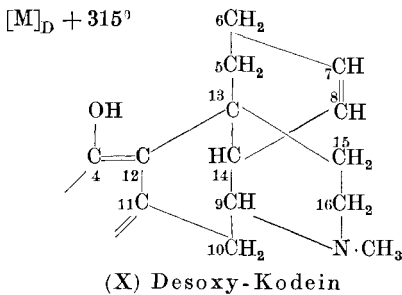
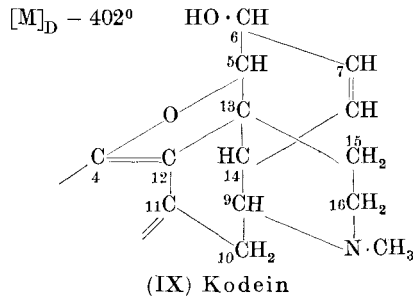
	[M] _D
Dihydro-kodein (vgl. S. 1058)	- 459°
Dehydroxy-dihydro-kodein ¹⁾	- 232°.

Also muss C₆ im Dihydro-kodein und damit im Kodein und Morphin nach links drehen.

Immerhin ist diese Beweisführung an den freien Basen vielleicht etwas schwächer als die vorhergehende an den Morphinester-hydrochloriden, weil freie Basen in organischen Lösungsmitteln Unregelmäßigkeiten der optischen Drehung zeigen können (vgl. S. 1044). Abgesehen von anderen Komplikationen ist nach *Vellinger*²⁾ das Drehvermögen organischer Stoffe eine Funktion des p_H, und man darf wohl für die Hydrochloride in verdünnter wässriger Lösung bei den für diese Abhandlung geltenden Bedingungen, aber nicht ohne weiteres auch für die freien Basen in alkoholischer Lösung die Säurestufe als praktisch gleich setzen.

§ 3. C₅ und C₁₄.

Der Drehungssinn der asymmetrischen Kohlenstoffatome 5 und 14 im Morphin (II) ergibt sich aus dem Vergleiche von Kodein (IX), Desoxy-kodein (X) und Desoxy-dihydro-kodein (α-Tetrahydro-kodein) (XI) wie folgt:



¹⁾ *Mannich und Löwenheim, Arch. Pharm.* **58**, 311 (1920):
[α]_D = - 81,5° in alkoholischer Lösung, c = 6,8240.

²⁾ *Z. B. C. r.* **182**, 1625 (1925).

Es gilt für die Hydrochloride in wässriger Lösung:

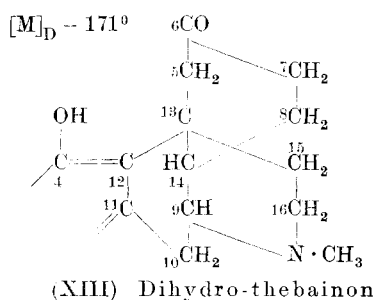
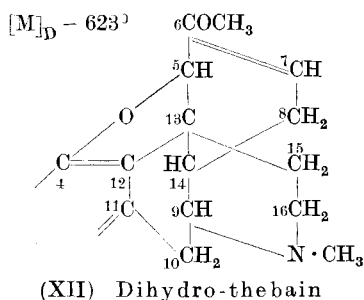
	[M] _D
Kodein ¹⁾ (IX)	- 402°
Desoxy-kodein ²⁾ (X)	+ 315°
Desoxy-dihydro-kodein ³⁾ (XI)	- 147°

Bei (X) und (XI) sind C₆ und C₅ symmetrisch, fallen also für die optische Drehung aus. Da sowohl bei (X) wie bei (XI) die Molarrotation viel geringer ist als bei (IX), und zwar bei (X) um 717°, bei (XI) um 255°, während die Differenz zwischen (VII) und (VIII) nach § 2 nur 227° beträgt, so muss C₅ ebenso wie C₆ nach links drehen.

Bei (X) ist ferner der Sinn der Drehung nicht mehr links, wie bisher in allen Beispielen, sondern rechts, aber in (XI) ist er wieder links. In (X) exalziert nämlich die Doppelbindung 7, 8 die Drehung des asymmetrischen C-Atoms 14, dem sie unmittelbar benachbart ist, im Sinne *H. Rupe's*⁴⁾. In (XI) fällt die Doppelbindung und damit die Exaltation weg.

Da dieser Wegfall der Exaltation den Drehungssinn der Molekel (rechts bei (X), links bei (XI)) ändert, muss C₁₄ nach rechts drehen; dagegen kann man aus dem Vergleiche von (IX) und (X) nur folgern, dass C₁₃ und C₁₄ zusammen nach rechts drehen müssen, muss aber noch offen lassen, ob jedes für sich das tut.

Unabhängig vom Vorstehenden ergibt sich Linksdrehung von C₅ z. B. auch aus dem Vergleiche von Dihydro-thebain (XII) mit Dihydro-thebainon (XIII):



1) Exp. Teil S. 1054.

2) *Knorr und Waentig*, B. **40**, 3860 (1907), und zwar 3863: $[\alpha]_D^{15} = + 86^\circ$ in Wasser für $c = 5,7375$; vgl. auch *Knorr und Hoerlein*, B. **40**, 4887 (1907), sowie *Freund, Melber, Schlesinger*, J. pr. [2] **101**, 1 (1920).

3) *Knorr und Waentig*, B. **40**, 3860 (1907), und zwar 3867: $[\alpha]_D^{15} = - 17^\circ$ für $c = 5,289$ in Wasser; *Cahn*, Soc. **1926**, II, 2572: $[\alpha]_D^{17} = - 40^\circ$ in Wasser; c unbekannt.

4) *H. Rupe*, A. **327**, 157 (1903); **369**, 311 (1909); **395**, 136 (1912).

Hier gilt für $[M]_D$:

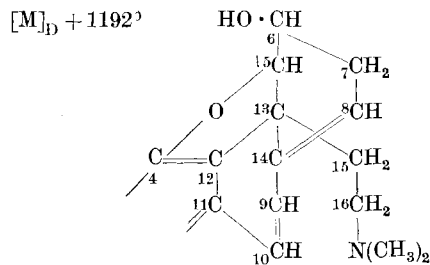
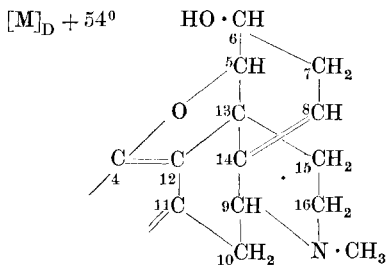
	Base	Hydrochlorid
Dihydro-thebain (XII) . . .	-844 ^{o 1)}	-623 ^{o 2)}
Dihydro-thebainon (XIII) . . .	-241 ^{o 3)}	-171 ^{o 4)}

Sowohl beim Dihydro-thebain (XII) wie beim Dihydro-thebainon (XIII) ist C_6 symmetrisch, bei (XIII) ausserdem auch C_5 ; im übrigen sind in (XII) und (XIII) C_{13} , C_{14} und C_9 asymmetrisch. Die schwächere Linksdrehung von (XIII) gegenüber (XII) ist also bedingt durch den Ausfall von C_5 für die optische Drehung, und die Höhe der Differenz wird verursacht durch die Exaltation der Drehung von C_5 in (XII) durch die unmittelbare Nachbarschaft⁵⁾ der Doppelbindung 6, 7.

Also muss C_5 im Dihydro-thebain und damit in den Morphinalkaloiden nach links drehen.

§ 4. C_{13} .

Jetzt bleibt nur noch der Drehsinn von C_{13} zu bestimmen. Er ergibt sich aus dem Vergleiche des seltenen Morphinalkaloides Neopin (XIV)⁶⁾ mit β -Methyl-morphimethin (XV), in das es mit vorzüglicher Ausbeute auf der ersten Stufe des Hofmann'schen Abbaues übergeht. Dieses β -Methyl-morphimethin ist sonst nur aus α -Methyl-morphimethin (VI) durch Verschiebung der Doppelbindung 7, 8 nach 8, 14, z. B. beim Erhitzen mit alkoholischem Alkali, zugänglich (vgl. Tabelle S. 1047), wodurch ein mehrfaches System konjugierter Doppelbindungen entsteht.



Im Neopin (XIV) ist C_{14} symmetrisch, fällt also für die optische Drehung aus. Dagegen sind C_6 , C_5 , C_{13} und C_9 asymmetrisch. Von ihnen drehen nach dem Vorhergehenden C_6 , C_5 und C_9 nach links.

1) *Skita* und Mitarb., B. **54**, 1560 (1921): $[\alpha]_D^{20} = -267^{\circ}$ für $c = 1,0127$ in Benzol.

2) Exp. Teil, S. 1053.

3) *Skita* und Mitarb., B. **54**, 1562 (1921): $[\alpha]_D^{20} = -50^{\circ}$ für $c = 0,8424$ in Alkohol.

4) *Freund, Speyer*, B. **53**, 2262 (1921): $[\alpha]_D^{20} = -50,7^{\circ}$ für $c = 2,465$ in Wasser.

5) *H. Rupe*, A. **327**, 157 (1903); **369**, 311 (1909), **395**, 136 (1912).

6) *Dobbie, Lauder*, Soc. **1911**, 346. — *Duyn, Robinson, Smith*, Soc. **1926**, I, 903.

Neopinbase¹⁾ ist in wässriger Lösung optisch inaktiv, aber in Chloroform dreht sie schwach nach links. Die Salze dagegen drehen in wässriger Lösung schwach nach rechts, z. B. gilt für das Hydrochlorid²⁾ in Wasser:

$$[M]_D = +54^\circ.$$

Also muss C₁₃ im Neopin nach rechts drehen, und zwar etwas stärker als die anderen drei asymmetrischen Kohlenstoffatome 5, 6 und 9 zusammen nach links. Diese sehr starke Rechtsdrehung von C₁₃ im Neopin beruht auf der exaltierenden³⁾ Wirkung der Doppelbindung 8, 14, die unmittelbar mit C₁₃ benachbart und ausserdem mit der einfachen C·N-Bindung an C₉ konjugiert⁴⁾ ist; *Hilditch*⁵⁾ hat für Kohlenstoff-Doppelbindungen gezeigt, dass konjugierte Systeme das Drehungsvermögen solcher asymmetrischen C-Atome stark exaltieren, mit denen sie unmittelbar verbunden sind.

β-Methyl-morphimethin (XV) ist stark rechtsdrehend, z. B.:

	[M] _D
Base ⁶⁾	+1459°
Jodmethylat ⁷⁾	+1192°

Hier sind C₁₄ und C₉ symmetrisch und fallen für die optische Drehung aus. C₆ und C₅ drehen nach § 2 und 3 nach links, und C₁₃ wird exaltiert⁵⁾ durch das konjugierte System 8, 14, 9, 10, das seinerseits mit dem Benzolring I konjugiert ist. Diese Exaltation ist so beträchtlich⁸⁾, dass die Linksdrehung von C₆ und C₅ durch die Rechtsdrehung von C₁₃ zur starken Rechtsdrehung der Molekel überkompensiert wird.

Das Gesamtergebnis der Darlegungen in § 1—4 ist folgendes:

Von den fünf Asymmetriezentren des Morphins drehen drei die Ebene des polarisierten Lichtes nach links und zwei nach rechts, und zwar so:

$$(-) C_6, (-) C_5, (+) C_{13}, (+) C_{14}, (-) C_9.$$

1) (–) Ephedrinbase zeigt eine ähnliche Anomalie; vgl. *Helv.* **12**, 371 (1929); fernere Beispiele: *W. Leithe*, *B.* **63**, 1498 (1930).

2) *Dobbie, Lauder*, *Soc.* **1911**, 346. — *Duyn, Robinson, Smith*, *Soc.* **1926**, I, 903.

3) *H. Rupe*, *loc. cit.*

4) *Emde*, *B.* **34**, 3224 (1911).

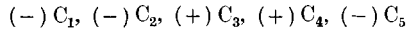
5) *Soc.* **95**, 331 (1909).

6) *Knorr, Hawthorne*, *B.* **35**, 3012 (1902): $[\alpha] = +438^\circ$ für $c = 1,0$ in 99-proz. Alkohol.

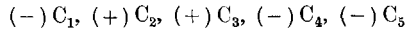
7) *Duyn, Robinson, Smith*, *Soc.* **1926**, I, 903: $[\alpha] = +262^\circ$ für $c = 0,3$ in 90-proz. Alkohol.

8) Über die enorme Erhöhung des Drehvermögens durch mehrfache Systeme konjugierter Doppelbindungen vgl. *Singh und Bhaduri*, *Faraday* **26**, 347 (1930).

Damit ist die Konfiguration des Morphins dieselbe wie die der einen der beiden Cyclo-halbacetalformen der Aldohexosen (vgl. S. 1037), deren fünf Asymmetriezentren entweder dem Schema



oder dem inversen Schema

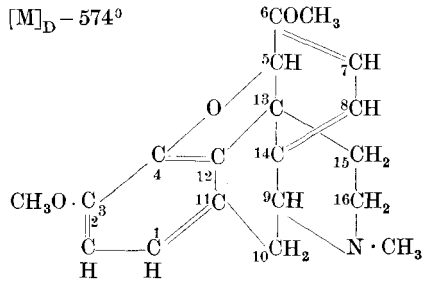


entsprechen. Welche von den 32 optisch aktiven Formen der Aldohexosen das ist, lässt sich noch nicht entscheiden, soweit ich sehe. Aber wenn man stereo- und biochemische Gründe kombiniert, scheint sich doch wenigstens eine engere Wahl treffen zu lassen. Dazu hoffe ich in einer folgenden Abhandlung einige vorbereitende Bemerkungen machen zu können.

Prüft man von dieser Basis aus Drehungssinn und Zahlenwerte für die im Vorhergehenden noch nicht besprochenen Drehwerte der Morphinalkoloide und ihrer Derivate, welche in den am Schlusse zusammengestellten Abhandlungen enthalten sind, so ordnet sich der überwiegende Teil gut ein; darüber hinaus sind Voraussagen für noch unbekannte Drehungen möglich. Das sei am Beispiele des Thebains gezeigt, als des einzigen natürlichen Morphinalkaloides, dessen Molarrotation im Vorhergehenden noch nicht erwähnt wurde.

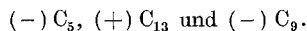
§ 5. Thebain.

*Cl. Schöpf*¹⁾ hat bewiesen, dass Thebain die ihm von *R. Robinson* zuerteilte Konstitutionsformel (XVIII) hat, also der Methyläther einer Enolform des Kodeinons ist:



(XVIII) Thebain (*Schöpf*)

C₆ und C₁₄ sind hier symmetrisch, und nach § 1, 3 und 4 setzt sich die Molarrotation des Thebains zusammen aus den Teilbeträgen von



C₅ steht unter dem exaltierenden²⁾ Einflusse der unmittelbar benachbarten Doppelbindung 6, 7, die mit der Doppelbindung 8, 14 konjugiert³⁾ ist. Da C₁₃ und C₉ entgegengesetzt drehen, kompensieren sich

¹⁾ A. **452**, 233 (1927).

²⁾ *H. Rupe*, loc. cit.

³⁾ Soc. **95**, 331 (1909).

die Beträge, die sie zur Molarrotation beisteuern, in allerdings unbekanntem Masse, aber sicher nicht genau zu Null, und es ist unerheblich, ob sie gleichfalls exaltiert sind. Also ist die Drehung von C_5 für die Drehung der Gesamtmolekel ausschlaggebend, und da nach § 3 C_5 nach links dreht, ist für Thebain eine beträchtliche Linksdrehung zu erwarten.

In der Tat ist für Thebain-hydrochlorid¹⁾ in wässriger Lösung:

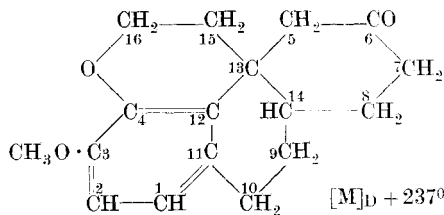
$$[M]_D = - 574^\circ.$$

und für die freie Base²⁾ in absolutem Alkohol

$$[M]_D = - 680^\circ.$$

Im übrigen sind leider gerade für Thebainderivate die optischen Drehungen vielfach noch unbekannt. So haben *Wieland* und *Kotake*³⁾ Dihydro-thebain (XII) zum N-freien Thebenon (XIX) abgebaut, und dabei zahlreiche Derivate von Morphinalkaloiden erstmals dargestellt, aber bei keinem die Drehung bestimmt. Für die meisten ihrer Substanzen steht heute die Konstitution zweifelsfrei fest; auf Grund der im Vorstehenden erörterten Überlegungen habe ich dazu den Drehungssinn prognostiziert und die Prognose Herrn Geheimrat *Wieland* mitgeteilt. Einer freundlichen brieflichen Mitteilung von ihm darf ich entnehmen, dass sie für Thebenon (XIX), für das ich Rechtsdrehung vorausgesagt hatte, an dem von *Kotake* hergestellten Präparate geprüft wurde⁴⁾:

$$[M]_D = + 237^\circ.$$



(XIX) Thebenon (*Wieland*)

Diese Bestätigung der Prognose ist zugleich eine Stütze für die vorstehenden Ableitungen oder doch mindestens für diejenigen Abschnitte, nach denen C_{13} und C_{14} in den Morphin-Alkaloiden nach rechts drehen.

Für die Richtigkeit der benutzten Konstitutionsformeln von *Robinson* und *Schöpf* sind die Ableitungen in § 1—5 der denkbar schärfste Beweis, ohne dass es aber eines solchen Beweises noch bedurft hätte.

1) Exp. Teil, S. 1054.

2) *Henry*, Plant Alkaloids, London 1924, 266: $[\alpha]_D^{15} = - 218,6^\circ$ in absolutem Alkohol.

3) A. 444, 69 (1925).

4) Herr *W. Münster* fand $[\alpha]_D^{22} = + 64,59^\circ$ für $c = 1,045$ in absolutem Alkohol.

§ 6. α -Iso-morphin.

Aber es gibt auch einige Fälle, wo Widersprüche erwachsen. Der wichtigste scheint mir der des α -Iso-morphins zu sein.

Wird im Morphin oder Kodein das Hydroxyl an C₆ durch Chlor oder Brom ersetzt, so entstehen Chloride oder Bromide, die bei der Hydrolyse nicht nur Morphin und Kodein zurückliefern, sondern daneben auch Isomere davon ergeben, sodass sowohl vom Morphin wie vom Kodein ausser den natürlich vorkommenden Formen drei weitere α , β und γ , bekannt sind. Ihre Charakterisierung ergibt sich aus folgender Tabelle¹⁾:

	Morphin	α -Iso-morphin	β -Iso-morphin	γ -Iso-morphin
Schmelzpunkt . .	253°	247°	182°	278°
$[\alpha]_D$	-133°	-167°	-216°	-94°
3-Methylierungsprodukt	Kodein	Iso-Kodein	allo- ψ -Kodein	ψ -Kodein
Schmelzpunkt . .	155°	172°	flüssig	181°
$[\alpha]_D$	-135°	-167°	-216°	-94°
Oxydationsprodukt.	Kodeinon		ψ -Kodeinon	
Schmelzpunkt . .	187°		174°	
$[\alpha]_D$	-205°		-25°	
Hofmann'scher Abbau (2stufig) gibt:	3,4,6-Trimethoxyphenanthren		3,4,8-Trimethoxyphenanthren	
Die Kodeine geben auf erster Stufe des Hofmann'schen Abbaus primäre Methylmorphimethine:	α	γ	ζ	ϵ
Schmelzpunkt . .	119°	166°	flüssig	130°
$[\alpha]_D$	-214°	+65°	-178°	-120°
Aus ihnen entstehen mit alkohol. KOH sekundäre Methylmorphimethine:	β	δ	keine	keine
Schmelzpunkt . .	134°	113°	(da beständig gegen Alkali)	
$[\alpha]_D$	+438°	+284°	—	—

Beim Morphin und α -Iso-morphin (Kodein und Iso-kodein) steht die alkoholische Hydroxylgruppe unverändert an C₆, bei β - und γ -Iso-morphin (Allopseudo- und Pseudo-Kodein) infolge einer auch sonst

¹⁾ Henry, Plant Alkaloids, London 1924, S. 266, sowie Schryver und Lees, Soc. 79, I, 566 (1901) und Knorr, Hörlein, Grimme, B. 40, 3846 (1907).

beobachteten gleichzeitigen Verschiebung von Doppelbindung und OH-Gruppe (*Straus, Wieland*) an C₈. Nach der bisherigen Annahme sollen jeweils die beiden Glieder dieser vier Paare epimer sein in bezug auf dasjenige Kohlenstoffatom, das die alkoholische Hydroxylgruppe trägt, also in bezug auf C₆ bzw. C₈.

Trifft diese Annahme in der Tat zu, so bestände z. B. zwischen Morphin und α -Iso-morphin dieselbe Epimerie in bezug auf ein asymmetrisches C-Atom mit sekundärer Alkoholgruppe wie zwischen natürlichem (—)-Ephedrin und (+)-Pseudo-ephedrin¹⁾.

Dem widerspricht aber, dass α -Iso-morphin stärker nach links dreht als Morphin. Denn, da nach § 2 beim Morphin das Asymmetriezentrum C₆ nach links dreht, müsste es beim α -Iso-morphin im Falle der reinen Epimerie nach rechts drehen. Also müsste α -Iso-morphin schwächer und nicht stärker nach links drehen als Morphin.

Damit stellt sich die Frage, ob die Isomerie zwischen Morphin und α -Iso-morphin, und überhaupt zwischen den Gliedern der obigen Paare, vielleicht komplizierterer Art sein kann. Das wird im Kapitel B erörtert. Zuvor seien noch einige Bemerkungen über optische Superposition und Konfigurationsbestimmung gestattet.

§ 7. *Optische Superposition und Konfigurationsbestimmung.*

In § 1—5 wurde die Konfiguration der Morphinalkaloide, oder wenigstens der Drehungssinn ihrer einzelnen Asymmetriezentren, aus dem Prinzip der optischen Superposition einfach algebraisch abgeleitet etwa so, wie man Gleichungen ersten Grades mit mehreren Unbekannten löst. Für den übersichtlicheren Fall der Ephedrine mit nur zwei Asymmetriezentren ist das schon früher²⁾ geschehen.

Ich glaube damit erstmals das Prinzip der optischen Superposition zum Zwecke der absoluten Konfigurationsbestimmung für komplizierte Biomolekeln ausserhalb der Zuckergruppe ausgewertet zu haben.

Es bestehen aber weitverbreitete Bedenken gegen das Prinzip der optischen Superposition. In seiner klassischen Form gilt es nur für die Stereoisomeren ein und derselben Substanz, also für ein und dieselbe Konstitutionsformel, und ist dann weiter nichts als der algebraische Ausdruck für Spiegelbildisomerie: Da die Glieder eines Antipodenpaares im Drehungsbetrage numerisch gleich sind, und nur im Vorzeichen

¹⁾ Helv. **12**, 368 (1929).

²⁾ Helv. **12**, 365 (1929). Wer den Begriff Konfiguration auf die fiktive räumliche Atomanordnung beschränkt wissen will und seinen Zusammenhang mit dem Drehungssinn als nicht erfassbar betrachtet, wird nicht damit einverstanden sein, dass ich vorläufig das Wort „Konfiguration“ als synonym mit „Drehungssinn der einzelnen Asymmetriezentren“ benutze. Die Diskussion des Zusammenhangs zwischen Drehungssinn und realer räumlicher Anordnung ist in anderem Zusammenhange beabsichtigt, wenn die experimentelle Basis geschaffen sein wird; bis heute ist darüber so gut wie nichts bekannt, vgl. Helv. **12**, 368 (1929), Anm. 2.

verschieden, muss aus primitiv algebraischem Grunde bei Substanzen mit mehreren Asymmetriezentren die Summe der Drehungsbeträge aller Stereoisomeren zusammen gleich Null sein. Daraus folgt mit an Sicherheit grenzender Wahrscheinlichkeit, dass das optische Drehvermögen einer Molekel sich additiv zusammensetzt aus den Einzeldrehungen ihrer Asymmetriezentren (optische Superposition).

Aber ich ziehe aus dem Prinzip der optischen Superposition für den Zweck der Konfigurationsbestimmung Schlüsse nicht nur zwischen strukturidentischen, sondern auch zwischen strukturungleichen, wenn auch strukturähnlichen Substanzen. Das ist eine Extrapolation des klassischen Prinzips der optischen Superposition, und man setzt sich damit der Fehlermöglichkeit aus, die jeder Extrapolation anhaftet. Die Fehler, die dadurch entstehen, können verschwindend klein sein oder beträchtlich. Im ersteren Falle darf man sie vernachlässigen, weil es sich bei Konfigurationsbestimmungen stets um grobe Differenzen, nämlich um Sprünge ähnlich wie bei Molekulargewichtsbestimmungen oder Normalgewichtbestimmungen handelt. Wie weit die Extrapolation generell zulässig ist, ist eine offene Frage statistischer Art. Da die Extrapolation in den bisher behandelten Fällen zu vernünftigen Ergebnissen führte und sogar Voraussagen ermöglichte, halte ich sie für in diesen Fällen zulässig, weil nur mit geringem Fehler behaftet.

Es empfiehlt sich meiner Meinung nach sogar, jede Konfigurationsbestimmung zuerst analog der in § 1—5 befolgten Methode zu beginnen.

Die Schwierigkeiten liegen nämlich nicht in der Unkenntnis über die mathematische Funktion, in der die Abhängigkeit der Molarrotation vom Drehvermögen der einzelnen Asymmetriezentren auszudrücken ist.

Vielmehr darf man für Zwecke der Konfigurationsbestimmung, um es nochmals zu sagen, diese Funktion mit hinreichender Genauigkeit als additiv, schlimmstenfalls als vektoriell additiv betrachten, und muss die Schwierigkeiten in erster Linie auf experimentellem Gebiete suchen: Es gilt, Drehwerte übereinstimmender Zustände zugrunde zu legen, also kommensurables Zahlenmaterial zu beschaffen. Extrapoliert man auf strukturungleiche, aber strukturähnliche Substanzen, so muss man sich über den jeweils möglichen oder wahrscheinlichen Extrapolationsfehler Klarheit verschaffen. Es hängt vom Einzelfalle ab, ob man ihn wie in der Ephedrin- und in der Morphingruppe vernachlässigen darf¹⁾.

Jedenfalls ist es gewagt, bei einem so übergeordneten Prinzip wie dem der optischen Superposition aus Widersprüchen, die bei seiner

¹⁾ Die Chinaalkaloide sind ein ähnlich gutes Beispiel für die Brauchbarkeit der Methode wie die Morphinalkaloide; obwohl ihre Konstitution durch die abschliessenden Arbeiten *Paul Rabe's* schon über zwei Jahrzehnte bewiesen ist, steht die vollständige Konfigurationsbestimmung noch aus. Eine Vorarbeit dazu hoffe ich in der nächsten Mitteilung bringen zu können.

Anwendung auftreten, die Folgerung zu ziehen, dieses Prinzip sei falsch, ehe man nicht den Beweis erbracht hat, dass

- a) sich die benutzten Zahlenwerte auf übereinstimmende Zustände beziehen, und dabei nicht auf undefinierte Gemische von Stereo- oder Strukturisomeren;
- b) keine ins Gewicht fallenden Extrapolationsfehler begangen sind.

Diese Forderungen scheinen mir noch in keinem einzigen Falle erfüllt zu sein, wo das Prinzip der optischen Superposition angegriffen wurde.

Es lässt sich vielmehr voraussehen, dass es sich als die einzige Kontrollmöglichkeit für Konfigurationsbestimmungen herausstellen wird, die unabhängig ist sowohl von chemischen Folgerungen nach Art der sterischen Reihen, als auch von modellmässigen Betrachtungen.

Im besonderen sind ja räumliche Betrachtungen irgendwelcher Art für Anwendung des Prinzips der optischen Superposition zur Konfigurationsbestimmung nicht erforderlich bis zu dem Punkte, wo man den Drehungssinn der einzelnen Asymmetriezentren durch chemische Formeln im zwei- oder dreidimensionalen Raume darstellen will.

B. Spannungstheorie.

Infolgedessen konnte es auch im Kapitel A unberücksichtigt bleiben, dass bei den Morphinalkaloiden sämtliche asymmetrischen Kohlenstoffatome in Ringe eingegliedert sind und nicht in offener Kette liegen.

Aber für die in § 6 aufgeworfene Frage nach der Isomerie zwischen Morphin und α -Iso-morphin scheint man räumliche Betrachtungen zu Hilfe nehmen zu müssen.

Hier gilt etwa folgendes:

Atome und Molekeln sind im Raume keine starren Gebilde konstanter Form, sondern Wirbelsysteme diskretester Teilchen positiver und negativer Elektrizität.

Bei denjenigen Molekeln, die vollständig miteinander identisch sind bis auf den einzigen Unterschied, dass die eine Sorte die Ebene des polarisierten Lichtes nach links dreht und die andere nach rechts, und zwar unter gleichen Bedingungen um genau den gleichen Betrag, also bei optischen Antipoden enantiostereomerer Verbindungen, drängt sich der Vergleich auf mit dem Links- und Rechts-Drall gleichkalibriger Geschosse gleicher Fertigung.

Aber es ist unbekannt, was an diesem Vergleiche ins Schwarze trifft.

Zwar hat *W. Kuhn*¹⁾ fundamentale Fortschritte in der physikalischen Deutung des optischen Drehvermögens erreicht; er hat dessen Zusammenhang als zirkularer Doppelbrechung mit dem *Cotton*-Effekt als zirkularem Dichroismus erkannt, den Anisotropiefaktor eingeführt, die Rotationsdispersion besser verstehen gelehrt und vor allem ein einfaches Modell gekoppelter Schwingungen für das optische Dreh-

¹⁾ B. **63**, 190 (1930). — Faraday **26**, 313 (1930) — Physik. Zeitschr. **31**, 674 (1930).

vermögen angegeben und ausgewertet. Aber die moderne Atomphysik, soweit ich ihrer Entwicklung zu folgen vermag, hat für räumliche Vorstellungen wohl noch kein befriedigendes Elektronenmodell des Kohlenstoffatoms und sicher noch nicht des asymmetrischen Kohlenstoffatoms entwickelt, bei dem man ja a priori widergleiche Deformationen von Elektronenbahnen bei Enantiostereomeren annehmen möchte.

Also bleibt man vorerst auf Hilfsvorstellungen angewiesen, bei denen man gerichtete Valenzen, Lage der Atome im Raum, sowie die verschiedene Entfernung der Atome in der Molekel benützt. *Julius Brecht*¹⁾ hat mit Recht betont, dass hierauf gegründete Erklärungen auf viel weniger sicherem Fundamente stehen als die Deutung der optischen Isomerie durch molekulare Dissymmetrie. Das schliesst ein, dass Folgerungen aus dem Prinzip der optischen Superposition den Vorrang haben vor Folgerungen aus jenen Hilfsvorstellungen.

Die Atomphysik scheint sich in der Richtung der chemischen Hilfsvorstellung zu entwickeln, welche die Namen von *Le Bel* und *van't Hoff* trägt: „Die Kohlenstoffvalenzen kommen in der Richtung der Ecken eines dem Kohlenstoffatom umschriebenen regulären Tetraeders zur Geltung, also unter einem Winkel von 110° .“

Das ist zugleich die Grundlage der Spannungstheorie von *A. v. Baeyer*²⁾: „Die Richtung der chemischen Valenzen des Kohlenstoffatoms kann abgelenkt werden. Das hat aber eine Spannung zur Folge, die mit der Grösse der Ablenkung wächst. Am kleinsten ist die Ablenkung im Fünf- und Sechsring; diese beiden Ringe werden am leichtesten gebildet und am schwersten gesprengt.“

Vom Standpunkte der Spannungstheorie aus befriedigt es, dass der Abschluss der Konstitutionsforschung für die natürlichen Morphinalkaloide, die sich im Organismus der lebenden Pflanze³⁾ unter so milden Bedingungen bilden, den Beweis erbracht hat, dass sie aus lauter Fünf- und Sechsringen bestehen, während lange auch andersgliedrige Ringe angenommen wurden.

Die für räumliche Vorstellungen einfachste Annahme ist, die Mittel-lage der Atome in diesen Ringen sei derart, dass die einzelnen Ringe als eben zu denken sind, obgleich diese Anordnung eine gewisse Ablenkung der Valenzrichtungen erfordert, und zwar eine geringe beim Fünfring, eine etwas grössere beim Sechsring. Es fragt sich, ob dann sämtliche Ringe, z. B. beim Morphin (I, II), ein und derselben Ebene angehören, oder ob und wie sie gewinkelt sind.

Konstruiert man die Konstitutionsformel (I, II) des Morphins am Modell mit ebenen Ringen, so verhindert das quartäre asymmetrische C-Atom 13, das in allen natürlichen Morphinalkaloiden enthalten ist,

¹⁾ *Wüllner-Festschrift*, S. 99 (1905).

²⁾ *B.* **18**, 2277 (1885). — *W. Hückel*, der gegenwärtige Stand der Spannungstheorie, Berlin 1927, bei Borntraeger.

³⁾ *Naturwissenschaften* **18**, 539 (1930).

sämtliche Ringe in einer und derselben Ebene unterzubringen. Zwei Ebenen sind dagegen nötig und hinreichend, und zwar entweder nach Schema A oder nach Schema B:

A		B	
	I	I	
	II	II	
	III	V	
	IV	IV	
V			III

Mit anderen Worten: Bei der Voraussetzung ebener Ringe (oder auch bei der Projektion nichtebener Ringe in je eine mittlere Ebene) ist entweder Ring III oder Ring V angular gestellt gegen die gemeinsame Ebene der vier anderen Ringe.

Wird dagegen das quartäre asymmetrische Kohlenstoffatom 13 symmetrisch, z. B. im Apomorphin (III) oder Morphothebain (IV), so lassen sich sämtliche fünf Ringe am Modell in derselben Ebene anordnen.

Zwischen A und B zu entscheiden, sehe ich zur Zeit noch keine Möglichkeit für den Chemiker. Er wird geneigt sein, für die Mittellage der Ringe des Phenanthrenskelettes gemäss A ein und dieselbe Ebene anzunehmen, und die Seitenkette 15, 16 (mit der Aminofunktion) als aus der Ebene herausragend sich zu denken. Dann wäre die Ebene des Piperidinringes V gewinkelt zu der Ebene der Ringe I, II, III, IV des Phenanthrenoxyds, und die beiden Ebenen schnitten sich in der „Stereoachse“ 13, 14, 9.

Die Anwendung der Spannungstheorie in ihrer begrifflich einfachsten, von *Baeyer* benutzten Form böte dann noch keine andere Isomeriemöglichkeit für Morphin und α -Iso-morphin wie die der Epimerie, und liesse für α -Iso-morphin den Widerspruch zu dem bestehen, was man aus der Anwendung des Prinzips der optischen Superposition folgern muss (vgl. § 6).

Aber diese einfachste Form der Spannungstheorie ist unzureichend; die generelle Annahme von ebenen Ringen hat sich schon in einer Reihe von Fällen als unzutreffend erwiesen und ist, mindestens bei alicyclischen Ringen, nur eine erste Annäherung an die Wirklichkeit. Infolgedessen bestehen in den Molekeln der Morphinalkaloide mit hoher Wahrscheinlichkeit schon aus Analogiegründen noch feinere Differenzierungen als die soeben besprochene Winkelung der Seitenkette.

Die hier vorliegenden Möglichkeiten alle zu diskutieren liegt nicht im Rahmen dieser Abhandlung. Ich beschränke mich vielmehr auf den Ring III der Morphine und Kodeine, der an C₆ bzw. C₈ die alkoholische Hydroxylgruppe trägt. Er ist ein Tetrahydro-benzolring mit

nur einer Doppelbindung. Die theoretisch¹⁾ durch diese Doppelbindung verursachte Möglichkeit der cis-trans-Isomerie nach Art der Fumar- und Maleinsäure ist zwar bis jetzt bei Tetrahydro-benzolderivaten noch nicht verifiziert worden, aber *J. Brecht*²⁾ hat als erster darauf hingewiesen, dass das Tetrahydro-benzol ebenso wie das Cyclohexan, wenn auch nur teilweise und beschränkt, um die Tetraederachsen drehbar³⁾ ist. Also sind die beiden spannungslosen Normalkonfigurationen, die *Sachse*⁴⁾ für das Cyclohexan annimmt, nämlich Wannen- und Treppen-Form, auch für Ring III des Morphins denkbar, und zwar um so eher, als hier der Tetrahydro-benzolring nicht isoliert, sondern mit anderen Ringen verknüpft ist. In dieser Richtung liegt also eine bisher nicht diskutierte Möglichkeit der Isomerie zwischen Morphin und α -Isomorphin ausser oder neben der Epimerie.

Ich muss mich für jetzt damit begnügen, diese eine neue Möglichkeit gekennzeichnet zu haben. Die Frage ist experimenteller Behandlung zugänglich, und ich hoffe später darüber berichten zu können. Dann wird sich auch Gelegenheit bieten, die exaktere Konstruktion des Raummodells der Morphinalkaloide mit spannungsfreien Kohlenstoff-Modellen nach *Goth* zu erörtern und auf die stereochemischen Überlegungen einzugehen, die *Cl. Schöpf*⁵⁾ auf Grund der Spannungstheorie über die Morphinalkaloide vor einigen Jahren mitgeteilt hat.

Für Präparate bin ich zu bestem Danke verpflichtet: Herrn Prof. *Schöpf*-Darmstadt, der Chemischen Fabrik *E. Merck*, Darmstadt, der *F. Hoffmann-La Roche & Co.*, A.-G., Basel, und besonders der *C. H. Boehringer & Sohn A.-G.*, Niederlingelheim. Ohne diese wirksame Hilfe wäre es mir als Einzelnem kaum möglich gewesen, diese Abhandlung innerhalb nützlicher Frist zu beenden.

Experimenteller Teil.

Morphin-hydrochlorid, $C_{17}H_{19}O_3N$, HCl, 3 H₂O, ist gemäss den Anforderungen der modernen Arzneibücher in solcher Reinheit im Handel, dass man die Fabrikate der führenden Alkaloidfirmen fast als optisch rein betrachten darf.

¹⁾ *Harries*, Lehrbuch der organischen Chemie von *Meyer-Jacobson* II, I, 776 (1902).

²⁾ A. **437**, 7 (1924).

³⁾ Von den grundlegenden Postulaten der klassischen Stereochemie, nämlich:

1) Prinzip der ungefähren Konstanz der Atomabstände;

2) Prinzip der ungefähren Konstanz der Valenzwinkel;

3) Prinzip der freien Drehbarkeit,

darf heute das erste als experimentell wohlbegründet gelten, das zweite als in erster Annäherung wahrscheinlich gemacht, und das dritte als problematisch; vgl. *K. L. Wolf*, *Faraday* **26**, 315 (1930), und *L. Ebert*, *Leipziger Vorträge* **1929**, 44, sowie *L. Meyer*, *Z. angew. Ch.* **43**, 747 (1930). Es ist vorauszusehen, dass in einigen Jahren der jetzt mangels entgegenstehender experimenteller Tatsachen als fast souverän angenommene Geltungsbereich des Prinzips der freien Drehbarkeit erheblich eingeschränkt sein wird.

⁴⁾ B. **23**, 1363 (1890); Z. physikal. Ch. **10**, 203 (1892); **11**, 185 (1893).

⁵⁾ A. **452**, 211 (1927); 458, 148 (1927).

$[\alpha]_D^{18} = -97,9^\circ$ für $c = 1,2752$ in Wasser; also: $[M]_D = -370^\circ$.

0,3172 g Subst. verloren in 8 Stunden bei 110° 0,0462 g

$C_{17}H_{20}O_3NCl, 3 H_2O$	Ber. H_2O 14,45%
	Gef. „ 14,57%

Kodein-hydrochlorid, $C_{18}H_{21}O_3N, HCl, 2 H_2O$.

$[\alpha]_{18}^D = -108,3^\circ$ für $c = 2,127$ in Wasser;

$[\alpha]_D^{18} = -107,5^\circ$ für $c = 2,1918$ in Wasser; also: $[M]_D = -402^\circ$.

0,5290 g Subst. verloren in 24 Stunden bei 110° 0,0472 g

$C_{18}H_{22}O_3NCl, 2 H_2O$	Ber. H_2O 9,69%
	Gef. „ 8,92%

Thebain-hydrochlorid, $C_{19}H_{21}O_3N, HCl, H_2O$.

$[\alpha]_D^{20} = -157^\circ$ für $c = 3,7998$ in Wasser; also: $[M]_D = -574^\circ$.

1,1052 g Subst. gaben 0,4338 g AgCl

0,7510 g Subst. gaben 0,2968 g AgCl

$C_{19}H_{21}O_4NCl$	Ber. Cl 9,70%
	Gef. „ 9,71; 9,78%

Apomorphin-hydrochlorid, $C_{17}H_{17}O_2N, HCl$. Weder die Arzneibücher noch die Spezialwerke über Alkaloide enthalten Angaben über das optische Drehvermögen des Apomorphins. *Pschorr, Jaeckel, Fecht*¹⁾ fanden $[\alpha]_D^{16} = -30,5^\circ$, *Schroff*²⁾ $[\alpha]_D^{20} = -50^\circ$, beides für $c = 2,0$ in Wasser. Ich fand $[\alpha]_D^{20} = -49^\circ$ für $c = 1,5314$ in Wasser; also

$[M]_D = -149^\circ$.

Morphothebain-hydrochlorid, $C_{18}H_{19}O_3N, HCl$. Morphothebain ist mindestens so empfindlich gegen Oxydantien wie Apomorphin, beides Aminophenole. Die tiefgrüne Färbung, die wässrige Lösungen von Morphothebain-hydrochlorid zeigen, beruht nicht auf Halochromie, und ebensowenig die orangerote Färbung, die solche Lösungen auf Zusatz von Salzsäure annehmen. Denn verwendet man luftfreies Wasser zum Lösen, und schützt die Lösungen vor Luft, so bleiben die Färbungen aus, und in Berührung mit Luft, besonders in der Wärme, stellen sich die Färbungen auch bei anfangs farblosen Lösungen ein. Also handelt es sich um Oxydationsvorgänge und nicht um Halochromie. — Zum Umkrystallisieren von Morphothebain-hydrochlorid ist etwa die zweihundertfache Gewichtsmenge siedenden 95-proz. Alkohols erforderlich. — Das optische Drehvermögen des Morphothebains scheint bis jetzt übersehen worden zu sein, wenigstens fand ich in der Literatur keine Angaben darüber. Bei der Bestimmung fand ich meine Erwartung bestätigt, dass die Molarrotation gleichsinnig und gleich gross ist wie die des Apomorphins:

$[\alpha]_D^{20} = -43,6^\circ$ für $c = 0,6991$ in Wasser; also: $[M]_D = -146^\circ$

0,1690 g wasserfreie Subst. gaben 0,0755 g AgCl

$C_{18}H_{20}O_3NCl$	Ber. Cl 10,63%
	Gef. „ 11,05%

¹⁾ B. 35, 4383 (1902).

²⁾ Süddeut. Apoth. Ztg. 69, 505 (1929).

Kodein-jodmethylat, $C_{18}H_{21}O_3N$, CH_3J . Man löst 6,4 g Kodeinbase, $C_{18}H_{21}O_3N$, H_2O , bei gewöhnlicher Temperatur auf der Schüttelmaschine in 8 g Methylalkohol, versetzt mit 5 g Methyljodid und lässt einige Tage im Eisschranke stehen. Das Jodmethylat scheidet sich wasserfrei in farblosen glänzenden Krystallen aus, Ausbeute 9 g. Den Rest fällt man aus der Mutterlauge mit wasserfreiem Äther und krystallisiert die gelbliche Fällung aus Wasser um. Durch Umkrystallisieren aus Wasser, in dem das Jodmethylat bei 15° etwa 1 : 40 löslich ist, erhält man sie in schönen farblosen Krystallen mit 2 Mol H_2O .

$[\alpha]_D^{20} = -82^{\circ}$ für $c = 1,0691$ (wasserfrei) in Wasser, also $[M]_D = -362^{\circ}$.

Schryver und Lees¹⁾ fanden $[\alpha]_D = -79^{\circ}$.

0,6725 g wasserfreie Subst. gaben 0,3514 g AgJ

$C_{19}H_{24}O_3NJ$ Ber. J 28,11%

Gef. „ 28,18%

6-Acetyl-morphin-hydrochlorid, $C_{17}H_{18}O_2N(O \cdot CO \cdot CH_3)$, HCl. Nach Wright²⁾, Beckett und Wright³⁾, sowie W. Danckwortt⁴⁾ und E. Merck⁵⁾ existiert Monoacetyl-morphin in zwei Modifikationen, α und β . Beide Formen entstehen nebeneinander durch Hydrolyse von Diacetyl-morphinbase mit siedendem Wasser; die α -Form ist auch in den ätherischen Mutterlaugen von der Herstellung des Diacetyl-morphins aus Morphin mit Essigsäure-anhydrid nachgewiesen⁴⁾ und bildet sich beim Erhitzen von Morphin mit Eisessig³⁾; die β -Form³⁾ 4) wird dargestellt, indem man wasserfreies Morphin mit Essigsäure-anhydrid im molekularen Verhältnisse fünf Stunden lang auf 100° erhitzt.

Es wird angenommen⁴⁾, ist aber unbewiesen, dass die α -Form den Acetylrest am alkoholischen OH, also am Kohlenstoffatom 6, dagegen die β -Form am phenolischen OH, also am Kohlenstoffatom 3 trägt; die α -Form gibt die Eisen(III)chloridreaktion auf Phenole⁵⁾, während von der sehr ungenau bekannten β -Form Reaktionen nicht mitgeteilt sind. Nach meinen noch nicht abgeschlossenen Versuchen enthalten aber wahrscheinlich beide Formen den Acetylrest am alkoholischen Hydroxyl, also am Kohlenstoffatom 6; unter Vorbehalt nehme ich an, dass die α -Form zum Morphin, die β -Form zum α -Iso-morphin gehört.

Für die Zwecke der vorliegenden Abhandlung kommt nur die α -Form in Frage, die schon immer dem Morphin zugeordnet worden ist. Man erhält sie in guter Ausbeute neben der β -Form, wenn man Diacetyl-morphin-hydrochlorid in 40-proz. wässriger Lösung zwölf Stunden lang auf 100° erhitzt. In dieser Zeit ist die Hydrolyse so weit vorgeschritten, wie der Abspaltung von einem Acetylrest je Molekel Diacetyl-morphin entspricht. Man kühlt dann sogleich auf 0° , verdünnt

1) Soc. **79**, I, 566 (1901).

2) Soc. **27**, 1033 (1874).

3) Soc. **28**, 312 (1874).

4) Arch. Pharm. **228**, 572 (1890).

5) Arch. Pharm. **237**, 214 (1899).

mit der doppelten Menge Eiswasser, wobei sich das schwerlösliche Hydrochlorid der α -Form in schönen seidenglänzenden Nadeln ausscheidet, saugt ohne Zeitverlust ab und wäscht mit Eiswasser nach.

Man erhält so das α -Acetyl-morphin-hydrochlorid mit Krystallwasser, in Wasser bei 15° etwa 1 : 50 löslich.

0,9552 g lufttrockene Subst. verloren in 2 Stunden bei 110° 0,1021 g
 $C_{19}H_{22}O_4NCl_2, 3 H_2O$ Ber. H_2O 9,95%
 Gef. „ 10,71%

Das Hydrochlorid lässt sich aus etwa der zwanzigfachen Menge heissem Wasser in wesentlichen unzersetzt umkrystallisieren.

$[\alpha]_D^{23} = -163^\circ$ für $c = 0,6501$ (wasserfrei) in Wasser, also: $[M]_D = -593^\circ$
 0,2002 g wasserfreie Subst. gaben 0,0781 g AgCl
 $C_{19}H_{22}O_4NCl$ Ber. Cl 9,75%
 Gef. „ 9,65%

Diacetyl-morphin-hydrochlorid $C_{17}H_{17}ON(O \cdot CO \cdot CH_3)_2, HCl$. Diacetyl-morphin-hydrochlorid ist als Heroin hydrochlor. in der wasserfreien Form im Handel; es zieht leicht etwas Wasser aus der Luft an.

$[\alpha]_D^{20} = -150,4^\circ$ für $c = 2,7906$ in Wasser,
 $[\alpha]_D^{20} = -153^\circ$ für $c = 1,1699$ in Wasser

beides für wasserfreie Substanz, also im Mittel:

$$[M]_D = -619^\circ$$

Dipropionyl-morphin-hydrochlorid, $C_{17}H_{17}ON(O \cdot CO \cdot C_2H_5)_2, HCl$. Das Salz ist ebenso wie die freie Base in der Literatur¹⁾ als amorpher Firnis beschrieben.

Reine Dipropionyl-morphinbase krystallisiert aber aus Aceton, Essigester oder absolutem Alkohol in schönen farblosen, anscheinend monoklin-hemimorphen Krystallen vom Smp. 107°; es ist wiederholtes Umkrystallisieren aus Aceton nötig, um den Schmelzpunkt von 99—100° auf 107° zu steigern.

$[\alpha]_D^{20} = -172,6^\circ$ für $c = 0,8724$ in absolutem Alkohol, daher: $[M]_D = -685^\circ$
 $[\alpha]_D^{20} = -168,9^\circ$ für $c = 1,0115$ (bezogen auf Base; 0,2520 g in 6,40 cm³
 0,1-n. HCl [statt 6,34 cm³] gelöst und mit Wasser aufgefüllt), also:
 $[M]_D = -671^\circ$

4,477 mg Subst. gaben 11,465 mg CO₂ und 2,710 mg H₂O
 4,220 mg Subst. gaben 10,750 mg CO₂ und 2,625 mg H₂O
 $C_{23}H_{27}O_5N$ Ber. C 69,48 H 6,85%
 Gef. „ 69,84; 69,48 „ 6,77; 6,96%

Löst man die Base in Essigester und neutralisiert mit ätherischer Salzsäure gegen Kongo, so fällt das Hydrochlorid als schön weisses Krystallmehl aus; Smp. unscharf 210° unter Rotfärbung. Die optische

¹⁾ Hesse, A. **222**, 206 (1884). — E. Merck, Arch. Pharm. **237**, 214 (1899).

Molardrehung eines solchen Präparates ist niedriger als die von reiner in der berechneten Menge wässriger Salzsäure gelöst:

$[\alpha]_D^{22} = -142^\circ$ (-146°) für $c = 4,1334$ (4,4452), bezogen auf wasserfreies Hydrochlorid, in Wasser, also $[M]_D = 613^\circ$ (-633°).

0,6019 g wasserfreie Subst. gaben 0,1992 g AgCl

0,4338 g wasserfreie Subst. gaben 0,1413 g AgCl

0,6826 g wasserfreie Subst. gaben 0,2240 g AgCl

$C_{23}H_{28}O_5NCl$ Ber. Cl 8,18%

Gef. „ 8,19; 8,06; 8,12%

Wasserfreies Dipropionyl-morphin-hydrochlorid zieht ebenso wie Diacetyl-morphin-hydrochlorid aus der Luft Feuchtigkeit an, ohne sich auf einen bestimmten Krystallwassergehalt einzustellen; die Wasseraufnahme hängt vom Feuchtigkeitsgehalt der Luft ab und entspricht etwa 1,5 Mol Wasser an Regentagen.

0,7965 g wasserfreie Subst. nahmen an der Luft zu bis 0,8448 g

0,7620 g wasserfreie Subst. nahmen an der Luft zu bis 0,8103 g

$C_{23}H_{27}O_5HCl$, 1,5 H_2O Ber. H_2O 5,83%

Gef. „ 5,76; 5,96%

Nach *E. Merck*¹⁾ zersetzt sich Dipropionyl-morphinbase beim Kochen mit Wasser wie das Diacetyl-morphin u. a. in eine entsprechende α -Monopropionylverbindung, die in jeder Beziehung der α -Acetylverbindung ähnelt; Kennzahlen fehlen. Es ist mir bis jetzt nicht gelungen, durch Hydrolyse von Dipropionyl-morphin-hydrochlorid das zugehörige relativ schwerlösliche Hydrochlorid des α -Propionyl-morphins herzustellen.

Über die Kinetik der Hydrolyse von Diacetyl- und Dipropionyl-morphin, α - und β -Acetyl- und Propionyl-morphin, sowie anderen Acylmorphinen, und die Produkte der Hydrolyse hoffe ich später ebenso wie über das Entsprechende in der Kodeingruppe berichten zu können.

Dihydro-Kodein, $C_{18}H_{23}O_3N$. Das Bitartrat, $C_{18}H_{23}O_3N \cdot C_4H_6O_6 \cdot H_2O$ ist als Paracodin²⁾ im Handel. Man verwandelt es in die freie Base, indem man 46,9 g (0,1 Mol) heiss in 100 g Wasser löst, die Lösung in einen Kolben gibt, der 6,9 g reines Kaliumcarbonat enthält, und das Gemisch eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt, bis sich das Kaliumbitartrat ausgeschieden hat. Man fügt 200 g starken Alkohol hinzu, lässt über Nacht im Eisschranke stehen, saugt ab, entfernt den Alkohol im Vakuum auf dem Wasserbad und lässt im Eisschranke krystallisieren.

Die Base hat keinen scharfen Schmelzpunkt, obwohl sie im Vakuum kein Wasser abgibt; sie beginnt gegen 40° zu sintern und ist bei 68° klar geschmolzen. Sie ist sehr leicht löslich in Wasser und in Alkohol. Das Bitartrat zeigt:

$[\alpha]_D^{22} = -67,1^\circ$ für $c = 4,7712$ in Wasser,

¹⁾ Arch. Pharm. **237**, 216 (1899).

²⁾ *Klempere-Rost*, Arzneiverordnungslehre, Berlin 1929, S. 543.

also nach Elimination der Drehung der Weinsäure:

$$[\text{M}]_{\text{D}} = -588^{\circ} \text{ für } c = 3,245, \text{ bezogen auf Base;}$$

Die Base:

$$[\alpha]_{\text{D}}^{23} = -152^{\circ} \text{ für } c = 3,814 \text{ in Wasser, also } [\text{M}]_{\text{D}} = -459^{\circ}$$

Dihydro-thebain. 0,3920 g freie Base wurden in 13,0 cm³ 0,1-n. Salzsäure gelöst und zu $c = 1,5731$ (bezogen auf Base) mit Wasser aufgefüllt:

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -197,8^{\circ}; [\text{M}]_{\text{D}} = -623^{\circ}.$$

Bibliographie.

(Die hauptsächlichen Veröffentlichungen mit zahlenmässigen Angaben über das Drehungsvermögen von Morphinalkaloiden und ihren Derivaten sind nach strukturellen Gesichtspunkten geordnet wie die Zusammenstellung der allgemeinen Morphinliteratur von *Gulland und Robinson*, Soc. **123**, 996 (1923), und abgeschlossen mit Ende 1929.)

Isomere Morphine und Kodeine, Halogenomorphide und -kocide. *Hesse*, A. **176**, 191 (1871); *Merck*, Arch. Pharm. **229**, 161 (1891); *Schryver und Lees*, Soc. **77**, 1024 (1900); **79**, 563 (1901); *Lees und Tutin*, Soc. Proc. **22**, 253 (1906); *Lees*, Soc. **91**, 1408 (1907); *Knorr und Hörlein*, B. **39**, 4409 (1906); **40**, 376, 2032, 3341, 4883, 4889 (1907); **41**, 969 (1908); *Knorr und Roth*, B. **40**, 3355 (1907); *Knorr, Hörlein und Grimme*, B. **40**, 3844 (1907); *Ach und Steinbock*, B. **40**, 4281 (1907); *Oppé*, B. **41**, 975 (1908); *Knorr, Butler und Hörlein*, A. **368**, 305 (1908); *Speyer und Rosenfeld*, B. **58**, 1110 (1925); *Balls*, J. Biol. Chem. **71**, 543 (1927); *Balls und Wolff*, C. **1929**, I, 1697.

Morphimethine, Methyl-morphimethine: *Hesse*, A. **222**, 203 (1884); *Schryver und Lees*, Soc. **79**, 563 (1901); *Knorr und Smiles*, B. **35**, 3009 (1902); *Knorr und Hawthorne*, B. **35**, 3012 (1902); **37**, 3494 (1906); *Knorr und Hörlein*, B. **39**, 4412 (1906); *Vongerichten und Hübner*, B. **40**, 2827 (1907); *Pschorr, Dickhäuser und d'Avis*, B. **44**, 2633 (1911); *Knorr und Roth*, B. **44**, 2754 (1911); *Faltis und Heczko*, M. **43**, 255 (1923); *Duyn, Robinson und Smith*, Soc. **1926**, I, 903; *Kondo und Sanada*, C. **1928**, I, 929.

Morphol und Derivate: *Knorr*, B. **27**, 1144 (1889).

Oxydation des Kodeins: *Ach und Knorr*, B. **36**, 3067 (1903); *Knorr und Hörlein*, B. **40**, 2036 (1907).

Degradation des Kodeinons und Pseudo-Kodeinons: *Knorr und Hörlein*, B. **40**, 3350 (1907).

Apomorphin: *Pschorr, Jaeckel und Fecht*, B. **35**, 4377 (1902); *Schroff*, Süddeut. Apoth. Ztg. **69**, 505 (1929); *Knorr und Rabe*, B. **41**, 3051 (1908); *Kondo*, C. **1928**, I, 929.

Desoxy-kodein und die isomeren Tetrahydro-desoxy-kodeine. Weitere Reduktionsprodukte der Morphinalkaloide: *Knorr und Waentig*, B. **40**, 3860 (1907); *Mannich und Löwenheim*, Arch. Pharm. **258**, 295 (1920); *Freund, Speyer und Guttmann*, B. **53**, 2250 (1920); *Skita, Nord, Reichert, Stukart*, B. **54**, 1560 (1921); *Speyer und Siebert*, B. **54**, 1519 (1921); *Speyer, Selig, Heil*, A. **436**, 1 (1922); *Cahn*, Soc. **1926**, I, 2572; *Ochiai*, C. **1927**, I, 2321; *Kondo und Sanada*, C. **1928**, I, 929; *Kondo und Ochiai*, B. **63**, 646 (1930).

Phenyldihydro-thebain: *Freund und Speyer*, B. **49**, 1287 (1916).

Iso-thebain *Gadamer*, C. **1913**, II, 2046; *Klee*, Arch. Pharm. **252**, 211 (1914).

Ozonisierung der Morphinumalkaloide. *Speyer und Popp*, B. **59**, 390 (1926); *Speyer und Roell*, B. **64**, 539 (1930).

Basel, pharmazeutische Anstalt der Universität, August 1930.

Neue Versuche über die physiologische Wirkung des Xanthophylls

von P. Karrer, H. v. Euler und M. Rydbom.

(16. VII. 30.)

Es war in unserer ersten Untersuchung über die Wachstumswirkung von Carotinoiden¹⁾ angegeben worden, dass Xanthophyll als A-Vitamin, ganz im Gegensatz zu Carotin, sich an Ratten durchaus unwirksam erweist. Es wurde dann bald erwogen, ob nicht diese Wirkungslosigkeit des Xanthophylls, welche ja bei der nahen Verwandtschaft zu Carotin immerhin auffallend war, dadurch verursacht sein konnte, dass das Xanthophyll im Verdauungstraktus von Nagern und vielleicht auch von ausgesprochenen Fleischfressern nicht resorbiert wird. Aus diesem Grunde sollte geprüft werden, ob bei Vögeln und überhaupt bei reinen Grasfressern, wo die Resorption eine wesentlich andere sein konnte, etwa eine Wachstumswirkung des Xanthophylls zum Vorschein kommt.

Wir haben deshalb mehrere Versuchsreihen mit jungen Hühnern an- gestellt, welchen wir zur Grundnahrung einerseits Carotin, andererseits Xanthophyll gegeben haben. In diesem Zusammenhang mag gleich die Notwendigkeit betont werden, bei biologischen Prüfungen von Wachstumsstoffen sowie auch von andern Biokatalysatoren die Versuche auf mehrere Tierarten auszudehnen und womöglich auch an Menschen Erfahrungsmaterial zu sammeln. Jedenfalls wird gegenwärtig in der Vitaminforschung die Ratte zu einseitig als Prüfungsobjekt benutzt. Bei der ersten ausgeführten Versuchsreihe, die sich auf 12 Hühnchen bezog, traten Unterschiede in den ersten Wochen noch nicht zutage.

Bei der Weiterführung dieser Versuche traten aber schon deutlich Unterschiede zwischen den drei Gruppen der Versuchstiere hervor, nämlich denjenigen, welche die Grundnahrung ohne Zusatz von Carotinoid erhielten, denen welchen Carotin, und denen welchen Xanthophyll gegeben wurde.

Methodisches.

Die Küchlein von der gleichen Herstammung wurden in einem Alter von zehn Tagen in den Versuch eingestellt, und zwar mit mehr- tägiger natürlicher Körnerkost. Nach etwa drei Tagen gingen wir zur Grundkost über. Dieselbe hatte folgende Zusammensetzung:

Reisstärke	59%
Kasein	20%
Fett	5%
Marmite	11%
Salzmischung II	3%
CaCO ₃	2%

¹⁾ B. v. Euler, H. v. Euler und P. Karrer, Helv. **12**, 278 (1929); Euler und Rydbom, Sv. Vet. Akad. Ark. f. kemi **10** B, Nr. 10 (1930).

Ausserdem täglicher Zusatz von 1—2 g Trockenhefe.

Eine ähnliche Grundkost hatten schon früher *Plimmer* und *Rosedale*¹⁾ bei Hühnchen geeignet gefunden.

Die Vitamine B wurden durch Marmite und Hefe zugeführt, das D-Vitamin durch Bestrahlung des als Fett angewandten Arachidöles, das C-Vitamin durch Zusatz von Zitronensaft zu dem ad libitum gegebenen Trinkwasser. Als Salzmischung kam die Mischung II zur Verwendung, welche folgende Zusammensetzung hat:

NaCl	10%
KH ₂ PO ₄	40%
Ca(H ₂ PO ₄) ₂	30%
MgSO ₄	10%
Ca-Lactat	10%
FeCl ₃	1%
KJ	0,03 %
CuSO ₄	0,001%

Zu den Wachstumskurven, welche erhalten wurden, ist zu bemerken, dass man im Gegensatz zu der von uns stets bei Rattenversuchen befolgten kurativen Technik einen Stillstand des Wachstums der Küchlein nicht abwarten konnte, sondern die Versuche so durchführen musste, dass die Wirkung der zugesetzten Stoffe aus der Grösse der Gewichtszunahme per Woche beurteilt wurde.

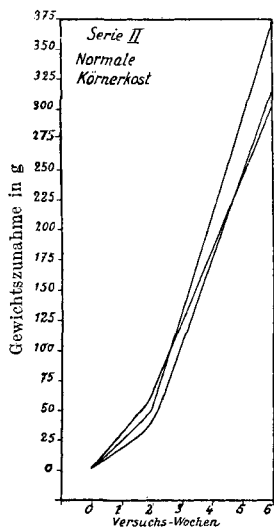


Fig. 1.

Im vorliegenden Falle lieferten unsere Versuche ganz eindeutige Resultate: Wie zu erwarten war, ergab die normale Körnerkost den unzweifelhaft besten Zuwachs. (Siehe z. B. II. Serie, Fig. 1). Schon die Konsistenz der Grundkost ist ja für Hühner ungewohnt und zweifellos weniger zuträglich als die Körner. Immerhin zeigen die Versuche mit Carotinzusatz, dass die Grundkost lange ohne Schwierigkeit vertragen wird. Während in unsern drei Versuchsreihen die mit einem täglichen Zusatz von 0,03 mg Carotin gefütterten Hühner nicht nur ein stetiges Wachstum zeigten, sondern auch sich verhältnismässig frisch erhielten, starben die mit der gleichen Menge Xanthophyllzusatz gefütterten Tiere im Parallelversuch ohne Ausnahme ab, und zwar bereits in einer Zeit von drei bis fünf Wochen.

Die erwähnte Xanthophyllmenge brachte also nicht nur keine Wachstumserhöhung bzw. Zustandsverbesserung, sondern veranlasste, dass die Versuchstiere in noch kürzerer Zeit starben wie diejenigen,

¹⁾ *Plimmer* und *Rosedale*, *Biochem. J.* **16**, 11 (1922).

welche ohne Carotinoidzusatz gefüttert worden waren. Die Xanthophyll dosis 0,03 mg wirkte also wie ein Gift. Noch deutlicher als aus den Wachstumskurven ergab sich dieser Effekt aus dem Aussehen, welches über den schlechten Zustand der Xanthophylltiere keinen Zweifel liess, auf den denn auch schon nach drei bis vier Wochen der Tod folgte.

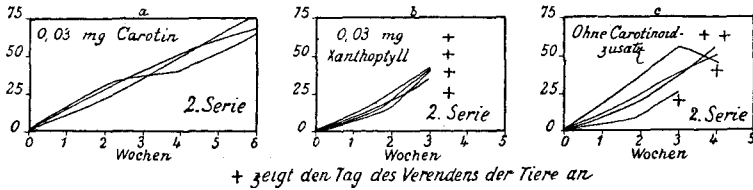


Fig. 2.

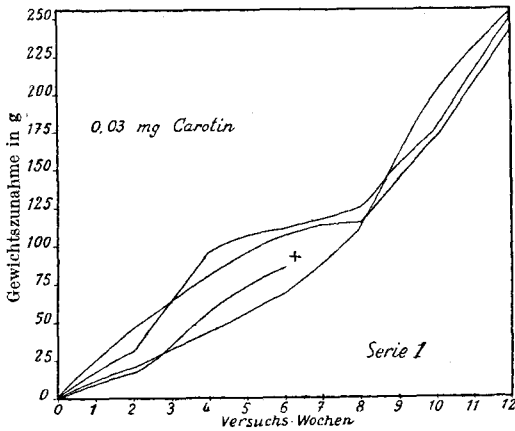


Fig. 3.

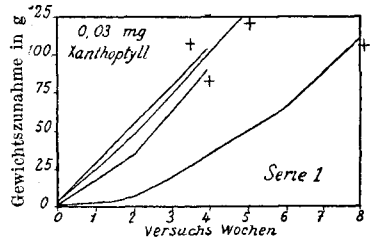


Fig. 4.

Bald nachdem in einer Versuchsreihe dieses Ergebnis zutage trat, wurde in Betracht gezogen, dass das Xanthophyll in der pflanzlichen Kost dadurch leichter resorbiert wird, dass es an Eiweiss oder Lipoidreste gebunden ist. Nachdem nun der eine von uns (*P. Karrer*) ein Xanthophyll-Stearat dargestellt hat, wurde dieses Präparat zu Parallelversuchen verwendet. Soweit aber nach der erst vierwöchentlichen Versuchsdauer geschlossen werden kann, ist auch Xanthophyll-Stearat bei Hühnern ohne Zuwachswirkung.

Nach diesem Ergebnis tritt die ausserordentliche Spezifität der physiologischen Carotinwirkung noch schärfer hervor.

Über die Wachstumswirkungen des Carotins besteht nunmehr vollkommene Übereinstimmung. Unsere ersten positiven Resultate aus dem Jahr 1928 wurden bereits im März 1929 von *Th. Moore*¹⁾

¹⁾ *Th. Moore, Lancet 1929, 499.*

(Nutritional Lab., Medical Research Council) bestätigt, und etwa gleichzeitig von *Kawakami* und *Kimm*¹⁾. Besonders erwähnenswert sind ausser den neueren Untersuchungen von *Th. Moore* noch die an Carotin aus grünen Pflanzen erhaltenen Ergebnisse von *Collison*, *Hume*, *Smedley-Mac Lean* und *Henderson*²⁾. Die letztgenannten Forscher haben aus grünen Spinatblättern und Kohlblättern ein Carotin dargestellt, welches nach Reinigung in Tagesdosen von 0,002—0,005 mg (geprüft nach der Minimummethode) eine genügende A-Zufuhr darstellte.

Auch die anfänglich abweichenden Erfahrungen von *Drummond* und seinen Mitarbeitern dürften nunmehr dadurch eine Erklärung gefunden haben, dass dieselben nicht unter den notwendigen optimalen Bedingungen angestellt worden sind. Schliesslich ist zu erwähnen, dass auch *Javillière* und *Emmérique*³⁾ neuerdings die A-Vitaminwirkung des Carotins bestätigen konnten.

Ob man annimmt, dass das Carotin als solches im Organismus seine Wachstumswirkung ausübt, welche wohl zum Teil mit seiner Fähigkeit als Oxydo-reduktions-katalysator zu fungieren zusammenhängt, oder ob man zu der Annahme neigt, dass das Carotin primär im Organismus verändert wird, bevor es als Wachstumsfaktor wirkt, so ist der Unterschied, der sich in dieser Hinsicht zwischen Carotin und Xanthophyll zeigt, ausserordentlich auffallend. Nach den Untersuchungen des einen von uns⁴⁾ besteht ja der konstitutionelle Unterschied zwischen beiden Stoffen darin, dass das Xanthophyll ein Dihydroxyderivat des Carotins (oder eines ähnlich gebauten Isomeren) ist.

Man kann vielleicht dem physiologischen Unterschied zwischen den beiden genannten Carotinoiden dadurch näher kommen, dass man ihre oxydo-reduktiven katalytischen Eigenschaften ausserhalb des Organismus vergleicht.

In Gemeinschaft mit Sterinen ist es nicht schwer, das Carotin in kolloider Lösung zu halten.

Zürich, Chem. Institut der Universität und Stockholm, Biochemisches Institut der Universität.

¹⁾ *Kawakami* und *Kimm*, Proc. Imp. Acad. Tokyo 5, 213 (1929).

²⁾ *Collison*, *Hume*, *Smedley-Mac Lean* und *Henderson-Smith*, Biochem. J. 23, 634 (1929).

³⁾ *Javillière* und *Emmérique*, C. r. 190, 655 (1930).

⁴⁾ *P. Karrer*, *H. Wehrli* und *A. Helfenstein*, Helv. 13, 268 (1930).

Pflanzenfarbstoffe XXIII¹⁾. Xanthophyll aus Löwenzahnblüten

von P. Karrer und H. Salomon.

(16. VII. 30.)

Die Blüten des gewöhnlichen Löwenzahns (*Taraxacum officinale*) enthalten nach *C. A. Schunck*²⁾ Xanthophyll, und zwar sog. B-Xanthophyll oder — in der *Tswett*'schen Nomenklatur — α' - und α'' -Xanthophyll, das von früheren Forschern als eine besondere Komponente des Blattxanthophylls angesehen wurde. *L. S. Palmer*³⁾ will in denselben Blüten Carotin und mindestens drei Xanthophyllkomponenten gefunden haben, ersteren Farbstoff in überwiegender Menge. In beiden Arbeiten wird jedoch der Nachweis der Carotinoide lediglich durch spektroskopische Analyse, Untersuchung des Verteilungskoeffizienten zwischen Petroläther und Alkohol, sowie durch die sog. chromatographische Adsorptionsmethode geführt; reine Farbstoffe wurden aus den Blüten bisher nicht isoliert.

Eine erneute Untersuchung der Löwenzahnfarbstoffe erschien daher notwendig. Diese gestaltete sich schwierig, da das gelbe Pigment bei der Isolierung zunächst von einer farblosen Verbindung begleitet wird, deren Abtrennung erst allmählich glückte und die anfangs das Vorliegen eines neuartig zusammengesetzten Carotinoides vortäuschte⁴⁾. Nach Beschaffung der nötigen Menge Ausgangsmaterial (100000 Löwenzahnblüten) haben wir den Hauptfarbstoff der Blüte in reinem Zustand kristallisiert isoliert; es ist ein Xanthophyll vom Smp. 176°, das mit dem Blattxanthophyll spektroskopisch völlig übereinstimmt. Carotin konnten wir nicht isolieren; es dürfte in der Löwenzahnblüte jedenfalls nur in kleiner Menge enthalten sein.

Sehr wahrscheinlich enthält die Löwenzahnblüte das Xanthophyll als Ester, doch war es uns bisher, der zahlreichen Begleitstoffe wegen, nicht möglich, diesen unverseift abzutrennen.

Xanthophyll ist unseres Wissens aus Blüten noch nie in Mengen, die eine Analyse und anderweitige Untersuchung möglich machten, rein isoliert worden, und es bietet daher Interesse, das Löwenzahnblüten-Xanthophyll mit Präparaten aus grünen Blättern zu vergleichen. Mit letzterem und mit Lutein stimmt es, wie bereits erwähnt, im Spektrum völlig überein. Dagegen liegt sein Schmelzpunkt niedriger. Derjenige des Luteins ist 192°, Blattxanthophyll kann durch wiederholtes Um-

1) XXII. Mitteilung Helv. **13**, 709 (1930).

2) *C. A. Schunck*, Proc. Roy. Soc. London **72**, 165 ff. (1903).

3) *L. S. Palmer*. Carotinoids and Related Pigments, New York 1922, S. 70.

4) Siehe Bemerkung Z. angew. Ch. **42**, 919 (1929).

krystallisieren auf den Smp. 188° gebracht werden¹⁾, Löwenzahnblüten-Xanthophyll schmilzt schon bei 176° (unkorr.). Im Drehungsvermögen schliesst sich Xanthophyll aus Löwenzahn demjenigen der Blätter an:

[α]_C in CHCl₃: Lutein + 72°; Blatt-Xanthophyll + 135–192°;
Löwenzahnblüten-Xanthophyll + 167°.

Dass Blattxanthophyll eine Mischung stereoisomerer Formen ist, unterliegt heute kaum noch einem Zweifel. Eine Komponente scheint mit Lutein identisch zu sein²⁾.

In ihrer zweiten Abhandlung über Physalien³⁾ geben *R. Kuhn*, *A. Winterstein* und *W. Kaufmann* eine Zusammenstellung der Konstanten und charakteristischen Merkmale des Blattxanthophylls, Luteins und Zeaxanthins, so wie sie von verschiedenen Autoren gefunden wurden. Sie bemerken darin, dass nicht nur Zeaxanthin, sondern auch Lutein unter Umständen aus Methylalkohol ohne Lösungsmittel in einer sogenannten „ockergelben“ Form herauskommen kann, und dass geprüft werden müsste, ob auch Blätterxanthophylle unter gewissen Bedingungen ohne Methanol und ohne Metallglanz zu krystallisieren vermögen.

Derartige methylalkoholfreie „ockergelbe“ Präparate von Lutein und Blattxanthophyll liegen schon seit zwei Jahren in unserer Sammlung von Carotinoiden; man erhält sie stets, wenn man die Farbstoffe statt aus absolutem aus wasserhaltigem Methylalkohol (z. B. von 80–90%) umkrystallisiert; sie führen in lufttrockenem Zustand Krystallwasser. Häufig wird diese Form daher auch bei der ersten Krystallisation aus Methylalkohol beobachtet, wenn der zum Umkrystallisieren gelangende Farbstoff nicht ganz trocken war; bei weiterem Umkrystallisieren aus absolutem Methylalkohol kommen die Pigmente dann mit 1 Mol. CH₃OH krystallisiert in der violett-metallglänzenden Form heraus. Zeaxanthin krystallisiert aus absolut. Methylalkohol ohne Lösungsmittel.

Die Xanthophyllreaktion von *Montererde* und *Lubimenko*⁴⁾, d. h. die Grünfärbung, die Xanthophyll beim Eintragen in wasserfreie Ameisensäure zeigt, fällt nach *R. Kuhn*, *A. Winterstein* und *W. Kaufmann* beim Lutein und Zeaxanthin etwas verschieden aus. Wir glauben, dass dies in der Hauptsache eine Frage der verschiedenen Löslichkeit der drei Pigmente ist: Blattxanthophyll löst sich wohl gerade wegen seiner Inhomogenität in allen Solventien leichter als der Eidotter- und der Maisfarbstoff; dies trifft auch für das Lösungsmittel Ameisensäure zu, weshalb sich die Färbungen in der Kälte etwas unterscheiden; brachte man die Pigmente durch schwaches Erwärmen der Ameisensäure in Lösung, so konnten wir bei gleicher Konzentration kaum irgend welche Farbverschiedenheit feststellen.

Der Stiftung für wissenschaftliche Forschung der Universität Zürich sind wir für die Gewährung von Mitteln zur Durchführung dieser Arbeit zu Dank verpflichtet.

¹⁾ *Helv.* **12**, 790 (1929).

²⁾ *P. Karrer*, *H. Salomon* und *H. Wehrli*, *Helv.* **12**, 790 (1929); *P. Karrer* und *A. Helfenstein*, *Helv.* **13**, 86 (1930).

³⁾ *B.* **63**, 1489 (1930). ⁴⁾ *Bull. Acad. Sci., Petrograd* [6] **7**, II. 1105–1124 (1913).

Experimenteller Teil.

Wir haben etwas über 100 000 Löwenzahnblüten verarbeitet, von denen nur die mit der Schere abgeschnittenen gelben Spitzen der Blütenblätter benutzt wurden. Bei 60—70° im Trockenschrank getrocknet, lieferten sie ca. 6 kg rein gelbes Material. Dieses wurde ca. 24 Stunden mit Petroläther vom Sdp. 30—50° im Extraktionsapparat extrahiert. Nach dieser Zeit fließt die Petrolätherlösung fast farblos ab, die Blütenblätter sind aber noch gelb gefärbt. Der Rest des gelben Farbstoffes kann durch Extraktion mit Methylalkohol ziemlich leicht herausgelöst werden. Die letztere Menge scheint aber gering zu sein. Ein Carotinoid liegt in ihr nicht vor, da dieser Farbstoffanteil keine Farbreaktion mit konz. Schwefelsäure gibt und alkalilöslich ist¹⁾.

Der Petrolätherextrakt wurde im Vakuum abdestilliert und möglichst von Petroläther befreit. Es hinterblieb ein dickes, rotbraunes Öl, das sich leicht vollkommen wieder in Petroläther löst, dagegen in Methyl- und Äthylalkohol fast unlöslich ist. Bei Entmischungsversuchen von Petroläther-Alkohol-Lösungen geht fast kein Farbstoff in die Alkoholschicht. Nach vergeblichen Versuchen, aus diesem, äusserst Fett- und Sterin-reichen Rohprodukt durch Lösungsmittel den Farbstoff zu isolieren, wurde es mit 1,5-n. methylalkoholischer überschüssiger Kalilauge durch 2-stündiges Erhitzen am Rückfluss unter Durchleiten eines Stickstoffstromes verseift. Das Rohöl geht hierbei nur langsam in Lösung und es muss durch häufiges Umschwenken für gute Durchmischung gesorgt werden. Nach beendigter Verseifung und Abkühlen im Stickstoffstrom wird in die fünffache Menge Wasser eingetragen und die Lösung öfters mit Äther ausgeschüttelt bis die Ätherlösung nur noch schwach gefärbt bleibt. Die vereinigten Ätherextrakte werden solange mit Wasser gewaschen, bis sie frei von Alkali sind, mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und der Äther im Vakuum abdestilliert. Der braune Rückstand wird mit siedendem Methylalkohol ausgekocht. Bis auf einen geringen harzigen Rückstand geht alles in Lösung, und beim Abkühlen der methylalkoholischen Lösung beginnt bald die Abscheidung von farblosen Sterinen. Nach 24-stündigem Stehen im Eisschrank wird der Kristallbrei von Sterinen abgenutscht, mit etwas Methylalkohol nachgewaschen, die methylalkoholische Lösung im Vakuum auf die Hälfte des Volumens konzentriert und nochmals 24 Stunden in den Eisschrank gestellt. Es scheiden sich noch weitere Mengen Sterine ab, von denen wieder abgenutscht wird; hierauf befreit man die methylalkoholische Lösung im Vakuum auf dem Dampfbad vom Lösungsmittel. Der zähe braune Rückstand ist in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln spielend löslich, auch in wenig Petroläther vom Sdp. 50—80°. Er wird

¹⁾ Aus dem methylalkoholischen Extrakt kristallisierte bei längerem Stehen eine grosse Menge von inaktivem Meso-Inosit aus, der somit in den Löwenzahnblüten reichlich enthalten ist.

in heissem Ligroin aufgenommen und nach dem Abkühlen mit Petroläther versetzt. Beim Verdünnen scheidet sich zuerst ein rotes Öl, dann beim weiteren Verdünnen eine gelbbraune flockige Masse ab. Wir fügten so viel Petroläther hinzu, bis die überstehende Lösung beim weiteren Zusatz klar bleibt. Nach 12 Stunden lässt sich die Petrolätherlösung von dem an der Wandung haftenden Öl und der flockigen Substanz abgiessen, und der Niederschlag kann mit Petroläther etwas ausgewaschen werden. Die abgegossene Petrolätherlösung ist rotgelb gefärbt und hinterlässt beim Abdestillieren des Petroläthers ein dickes Öl, aus dem sich keinerlei einheitliche Substanzen gewinnen liessen.

Der in Petroläther schwer lösliche Teil wird auf dem Dampfbad im Vakuum von Petroläther befreit. Es hinterbleibt eine glasige Masse, die noch immer in den meisten gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln spielend löslich ist. Nur Petroläther und Ligroin lösen wenig.

Der glasige Rückstand wird jetzt in wenig siedendem Benzol aufgenommen, in dem er sich leicht klar löst. Die Benzollösung erstarrt nach einiger Zeit zu einer Gallerte, die vor dem Abnutschen zweckmässig mit etwas kaltem Benzol verdünnt wird. Den auf der Nutsche zurückbleibenden Rückstand waschen wir zuerst mit wenig Benzol, dann mit einer Mischung von gleichen Teilen Benzol und Petroläther, und schliesslich mit reinem Petroläther gründlich aus. Die Gallerte geht hierbei in eine körnige, reingelbe Masse über, die recht gut aussieht und sich beim wiederholten Umlösen aus Benzol immer gleich verhält, einen ziemlich konstanten Schmelzpunkt 135—140° zeigt, und den Eindruck eines einheitlichen Körpers macht. In Wirklichkeit liegt aber ein Gemisch von viel nicht krystallisierender Substanz, einem farblosen, schön krystallisierenden Körper und dem Farbstoff vor. Die 2- bis 3mal aus Benzol umgelöste Substanz wird in der 2½-fachen Menge siedendem Äthylalkohol gelöst. Aus der Lösung scheidet sich alsbald ein krystalliner Körper ab, der bald die ganze Lösung erfüllt. Nach einstündigem Stehen wird abgenutscht und das Filtrat in den Eisschrank gestellt. Der auf der Nutsche verbleibende Rückstand wird beim Waschen mit etwas Alkohol fast farblos. Die Substanz lässt sich aus siedendem Methyl- und Äthylalkohol gut umkrystallisieren, woraus sie je nach der Konzentration entweder in klaren rhombischen Tafeln oder langen feinen Nadeln herauskommt. Sie schmilzt nach 2- bis 3maligem Umkrystallisieren scharf bei 247—248°, ist leicht löslich in siedendem Alkohol, schwerer in kaltem, leicht löslich in Chloroform und Äther, schwer löslich in Petroläther und Ligroin. Sie gibt keine Sterinreaktionen. Aus 100 000 Löwenzahnblüten wurden ca. 4 g dieser Verbindung gewonnen. Wir sind mit deren weiterer Untersuchung beschäftigt.

Die Mutterlauge, aus welcher der farblose Körper auskrystallisiert war, gab beim Stehen im Eisschrank eine zweite Krystallisation, die aus einem Gemisch eines Farbstoffes und etwas farblosem Körper bestand.

Der Farbstoff löst sich schwer in siedendem Methylalkohol und die filtrierte Lösung scheidet nach kurzem Stehen einen prachtvoll krystallisierten Körper ab, der nach einmaligem Umkrystallisieren aus siedendem Methylalkohol bei 175—176° schmilzt, bei nochmaligem Umkrystallisieren seinen Schmelzpunkt nicht ändert, sich durch Krystallform, Absorptionsspektrum und Analyse als Xanthophyll erwies. Die Ausbeute aus 100 000 Blüten beträgt nur ca. 0,2 g. Die nicht krystallisierenden Mutterlaugen enthalten allerdings noch recht viel Farbstoff (kolorimetrisch nachweisbar), der das reine Absorptionsspektrum des Xanthophylls gibt.

$$[\alpha]_C^{20} \text{ (Chloroform)} = \frac{+ 0,24 \times 100}{2,5 \times 0,0574} = + 167,2^{\circ}.$$

0,009275 g Subst. gaben 0,028635 g CO₂ und 0,008190 g H₂O.

C ₄₀ H ₅₆ O ₂	Ber. C	84,44	H	9,93%
	Gef. „	84,20	„	9,88%

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

Pflanzenfarbstoffe XXIV¹⁾. Der Farbstoff der Waldbrombeere und grossfrüchtigen Gartenbrombeere

von P. Karrer und B. Pieper.

(16. VII. 30.)

Der Farbstoff der Wald- und derjenige der Gartenbrombeere sind bisher unbekannt gewesen. Es gelingt leicht, sie als Pikrat zu isolieren und zu reinigen. Beide Farbstoffe sind identisch, und zwar liegt in ihnen ein Monoglucosid des Cyanidins vor. Das Anthocyan der Brombeere ist also identisch oder isomer mit dem Chrysanthemins=Asterin²⁾, das in Winter- und Sommerastern gefunden wurde. Mit letzterem stimmt es in folgenden Punkten überein: Pikrat ziemlich schwer, Hydrochlorid leicht löslich in Wasser; das Chlorid wird von warmem und kaltem Äthylalkohol sehr schwer gelöst, etwas besser von heissem Methanol; die Farbstärke ist ungefähr doppelt so gross wie diejenige des Cyanins. Die Farbnuance des Brombeerfarbstoffes in wässrigen Flüssigkeiten von verschiedenem p_H (geprüft von p_H = 4,94 bis 9,18) stimmt völlig mit derjenigen des Chrysanthemins, für dessen Überlassung wir Herrn Prof. R. Robinson zu Dank verbunden sind, überein. Der einzige Unterschied, den wir fanden, betrifft die Krystallform. Am Brombeerfarbstoff konnten wir nie die spitzwinklig-rhombischen Blättchen beobachten,

¹⁾ Vergl. XXIII. Mitteilung Helv. **13**, 1063 (1930).

²⁾ R. Willstätter und E. R. Bolton, A. **412**, 136 (1916); R. Willstätter und L. Burdick, A. **412**, 149 (1916); Robert Robinson und R. Willstätter, B. **61**, 2503 (1928).

die für Chrysanthemchlorid als charakteristisch beschrieben sind; wir sahen das Chlorid des Brombeerfarbstoffs, gleichgültig ob aus Äthylalkohol, Methanol oder Wasser-Äthylalkohol krystallisiert, stets in kompakten, polyedrischen Kryställchen.

Doch scheint uns diese Differenz, die leicht durch Spuren von Beimengungen verursacht sein könnte, nicht entscheidend genug, um eine Verschiedenheit zwischen den Farbstoffen der Brombeere und Aster sicherzustellen.

Isolierung des Brombeerfarbstoffs.

10 kg frische Brombeeren werden durch Auspressen vom grösseren Teil des Saftes befreit, die Rückstände möglichst rasch an der Sonne oder bei gelinder Wärme im Dampfschrank getrocknet, hierauf zerrieben und mit 3 bis 4 l 2-proz. methylalkoholischer Salzsäure übergossen. Diese zieht in kurzer Zeit die Hauptmenge des Farbstoffchlorids aus. Nach 12 Stunden, während denen die Masse mehrmals umgerührt worden war, saugt man die Flüssigkeit auf einer grossen Nutsche ab, presst die Rückstände aus, und extrahiert sie ein zweites Mal mit methylalkoholischer Salzsäure.

Aus den gesammelten, dunkelroten Extrakten fällten wir durch Zusatz von ca. 20—25 l Äther das rohe Farbstoffsalz, das in diesem Zustand noch schmierig ist und viel Ballaststoffe enthält, aus. Durch Auflösen in wenig Methylalkohol und Zusatz des dreifachen Volumens Äther zur filtrierten Lösung gewinnt man ein etwas konzentrierteres, festes Präparat. Die weitere Reinigung erfolgt am besten über das Farbstoffpikrat.

Zu diesem Zweck wird das rohe Farbstoffchlorid in kalt gesättigter, wässriger Pikrinsäurelösung durch kurzes Erwärmen gelöst, die Flüssigkeit von ungelösten, harzigen Verunreinigungen durch Filtration getrennt und hierauf während mehrerer Tage im Eisschrank aufbewahrt. Hierbei scheidet sich das Farbstoffpikrat in krystallisierter Form aus. Zur weiteren Reinigung haben wir es noch 8- bis 9mal aus warmem Wasser, dem eine Spur Pikrinsäure zugesetzt war, umkrystallisiert. Es wird hierbei immer schwerer löslich und krystallisiert bei den letzten Umkrystallisationen fast vollständig wieder aus, so dass die Mutterlaugen nur noch schwach gefärbt erscheinen.

Beim Umkrystallisieren sind zu hohe Temperatur und zu langes Erhitzen zu vermeiden, da hierdurch anscheinend Zersetzungen bewirkt werden können.

Das Pikrat des Brombeerfarbstoffs krystallisiert aus Wasser in langen, braunroten Nadeln.

10 kg Waldbrombeeren gaben 2,34 g reines und (aus den Mutterlaugen) 2—3 g weniger reines Farbsalz; aus 8 kg reifen Gartenbrombeeren konnten 4,67 g reines und 2 g weniger reines Pikrat isoliert werden. Die beiden Farbstoffe sind identisch.

Beschreibung des Brombeerfarbstoffs.

Das Farbstoffchlorid stellten wir aus dem reinen Pikrat (0,2 g) durch Lösen in 2 cm³ absolut. heissem Alkohol und darauffolgenden Zusatz von 2 cm³ 6-proz. alkoholischer Salzsäure dar. Beim Erkalten und Stehen krystallisierten reichliche Mengen des Chlorids aus, das die oben genannten Eigenschaften besass.

Analyse des Farbstoffchlorids nach dem Trocknen im Vakuum bei 80°.

0,008700 g Subst. gaben 0,016560 g CO₂ und 0,003190 g H₂O

C ₂₁ H ₂₁ O ₁₁ Cl	Ber. C 52,00	H 4,37%
	Gef. „ 51,91	„ 4,10%

Hydrolyse

a) des Farbstoffchlorids aus Waldbrombeeren:

Zwecks Abspaltung und Bestimmung des Zuckerrestes haben wir 0,5312 g Farbstoffchlorid während 3 Minuten mit 20 cm³ 20-proz. Salzsäure in gelindem Sieden gehalten. Das durch die Hydrolyse entstandene Cyanidin-chlorid fällt schon während des Kochens, vollständig beim Erkalten, in breiten Nadeln aus. Es wurde abgenutscht, mit etwas Wasser nachgewaschen; Ausbeute 0,3508 g. Die Identifizierung mit Cyanidin geschah durch Vergleich der Farben von Cyanidin (aus Rosen) und unserem zuckerfreien Brombeerfarbstoff in Pufferlösungen nach der Methode *R. Robinson's*; zum Vergleich wurde noch Delphinidin herangezogen, das sich in den Puffermischungen völlig anders verhielt

Tabelle I.

P _H	4,94	5,90	6,97	8,04	9,18
Cyanidin aus Rosen	rotblau Ausflockung: blau nach ½ Std.	rotblau Ausflockung: blau nach ½ Std.	rot nach ½ Std. Lösung violett	rot bleibt rot	rot bleibt rot
Cyanidin aus Waldbrombeeren	rotblau Ausflockung: blau nach ½ Std.	rotblau Ausflockung: blau nach ½ Std.	rot nach ½ Std. immer noch rot; bleibt rot	rot bleibt rot	rot bleibt rot
Cyanidin aus Gartenbrombeeren	rotblau Ausflockung: blau	rotblau Ausflockung: blau nach ½ Std.	rot nach ½ Std. violettrot	rot bleibt rot	rot bleibt rot
Delphinidin (Violamin)	blau Ausflockung: blau nach ca. 3-4 Stunden	blau Ausflockung: blau nach ca. 3-4 Stunden	violett (blaustichig) bleibt violett	violett (blaustichig) bleibt violett	violett (blaustichig) bleibt violett

Die Alkalischmelze des zuckerfreien Brombeerfarbstoffs ergab Protocatechusäure.

Das salzsaure, wässrige Filtrat, aus welchem das Cyanidin auskrystallisiert war, wurde zwecks Entfernung der letzten Farbstoffreste mit Amylalkohol mehrmals ausgeschüttelt, der in Wasser gelöste Amylalkohol nachher durch Ausäthern entfernt, die wässrige Flüssigkeit durch Sodazusatz fast neutralisiert und mit Wasser auf 50 cm³ aufgefüllt.

Die Bestimmung des darin enthaltenen Zuckers geschah polarimetrisch und titrimetrisch (nach *Bertrand*).

Drehung der Zuckerlösung im 1 dm Rohr = + 0,12°.

10 cm³ Zuckerlösung verbrauchten 5,6 bzw. 5,7 cm³ KMnO₄ (1 cm³ KMnO₄ entsprach 8,112 mg Cu).

Somit berechnet sich der Gesamtzuckergehalt der 50 cm³ Lösung bei der Annahme, dass nur Traubenzucker vorliegt:

aus der Polarisation: 0,114 g

aus der Titration: 0,113 g

Die Übereinstimmung der beiden Werte beweist, dass der Brombeerfarbstoff ausschliesslich Traubenzucker enthält. Wir haben ausserdem noch besonders auf Rhamnose geprüft, jedoch mit negativem Resultat.

Ein Cyanidin-monoglucosid der Formel C₂₁H₂₁O₁₁Cl sollte bei der Hydrolyse ergeben:

	Cyanidinchlorid (+ 1 H ₂ O)	70,3%	Glucose	37,2%
Gef.	„	66,0%	„	21,4%.

Der Vergleich vorstehender Zahlen lässt erkennen, dass es sich beim Brombeerfarbstoff nur um ein Cyanidin-monoglucosid handeln kann.

b) des Farbstoffs aus Gartenbrombeeren:

Die Hydrolyse und die Bestimmung des Zuckers wurden in derselben Weise wie sub a) beschrieben, vorgenommen.

0,7732 g Farbstoffchlorid ergaben 0,5136 g Cyanidin-chlorid = 66,4% d. angew. Farbstoffs.

0,7732 g Farbstoffchlorid ergaben polarimetrisch 0,1704 g Glucose = 22,0% d. angew. Farbstoffs.

0,7732 g Farbstoffchlorid ergaben titrimetrisch 0,1700 g Glucose = 22,0% d. angew. Farbstoffs.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

Polysaccharide XXXXIII¹⁾. Zur Kenntnis der Vorgänge, welche sich beim Erhitzen von Polysacchariden in Glycerin abspielen

von P. Karrer und E. v. Krauss.

(16. VII. 30.)

In den letzten Jahren wurden von verschiedenen Seiten wiederholt Versuche unternommen, Polysaccharide, wie Stärke, Inulin und Lichenin, durch Erhitzen in Glycerin zu depolymerisieren. So bildet sich nach *A. Pictet* und *R. Jahn*²⁾ durch Erhitzen von Stärke mit Glycerin unter bestimmten Bedingungen Trihexosan ($C_6H_{10}O_5$)₃, unter anderen äusseren Umständen (Veränderung der Glycerinmenge und Temperatur) ein Iso-trihexosan ($C_6H_{10}O_5$)₃³⁾ oder ein Dextrinosan ($C_6H_{10}O_5$)₂³⁾. *H. Vogel* und *A. Pictet*⁴⁾, sowie *H. H. Schlubach* und *H. Elsner*⁵⁾ finden, dass Inulin durch 3-stündiges Erhitzen mit Glycerin auf 120° zu einem Trifruktosan depolymerisiert wird. Lichosan entsteht nach *Pringsheim*, *Knoll* und *Kasten*⁶⁾ sowie *M. Bergmann* und *Knehe*⁷⁾ beim Erhitzen von Lichenin in Glycerin auf 240°.

Alle diese Produkte reduzieren *Fehling*'sche Lösung nur wenig stärker als die nativen Polysaccharide selbst. Ihre Molekulargewichte wurden aus kryoskopischen Bestimmungen abgeleitet. Doch scheint es, dass die dabei erhaltenen niedrigen Werte dadurch vorgetäuscht werden, dass die Präparate hartnäckig Glycerin adsorbiert zurückhalten, was, wenigstens für die aus Inulin gewonnenen Präparate, *Endre Berner*⁸⁾ zeigen konnte.

Uns interessierte die Frage, inwieweit sich beim Erhitzen von Polysacchariden in Glycerin hydrolytische Vorgänge nachweisen lassen. Zu diesem Zweck setzten wir Präparate acetylierter Stärke, in Glycerin gelöst, während mehrerer Stunden Temperaturen von 200—220° aus. Hierbei zeigte sich, dass verhältnismässig rasch eine weitgehende Abspaltung der Acetylreste eintrat, so dass die nach mehrstündigem Erhitzen regenerierten Produkte statt des ursprünglichen Gehaltes von 44,7% COCH₃ nur noch 10—7% COCH₃ besaßen. Daraus geht hervor, dass man bei der genannten Behandlung der Polysaccharide mit hydrolytischen Vorgängen zu rechnen hat, die sich auch auf glucosidische Bindungen erstrecken können. Die Kupferzahlen der teilweise entacetylierten Verbindungen schwankten um 2; jedoch waren die Ausbeuten nicht quantitativ, und stärker reduzierende Anteile blieben in den beim Ausfällen der Produkte mit Alkohol abfallenden Mutterlaugen gelöst.

¹⁾ 42. Mitteilung, *Helv.* **12**, 1144 (1929).

²⁾ *Helv.* **5**, 640 (1922).

³⁾ *Pictet* und *Vogel*, *Helv.* **12**, 700 ff. (1929).

⁴⁾ *Helv.* **11**, 215 (1928).

⁵⁾ *B.* **63**, 362 (1930).

⁶⁾ *B.* **58**, 2135 (1925).

⁷⁾ *A.* **448**, 76 (1926).

⁸⁾ *B.* **63**, 1356 (1930).

Die aus Acetyl-stärke durch Erhitzen in Glycerin erhaltenen Abbauprodukte dialysieren durch Kollodiummembranen schnell und vollständig. Dass sie nach ihrem chemischen Aufbau noch der Stärke nahe stehen, ergibt sich aus ihrem Verhalten gegenüber Acetylbromid, durch welches sie zu Acetobrom-maltose abgebaut werden, die wir allerdings nicht als solche isoliert, sondern wie früher¹⁾ in die kristallisierte Heptacetyl-maltose verwandelt haben. Die Ausbeute an dieser Verbindung entspricht ungefähr der aus löslicher Stärke erhältlichen. Dieses Resultat war insofern beachtenswert, als *Pictet* und *Vogel* das Iso-trihexosan, welches sie durch dreistündiges Erhitzen von Stärke mit 3 Teilen Glycerin auf 220°, also durch einen Prozess, der dem von uns bei der Acetyl-stärke angewandten sehr ähnlich ist, erhielten, als kein Derivat der Maltose betrachten²⁾. Ebensowenig soll das Produkt, das sich aus Stärke in Glycerin bei 240° bildet, (Dextrinosa) aus Maltoseresten bestehen³⁾; und endlich wird die Dextrinose, die aus Iso-trihexosan durch Einwirkung von Oxalsäure oder Malz-diastrase hervorgeht, als eine Isomaltose betrachtet, die mit derjenigen von *Lintner* und *Düll* identisch ist²⁾.

Wir haben daher diese unter der Bezeichnung Iso-trihexosan, Dextrinosa und Dextrinose beschriebenen Produkte dem Acetylbromidabbau unterworfen und hierbei in guter Ausbeute Heptacetyl-maltose isoliert; bei den beiden erstgenannten Substanzen war diese etwa gleich gross wie wenn man lösliche Stärke der Reaktion unterwirft; die Dextrinose gab etwas geringere Ausbeute. Diese Substanzen werden daher wohl am richtigsten als hydrolytisch partiell angegriffene, aber strukturell noch nicht tiefgreifend veränderte Stärkeanteile aufgefasst.

Experimentelles.

Behandlung von Acetyl-stärke mit Glycerin bei erhöhter Temperatur.

Zu den Versuchen wurde zuerst eine Acetyl-stärke verwendet, die aus „ungefällter“ Stärke mit Essigsäure-anhydrid und Zinkchlorid hergestellt worden war. (Versuch I). Nachher benutzten wir ein nach der Vorschrift von *Friese* und *Smith*³⁾ mit Pyridin und Essigsäure-anhydrid durch vorsichtiger Acetylierung gewonnenes Produkt (Versuch II). Beide Substanzen wurden zum Trocknen zuerst in Alkohol, nachher längere Zeit in Äther eingelegt.

Versuch I. 14 g Acetyl-stärke wurden mit 50 g durch Erhitzen auf 180° getrocknetem Glycerin 1¼ Stunden auf 200—220° erhitzt. Schon nach ca. einer Stunde bildete die Masse einen gleichförmigen, durchsichtigen, hochviscosen Sirup. Nachdem bei Einbringen einer Probe in Wasser klare Lösung erfolgte, wurde der Sirup in 200 cm³ absoluten Alkohol gegossen, wobei das Abbauprodukt ausfiel. Nach einigen Stunden haben wir die braungefärbte Glycerin-Alkohol-Flüssigkeit abgegossen, den Niederschlag mit 100 cm³ Alkohol aufgerührt, wieder

¹⁾ Helv. 4, 263, 678 (1921).

²⁾ Helv. 12, 700 ff. (1929).

³⁾ B. 61, 1975 (1928).

absitzen lassen, abgenutscht, nochmals mit Alkohol, hierauf mit Äther gewaschen und über Phosphorpentoxyd getrocknet. Ausbeute 3,5 g. Kupferzahl 2,0. Acetylgehalt 23,0%.

Versuche, aus den Glycerin-Alkohol-Mutterlaugen weitere Verbindungen zu isolieren, blieben erfolglos. Glucose konnte weder mit Phenylhydrazin noch mit Nitro-phenylhydrazin nachgewiesen werden.

Als 4 g derselben Acetyl-stärke mit 15 g Glycerin während 3 Stunden auf 200 bis 220° erhitzt worden waren, konnten in der oben beschriebenen Art 1,2 g Abbauprodukt gefasst werden. Dessen Kupferzahl war 2,0, der Acetylgehalt 10,2%.

Mit letzterer Substanz wurde in wässriger Lösung ein Dialysierversuch ausgeführt; als Dialysierhülsen dienten Kollodiumsäckchen. Innerhalb 24 Stunden waren 75%, in 48 Stunden die Gesamtmenge der abgebauten Acetyl-stärke diffundiert.

Versuch II. Von der nach *Friese* und *Smith* hergestellten Acetyl-stärke wurden 13,5 g mit 60 cm³ trockenem Glycerin 4 Stunden auf 200—215° erhitzt. Bei der in üblicher Art erfolgten Aufarbeitung der Reaktionsmasse isolierten wir 9,0 g abgebautes Acetylprodukt mit dem Acetylgehalt 37,5%. Dieser Versuch zeigt, dass das hier verwendete Acetyl-stärkepräparat weniger leicht angegriffen wird als das in Versuch I benützte.

Als nun die Behandlung mit Glycerin bei 200—220° auf 8 Stunden ausgedehnt wurde, sank die Ausbeute an abgebauter Acetyl-stärke (2 g aus 5 g Ausgangsmaterial). Der Acetylgehalt war auf 7,5% gefallen.

2 g dieser partiell abgebauten Acetyl-stärke gaben beim Abbau mit Acetylbromid nach dem Verfahren von *Karrer* und *Naegeli*¹⁾ gegen 1 g krystallisierte Heptacetyl-maltose.

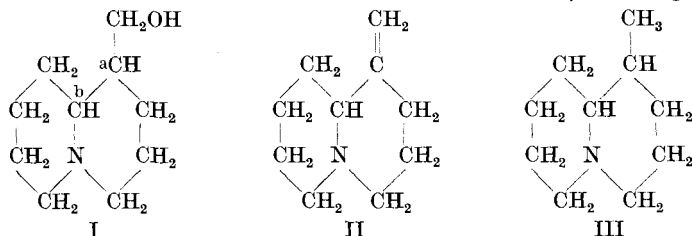
Zürich, Chemisches Institut der Universität.

Zur Kenntnis des Lupinins

von P. Karrer und A. Vogt.

(16. VII. 30.)

Als zur Zeit wahrscheinlichste Lupininformel ergibt sich aus den Arbeiten von P. Karrer, Canal, Zohner und Widmer²⁾ die folgende (I):

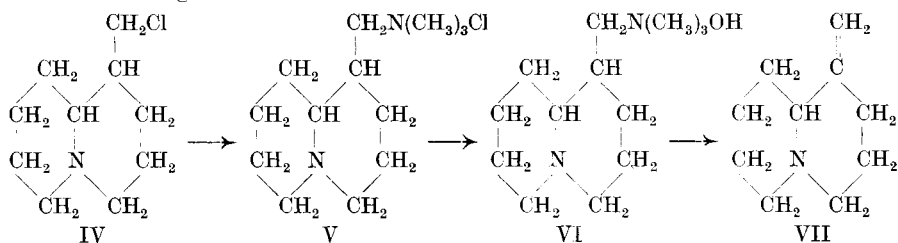


¹⁾ Helv. 4, 263, 678 (1921).

²⁾ Helv. 11, 1062 (1928).

Sie enthält zwei asymmetrische Kohlenstoffatome a und b. Wenn man aus Lupinin mittels starker Schwefelsäure oder Phosphorpentoxyd Wasser abspaltet, so erhält man ein Anhydro-lupinin II, das trotz des noch vorhandenen asymmetrischen C-Atoms b völlig inaktiv ist¹⁾; ebenso lässt das daraus durch Hydrierung gewonnene Lupinan III keine Drehung des polarisierten Lichtes erkennen.

Die vorgeschlagene Lupininformel verlangt, dass unter geeigneten Bedingungen auch optisch aktives Anhydro-lupinin und Lupinan zugänglich sind. Die Darstellung solcher Verbindungen ist uns nun auf folgendem Weg gelungen: Lupinin wird nach dem D. R. P. 386 936 und 481 285 (*Bartholomäus* und *Schaumann*) durch Thionylchlorid oder Phosphoroxychlorid in Chlor-lupinan IV verwandelt. Über dessen optisches Verhalten sagen die betreffenden Patentschriften nichts aus. Wir fanden die Verbindung linksdrehend, $[\alpha]_D^{20} = -32,9^\circ$ (Alkohol). Die Einwirkung von Trimethylamin auf Chlor-lupinan führt zum quar-
tären Ammoniumsalz V, dessen Base VI bei der Destillation links drehendes Anhydro-lupinin VII ergibt, $[\alpha]_D = -49,8^\circ$ (ohne Lösungsmittel). Bei der Reduktion dieses Anhydro-lupinins zu Lupinan mittels Platin-
oxyd und Wasserstoff sank die spezifische Drehung stark; sie betrug für das Reduktionsprodukt nur $[\alpha]_D = -0,65^\circ$. Es lässt sich vorerst nicht entscheiden, ob dies die maximale Drehung dieser Verbindung ist, oder ob die Reduktion mit einer partiellen Racemisierung auch am C-Atom b begleitet war.



Jedenfalls scheint die Anlagerung des Wasserstoffs am optisch aktiven Anhydro-lupinin nicht asymmetrisch verlaufen zu sein; denn die direkte Reduktion des optisch aktiven Chlor-lupinans zum Lupinan, die sich mittels Alkohol und Natrium ausführen lässt, ergibt ein Produkt, das eine bedeutend höhere spezifische Drehung besitzt als die durch Reduktion aus Anhydro-lupinin gewonnene Substanz, nämlich $-9,4^\circ$ (in Methanol). Da diese Reduktion ohne direkten Angriff an den beiden Asymmetriezentren a und b verläuft, könnte das so erzeugte Lupinan sterisch noch völlig dem Lupinin entsprechen; eine partielle Racemisierung ist aber auch hier nicht ausgeschlossen, da Alkoholatlösungen bekanntlich nicht selten zu sterischen Umlagerungen führen.

¹⁾ *Liébscher*, Ber. d. landwirtsch. Inst. d. Univ. Halle **1880**, 68; *Baumert*, B. **15**, 634 (1882); *Behrend*, Arch. pharm. **235**, 272 (1897); *R. Willstätter* und *E. Fourneau*, B. **35**, 1910 (1902); *Schöpf* und *Schmidt*, A. **465**, 97 (1928).

Die optische Aktivität des Anhydro-lupinins und Lupinans ist ein neuer Beweis für die Existenz zweier Asymmetriezentren in der Lupininmolekel.

Experimentelles.

1. Chlor-lupinan.

Die Herstellung des Chlor-lupinans geschah nach den Angaben des D. R. P. 386 936 und 481 285, teils mittels Phosphoroxychlorid, teils mit Thionylchlorid. Das letztere Verfahren ist praktischer und liefert bessere Ausbeuten, weshalb es hier allein eine genauere Beschreibung finden soll.

Man übergiesst 16 g Lupinin in einem mit Rückfluss versehenen Kolben mit 50 g Thionylchlorid. Kurzes Aufkochen auf dem Wasserbad führt zur vollständigen Lösung, worauf das überschüssige Thionylchlorid abdestilliert, und die Lösung auf Eis gegossen wird. Hierauf macht man dieselbe durch Zusatz von 5-proz. Natronlauge alkalisch und äthert aus. Aus der ätherischen Lösung fallen wir durch Zusatz einer ätherischen Pikrinsäurelösung das Chlor-lupinan-pikrat, das so in einer Ausbeute von 93% erhalten wird, und sogleich den richtigen Schmelzpunkt von 146° besitzt.

Die Abscheidung des Chlorlupinans aus dem Pikrat geschieht am zweckmässigsten in der Weise, dass man durch Verreiben des Pikrates mit einer wässrigen Natronlauge unter Äther die Base frei macht und letztere sogleich in den Äther zieht. Nach dem Trocknen und Abdestillieren des Äthers wird das zurückbleibende Chlor-lupinan fraktioniert. Es destilliert bei 124—125°. Ausbeute 85%.

0,010115 g Subst. gaben 0,07700 g AgCl
 $C_{10}H_{18}NCl$ Ber. Cl 18,93%
 Gef. „ 18,83%

Polarisation in Alkohol

$$[\alpha]_D = \frac{-0,71 \times 9,242}{1 \times 0,8 \times 0,249} = -32,9^{\circ}$$

2. Lupinan-trimethyl-ammoniumchlorid.

Die Darstellung des Lupinan-trimethyl-ammoniumchlorids geschah durch Erhitzen von 16,7 g Chlor-lupinan mit 20 cm³ 33-proz. alkoholischer Trimethylaminlösung im Einschlussrohr bei 130—135° während 6 bis 8 Stunden. Nach dem Abkühlen und mehrstündigem Stehen des Einschlussrohres hatten sich in der Reaktionsflüssigkeit reichlich Kristalle von Lupinan-trimethyl-ammoniumchlorid gebildet. Diese wurden abgenutscht und aus Alkohol umkristallisiert.

0,008123 g Subst. gaben 0,004757 g AgCl
 $C_{13}H_{27}N_2Cl$ Ber. Cl 14,37%
 Gef. „ 14,49%

Lupinan-trimethyl-ammoniumchlorid ist hygroskopisch und zerfließt unter Wasseraufnahme beim Stehen an der feuchten Luft. Es ist linksdrehend:

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = \frac{-0,16 \times 5,264}{0,5 \times 0,8 \times 0,118} = -17,9^{\circ} \quad (\text{Alkohol})$$

Aus dem Filtrat, aus welchem die Krystalle abgetrennt worden waren, liess sich durch Eindampfen eine weitere grössere Menge von Lupinan-trimethyl-ammoniumchlorid gewinnen. Die Gesamtausbeute betrug 12,8 g, 1,7 g Chlorlupinan konnten durch Extraktion der Reaktionsflüssigkeit mit Äther zurückgewonnen werden.

3. Anhydro-lupinin.

12,8 g Lupinan-trimethyl-ammoniumchlorid wurden in 100 cm³ Wasser gelöst und diese Lösung mit Silberoxyd, welches aus 20 g Silbernitrat frisch bereitet worden war, geschüttelt, bis sich im Filtrat keine Chlorionen mehr nachweisen liessen. Hierauf wurde der Niederschlag der Silberverbindungen abgenutscht, mit Wasser gut ausgewaschen und das vereinigte Filtrat im Vakuum bei 45—50° eingedampft. Nachdem das ganze Wasser abdestilliert war, erstarrte der Kolbeninhalt, verflüssigte sich aber beim stärkeren Erhitzen wieder, und nun begann unter starkem Schäumen die Zerlegung der quartären Base, wobei zunächst Wasser und Trimethylamin überdestillierten. Zwischen 80—130° (15 mm) ging die Hauptmenge des Anhydro-lupinins über. Wir nahmen das Destillat in Äther auf, trennten es von den wässerigen Anteilen ab, trockneten die Ätherschicht und verdampften hierauf das Lösungsmittel. Das zurückbleibende Öl destillierte zur Hauptsache unter einem Druck von 15 mm bei 86—88°; der Nachlauf war sehr gering.

Die bei 86—88° übergegangene Flüssigkeit (2,8 g) bestand aus Anhydro-lupinin. Die Verbindung besass alle schon von früheren Autoren beobachteten Eigenschaften und Eigentümlichkeiten. Insbesondere erwies sie sich auch wenig haltbar, indem sie sich schon nach mehrstündigem Stehen bräunte und dunkle, viscose, ölige Anteile ausschied.

Zur Bestimmung der optischen Aktivität wurde ein frisch destilliertes Präparat verwendet:

$$\alpha_{\text{D}}^{23,5} = -11,57^{\circ}, \quad (0,25 \text{ dm Rohr, ohne Lösungsmittel}), \quad d_4^{23,5} = 0,929. \quad [\alpha]_{\text{D}}^{23,5} = -49,8^{\circ}.$$

4. Lupinan.

Zur Überführung des Anhydro-lupinins in Lupinan lösten wir die frisch destillierte Base in der zur Neutralisation eben notwendigen Menge verdünnter Salzsäure und schüttelten die vollkommen neutrale Lösung mit Wasserstoff und Platinoxid. Die Wasserstoffaufnahme erfolgte rasch. 2,7 g nahmen innerhalb zwei Stunden 380 cm³ H₂ auf (umgerechnet auf 0°, 760 mm). Nach Beendigung der Reduktion wurde die Base durch Alkalischemachen der Flüssigkeit in Freiheit gesetzt, aus-

geäthert, und nach dem Trocknen und Verdunsten des Äthers im Vakuum destilliert. Unter 14 mm ging das Lupinan zwischen 80—81° über. Ausbeute 1,9 g.

Polarisation: $\alpha_D^{23} = -0,15^\circ$ (ohne Lösungsmittel); $d_4^{23} = 0,93$. 0,25 dm Rohr.
Somit $[\alpha]_D^{23} - 0,65^\circ$.

Zur Charakterisierung des Lupinans stellten wir dessen Pikrat in methylalkoholischer Lösung her. Es besass den schon von *Schöpf*, sowie von *Bartholomäus* und *Schaumann* angegebenen Schmelzpunkt 185°.

Ein Lupinan von anderer optischer Aktivität bildet sich bei der direkten Reduktion des Lupinan-chlorids mit Alkohol und Natrium. Zu diesem Zweck lösten wir 4,7 g Lupinan-chlorid in 30 cm³ abs. Alkohol und gaben nach und nach 2,1 g Natrium hinzu, wobei das Gemisch unter Ausschluss von Feuchtigkeit auf dem Wasserbad erhitzt wurde. Gegen Ende der Reaktion wurden weitere 20 cm³ Alkohol zugefügt. Schliesslich gossen wir die Reaktionsmasse auf Eis, ätherten aus, trockneten den Ätherextrakt mit Pottasche und destillierten nach dem Verdampfen des Lösungsmittels den Rückstand im Vakuum (15 mm). Dabei ergaben sich folgende Fraktionen:

Sdp.	87— 92°	0,9 g
	93—109°	0,9 g
	110—124°	2,3 g
	Nachlauf	0,3 g

Die Rektifikation dieser Fraktionen, die so ausgeführt wurde, dass man jeweilen die nächstfolgende Fraktion in die Destillation einbezog, führte zu Fraktionen von folgenden Siedepunkten (15 mm):

Sdp.	84— 86°	0,9 g
	86— 90°	0,9 g
	91—120°	0,7 g
	121—125°	2,1 g

Die Fraktionen vom Siedepunkt 84—86°, die den für das Lupinan charakteristischen Siedepunkt besass, hatte in Methylalkohol die spez. Drehung $-9,4^\circ$. Das aus dieser Fraktion hergestellte Pikrat besass den Smp. von 185°, und liess, mit dem durch Reduktion des Anhydro-lupinins gewonnenen Lupinanpikrat gemischt, keine Schmelzpunktsdepression erkennen.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

Über die Beziehung des Carotingehaltes zur Vitamin-A-Wirkung in verschiedenen pflanzlichen Materialien¹⁾

von H. von Euler, V. Demole, P. Karrer und O. Walker.

(28. VIII. 30.)

Schon bevor die Vitamin-A-Wirkung des reinen Carotins bekannt war, ist verschiedentlich festgestellt worden, dass zwischen der Intensität der gelben Farbe pflanzlicher Teile und ihrem Vitamin-A-Gehalt Parallelität zu bestehen scheint, insofern als tieferer Färbung höherer Vitamin-gehalt entspricht. Eine solche Beziehung beobachteten z. B. *Steenbock* und *Gross*²⁾, sowie *Steenbock* und *Sell*³⁾, und *Jansen* und *Donath*⁴⁾ an Wurzeln, z. B. den sog. Sweet potatoes, *Steenbock* und *Boutwell*⁵⁾ sowie *Jansen* und *Donath*⁶⁾ am Mais, *Steenbock* und *Gross*⁷⁾ an Blättern, *Steenbock*, *Sell* und *Boutwell*⁸⁾ an Erbsen, *Steenbock* und *Boutwell*⁹⁾ an Alfalfa usw.

Diese Beziehung wurde allerdings später als eine zufällige angesehen, da in tierischen Produkten wie Lebertran, Butter usw. eine ähnliche Korrelation zwischen gelber Farbe und wachstumsförderndem Prinzip nicht festzustellen war.

Wenn die Vitamin-A-Wirkung pflanzlichen Materials ganz auf dessen Carotingehalt beruht, so muss zwischen beiden Faktoren in den verschiedensten Pflanzen ein festes und konstantes Verhältnis existieren. Wir haben daher aus sieben verschiedenen Pflanzen, und zwar aus den grünen Blättern des Spinates, des Spitzgrases, der Brennnesseln, des Salats und der Buche, ferner aus Maiskörnern und endlich aus den gelben Blüten der Dotterblume die gesamten ätherlöslichen Fraktionen isoliert, in ihnen die verseifbaren Anteile entfernt und in den unverseifbaren Rückständen, die erfahrungsgemäss das gesamte Vitamin-A enthalten, dessen Menge mit derjenigen des darin enthaltenen Carotins verglichen. Die Ermittlung des Vitamins-A geschah durch den Tierversuch, diejenige des Carotins kolorimetrisch; letzteres wurde natürlich vorher in bekannter Weise von dem begleitenden Xanthophyll getrennt.

¹⁾ Frühere Abhandlungen von H. v. Euler und P. Karrer vergl. Helv. **12**, 278 (1929); Bioch. Z. **209**, 240 (1929); B. **62**, 2445 (1929); Arkiv Kemi **10**, Nr. 2 (1928).

²⁾ J. Biol. Chem. **40**, 501 (1919).

³⁾ ebenda **51**, 63 (1922).

⁴⁾ Mededeelingen van den Dienst der Volksgezondheid in Ned.-Indie **XVII**, Part I (1928). ⁵⁾ J. Biol. Chem. **41**, 81 (1920).

⁶⁾ Mededeelingen van den Dienst der Volksgezondheid in Ned.-Indie **XVII**, Part. I (1928). ⁷⁾ J. Biol. Chem. **41**, 149 (1920).

⁸⁾ ebenda **47**, 303 (1921). ⁹⁾ ebenda **42**, 131 (1920).

Wie die nachstehende Tabelle I zeigt, schwankte der ätherlösliche, unverseifbare Anteil der untersuchten pflanzlichen Materialien von 0,82⁰/₁₀₀ (Mais) bis 8,8⁰/₁₀₀ (Brennessel), bezogen auf verwendete Trockensubstanz; in der Mehrzahl der Fälle hielt er sich indessen zwischen 5 bis 7,5⁰/₁₀₀. Stark verschieden waren auch Carotin- und Xanthophyllgehalt der ätherlöslichen unverseifbaren Fraktionen: Einem Carotingehalt von weniger als 2 mg pro 1 g Unverseifbarem beim Mais steht bei der Dotterblume ein solcher von 4,8 mg, bei grünen Blättern (Spinat, Buche, Brennessel, Spitzgras) eine Carotinmenge von 10—23 mg pro g gegenüber. Endlich ist auch das Verhältnis des im ätherlöslichen, unverseifbaren Anteils enthaltenen Carotins zum Xanthophyll sehr ungleich: in dem Dotterblumenextrakt betrug es, entsprechend dem hohen Xanthophyllgehalt dieser Blüten 1:8, in der Brennessel- und Spinatfraktion ca. 1:3, im Kopfsalat, Mais und Spitzgras nur ca. 1:1,1.

Tabelle I

	Ätherlösl. unverseifbar. Extrakt pro 1 kg Trocken- substanz	Carotinge- halt pro 1 g Extrakt	Xanthophyll- gehalt pro 1 g Extrakt	Verhältnis von Carotin zu Xantho- phyll.
Blätter von:				
Spinacea oleracea (Spinat)	5,17 g	11,5 mg	41,2 mg	1 : 3,5
Fagus silvatica (Buche) .	3,65 g	16,5 mg	28,4 mg	1 : 1,7
Lolium perenne (Spitz- gras) (in Mischung mit anderen Gräsern) . . .	7,37 g	22,8 mg	25,6 mg	1 : 1,1
Lactuca sativa (Salat) . .	7,33 g	4,3 mg	4,8 mg	1 : 1,1
Urtica dioeca (Brennessel)	8,8 g	10,6 mg	3,2 mg	1 : 3,0
Blüten von:				
Caltha palustris (Dotter- blume)	6,89 g	4,8 mg	38,4 mg	1 : 8,0
Körner von:				
Zea maïs (Mais)	0,82 g	1,9 mg	2,3 mg	1 : 1,2

Carotin- und Xanthophyllgehalte unserer verschiedenen in Zürich gesammelten und verarbeiteten getrockneten Blättermaterialien sind zum Teil kleiner als *Willstätter* und *Stoll* in den meisten getrockneten grünen Blättern gefunden haben. Dies dürfte einerseits davon herühren, dass die genannten Autoren für die Gehaltsbestimmungen sehr kleine Mengen (meist 20—40 g Trockensubstanz) anwandten, die sie leicht quantitativ extrahieren, und in kurzer Zeit aufarbeiten konnten, so dass Zersetzungen der gelben Pigmente auf ein Minimum reduziert wurden. Bei unseren Versuchen, in denen jeweilen 1—2 kg Trockensubstanz zur Verarbeitung gelangten, sind die Bedingungen für Zer-

setzung schon während des Trocknens und nachher während der länger dauernden Extraktion und Verarbeitung der Extrakte günstiger; auch die Extraktion ist vielleicht weniger quantitativ. Dann wurde erst nach Abschluss dieser Versuche die Wahrnehmung gemacht, dass bei Verwendung von Petroläther statt Äther zur Extraktion des Pflanzenmaterials die Ausbeute an Carotin wesentlich erhöht wird. 1 kg trockenes Spitzgras ergab bei der Petrolätherextraktion 0,48 g Carotin, während der Ätherextrakt nur ca. 0,17 g enthalten hatte. Endlich fällt ein weiterer Punkt ins Gewicht. Unsere Lösungen von reinem Carotin und insbesondere von Xanthophyll, die wir für die kolorimetrischen Bestimmungen als Vergleichslösungen gebrauchten, absorbieren stärker als die von *Willstätter* s. Z. benützten, was auf die grössere Reinheit der neuen Präparate zurückzuführen ist. Dies ergibt sich aus folgenden Zahlen:

Tabelle II

Schichtdicken gleicher Farbintensität
einer 2-proz. Lösung von $K_2Cr_2O_7$ in H_2O und

von 0,00536 g Carotin in 200 cm ³ Petroläther		von 0,00568 g Xanthophyll in 200 cm ³ Äther	
$K_2Cr_2O_7$, mm	Carotin mm	$K_2Cr_2O_7$, mm	Xanthophyll mm
10	14,9	10	14,4
20	26,5	20	23,3
30	36,2	30	30,1
40	44,5	40	39,0
50	52,2	50	48,9
60	61,5	60	57,8
70	68,8	70	66,0
80	75,8	80	74,0
<i>nach Willstätter</i>		<i>nach Willstätter</i>	
19,0	25,0	14,0	25,0
41,0	50,0	27,0	50,0
101,0	100,0	72,0	100,0

Unter Zugrundelegung dieser neuen Vergleichsskala müssen die im Pflanzenmaterial kolorimetrisch bestimmten Gehalte an Carotin und Xanthophyll selbstverständlich auch niedriger ausfallen. Die Differenz ist insbesondere beim Xanthophyll gross, wo sie mehr als ein Drittel ausmachen kann.

Die Prüfung der ätherlöslichen, unverseifbaren Pflanzenextrakte auf Vitamin-A-Wirkung im Rattenversuch ergab, dass die Wirksamkeit dem Carotingehalt der Fraktionen parallel geht, und dass auch in quantitativer Beziehung zwischen der eben noch wirksamen Dosis von reinstem Carotin und dem in

den unverseifbaren Fraktionen enthaltenen Carotin Übereinstimmung besteht. Diese minimale Dosis beträgt bekanntlich pro Ratte und pro die ca. 0,01 mg; sie ist, wie dies bei Tierversuchen stets der Fall zu sein pflegt, gewissen individuellen Schwankungen unterworfen, die von der Vorbehandlung der Tiere, ihrem Krankheitszustand, ihren übrigen Lebensbedingungen abhängen. So differieren die Angaben verschiedener Autoren bezüglich der kleinsten, im Rattenversuch eben noch ausreichenden Menge von reinem Carotin zwischen 0,01 bis 0,03 mg.

Tabelle III gibt die A-Vitaminwirkung unserer unverseifbaren, ätherlöslichen Pflanzenextrakte:

Tabelle III

	Sehr stark wirksame Extraktmenge in g	Carotingehalt der sehr stark wirksam. Dosis in mg	Eben noch wirksame Extraktmenge in g	Carotingehalt der eben noch wirksam. Dosis in mg	Unwirksame Extraktmenge in g	Carotingehalt der unwirksamen Dosis in mg
Extraktion aus Blättern:						
Spinacea oleracea (Spinat) .	—	—	0,001	0,011	0,0002	0,002
Fagus sylvatica (Buche) . .	0,010	0,16	0,001	0,016	—	—
Lolium perenne (Spitzgras) (in Mischung mit andern Gräsern)	0,010	0,228	0,001	0,022	—	—
Lactuca sativa (Salat) . . .	0,010	0,043	—	—	0,001	0,0043
Urtica dioeca (Brennnessel) . .	0,010	0,1	0,001	0,01	—	—
Extrakt aus Blüten von:						
Caltha palustris (Dotterblume)	0,010	0,048	—	—	0,001	0,0048
Extrakt aus Körnern von:						
Zea mais (Mais)	—	—	0,02	0,038	—	—

Wir finden somit, dass ungeachtet der verschiedenen pflanzlichen Ausgangsmaterialien, ungeachtet der grossen Differenzen in den Mengen der ätherlöslichen, unverseifbaren Anteile, ungeachtet des sehr ungleichen Carotingehaltes und des quantitativen Gewichtsverhältnisses von Carotin und Xanthophyll in den verschiedenen Fraktionen, doch darin Übereinstimmung besteht, dass alle Extrakte mit grosser Annäherung im Verhältnis ihres Carotingehaltes den Zuwachsfaktor enthalten, und dass diese wirksamen Dosen auch quantitativ der für reines Carotin ermittelten Heildosis ziemlich genau entsprechen.

Daraus kann der sichere Schluss gezogen werden, dass das gesamte, oder der grösste Teil des Zuwachsfaktors dieser unverseifbaren, ätherlöslichen Pflanzenextrakte an das Carotin gebunden ist, und dass

ein zweiter, gleich wirksamer Faktor in nennenswerten Mengen darin nicht vorkommt. Dadurch wird die Frage, ob Carotin selbst oder ein bisher davon nicht trennbarer Begleitstoff der Träger dieser Wirkung ist, nicht entschieden. Doch lässt sich jetzt bestimmt sagen, dass die Vorstellung, das aktive Prinzip hafte dem Carotin als „Verunreinigung“ an, und bleibe bei der Isolierung des Carotins grossenteils in den Mutterlaugen, unhaltbar ist. Unsere Versuche beweisen, dass das wirksame Zuwachsprinzip der Pflanze ganz oder zum allergrössten Teil mit dem Carotin verbunden ist und durch alle Krystallisationsprozesse hindurch mit Carotin verbunden bleibt.

Eine Carotinbestimmung in pflanzlichem Material kann somit über die Grösse seiner Vitamin-A-Wirksamkeit Aufschluss geben.

Das eigentliche Vitamin-A im tierischen Organismus ist vermutlich mit dem Carotin nicht identisch, entsteht aber im Tier unter dessen Einfluss, sei es, dass eine direkte Umwandlung stattfindet, sei es, dass Carotin die Vitamin-A-Bildung auslöst.

Bei der Prüfung von verschiedenen Carotinoiden auf allfällige Zuwachswirkung machten wir gelegentlich Beobachtungen, welche die Spezifität der Carotinwirkung weiter zu charakterisieren gestatten. Ein Lycopinpräparat aus Tomaten, welches nur zweimal aus Petroläther umkrystallisiert worden war, zeigte Zuwachswirkung, allerdings erst in Dosen von 1 mg. Die nächstliegende Annahme, dass diese Wirkung auf einer Verunreinigung an Carotin beruhe (Tomaten enthalten erhebliche Mengen Carotin), erwies sich als richtig, indem durch zwei weitere Krystallisationsprozesse aus Ligroin die Wirkung des Lycopinpräparates vollständig verschwand.

Ebenso erwies sich ein Roh-Physaliënpräparat, welches der eine von uns (*P. K.*) Herrn Dr. *A. Winterstein* verdankte, im Tierversuch schwach zuwachs-fördernd (wirksame Dosis ca. 1 mg). Durch mehrmaliges Umkrystallisieren konnte auch hier die Wirksamkeit leicht zum Verschwinden gebracht werden, so dass sie auch in diesem Falle auf eine Beimengung von Carotin zurückzuführen war. Die Versuche zeigen erneut, dass es sehr leicht ist, Lycopin und Xanthophyll-ester, die in ihrer Löslichkeit dem Carotin sehr nahe stehen, in physiologisch inaktiver Form darzustellen, während die Wirksamkeit des Carotins auch durch häufigste Krystallisationsprozesse keinerlei Abnahme erfährt.

In diesem Zusammenhang führen wir die Ergebnisse weiterer Tierversuche mit einigen Carotinpräparaten an, die auf Zuwachswirkung an Ratten in gewohnter Art geprüft wurden:

1. An der Luft autoxydiertes Carotin völlig unwirksam.
2. Mit Wasserstoff und Platin hergestelltes Perhydro-carotin völlig unwirksam.
3. Schwerst lösliche Carotinfraction von Carotin aus Carotten. Gute Zuwachswirkung (0,4 g pro Tag) bei 0,03 mg Carotin pro die.

4. Carotin aus Mutterlaugen von der Carotिंगewinnung aus Carotten. Gute Zuwachswirkung (0,4 g pro Tag) bei 0,03 mg Carotin pro die.

5. Versuch mit Gras: Die quantitative Bestimmung der Vitamin-A-Wirkung von Gras und andern grünen Pflanzenteilen erschien von verschiedenen Gesichtspunkten aus notwendig; einmal um die Wirkung dieses Rohmaterials mit derjenigen des Carotins und dem Carotिंगehalt desselben zu vergleichen, dann aber auch in Rücksicht auf die Möglichkeit, dass Xanthophyll in grünen Pflanzen in einer Form enthalten ist, welche Vitamin-A-Wirkung ausübt, die aber bei der Isolierung und Reinigung des Xanthophylls verloren gegangen sein könnte.

Das Gras, welches sich aus *Agrostis alba*, *Phleum pratense* und *Lolium perenne* zusammensetzte, war junges saftiges Wiesengras von mässig sonnigem Platz; es wurde teils in ganz frischem Zustande (am gleichen Tage geschnitten), und zwar fein verrieben, teils getrocknet verfüttert, wobei eine in Schweden ausgearbeitete Schnelltrocknungsmethode zur Anwendung kam.

Die mittlere zureichende Tagesdose für frisches Gras (als Zusatz zu der mit B-, C- und D-Vitamin versehenen Grundkost) betrug 0,03 g. Bei einem mittleren Wassergehalt von 85% war die Tagesdose somit rund 0,005 g.

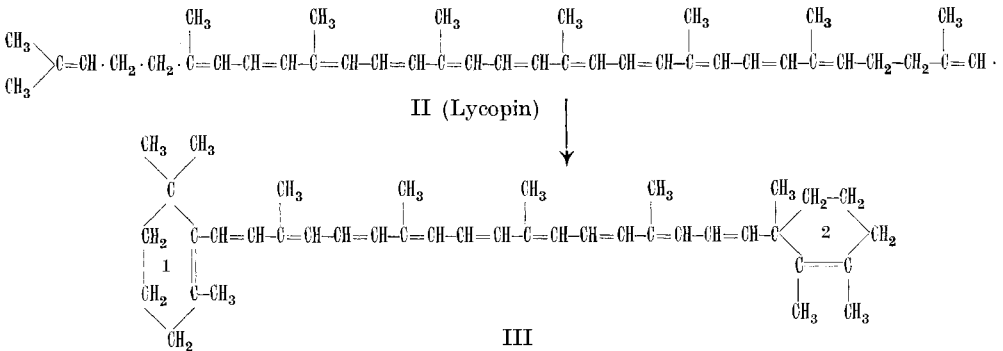
Das nach sorgfältigem Trocknen verfütterte Gras zeigte etwa 60% der Wirksamkeit des (auf Trockengewicht umgerechneten) frischen Grases.

Zu diesen physiologischen Versuchen diente ein anderes Grasmaterial als zu der weiter oben beschriebenen Darstellung des ätherlöslichen, unverseifbaren Trockenextraktes, in welchem auch die Carotin- und Xanthophyllgehalte ermittelt worden sind. Da bei der Extraktion der ätherlöslichen Anteile und bei der Verseifung der Fette ein Teil des Carotins verloren geht, ist ein direkter Vergleich der A-Vitamin-Wirksamkeit von frischem Gras und ätherlöslichem, unverseifbarem Extrakt aus Trockensubstanz nicht zugänglich. Immerhin ist es natürlich nicht ausgeschlossen, dass neben dem Carotin noch ein weiterer Bestandteil des Grases Wachstumswirkungen ausübt, wobei vielleicht auch ein Stoff, der nicht zur Gruppe der fettlöslichen Wachstumsfaktoren, bzw. der Carotinoide gehört, in Frage kommen könnte.

Chlorophyll ist indessen an diesem Effekt sicher nicht beteiligt, was wir auf Grund von Versuchen mit mehreren nach verschiedenen Methoden gereinigten Präparaten, welche durchweg ein negatives Ergebnis hatten, feststellen können. Ebenso besitzt reines Phäophytin keine Zuwachswirkung.

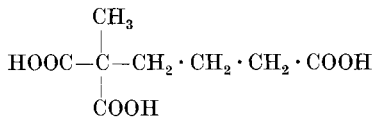
Pharmakologisches Laboratorium der Chemischen Fabrik
F. Hoffmann-La Roche & Co. A.-G., Basel.
Chemische Laboratorien der Universitäten Stockholm und
Zürich.

Bezüglich der Natur des zweiten Carotin-kohlenstoffringes hat die Ozonisierung keine entscheidende neue Momente ergeben. Wenn man sich aber an Hand der von uns vorgeschlagenen Lycopinformel II, welche acht Isoprenreste in normaler Konjugation enthält, ein Bild macht, wie der zweite Carotin-Kohlenstoffring, der, wie der erste, mit grosser Wahrscheinlichkeit seine Entstehung einem Ringschluss an der Lycopinmolekel verdankt, beschaffen sein kann, so kommt hierfür wohl nur Bild III in Frage, wobei eventuell noch an eine Verschiebung der Doppelbindung im Kohlenstoffring 2 zu denken wäre.

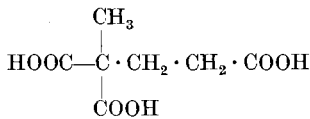


Mit dieser Formulierung III für Carotin und II für Lycopin stimmen aber einige experimentelle Feststellungen nicht überein. Es betrifft dies hauptsächlich folgende Punkte:

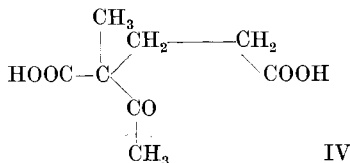
1. Aus Kohlenstoffring 2 des Carotins sollte sich, unter Zugrundelegung der Formel III, bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Pentan-2, 2, 5-tricarbonsäure



oder Butan-2, 2, 4-tricarbonsäure



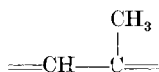
bilden. Diese Säuren haben wir indessen unter den Oxydationsprodukten nie auffinden können. Wir haben als Modellversuch hierauf die Verbindung IV, die ein Abbauprodukt des Carotinkohlenstoffringes 2 sein würde, der Oxydation mit Kaliumpermanganat unterworfen



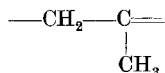
und hierbei, wie erwartet, Butan-2,2,4-tricarbonsäure in guter Ausbeute erhalten. Dieser Befund schliesst die Formulierung 2 (in Formel III) für den zweiten Carotinkohlenstoffring aus.

2. Von einer Carotinmolekel der Struktur III würde man optische Aktivität erwarten, da sie ein, bei anderer Lage der Doppelbindung in Ring 2, mehrere asymmetrische C-Atome enthält. Bekanntlich erweisen sich jedoch Carotin und Lycopin, im Gegensatz zum Xanthophyll, als optisch inaktiv.

3. Methylseitenketten lassen sich in Poly-enen, wie *R. Kuhn*, *A. Winterstein* und *L. Karlovitz*¹⁾ festgestellt haben, durch Kaliumpermanganat oft quantitativ in Essigsäure überführen, so dass ihre Zahl auf diesem Wege bestimmt werden kann. Nach Versuchen von *H. Wehrli*²⁾ in unserem Laboratorium verläuft dieser Abbau jedoch nur glatt bei Gruppierungen



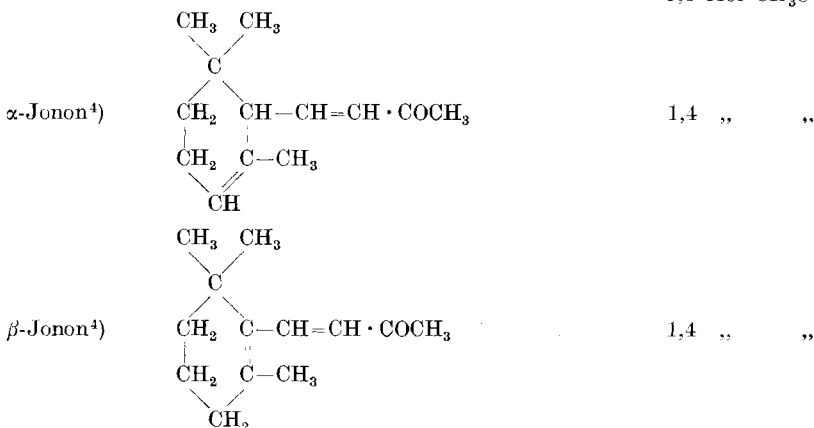
Stärker gesättigte Systeme wie



werden nicht oder nicht vollständig zu Essigsäure abgebaut. So gaben bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat

Citral³⁾ $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}\cdot\text{CHO}$ 0,5 Mol CH_3COOH

Citryliden-propionaldehyd³⁾ $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}\cdot\text{CH}=\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CHO}$ 1,3 Mol CH_3COOH



¹⁾ Helv. **12**, 66 (1929).

²⁾ *P. Karrer* und *A. Helfenstein*, Helv. **12**, 1143 (1929).

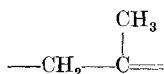
³⁾ *P. Karrer* und *H. Wehrli*, Helv. **12**, 1143 (1929).

⁴⁾ Vergl. experimentellen Teil dieser Abhandlung.

Unter Zugrundelegung der Formel II für Lycopin und III für Carotin sollten sich daher beim Abbau des Lycopins mit Kaliumpermanganat $5\frac{1}{2}$ —6 Mol. Essigsäure, aus Carotin ca. 5 — $5\frac{1}{2}$ Mol. bilden. Demgegenüber konnten wir aus Lycopin nur $4,2$ — $4,6$ Mol¹⁾, aus Carotin $4,4$ Mol. Essigsäure erhalten. *James H. C. Smith* und *H. A. Spoehr*²⁾ haben unsere Befunde kürzlich bestätigt; auch sie konnten beim Kaliumpermanganatabbau aus Carotin und Xanthophyll nur 4 Mol. Essigsäure gewinnen. Es ist also eine Differenz vorhanden, die über die möglichen Versuchsfehler hinausgeht.

4. Auch durch Oxydation mit Chromsäure können in organischen Verbindungen mit Methylseitenketten letztere als oft Essigsäure gefasst werden. Hinweise über Anwendung dieser Methode liegen vor bei *R. Kuhn* und *Ehmann*³⁾.

Wir haben dieses Verfahren, im Hinblick auf dessen Verwendung bei Carotinoiden an mehreren Modellversuchen erprobt. Hierbei hat sich ergeben, dass diese Methode insofern etwas weiter reicht als der Abbau mit Kaliumpermanganat, als es in manchen Fällen gelingt, mit ihr auch gesättigtere Systeme, etwa vom Typus



quantitativ zu erfassen.

So bilden sich aus

α -Jonon	2,0 Mol. Essigsäure
β -Jonon	1,71 „ „

Wenn dem Lycopin und dem Carotin die Formeln II bzw. III zukämen, wären aus ersterem durch Abbau mit Chromsäure 8 Mol. Essigsäure, aus letzterem 7 zu erwarten, während in Wirklichkeit in beiden Fällen nur 6 Mol. erhalten wurden.

Diese verschiedenen Punkte zwingen dazu, an eine Modifikation der Lycopin- und Carotinformeln II und III heranzutreten. Alle bis jetzt bekannten experimentellen Ergebnisse werden ausnahmslos verständlich, wenn man die Lycopin- und Carotinformeln an beiden Enden gleich baut. An solche Formulierungen haben wir schon früher gedacht und sie in der Zürcher Chemischen Gesellschaft diskutiert; sie wurden aber anfänglich zurückgestellt, da sie verlangen, dass an einer Stelle innerhalb der Lycopin- und Carotinmolekel eine Umstellung der Isoprenreste eintritt, so dass zwei Methylseitenketten in 1,6- (statt 1,5-) Stellung zu stehen kommen. An welchem Ort innerhalb der Lycopin- und Carotinmolekel diese Umstellung der Isoprenreste erfolgt, lässt sich zur Zeit nicht sicher entscheiden; aus Gründen, die weiter unten

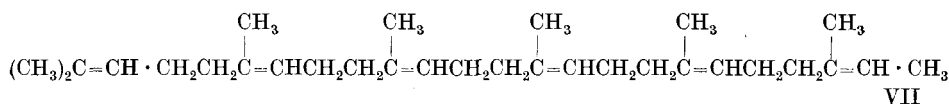
¹⁾ Siehe *P. Karrer, A. Helfenstein* und *H. Wehrli*, *Helv.* **13**, 88 (1930).

²⁾ *J. Biol. Ch.* **86**, 755 (1930).

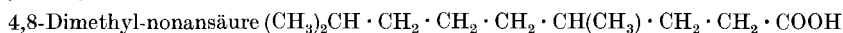
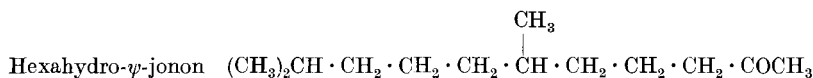
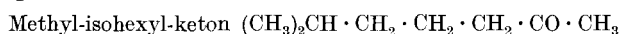
³⁾ *Helv.* **12**, 907 (1929).

Dieser Auffassung erwächst durch vergleichende Betrachtung eines anderen Naturproduktes vielleicht eine Stütze.

Mit dem Lycopin im Aufbau verwandt ist zweifellos das Squalen, dessen Konstitution durch die schönen und wichtigen Arbeiten von *J. M. Heilbron*¹⁾ weitgehend aufgeklärt ist. *Heilbron* erteilt ihm Formel VII.



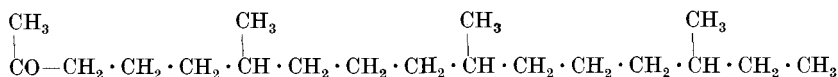
Sie stützt sich im wesentlichen darauf, dass bei der Oxydation des partiell hydrierten Squalens erhalten wurden:



Wie ersichtlich stammen alle diese Oxydationsprodukte, wenn wir die obige Squalenformel als richtig betrachten, aus deren linker Molekelhälfte, während die ebenfalls zu erwartenden Abbauprodukte der rechten Molekelhälfte fehlten. Die Verhältnisse liegen vollkommen gleich wie beim Carotin, sofern diesem die Formulierung III zukäme; auch hier liessen sich Abbauprodukte des Kohlenstoffringes 2 (Formel III) nicht nachweisen.

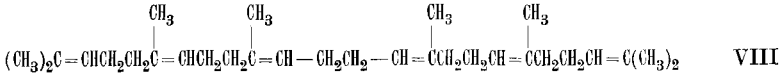
Nun ist es *Heilbron* gelungen, ausser den genannten Ketonen und Säuren aus den Oxydationsprodukten des Squalens noch ein höheres Keton abzutrennen: „In view of the isolation of methyl-isohexylketone and hexahydro- ψ -jonone, it was thought, that the product would most likely be the next isoprene homologue, 2 : 6 : 10 trimethyl-14-pentadecanon $\text{CHMe}_2 \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot [\text{CHMe}(\text{CH}_2)_3]_2\text{COMe}$. This ketone was accordingly synthesised from farnesol. . . . The semicarbazones of both ketones were prepared . . . Despite this fact, results based upon repeated ultimate analyses of the two semicarbazones prove conclusively that they are not identical and that the squaleneketone has the higher molecular formula $\text{C}_{19}\text{H}_{38}\text{O}$.“

Statt eines Ketons $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}$ war somit ein Keton $\text{C}_{19}\text{H}_{38}\text{O}$ entstanden. *Heilbron* führt dessen Bildung auf die rechte Hälfte der Squalenmolekel VII zurück und gibt dem Keton (ohne Beweis) vorläufig die Konstitution des 3,7,11-Trimethyl-15-hexadecanons



¹⁾ *J. M. Heilbron, W. M. Owens und J. A. Simpson, Soc. 1929, 873; J. M. Heilbron und A. Thompson, Soc. 1929, 883.*

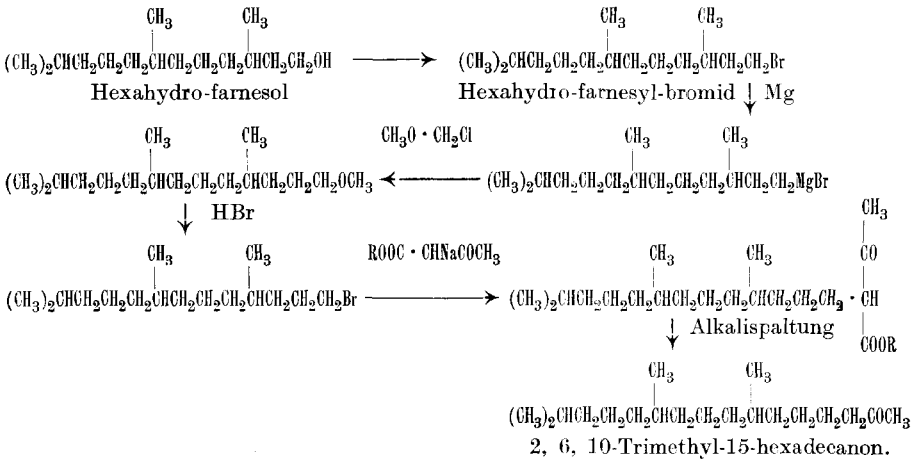
Es ist aber noch eine andere Erklärungsmöglichkeit vorhanden. Wenn Squalen nicht Formel VII, sondern die symmetrische Formel VIII, die den symmetrischen Lycopin- und Carotinformeln V und VI analog gebaut wäre, besitzt:



kann neben den Oxydationsprodukten Methyl-isohexyl-keton, Hexahydro- ψ -ionon, γ -Methyl-valeriansäure und 4,8-Dimethyl-nonansäure nur ein Keton $\text{C}_{19}\text{H}_{38}\text{O}$ entstehen (nicht $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}$), wie dies tatsächlich der Fall ist. Es müsste die Konstitution des 2,6,10-Trimethyl-15-hexadecanons haben:



Dieses 2,6,10-Trimethyl-15-hexadecanon haben wir auf folgendem Weg synthetisch aufgebaut:



Das Semicarbazon des 2,6,10-Trimethyl-15-hexadecanons schmolz bei 73—74° und zeigte in Mischung mit dem Semicarbazon des Ketons $\text{C}_{19}\text{H}_{38}\text{O}$ aus Squalen, von welchem Herr Prof. *Heilbron* uns in liebenswürdiger Weise eine Probe zur Verfügung stellte, nicht die geringste Schmelzpunktsdepression. Die Identität der beiden Ketone ist daher möglich; immerhin sollen noch einige weitere Derivate verglichen werden, bevor wir uns ein endgültiges Urteil darüber bilden.

Man könnte sich Squalen etwa durch Vereinigung von zwei Farnesolresten, wie Lycopin aus zwei Phytolgruppen, entstanden denken.

Der Stiftung für wissenschaftliche Forschung an der Universität Zürich sprechen wir für die Gewährung von Mitteln zu dieser Untersuchung unseren wärmsten Dank aus.

Experimenteller Teil.

1. Oxydation von Carotin mit Kaliumpermanganat.

Eine Lösung von 3 g Carotin in 500 cm³ reinstem, toluol- und thiophenfreiem Benzol wurde mit einer solchen von 25 g Kaliumpermanganat in 2 Liter Wasser, in welcher ausserdem 40 g calcinierte Soda gelöst waren, während 24 Stunden bei Zimmertemperatur auf der Maschine geschüttelt. Beim Öffnen der Flasche war starker Jonongeruch bemerkbar. Wir kochten nun das Reaktionsgemisch zwei Stunden am Rückflusskühler, dampften hierauf das Benzol ab, säuerten die wässrige Flüssigkeit mit Phosphorsäurelösung ($d = 1,7$) an und reduzierten den vorhandenen Überschuss an Kaliumpermanganat, sowie den Braunstein durch allmähliche Zugabe von 30-proz. Perhydrol. So entstand eine wasserhelle, klare Lösung, die von Spuren harziger Anteile abfiltriert wurde.

Diese wässrige Lösung haben wir im Vakuum auf ca. 600 cm³ konzentriert, wobei sie dickflüssig wurde, und nachher mehrmals, insgesamt mit 3 Liter Äther, extrahiert. Die Ätherextrakte wurden auf 1 Liter konzentriert und zur Abtrennung der darin enthaltenen sauren Abbauprodukte zweimal mit 5 cm³ konzentrierter Natriumbicarbonatlösung ausgeschüttelt. Hierauf säuerte man den Bicarbonatextrakt mit Salzsäure an, zog ihn wiederholt mit Äther aus, trocknete die ätherische Flüssigkeit mit Natriumsulfat und verdunstete das Lösungsmittel, wobei ein teilweise erstarrendes Öl zurückblieb. Dieses kochten wir mit Benzol aus, wobei sich bis auf Spuren fester Anteile alles löste. Nach der Konzentration der Benzollösung auf 3 cm³ begann sehr bald die Krystallisation der α, α -Dimethyl-bernsteinsäure, zunächst vermengt mit etwas Öl. Durch Umkrystallisieren aus Benzol liess sich ihr Schmelzpunkt auf ca. 134 bis 136° erhöhen, während in der Literatur für diese Säure Schmelzpunkte von 133—141° angegeben werden. Zur sicheren Identifizierung stellten wir nach der Vorschrift von *Auwers*¹⁾ das Anilid der Säure her, welches bei 189° scharf schmolz und mit einem aus Dimethyl-dihydroresorcin nach *Vorländer* und *Gärtner*²⁾ dargestellten α, α -Dimethyl-bernsteinsäure-anilid vom Smp. 189° keinerlei Schmelzpunktsdepression ergab.

Die Benzolmutterlaugen, aus welchen die Dimethyl-bernsteinsäure auskrystallisiert war, wurden auf 1 cm³ eingengt, wobei noch eine geringe Menge α, α -Dimethyl-bernsteinsäure auskrystallisierte. Wir nutschten diese ab und gaben zum Filtrat Petroläther. Nach mehrtägigem Stehen im Eisschrank schieden sich Krystalle aus, die mehrmals aus Benzol-Petroläthermischung umkrystallisiert, bei 82° schmolzen und mit α, α -Dimethyl-glutarsäure vom selben Schmelzpunkt keine Schmelzpunktsdepression ergaben³⁾.

¹⁾ A. **292**, 185 (1896).

²⁾ A. **304**, 15 (1899).

³⁾ Herr Prof. *Rupe*, Basel, stellte uns freundlicherweise ein Präparat von Dimethylglutarsäure zur Verfügung, wofür wir auch an dieser Stelle bestens danken.

2. Oxydation von autoxydiertem Carotin mit Kaliumpermanganat.

Zu diesem Oxydationsversuch diente ein autoxydiertes Präparat von 15 g Carotin. Das Produkt wurde zuerst einer Destillation mit Wasserdampf unterworfen, wobei eine kleine Menge Öl überging. Dieses war nicht sauer. Es wurde ausgeäthert und nach dem Verdampfen des Lösungsmittels bei 15 mm destilliert, wobei es von ca. 60—150° überging. Einheitliche Verbindungen liessen sich bisher nicht daraus isolieren.

Den in Wasser unlöslichen Rückstand der Destillation mit Wasserdampf haben wir mit etwas Eisessig in eine 3 Liter-Schüttelflasche gespült, die Flüssigkeit mit Soda neutralisiert, hierauf in zwei Portionen 130 g Kaliumpermanganat und 170 g calc. Soda, gelöst in 2,5 Liter Wasser, zugefügt und die Reaktionsmasse 48 Stunden auf der Maschine geschüttelt. Nach dieser Zeit war noch ein beträchtlicher Überschuss an Permanganat vorhanden. Nun wurde die Flüssigkeit mit Phosphorsäure neutralisiert, das überschüssige Permanganat sowie der Brauneisenstein durch Zugabe von Perhydrol reduziert, die erhaltene klare Lösung von einer geringen Menge Harz (ca. 1 g) abfiltriert und im Vakuum bis fast zur Trockene eingedampft; dabei verflüchtigte sich die Hauptmenge der Essigsäure. Den Verdampfungsrückstand nahmen wir in 500 cm³ Wasser auf, zogen ihn wiederholt mit viel Äther aus, konzentrierten die Ätherextrakte auf einen Liter und entzogen ihnen die sauren Anteile durch mehrmaliges Ausschütteln mittels einer gesättigten Natriumbicarbonatlösung. Der so von Säuren befreite Äther hinterliess nach dem Verdampfen einen minimalen öligen Rückstand, der beim Aufbewahren im Eisschrank teilweise erstarrte, doch infolge seiner geringen Menge nicht weiter untersucht werden konnte.

Aus der Bicarbonatlösung, welche die beim Abbau entstandenen Säuren enthielt, wurden letztere mittels Salzsäure frei gemacht, hierauf ausgeäthert. Dieser Ätherextrakt hinterliess nach dem Verdunsten des Lösungsmittels ca. 5 g Öl. Zur Trennung der einzelnen Bestandteile haben wir die von *Tiemann*¹⁾ für die Trennung von Dimethyl-bernsteinsäure und Dimethyl-glutarsäure empfohlene Methode angewandt. Sie beruht darauf, dass das Kupfersalz der α, α -Dimethylglutarsäure in Wasser sehr schwer, das der α, α -Dimethyl-bernsteinsäure leichter löslich ist. Wir haben also unser Säuregemisch in 50 cm³ Wasser gelöst und mit einer Lösung von 10 g Kupferacetat in 150 cm³ Wasser eine halbe Stunde gekocht. Da sich — wohl infolge zu stark saurer Reaktion — kein Niederschlag bildete, fügten wir tropfenweise verdünnte Natronlauge hinzu, bis ein solcher in reichlicher Menge ausgefallen war, kochten jetzt 30 Minuten lang weiter und nutschten dann die ausgefallenen Kupfersalze ab (Niederschlag A). Die Lösung B wurde ausgeäthert,

¹⁾ B. 31, 857 (1898).

der Ätherextrakt enthielt eine kleine Menge Öl, aus dem kein Semi-carbazon gewonnen werden konnte.

Den Niederschlag A der Kupfersalze haben wir in verdünnter Schwefelsäure gelöst, die Lösung mehrmals ausgeäthert. Nach dem Verdampfen des Äthers verblieb ein Öl, das in 3 cm³ Benzol gelöst wurde. Nach dem Zusatz von Petroläther schied sich beim Aufbewahren im Eisschrank α, α -Dimethyl-glutarsäure aus, die wir mehrmals aus Benzol-Petroläthergemisch umkrystallisierten.

0,004035 g Subst. gaben 7,74 mg CO₂ und 2,74 mg H₂O¹⁾

C ₇ H ₁₂ O ₄	Ber. C 52,48	H 7,54%
	Gef. „ 52,31	„ 7,60%

Der Mischschmelzpunkt mit α, α -Dimethyl-glutarsäure zeigte keine Depression.

Lösung B haben wir mit Schwefelsäure angesäuert, hierauf ausgeäthert, Äther und in Lösung gegangene Essigsäure im Vakuum verdampft und den Rückstand in heissem Benzol aufgenommen. Beim Aufbewahren trat Krystallisation ein. Diese Krystalle wurden abgenutzt, mit Benzol gewaschen und mit Benzol erneut aufgeköcht. Hierbei blieb ein kleiner Teil C ungelöst. Aus dem Benzolfiltrat krystallisierte beim Erkalten α, α -Dimethyl-bernsteinsäure, die durch Schmelzpunkt sowie Mischschmelzpunkt ihres Anilids (189°) identifiziert worden ist.

Die in heissem Benzol unlöslichen Krystalle C wurden wiederholt mit Benzol ausgeköcht, schliesslich in Äther gelöst und durch Zusatz von Benzol wieder zur Krystallisation gebracht. Sie schmolzen jetzt bei 191—192°; beim Erhitzen über den Schmelzpunkt trat Geruch nach Isobuttersäure auf. Diese Eigenschaften machten es wahrscheinlich, dass Dimethyl-malonsäure vorlag, was die Analyse bestätigte:

3,66 mg Subst. gaben 6,145 mg CO₂ und 2,095 mg H₂O²⁾

3,936 mg Subst. gaben 6,59 mg CO₂ und 2,205 mg H₂O

C ₅ H ₈ O ₄	Ber. C 45,45	H 6,06%
	Gef. „ 45,78; 45,66	„ 6,40; 6,27%

3. Abbau des Carotins mit Ozon.

Durch eine Aufschlemmung von 4,5 g Carotin in 500 cm³ Eisessig wurde während 48 Stunden ein Ozonstrom geleitet. Infolge der geringen Löslichkeit des Carotins in Eisessig löste sich die Substanz nur allmählich auf, indessen war nach 20-stündiger Ozonisierung eine klare Lösung entstanden. Nach Beendigung der Operation haben wir die Lösung mit 300 cm³ Wasser verdünnt, 20 cm³ 30-proz. Perhydrol zugegeben, die Flüssigkeit 48 Stunden lang bei Zimmertemperatur stehen gelassen und schliesslich noch 4 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt.

¹⁾ Für die Ausführung der Analysen sind wir Herrn Dr. F. Furter, der sie im Laboratorium v. Hrn. Prof. Ruzicka ausführte, zu Dank verpflichtet.

²⁾ Analyse ausgeführt durch Dr. F. Furter.

Hierauf wurde die Reaktionsflüssigkeit im Vakuum verdampft, der Rückstand mit 100 cm³ Wasser und 5 cm³ Perhydrol übergossen, und weitere zwei Stunden gekocht. Hierauf filtrierte man die Flüssigkeit von etwas harzigem Rückstand ab, konzentrierte sie im Vakuum stark, setzte etwas Salzsäure hinzu und ätherte aus. Diesem Ätherextrakt entzogen wir mit wenig Sodalösung die sauren Bestandteile, gaben zum Sodaextrakt 2 g Semicarbazid-chlorhydrat, in wenig Wasser gelöst, und stellten die Flüssigkeit durch Zugabe von mehr Soda schwach alkalisch. Nach 12-stündigem Stehen wurde sie mit Salzsäure angesäuert, wobei beim mehrstündigen Aufbewahren im Eisschrank ein zunächst klebriger Niederschlag ausfiel, der, wie sich zeigte, zur Hauptsache aus dem Semicarbazon der Geronsäure bestand. Wir lösten ihn in wenig Essigester auf, wobei bald Krystallisation eintrat. Nach dem Stehen im Eisschrank über Nacht wurden die Krystalle abgenutscht und aus Essigester umkrystallisiert (hierbei trat eine Spur einer in Essigester unlöslichen Verbindung auf). Das zweimal aus Essigester krystallisierte Semicarbazon der Geronsäure schmolz bei 162° und zeigte mit einem Vergleichspräparat, das wir Herrn Prof. *Rupe*, Basel, verdanken, keine Schmelzpunktsdepression. Die Ausbeute war sehr gering (ca. 40 mg).

Die vom Semicarbazon der Geronsäure abgegossene wässrige Lösung dampften wir im Vakuum auf wenige cm³ ein und ätherten sie aus. Nach dem Verdampfen des Ätherextraktes verblieb ein Rückstand, aus dem sich nach dem Aufnehmen in Wasser, Zusatz von 2 g Kupferacetat und 10 Minuten langem Kochen dieser Lösung ein Niederschlag von Kupfersalzen ausschied, der abgenutscht und in verdünnter Schwefelsäure gelöst wurde. Äther entzog dieser wässrigen, sauren Lösung geringfügige Mengen einer bräunlichen, nicht krystallinen Masse. Wir neutralisierten daher die wässrige Flüssigkeit, aus welcher der Niederschlag der Kupfersalze ausgefallen war, mit Soda, kochten 10 Minuten weiter, und erhielten dadurch eine zweite Fällung von Kupfersalzen, welche in analoger Weise zur Verarbeitung gelangte. D. h. man löste den Niederschlag in verdünnter Schwefelsäure, zog die organischen Anteile mit Äther aus und verdampfte den letzteren, wobei eine bald krystallin erstarrende Masse zurückblieb, welche aus einer Mischung von Benzol und Petroläther gut krystallisierte, den Smp. 82—83° besass, und mit einem Präparat von α,α -Dimethyl-glutarsäure keine Schmelzpunktsdepression ergab. Das Vorliegen dieser Verbindung wurde auch durch die Analyse bestätigt.

Ber. C 52,48 H 7,54%
 Gef. „ 52,19 „ 7,85%

Oxydation von Xanthophyll mit Kaliumpermanganat.

1,4 g Xanthophyll wurden mit 50 cm³ toluol- und thiophenfreiem Benzol übergossen und mit einer Lösung von 17 g Soda in 100 cm³

Wasser, zu welcher man in fünf Portionen 18 g Kaliumpermanganat hinzu gab, geschüttelt. Während der ersten sechs Stunden hielten wir die Temperatur der Reaktionsmasse unter 0°, später erfolgte das Schütteln bei Zimmertemperatur, und zwar insgesamt 40 Stunden lang. Hierauf wurde die Flüssigkeit mit Phosphorsäure angesäuert und durch Zugabe von Perhydrol das überschüssige Permanganat und der ausgefallene Braunstein reduziert. Dann ätherten wir die klare Lösung aus, entzogen dem Äther die sauren Bestandteile durch Ausschütteln mit konz. Bicarbonatlösung, säuerten letztere an, und zogen erneut mit Äther aus. Nach dem Verdunsten des letztgenannten Ätherextraktes verblieb ein Rückstand, der in 10 cm³ Benzol gelöst wurde. Innerhalb 24 Stunden schieden sich aus der Flüssigkeit Krystallkrusten ab. Diese wurden abgesaugt und erneut mit wenig Benzol aufgeköcht, wobei die Hauptmenge in Lösung ging. Ein klarer, in Benzol unlöslicher krystalliner Rückstand erwies sich als Dimethylmalonsäure. Aus der von der Dimethylmalonsäure abfiltrierten Benzollösung krystallisierten 0,25 g α, α -Dimethylbernsteinsäure aus, von welcher wir die charakteristische Anilidsäure herstellten, die den Schmelzpunkt von 189° besass. Mischschmelzpunkt mit α, α -Dimethylbernsteinanilidsäure 189°.

In der ersten Benzolmutterlauge musste α, α -Dimethylglutarsäure enthalten sein, sofern sich diese bei der Oxydation des Xanthophylls gebildet hatte. Wir verdampften daher diese Benzolflüssigkeit im Vakuum zur Trockene, nahmen den Rückstand in wenig Wasser auf, setzten Kupferacetatlösung und wenig verdünnte Natronlauge hinzu, so dass eben basische Kupfersalze auszufallen begannen, und erhitzten die Masse während einer Viertelstunde auf dem Wasserbad. Nach dem Erkalten wurde der ausgefallene Niederschlag abgenutscht, mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und die erhaltene Lösung ausgeäthert. Beim Eindampfen des Ätherextraktes hinterblieb kein wägbarer Rückstand. α, α -Dimethylglutarsäure war somit nicht vorhanden. Aus der von den Kupfersalzen abfiltrierten wässrigen Lösung konnte durch Ansäuern und Ausäthern noch eine kleine Menge von α, α -Dimethylbernsteinsäure gewonnen werden.

Ozonisierung und darauffolgende Oxydation von Zeaxanthin mit Kaliumpermanganat.

In eine Lösung von 0,42 g Zeaxanthin in 300 cm³ Tetrachlorkohlenstoff leiteten wir bei Zimmertemperatur Ozon ein. Nach einer Stunde begann die Lösung leicht trübe zu werden, und entfärbte sich nach zwei Stunden vollständig. Hierauf wurde noch 5½ Stunden mit Ozonisieren fortgefahren, ohne dass die aufgetretene Trübung verschwand. Nach dem Abdestillieren des Tetrachlorkohlenstoffs im Vakuum bei 30° hinterblieb eine feste, weisse Masse, die wir eine Stunde

lang mit 20 cm³ Wasser auf dem Wasserbad erhitzten. Die entstandene Lösung, die einen fruchtähnlichen Geruch zeigte, verdünnten wir auf 70 cm³, destillierten die Hälfte ab und versetzten das Destillat mit einer Lösung von 0,4 g p-Nitro-phenylhydrazin in 20 cm³ Wasser, wobei sofort eine Trübung entstand. Nach einstündigem Erhitzen auf dem Wasserbad am Rückflusskühler filtrierten wir die erkaltete Lösung und erhielten 14 mg einer roten Substanz, die im Gegensatz zum entsprechenden Derivat des Acetons in heissem, verdünntem Alkohol (1:1) schwer löslich war. Die Natur des noch sehr unreinen Produktes liess sich nicht aufklären.

Den nicht überdestillierten Teil der Ozonidlösung versetzten wir bei 0° mit einer Lösung von 2,5 g Kaliumpermanganat und 7 g Soda in 200 cm³ Wasser, gaben noch einige Eisstückchen zu und liessen 1½ Tage in der Kälte stehen. Dann wurde die Lösung mit 20 cm³ Phosphorsäure angesäuert, mit Perhydrol reduziert, im Vakuum auf die Hälfte eingengt, fünfmal mit je 100 cm³ Äther ausgeschüttelt, und die Ätherlösung nach dem Trocknen mit Natriumsulfat vollständig eingedampft.

Den Rückstand nahmen wir in einigen cm³ Wasser auf, filtrierten von einer kleinen Menge unlöslicher Stoffe ab, machten das Filtrat schwach ammoniakalisch, verdunsteten das überschüssige Ammoniak und setzten hierauf zu dieser Lösung etwas Bariumchlorid hinzu. Dabei bildete sich eine weisse, amorphe Fällung, die man abtrennte. Das Filtrat, auf 1½ cm³ eingengt, ergab keine Krystallisation eines schwer löslichen Bariumsalzes. Wir ätherten es infolgedessen wiederholt aus, um die nicht als Salz gebundenen organischen Verunreinigungen zu entfernen, säuerten nachher die ausgeätherte wässrige Lösung mit Salzsäure an und extrahierten hierauf erneut mit Äther. Diese letzteren Ätherauszüge hinterliessen beim Verdampfen eine krystallisierte Substanz, welche in Äther und Wasser leicht, in Benzol schwer löslich war und aus letzterem Lösungsmittel zweimal umkrystallisiert wurde. Sie bildete dann glänzende weisse Kryställchen und besass einen Schmelzpunkt von ca. 137—138°; schon daraus ergab sich mit grosser Wahrscheinlichkeit, dass Dimethyl-bernsteinsäure vorliegt. Zur sicheren Identifizierung verwandelten wir einen Teil der Substanz in die Anilidsäure, welche nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bei 189° schmolz und mit einem auf andere Weise hergestellten Präparat dieser Substanz keine Schmelzpunktsdepression ergab.

Als Oxydationsprodukt des Zeaxanthins wurde somit α , α -Dimethyl-bernsteinsäure erhalten.

Abbau von Jonon mit Ozon.

5 g „ β -Jonon purissimum“, das allerdings nach unseren Feststellungen auch α -Jonon enthält, wurden in 150 cm³ Eisessig gelöst und während 60 Stunden mit Ozon behandelt. Hierauf fügten wir

100 cm³ Wasser, sowie 20 cm³ 30-proz. Perhydrol hinzu, liessen das Gemisch über Nacht stehen, und erhitzten es schliesslich vier Stunden lang auf dem Wasserbad. Nach dem Eindampfen im Vakuum nahm man das zurückbleibende Öl in Äther auf und schüttelte den Ätherextrakt mit Sodalösung aus. Diese Sodalösung teilten wir in zwei gleiche Teile und versetzten den einen davon mit 1 g Semicarbazidchlorhydrat, gelöst in wenig Wasser. Nach dem Stehen über Nacht fiel beim Ansäuern ein Niederschlag aus, welcher abgenutscht, und durch Anreiben mit Essigester krystallin erhalten werden konnte. Er erwies sich nicht als einheitlich, sondern liess sich durch Umkrystallisieren aus Essigester in zwei gleiche Teile aufteilen, von denen der eine, in Essigester fast unlösliche, sich als Isogéronsäure-semicarbazon erwies, während der in heissem Essigester lösliche Anteil die Eigenschaften des Geronsäure-semicarbazons besass (Smp. 162°).

Die zweite Hälfte des ursprünglichen Sodaextraktes wurde stark angesäuert und ausgeäthert. Nach dem Eindampfen des Äthers verblieb ein Rückstand, der in wenig Wasser aufgenommen wurde, worauf man, nach Zugabe von 2 g Kupferacetat die Lösung 10 Minuten kochte. Nach dem Abfiltrieren des Niederschlages von Kupfersalzen haben wir das Filtrat mit Soda neutralisiert, und die Lösung weitere 10 Minuten gekocht, wobei ein zweites Präzipitat von Kupfersalzen entstand. Dieses letztere wurde mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, die Lösung ausgeäthert und der Äther abfiltriert, wobei ein Rückstand verblieb, der nach dem Auflösen in sehr wenig Benzol und Zugabe von Petroläther allmählich krystalline Anteile ausschied. Diese erwiesen sich nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Benzol und Petroläther als 1,1-Dimethyl-glutarsäure (Smp. gegen 80°); die Ausbeute war sehr gering.

Quantitative Bestimmung der bei der Oxydation von Jonon, Carotin, und Lycopin mit Kaliumpermanganat und mit Chromsäure gebildeten Essigsäure.

Oxydation mit Permanganat.

α -Jonon. Die Substanz wurde in 40 cm³ Benzol gelöst, mit 200 cm³ Permanganatlösung zwei Stunden unter Eiskühlung und 16 Stunden bei Zimmertemperatur geschüttelt, eine Stunde auf dem Wasserbad erhitzt, das Benzol abdestilliert, die Lösung weitere zwei Stunden erhitzt, mit 20 cm³ Phosphorsäure angesäuert, mit Wasserstoffperoxyd reduziert, die Essigsäure überdestilliert und titriert.

Einwage: 0,2205 g verbr. 16,48 cm³ 0,1-n. NaOH, entsprechend 1,43 Molen Essigsäure auf 1 Mol. Jonon.

β -Jonon, Carotin und Xanthophyll wurden ebenso behandelt.

β -Jonon. 0,2035 g verbr. 13,23 cm³ 0,1-n. NaOH, entsprechend 1,25 Molen Essigsäure auf 1 Mol. Jonon.

Carotin. 0,1619 g verbr. 13,10 cm³ 0,1-n. NaOH, entsprechend 4,34 Molen Essigsäure auf 1 Mol. Carotin.

Oxydation mit Chromsäure¹⁾.

Die eingewogene Substanz wurde mit 12 g Chromtrioxyd kryst., 3 g Kaliumbichromat, 30 cm³ Wasser und 20 cm³ Phosphorsäure (84-proz.) auf dem Wasserbad am Rückflusskühler erhitzt und hierauf die entstandene Essigsäure wie bei der Oxydation mit Permanganat im kohlendioxydfreien Luftstrom abdestilliert, bis der Rückstand stark zu schäumen begann, in welchem Moment viermal je 30 cm³ Wasser nachgefüllt wurden, so dass im ganzen ca. 150 cm³ überdestillierten. Von der zur Neutralisation der Säure notwendigen 0,1-n. Natronlauge brachten wir jeweils einen Blindwert von 1,5 cm³ in Abzug.

α -Jonon. 1. Erhitzungsdauer (am Rückflusskühler): 3½ Stunden, 0,3887 g verbr. 40,05 cm³ NaOH entsprechend 2,00 Molen Essigsäure auf 1 Mol. Jonon.

2. Erhitzungsdauer: 7 Stunden. 0,3852 g verbr. 33,62 cm³ NaOH, entsprechend 1,68 Molen Essigsäure auf 1 Mol Jonon.

β -Jonon. Erhitzungsdauer: 6 Stunden (hierauf über Nacht stehen gelassen). 0,3952 g verbr. 35,15 cm³ NaOH, entsprechend 1,71 Molen Essigsäure auf 1 Mol. Jonon.

Lycopin. Erhitzungsdauer: 3½ Stunden. 0,2086 g verbr. 25,65 cm³ NaOH, entsprechend 5,92 Molen Essigsäure auf 1 Mol. Lycopin.

Carotin. Erhitzungsdauer: 3½ Stunden. 0,2321 g verbr. 24,70 cm³ NaOH, entsprechend 5,70 Molen Essigsäure auf 1 Mol. Carotin.

Oxydation des α -Methyl- α -acetyl-glutarsäure-esters mit Kaliumpermanganat.

2,5 g des genannten Esters²⁾, nach *Wislicenus* dargestellt, wurden mit einer Lösung von 1,3 g Kaliumhydroxyd in 60 cm³ Wasser, der man ausserdem 3 g festes Kaliumpermanganat zugesetzt hatte, während vier Stunden auf der Maschine geschüttelt. Hierauf gaben wir zu der Flüssigkeit 4 g Soda und schüttelten die Lösung 12 Stunden lang weiter, während welcher Zeit in drei Portionen 6 g Kaliumpermanganat eingetragen wurden. Am Schlusse der Operation war die Permanganatfarbe noch nicht verschwunden, also ein Überschuss an Oxydationsmittel vorhanden. Nach dem Ansäuern mit Phosphorsäure wurden die überschüssigen Manganperoxyde durch Zusatz von Wasserstoffperoxyd reduziert, die farblos gewordene Lösung im Vakuum eingengt und ausgeäthert. Im Ätherextrakt haben wir durch Ausschütteln mit wässriger Sodalösung die sauren Bestandteile von den neutralen getrennt, die Sodalösung mit Mineralsäure wieder angesäuert und erneut ausgeäthert. Dieser Extrakt hinterliess beim Verdampfen des Äthers die durch Oxydation gebildeten Säuren in krystalliner Form. Wir kochten diesen Rückstand nach dem Trocknen mit Benzol aus, worin sich ein grosser Teil als unlöslich erwies. Er wurde nach dem Abkühlen abgenutscht, in Äther gelöst und durch Zusatz von Benzol

¹⁾ Vergl. auch *R. Kuhn* und *F. l'Orsa*, *Helv.* **12**, 907 (1929).

²⁾ *A.* **192**, 133 (1878).

erneut zur Krystallisation gebracht. Die erhaltene Substanz erwies sich durch den Smp. 133—134°, sowie durch die Analyse als Butan-2,2,4-tricarbonensäure¹⁾.

0,00684 g Subst. gaben 0,011255 g CO₂ und 0,003340 g H₂O

C₇H₁₀O₆ Ber. C 44,19 H 5,30%

Gef. „ 43,86 „ 5,46%

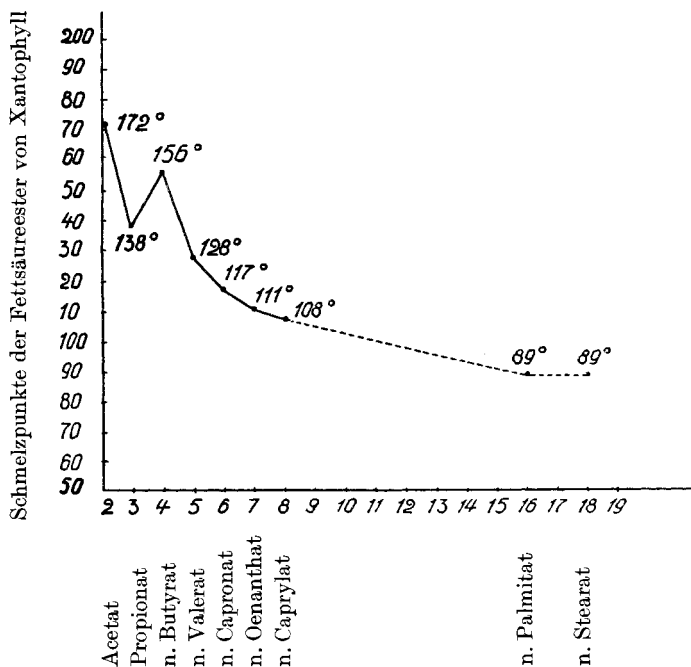
Zürich, Chemisches Institut der Universität.

Pflanzenfarbstoffe XXVI. Über weitere Ester des Xanthophylls

von P. Karrer und Seichi Ishikawa.

(28. VIII. 30.)

Auf analogem Weg, wie er in der ersten Mitteilung über diesen Gegenstand beschrieben wurde, haben wir eine Anzahl weiterer Fettsäureester des Blattxanthophylls hergestellt, die im folgenden beschrieben werden. Sämtliche Verbindungen krystallisieren gut, besitzen in fester Form gelbrote bis rote Farbe und werden bei der Scheidungsprobe zwischen Methylalkohol und Petroläther von letzterem vollständig aufgenommen.



¹⁾ Vergl. Wieland und Vocke, Z. physiol. Ch. 177, 68 (1928).

Mit zunehmender Zahl der Kohlenstoffatome des Fettsäurerestes fallen die Schmelzpunkte der Xanthophyll-fettsäure-ester; nur der Propionsäure-ester zeigt eine Anomalie, die sich aus der vorstehenden graphischen Darstellung der Schmelzpunkte ergibt.

Experimenteller Teil.

Bei den nachfolgenden Synthesen haben wir die Kolben, in welchen die Reaktionen vorgenommen wurden, immer mit Stickstoff gefüllt.

1. Xanthophyll-di-propionat.

0,14 g Xanthophyll wurden in ca. 2,0 cm³ trockenem Pyridin unter schwacher Erwärmung gelöst, hierauf 0,18 g Propionyl-chlorid hinzugegeben, wobei Reaktionswärme eintrat und gleichzeitig das Reaktionsgemisch zum Krystallbrei erstarrte. Nach einstündigem Stehen haben wir die Masse eine Viertelstunde auf dem Wasserbade erwärmt und dann mit 10 cm³ Methylalkohol versetzt, wobei sich ein gelbrotes, amorphes Produkt ausschied. Dieses wurde abgenutscht, mit Methylalkohol gewaschen, und dann aus warmem Benzol-Methylalkoholgemisch mehrere Male umkrystallisiert, bis der Schmelzpunkt unverändert blieb.

Der so erhaltene Xanthophyll-di-propionsäure-ester besteht aus mikroskopischen, gelbroten Blättchen und schmilzt bei 138°. Er ist in Petroläther leicht löslich, dagegen schwer in Methylalkohol. Wird die Petroläther-Methylalkohol-Lösung durch Zusatz eines Tropfens Wasser entmischt, so geht der Farbstoff vollständig in die Petrolätherschicht über.

0,00528 g Subst. gaben 0,01569 g CO₂ und 0,00460 g H₂O
 $C_{46}H_{64}O_4$ Ber. C 81,18 H 9,48%
 Gef. „ 81,04 „ 9,75%

2. Xanthophyll-di-(n-butyrat).

0,20 g Xanthophyll wurden in ca. 2,5 cm³ Pyridin gelöst und hierauf 0,21 g n-Butyryl-chlorid hinzugefügt. Nach einstündigem Stehen und viertelstündigem Erwärmen wurde das Reaktionsgemisch mit 30 cm³ Methylalkohol versetzt, wodurch Xanthophyll-di-n-butyrat in Form eines gelbroten Niederschlags ausfiel. Es wurde abgenutscht, gewaschen und dann mehrere Male aus kochendem Methylalkohol umkrystallisiert.

Der Ester krystallisiert aus Methylalkohol in mikroskopischen, rotgelben Blättchen und schmilzt bei 156°. Er ist in Benzol, Petroläther und Ligroin leicht löslich, dagegen wenig in Methylalkohol und Äthylalkohol.

0,007130 g Subst. gaben 0,021220 g CO₂ und 0,00627 g H₂O
 $C_{48}H_{68}O_4$ Ber. C 81,30 H 9,67%
 Gef. „ 81,17 „ 9,84%

3. Xanthophyll-di-(*n*-valerat).

0,20 g Xanthophyll wurden in ca. 2,5 cm³ Pyridin gelöst, und 0,35 g *n*-Valeryl-chlorid hinzugefügt. Nach einstündigem Stehen und einviertelstündigem Erwärmen wurde die Reaktionsmasse mit 10 cm³ Methylalkohol und 3 cm³ Wasser versetzt, wobei ein gelber, flockiger Niederschlag ausfiel. Die Substanz krystallisiert aus Benzol-Methylalkohol in mikroskopischen, rotgelben Blättchen und schmilzt bei 128°. Sie löst sich sehr leicht in Benzol und Petroläther, dagegen nur wenig in Methylalkohol.

0,007530 g Subst. gaben 0,022470 g CO₂ und 0,00670 g H₂O

C ₅₀ H ₇₂ O ₄	Ber. C	81,46	H	9,85%
	Gef. „	81,40	„	9,96%

4. Xanthophyll-di-(*n*-capronat).

0,20 g Xanthophyll wurden in ca. 2,5 cm³ Pyridin gelöst und mit 0,40 g *n*-Capronyl-chlorid versetzt. Nach der üblichen Weiterbehandlung haben wir das Reaktionsprodukt aus Benzol-Methylalkohol umkrystallisiert, wobei das Xanthophyll-di-*n*-capronat in mikroskopischen, gelbroten Blättchen auskrystallisierte. Es schmilzt bei 117° und geht bei der Scheidungsprobe zwischen Methylalkohol und Petroläther vollständig in den letzteren über.

0,007090 g Subst. gaben 0,021175 g CO₂ und 0,006430 g H₂O

C ₅₂ H ₇₆ O ₄	Ber. C	81,61	H	10,02%
	Gef. „	81,46	„	10,15%

5. Xanthophyll-di-önanthat.

Darstellung aus 0,16 g Xanthophyll in ca. 2,0 cm³ Pyridin und 0,33 g Önanthyl-chlorid. Das Reaktionsprodukt wurde aus Benzol-Methylalkohol umkrystallisiert, wobei das Xanthophyll-di-önanthat in mikroskopischen, gelbroten Blättchen erhalten wurde. Es schmilzt bei 111° und geht bei der Scheidungsprobe zwischen Methylalkohol und Petroläther vollständig in den letzteren über.

6. Xanthophyll-di-caprylat.

Herstellung aus 0,10 g Xanthophyll in 2,0 cm³ Pyridin und 0,23 g Capryl-chlorid. Krystallisation aus Benzol-Methylalkoholgemisch, gelbrote Blättchen. Xanthophyll-di-caprylat schmilzt bei 108°.

0,007575 g Subst. gaben 0,02280 g CO₂ und 0,00709 g H₂O

C ₅₆ H ₈₄ O ₄	Ber. C	81,89	H	10,32%
	Gef. „	82,09	„	10,47%

7. Xanthophyll-di-palmitat.

0,10 g Xanthophyll wurden in ca. 2 cm³ Pyridin gelöst und mit 0,40 g Palmityl-chlorid versetzt. Nach halbstündigem Stehen haben wir das Reaktionsgemisch 10 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt, hierauf

die Pyridinlösung in Methylalkohol gegossen, wobei eine dunkelrote ölige Substanz ausfiel. Sie wurde mehrere Male aus Benzol-Äthylalkoholgemisch umkrystallisiert, wobei das Xanthophyll-di-palmitat in mikroskopischen, roten Blättchen krystallisierte. Es schmilzt bei 89°.

0,009220 g Subst. gaben 0,02788 g CO₂ und 0,009115 g H₂O

C₇₂H₁₁₆O₄ Ber. C 82,69 H 11,19%
 Gef. „ 82,47 „ 11,06%

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

Pflanzenfarbstoffe XXVII¹⁾. Über die Methylierung des Xanthophylls von P. Karrer und Br. Jirgensons.

(28. VIII. 30.)

Während die Veresterung des Xanthophylls mit grosser Leichtigkeit vor sich geht, hält es bedeutend schwieriger, die alkoholischen Hydroxyle dieses Carotinoids zu methylieren. In den zahlreichen Versuchen, welche wir ausführten, haben wir als Methylierungsmittel zuerst Methyljodid und wasserfreie Soda, oder Methyljodid und Silbercarbonat (mit und ohne Lösungsmittel), oder Methyljodid und Thalliumcarbonat benützt. Wenn auch hierbei Methylierung in gewissem Prozentsatz eintrat, so zeigten die Produkte doch recht wenig erfreuliche Eigenschaften, krystallisierten schlecht und waren offensichtlich inhomogen.

Besseren Erfolg zeitigte die Methylierung des Xanthophyll-kaliumsalzes. Dieses lässt sich zwar durch direkte Einwirkung von Kalium auf eine Xanthophyll-Lösung z. B. in Toluol bereiten, jedoch verläuft die Reaktion recht langsam und erfordert stundenlanges Erhitzen, weil sich das Kaliummetall oberflächlich mit dem Kaliumsalz des Xanthophylls bedeckt und nachher schlecht weiter reagiert. Wir haben es daher vorgezogen, Xanthophyll-kalium auf einem Umwege zu bereiten, und zwar in der Art, dass wir eine nach *Tschugaeff*²⁾ hergestellte Lösung von tertiärem Kalium-amylat in Toluol mit einer Xanthophylllösung in Toluol vereinigten, wobei fast momentan ein dicker gelber Niederschlag entstand, welcher sich aus einer Mischung von Xanthophyll-kalium und überschüssigem Kalium-amylat zusammensetzt. Es scheint, dass die ausgefallene Xanthophyllverbindung das Monokaliumsalz ist. Der so erzeugte Kalium-xanthophyllat-niederschlag kann ohne Isolierung direkt mit Methyljodid zur Reaktion gebracht werden, wobei sich in einer Ausbeute von ca. 30% ein gut krystallisierter Xanthophyll-monomethyläther bildet. Der Rest des Farbstoffs verharzt teilweise, teilweise bilden sich weniger gut krystallisierende bzw. amorphe Anteile.

¹⁾ XXVI Mitteilung vorstehend.

²⁾ B. 42, 4631 (1909).

Die Weitermethylierung des Xanthophyll-monomethyläthers zum Dimethyläther ist trotz zahlreicher Versuche bisher nicht gelungen; jedenfalls konnte keine gut krystallisierende Substanz der Zusammensetzung des Dimethyläthers gefasst werden, wenn auch in einzelnen Fraktionen der Methoxygehalt über denjenigen des Monomethyläthers hinausgegangen war.

Der Monomethyläther wurde in zahlreichen Versuchen mit denselben Eigenschaften erhalten, weshalb die Wahrscheinlichkeit besteht, dass er einheitlicher Natur ist. Sein Schmelzpunkt liegt bei 150° (unkorr.). Hinsichtlich seiner Löslichkeit steht er zwischen Carotin und Xanthophyll. Er wird von Methylalkohol und Petroläther gelöst. Bei der Verteilungsprobe zwischen Petroläther und Methylalkohol verteilt er sich zwischen beiden Lösungsmitteln, jedoch nimmt die Petrolätherschicht mehr von dem Pigment auf als der Methylalkohol.

Eine Lösung des Xanthophyll-monomethyläthers in Toluol gibt mit einer solchen von tertiärem Kalium-amylat keinen Niederschlag.

Der Stiftung für wissenschaftliche Forschung der Universität Zürich sind wir für die Gewährung von Mitteln, mit welchen die vorliegende Arbeit teilweise bestritten wurde, zu Dank verpflichtet.

Experimenteller Teil.

Darstellung von Xanthophyll-monomethyläther.

0,8 g Xanthophyll wurden in 100 cm³ siedendem Toluol gelöst und dazu eine Lösung von 0,4 g Kalium und 1,5 g tertiärem Amylalkohol in Toluol heiss hinzugegossen. Unmittelbar nach der Vereinigung der beiden Flüssigkeiten entstand der gelbe Niederschlag von Xanthophyllkalium und Kalium-amylat. Nach dem Erkalten des Gemisches setzten wir 15 g Methyljodid hinzu und erwärmten eine halbe Stunde auf dem Wasserbad. Schon nach wenigen Minuten begann sich die Toluolflüssigkeit wieder intensiv rotgelb zu färben, ein Zeichen, dass das Xanthophyllkalium mit dem Methyljodid reagiert hatte. Nach ca. 30 Minuten verdunsteten wir das Toluol in gutem Vakuum bei ca. 50°, zogen den Rückstand mit absolutem Äther aus, filtrierten die ätherische Schicht und dampften sie zur Trockene ein. Den Rückstand kochte man mit ca. 130 cm³ Methylalkohol auf, wobei er sich allmählich löste. Die filtrierte Lösung blieb über Nacht bei Zimmertemperatur stehen, wobei sich aus ihr lange, nadelförmige oder säulenartige Krystalle absetzten, die nach dem Trocknen im Vakuum bei 80° zur Analyse gelangten.

Ausbeute 0,29 g. Smp. 150°.

0,00925 g Subst. gaben 0,028515 g CO₂ und 0,008610 g H₂O
 0,007560 g Subst. gaben 0,003070 g AgJ (Methoxybestimmung)

C ₄₁ H ₅₈ O ₂	Ber. C 84,4	H 10,04	OCH ₃ 5,33%
	Gef. „ 84,1	„ 10,40	„ 5,38%

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

Pflanzenfarbstoffe XXVIII¹⁾.

Über den Farbstoff der Sanddornbeere (*Hippophaës rhamnoides*)

von P. Karrer und H. Wehrli.

(28. VIII. 30.)

Das Zeaxanthin, welches von P. Karrer, H. Salomon und H. Wehrli²⁾ im Mais entdeckt wurde, scheint in den Pflanzen recht verbreitet zu sein. So wurde kürzlich das Physaliën, der Farbstoff der Judenkirsche und der Bocksdornbeere von R. Kuhn, A. Winterstein und W. Kaufmann³⁾, sowie von L. Zechmeister und L. von Cholnoky⁴⁾ als der Palmitinsäure-ester des Zeaxanthins erkannt, und L. Zechmeister und K. Szilard⁵⁾ stellten das Vorkommen eines Zeaxanthin-esters in den Samenhüllen von *Evonymus europaeus* fest.

Wir können heute über das Vorkommen desselben Pigmentes in einer anderen Pflanze berichten. Die gelben Beeren des Sanddorns (*Hippophaës rhamnoides*) enthalten einen Zeaxanthin-ester. Durch Verseifen des in dem reichlich vorhandenen Öl enthaltenen Esters haben wir Zeaxanthin in reiner Form abgetrennt und dasselbe durch Schmelzpunkt und spektroskopisches Verhalten, sowie durch die übrigen Eigenschaften mit dem Maispigment identifiziert.

Die Abtrennung des Zeaxanthin-esters selbst aus dem Öl ist noch nicht gelungen.

Bei dieser Gelegenheit sei erwähnt, dass die Beeren von *Arum maculatum* (Aronstab) sowie diejenigen von *Bryonia dioica* als hauptsächlichsten Carotinoidfarbstoff Lycopin zu enthalten scheinen, da ihre Auszüge ein reines Lycopinspektrum liefern.

Experimenteller Teil.

6 kg der gelben Sanddornbeeren wurden in einer Fruchtpresse zerquetscht, hierauf die ganze Masse in 90-proz. Alkohol eingelegt, nach zwei Stunden auf der Nutsche abgepresst und für weitere zwei Stunden in 90-proz. Alkohol gebracht. Hierdurch wird die Fruchtmasse vom grössten Teil des Wassers befreit. Wir haben sie nach gutem Abpressen des Alkohols durch mehrstündiges Liegenlassen an der Luft getrocknet und hierauf mit Äther extrahiert. Der Ätherextrakt hinterlässt nach dem Verdunsten ca. 63 g eines leicht flüssigen Öls, welches die Gesamtmenge des gelben Pigments enthält. In diesem Zustande wird das Carotinoid bei der Entmischungsprobe mit Methylalkohol

¹⁾ XVII. Mitteilung vorstehend.

²⁾ Helv. **12**, 790 (1929).

³⁾ B. **63**, 1489 (1930)

⁴⁾ A. **481**, 42 (1930).

⁵⁾ Z. physiol. Ch. **190**, 67 (1930).

und Petroläther vollständig von letzterem aufgenommen; es verhält sich also in dieser Hinsicht wie Carotin, Lycopin und Xanthophyllester. Wir haben das Öl durch einstündiges Erhitzen mit 170 cm³ 8,5-proz. alkoholischer Kalilauge verseift, und aus der mit Wasser stark verdünnten, alkalischen Flüssigkeit das Carotinoid mit Äther ausgezogen. Nach dem Verdunsten dieses Ätherextraktes verblieb ein Rückstand, der beim Anreiben mit Petroläther grossenteils krystallin wurde. Wir kochten ihn zweimal mit Petroläther aus und krystallisierten ihn hierauf aus kochendem Methylalkohol um, wobei der Farbstoff in den vom Zeaxanthin her bekannten Prismen und breiten Nadelbüscheln herauskam. Wie bereits erwähnt, stimmten Schmelzpunkt und Absorptionsspektrum sowie die übrigen Eigenschaften mit Zeaxanthin überein. Die Ausbeute an reinem Pigment schwankt stark mit dem Reifegrad der Beeren und ist z. B. 0,1—0,2 g aus 6 kg Beeren.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

Polysaccharide XLIV¹⁾. Weitere Beiträge zur Kenntnis des Chitins

von P. Karrer und S. M. White.

(28. VIII. 30.)

P. Karrer, A. Hofmann und *G. v. François*²⁾ hatten festgestellt, dass Chitin durch Schneckenferment zu Acetyl-glucosamin abgebaut wird, Chitosan dagegen zu Polyglucosaminen; wurde Chitosan aber reacetyliert, so konnte wieder glatter Abbau in Acetyl-glucosamin festgestellt werden.

Diese Beobachtungen regten dazu an, Chitosanderivate, die durch Acylierung mit anderen Säuren aus Chitosan hergestellt worden waren, dem Einfluss des Schneckenfermentes auszusetzen. Wir stellten zu diesem Zweck Formyl-, Propionyl-, Butyryl- und Benzoyl-chitosan her; alle vier Präparate können nicht den Anspruch grosser Reinheit und Homogenität machen, doch waren sie durch Behandlung mit verdünnter Salzsäure von unverändertem Chitosan quantitativ getrennt. Ihr Verhalten gegen das Schneckenferment war gleichartig: in keinem Fall liess sich ein Abbau mit Sicherheit nachweisen; Spuren eines aus der Benzoylverbindung erhaltenen Spaltproduktes reichten zu einer Untersuchung nicht aus.

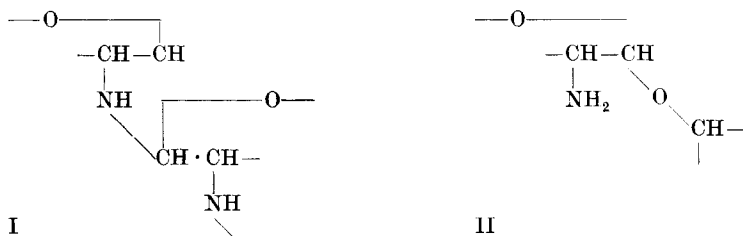
Es scheint demnach, dass die Chitinase sehr spezifisch eingestellt ist und nur Chitin bzw. reacetyliertes Chitosan anzugreifen vermag.

Eine Reihe weiterer Untersuchungen galt der Frage nach der Bindungsart der Stickstoffatome in Chitin und Chitosan. Hierüber

¹⁾ XLIII, Helv. **13**, 1071 (1930).

²⁾ Helv. **12**, 616, 986 (1929).

gehen die Ansichten noch auseinander¹⁾. *P. Karrer* und *Alex. Smirnow* hatten durch Destillation des Chitosans mit Zinkstaub Chitopyrrol (= α -Methyl-N-n. amylypyrrol) erhalten und hieraus den Schluss gezogen, dass die Verknüpfung der Glucosaminreste im Chitin wenigstens teilweise durch die Stickstoffatome vor sich geht. In diesem Fall müsste das Chitin also Gruppierungen nach Formel I enthalten.



Nehmen jedoch die Stickstoffatome an der Bindung der Glucosamingruppen keinen Anteil, so müssten sie im Chitosan in Form primärer Aminogruppen, entsprechend II, vorhanden sein.

Eine Entscheidung dieser Frage erhofften wir vom Methylierungsversuch. II sollte sich bis zu einem quartären Salz methylieren lassen. Dies ist indessen nicht der Fall. Durch zweimalige Methylierung des Chitosans mit Methyljodid, die teils ohne Lösungsmittel im zugeschmolzenen Rohr, teils in Methylalkohol ausgeführt wurde, nimmt dieses pro Stickstoffatom eine N-Methyl-Gruppe auf und weitere Methylierungsversuche führen dann zu keiner Steigerung des Methylgehaltes. Kocht man z. B. das Monomethylprodukt (als Base) längere Zeit mit Methylalkohol und einem grossen Überschuss an Methyljodid, so fällt schliesslich aus der Lösung ein Niederschlag aus, der jedoch lediglich das jodwasserstoffsaurer Salz des „Monomethyl-chitosans“ ist, das sich aus Methylchitosan und dem durch Hydrolyse entstandenen Jodwasserstoff gebildet hat.

Zur Berechnung der Analysen legen wir dem Chitosan die von *T. Araki*²⁾ vorgeschlagene Chitosanformel $(C_{14}H_{26}N_2O_{10})_x$ zugrunde, obwohl sie natürlich nicht besser als andere ähnliche Chitosan-bruttoformeln begründet ist.

Die Versuche scheinen zu zeigen, dass Chitosan nicht die Struktur eines normalen primären Amins besitzen kann.

Andererseits ist eine auf anderem Gebiet liegende Beobachtung auch mit Formel I schwer zu vereinen. Bei der Einwirkung von Benzolsulfochlorid auf Chitosan in Gegenwart von Alkali bildet sich ein N-Benzolsulfo-chitosan, das in Wasser ziemlich schwer, in verdünnter Alkalilauge dagegen leicht löslich ist. Aus „Monomethyl-chitosan“ lässt sich mittels Benzol-sulfochlorid ebenfalls ein N-Acylderivat

¹⁾ Helv. 5, 832 (1922). Vergl. dazu *K. Hess*, Die Chemie d. Cellulose, Leipzig 1928, S. 102; *Kurt H. Meyer* und *H. Mark*, B. 61, 1937 (1928); *P. Karrer* und *A. Hofmann*, Helv. 12, 619 (1929).

²⁾ Z. physiol. Ch. 20, 498 (1895).

Das chemische Verhalten des Chitosans und der Chitosanderivate ist demjenigen des Glucosamin-glucosids in vielen Beziehungen ausserordentlich ähnlich. Auch hier finden wir die abnorm grosse Resistenz gegen saure Hydrolyse. An den aus Chitosan durch enzymatischen Abbau gewonnenen Polyglucosaminen haben *P. Karrer* und *A. Hofmann* festgestellt¹⁾, dass sich deren Reduktionsvermögen bei einstündigem Kochen mit 4,3-proz. Salzsäure noch nicht ändert; 8,1-proz. vermehrte es bei einstündigem Sieden nur um 25% und erst bei einstündigem Erhitzen mit 38-proz. Salzsäure war nahezu völliger Zerfall in Glucosamin eingetreten. Diese Verhältnisse entsprechen völlig den am Glucosamin-methylglucosid beobachteten. — Auch darin besteht Übereinstimmung, dass salpetrige Säure bereits in der Kälte Chitosan völlig in reduzierenden Zucker verwandelt (Chitose). — Und endlich kann die Ablösung des Methylrestes im Glucosamin-methylglucosid als Methylamin beim Erhitzen mit Lauge mit der Chitopyrrolbildung aus Chitin auf eine Stufe gestellt werden: in beiden Fällen erfolgt die Eliminierung des mit einer Glucosaminmolekel verbundenen zweiten Restes (CH₃ bzw. Glucosamingruppe) als Stickstoffverbindung.

So drängt sich die Notwendigkeit auf, für Glucosamin-methylglucosid und Chitosan einen ähnlichen Ausdruck des Formelbildes zu suchen, wobei das von *Irvine* und *Hynd* vorgeschlagene Schema vielleicht den zur Zeit überzeugendsten Eindruck erweckt, da die Annahme solcher tautomerer Formen die verschiedenen Umsetzungen beider Substanzen am besten verständlich werden lässt.

Ein Unterschied zwischen Glucosamin-methylglucosid und Chitosan kann vielleicht darin gesehen werden, dass sich erstere Verbindung nach *Irvine* und *Hynd* am Stickstoff weiter methylieren lässt, während uns dies, wie oben ausgeführt wurde, mit Chitosan nicht geglückt ist. Doch hängt dies möglicherweise mit der verschiedenen Beständigkeit der tautomerer Formen beider Verbindungen zusammen.

Der Stickstoff des Chitosans lässt sich bei der Stickstoffbestimmung nach *van Slyke* quantitativ als elementarer Stickstoff abspalten. So fanden wir bei einem Chitosanpräparat:

N ₂ bestimmt nach <i>Dumas</i>	8,00%
N ₂ „ „ <i>van Slyke</i>	8,0 %, 7,9%

Dies ist insofern bemerkenswert, als Chitosan noch ca. 12% Acetyl enthält, die somit nicht an Stickstoff gebunden sein können. Den Nachweis von CH₃CO-Gruppen im Chitosan hat zuerst *Löwy* geführt²⁾, indem er das Kohlenhydrat längere Zeit mit Salzsäure und Zinn(II)-chlorid kochte, wobei sich Essigsäure bildete. Eine Nachprüfung hat diese Angabe bestätigt, aber es ist noch durchaus unklar, welcher Art die Atomgruppierung ist, die bei diesem Vorgang die Essigsäure liefert.

¹⁾ Helv. **12**, 618 (1929).

²⁾ Bioch. Z. **23**, 58 (1910).

Aus einem kürzlich erschienenen Referat über einen Vortrag¹⁾ ist ersichtlich, dass *G. Florence* und *J. Enselme* Hydrolysenversuche an Chitin ausgeführt haben, wobei sie so vorgingen, dass sie während der langsam verlaufenden Spaltung von Zeit zu Zeit Proben entnahmen, und in ihnen einerseits die Reduktionskraft nach *Bertrand*, andererseits den freien Aminostickstoff nach *van Slyke* bestimmten. Hierbei fanden sie, dass das Verhältnis von Reduktionskraft und *van Slyke*-Stickstoff sehr variabel ist, und sie schliessen daraus, dass zum mindesten in einem grossen Teil der Chitinmolekel eine völlige Unabhängigkeit zwischen der Amino- und der Aldehydfunktion existiert und somit auch keine Stickstoffverkettung der Glucosaminreste im Chitin vorkommen kann.

Die Autoren übersehen aber dabei, dass die stickstoffhaltigen Gruppen des Chitins alle acetyliert sind und daher auch für den Fall, dass zwischen Aminfunktion und Aldehydfunktion direkte Bindung vorliegt, eine Parallelität von Reduktionsvermögen und *van Slyke*-Stickstoff in den Abbauprodukten nie vorhanden sein kann; damit der Chitinstickstoff nach *van Slyke* bestimmbar wird, bedarf es der Entacetylierung, die mit der Abdeckung der aldehydischen Funktion nichts zu tun hat; so kommt es, dass ein Abbauprodukt des Chitins, das Chitosan, kein Reduktionsvermögen, aber maximalen Wert für *van Slyke*-Stickstoff, ein anderes Hydrolysenprodukt, das N-Acetylglucosamin hinwiederum maximale Reduktionskraft, aber keinen *van-Slyke*-Stickstoff aufweist.

Der Versuch von *Florence* und *Enselme* ist daher zur Abklärung der aufgeworfenen Frage ungeeignet.

Darstellung eines rohen Formyl-chitosans.

5 g staubfeines Chitosan und 5 cm³ 98-proz. Ameisensäure wurden am Rückfluss auf dem Ölbad erhitzt. Das Chitosan begann sich beim Zufügen der Ameisensäure zu lösen und war in der Wärme vollständig zu einer braunen Flüssigkeit aufgelöst. Wir erhitzen die Flüssigkeit während einer Stunde bei 125°; hierauf blieb sie über Nacht stehen. Dann fügten wir weitere 5 cm³ Ameisensäure hinzu und erhitzen während zwei Stunden weiter bei 125—135°. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung in 30 cm³ Wasser gegossen und Ammoniak bis zur Phenolphthalein-alkalischen Reaktion zugesetzt. Bald begann sich ein Niederschlag zu bilden, der beim Aufbewahren zunahm. Er wurde abgenutscht und mit Wasser gut ausgewaschen. Hierauf behandelte man ihn mit 15 cm³ 4-proz. wässriger Chlorwasserstoffsäure, in welcher sich Chitosan lösen würde, während 48 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur. Nennenswerte Mengen der Substanz wurden jedoch von der Säure nicht gelöst. Sie wurde daher erneut mit Wasser gewaschen

¹⁾ Bl. Soc. chim. de France, Procès-verbaux des séances No. 9, S. 7.

und getrocknet. Für den Versuch des enzymatischen Abbaus diente dieses Rohprodukt.

Propionyl-chitosan.

1 g Chitosan und 5 g Propionsäure-anhydrid wurden während zwei Stunden unter Rückflusskühlung im Ölbad auf 110—120° erhitzt. Nach dem Abkühlen extrahierte man den Überschuss von Propionsäure-anhydrid mit Alkohol, filtrierte und wusch den Rückstand mit Alkohol und schliesslich mit Wasser nach. Zwecks Abtrennung unveränderten Chitosans wurde der Niederschlag hierauf in 20 cm³ 10-proz. Salzsäure mehrere Stunden liegen gelassen, hierauf erneut abgenutscht, mit Wasser gewaschen und im Exsikkator getrocknet. Man erhielt so 1,23 g eines hellbraunen Pulvers von rohem Propionyl-chitosan, welches in dieser Form zum enzymatischen Abbauersuch diente.

Butyryl-chitosan.

Man erhitzt 1,1 g feinstes Chitosanpulver mit 2,7 g Buttersäure-anhydrid während zwei Stunden bei 110—120°. Nach dem Abkühlen wird die Masse mit Alkohol verdünnt, der Niederschlag abgenutscht, mit Alkohol und Wasser gewaschen und durch mehrstündiges Einlegen in 10-proz. wässrige Salzsäure von unverändertem Ausgangsmaterial befreit. Man erhält 1,3 g rohes Butyryl-chitosan in Form eines hellbräunlichen Pulvers.

Benzoyl-chitosan.

Dieses wurde nach der Methode von Fürth und Russo¹⁾ aus Chitosan und Benzoyl-chlorid in alkalischer Lösung bereitet. Ausbeute 2,5 g aus 2 g Chitosan. Die Verbindung ist vollständig unlöslich in verdünnter Salzsäure und Alkali.

Benzolsulfo-chitosan.

Wir lösten 2 g Chitosan in einer Mischung von 200 cm³ Wasser und 3 cm³ konz. Chlorwasserstoffsäure, machten unter Rühren diese Lösung durch Zugabe von 9-proz. Natronlauge eben alkalisch und fügten hierauf weitere 10 cm³ 9-proz. Natronlauge hinzu. Unter ständigem Turbinieren wurden hierauf allmählich 10 cm³ Benzol-sulfonsäure-chlorid zugetropft. Nach ca. 40 Minuten langem Rühren wurde die Reaktion neutral, worauf man in mehreren Portionen allmählich neue Lauge hinzusetzte, bis die Reaktion der Mischung schliesslich dauernd leicht alkalisch blieb. In der Lösung war ein reichlicher Niederschlag vorhanden, den man abfiltrierte und mit Wasser auswusch. Hierauf rührten wir ihn während drei Stunden in 10-proz. wässriger Chlorwasserstoffsäure, in welcher er indessen praktisch unlöslich war,

¹⁾ Beitr. z. chem. Physiol. und Path. **8**, 163 (1906).

filtrierten erneut und wuschen mit Wasser aus. Dieses Benzolsulfo-derivat des Chitosans löst sich in verdünnter Natronlauge ziemlich leicht. Zwecks Reinigung nahmen wir es daher unter Rühren in 200 cm³ 3-proz. Natronlauge auf, wobei eine leicht opalisierende Lösung entstand. Diese wurde filtriert und durch Zusatz von Salzsäure aus dem Filtrat die Verbindung erneut ausgefällt, hierauf abgenutscht und mit Wasser mehrmals ausgewaschen. Das Produkt wog nach dem Trocknen 1,84 g. Es ist ein farbloses Pulver, in verdünnter Salzsäure kaum, in Wasser mässig löslich (0,93% bei 21°), dagegen wird es von verdünnten Alkalilauge leicht aufgenommen.

9,24 mg Subst. gaben 0,37 cm³ N₂ (21,5°, 733 mm)
 7,361 mg Subst. gaben 5,21 mg BaSO₄
 $C_{14}H_{24}N_2O_{10}(C_6H_5SO_2)_2$ Ber. N 4,23 S 9,68%
 Gef. „ 4,40 „ 9,38%

Darstellung eines α -Naphtalinsulfo-chitosanpräparates.

Man löst 1 g Chitosan in 50 cm³ Wasser, dem einige Tropfen konz. Salzsäure zugesetzt sind, macht die Lösung mittels Natronlauge schwach alkalisch, setzt hierauf 25 cm³ 10-proz. Natronlauge und schliesslich eine Lösung von 5 g α -Naphtalin-sulfosäure-chlorid in 30 cm³ Benzol hinzu und rührt die Masse stark während acht Stunden. Wenn die Reaktion der Flüssigkeit neutral wird, setzt man neue Natronlauge hinzu, bis schliesslich dauernd alkalische Reaktion eingetreten ist. Der Niederschlag wird nach dem Abnutschen mit Benzol, hierauf mit Wasser gewaschen, und schliesslich in n. Chlorwasserstoffsäure suspendiert und längere Zeit darin digeriert. Er erwies sich in der verdünnten Säure praktisch unlöslich, was auf die Abwesenheit von unverändertem Chitosan hinweist. Schliesslich wird das Produkt abgenutscht und mit Wasser ausgewaschen. Ausbeute: 0,8 g.

Die Naphtalinsulfoverbindung des Chitosans ist beinahe unlöslich in Wasser, nur wenig löslich in verdünntem und mässig in konz. Alkali. In letzterer Beziehung besteht ein bedeutender Unterschied zwischen dem Benzolsulfo- und Naphtalinsulfo-derivat.

Die Schwefelbestimmung ergab einen für die angenommene Formel etwas zu tiefen Wert.

12,19 mg Substanz gaben 6,051 mg BaSO₄
 $C_{14}H_{24}N_2O_{10}(C_{10}H_7SO_2)_2$ Ber. S 8,4%
 Gef. „ 6,8%

Methylierung von Chitosan.

Staubfeines, gut getrocknetes Chitosan wurde mit dem 10-fachen seines eigenen Gewichtes Methyljodid in geschlossenen Glasröhren während fünf bis sechs Stunden im siedenden Wasserbad erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Röhre geöffnet, ihr Inhalt abgenutscht, und der Rückstand mit Äther gewaschen. Diese Substanz war in kaltem

Wasser leicht und praktisch vollkommen löslich, so dass in ihr zweifellos jodwasserstoffsaurer Salze von methyliertem und eventuell noch unmethyliertem Chitosan vorlagen. Wir lösten daher die ganze Substanzmenge in wenig Wasser, filtrierten die Flüssigkeit und machten dieselben hierauf durch Zugabe von Ammoniak alkalisch, wobei die methylierte Chitosanbase in Form eines sehr feinen Niederschlages ausfiel. Dieser Niederschlag wurde auf der Nutsche abfiltriert, mit Wasser, hierauf mit Alkohol und Äther ausgewaschen und schliesslich bei 80° im Vakuum getrocknet.

Dieses Produkt enthielt 5,6% an Stickstoff gebundenes CH₃, sowie 8,0% Stickstoff, stellte somit ein erst partiell methyliertes Chitosan dar.

Die Methylierung wurde daher in derselben Weise mit der einmal methylierten Substanz wiederholt. Der Verlauf des Prozesses war ähnlich wie während der ersten Methylierung. Nach dem Trocknen im Vakuum ergab das zweimal methylierte Produkt folgende Analysenzahlen:

an N gebundenes CH ₃ :	8,0% (erste Darstellung)
	8,1% (zweite „)
	7,2% (dritte „)

Ein „Monomethyl-chitosan“ C₁₄H₂₄N₂O₁₀(CH₃)₂ erfordert 7,33% CH₃.

Das zweimal methylierte Chitosanpräparat wurde hierauf einem dritten Methylierungsprozess unterworfen. In einigen Versuchen verfahren wir dabei in gleicher Weise wie bei den ersten Methylierungen, in andern Operationen wurde die Weitermethylierung in Methylalkohol vorgenommen. Im letzteren Fall verlief der Prozess in folgender Weise:

1 g des zweimal methylierten Produktes wurde mit 50 cm³ Methylalkohol und 18 cm³ Methyljodid während zwei Stunden unter Rückflusskühlung auf dem Wasserbad erwärmt, wobei keine sichtliche Veränderung der Reaktionsmasse eintrat. Wir dampften daher die Flüssigkeit auf ca. 20 cm³ ein, gaben erneut 20 cm³ Methyljodid hinzu und erhitzten weiter. Dabei erfolgte innerhalb einer Stunde vollständige Lösung der Substanz. Nach und nach begann sich ein neuer Niederschlag, bestehend aus dem jodwasserstoffsaurer Salz des methylierten Produktes, abzuscheiden, dessen Menge sich nach ca. vier bis fünf Stunden nicht mehr zu vermehren schien. Er wurde hierauf abgenutscht, und das Filtrat im Vakuum eingedampft.

Analyse des ausgefallenen Niederschlages (jodwasserstoffsaurer Salz des methylierten Chitosans):

10,47 mg Subst. gaben	9,393 mg AgJ (Methylimidbestimmung)
13,548 mg Subst. gaben	9,074 mg AgJ (Jodbestimmung)
9,330 mg Subst. gaben	0,33 cm ³ N ₂ (20°, 724 mm)
6,17 mg Subst. gaben	6,590 mg CO ₂ und 3,025 mg H ₂ O
C ₁₄ H ₂₄ N ₂ O ₁₀ (CH ₃) ₂ · 2HJ	Ber. CH ₃ 4,5 J 38,1 N 4,2 C 28,8 H 4,8%
	Gef. „ 5,74 „ 36,20 „ 3,85 „ 29,1 „ 5,4%

Diese Analyse zeigt, obwohl ihre Werte mit der für Chitosan angenommenen Formel nur annäherungsweise übereinstimmen, eindeutig, dass in der Verbindung ein Salz vorliegt, welches auf ein Atom Stickstoff eine Methylimidgruppe und eine Molekel Jodwasserstoffsäure enthält. Die Methylierung des „Monomethyl-chitosans“ ist somit nicht weiter gegangen.

Ein dreimal mit Methyljodid im Bombenrohr methyliertes Chitosan besass (als Base analysiert) 8,3% an Stickstoff gebundenes CH_3 .

Darstellung eines Benzolsulfoderivates von methyliertem Chitosan.

1 g eines nach der vorbeschriebenen Methode zweimal methylierten Chitosanpräparates mit ca. 8% CH_3 wurde in 50 cm^3 Wasser, welchem einige Tropfen Chlorwasserstoffsäure zugesetzt waren, gelöst. Dazu gaben wir 50 cm^3 10-proz. Natronlauge und hierauf nach und nach in kleinen Portionen 20 cm^3 Benzol-sulfochlorid und rührten die Masse während der ganzen Reaktionsdauer, die etwa acht Stunden betrug, kräftig. Von Zeit zu Zeit tropfte man neue Natronlauge ein, so dass die Mischung während der ganzen Reaktionsdauer schwach alkalisch blieb. Hierauf nutschten wir den Niederschlag ab, verrührten ihn während mehreren Stunden mit wässriger n. Chlorwasserstoffsäure, in welcher er kaum löslich war, filtrierten erneut ab und wuschen ihn zuerst mit verdünntem, hierauf absolutem Alkohol aus und trockneten ihn im Vakuum bei 90—100°. Das so erhaltene Benzolsulfoderivat des methylierten Chitins ist eine in Wasser sehr wenig, in verdünnter Säure und verdünntem Alkali kaum lösliches Produkt. Seine Analyse ergab:

S 8,37 CH_3 5,3 N 3,6%

Eine Verbindung der Zusammensetzung $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_{10}(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2)_2(\text{CH}_3)_2$ würde erfordern:

S 9,29 CH_3 4,35 N 4,0%

Auch in diesem Fall stimmen die gefundenen mit den von der genannten Formel geforderten Werten nicht gut überein, doch zeigt die Analyse, dass zur Hauptsache ein Benzolsulfoderivat eines methylierten Chitosans vorliegt.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

**Notiz zur Arbeit: Hans E. Fierz-David und August Brunner,
Bemerkung über die Lilienfeld-Seide (Nuera-Seide)**

von **Ernst Geiger.**

(5. IV. 30.)

Prof. *Fierz-David* hat sich kürzlich in zwei Publikationen¹⁾ über die *Lilienfeld*-Seide geäußert. Ihr Inhalt deckt sich aber nur teilweise mit den in der Industrie erhaltenen Resultaten.

Das Neue, worauf *Lilienfeld* in erster Linie in seinen Patenten²⁾ hingewiesen hat, ist das Verspinnen von Viskoselösungen in 55—80-proz. Schwefelsäure. Entgegen den Angaben von Prof. *Fierz* können auch warme Spinnbäder verwendet werden. Der Querschnitt der erhaltenen Fibrillen wird durch die im Spinnbad und im Viskoseschlauch herrschenden osmotischen Druckverhältnisse bedingt. Dies haben kürzlich *A. Lottermoser* und *C. Schiel*³⁾ in einer sehr schönen experimentellen Arbeit bewiesen. Ist der osmotische Druck im Bad und im Viskoseschlauch derselbe, so werden glatte, nahezu runde Querschnitte erhalten (Fig. 3, 4 und 5 auf der Tafel); besteht hingegen eine Differenz, so sind die Querschnitte gekerbt (Fig. 1 und 2). Die dynamischen Messungen dieser fünf Seiden haben ferner gezeigt, dass die Seiden, welche einen glatten, nahezu runden Querschnitt aufweisen, die grösste Reissfestigkeit besitzen. Bei ihnen ist der Qualitätsausfall der beste, und sie haben deshalb in erster Linie ein wirtschaftliches Interesse. Neben der Verwendung von konzentrierter Schwefelsäure als Spinnbad spielt allerdings die Streckung des noch nicht vollständig koagulierten Fadens eine grosse Rolle. Durch dieses Strecken wird eine Parallellagerung der Micellen erreicht. *H. Mark*⁴⁾ hat bewiesen, dass eine Parallelität zwischen dem Grad der Orientierung der Micellen und der Reissfestigkeit des Fadens besteht. Dieses Strecken (Dehnen) gestattet nun, die Festigkeit des fertigen Fadens zu erhöhen. Dasselbe wird vorteilhaft durch sehr rasches Spinnen, bis 120 m in der Minute, erzielt⁵⁾. Prof. *Fierz* geht wohl zu weit, wenn er behauptet, die *Lilienfeld*-Seide sei die erste nach dem Streckspinnverfahren hergestellte Viskoseseide. Es ist eigentlich jede Viskoseseide, die einen Fibrillentiter von weniger als 3 Denier pro Fibrille besitzt, nach demselben Streckspinnverfahren hergestellt. Es ist ja praktisch nicht möglich, so kleine Filiärenlöcher zu verwenden, dass in der Filière und im Spinnbad

¹⁾ Naturwissenschaften **17**, 704 (1929); Helv. **13**, 47 (1930).

²⁾ Schweiz. P. 122 788; E. P. 274 521; F. P. 626 907.

³⁾ Z. angew. Ch. **43**, 81 (1930).

⁴⁾ *Melliand's Textilberichte* **10**, 698 (1929).

⁵⁾ Schweiz. P. 134 576; F. P. 655 519; man vergl. auch D. R. P. 308 427.

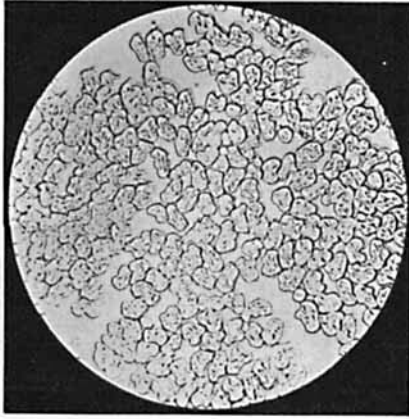


Fig. 1. *Lilienfeld*-Seide 100 Den./100 Fibrillen
Vergrößerung 205 ×

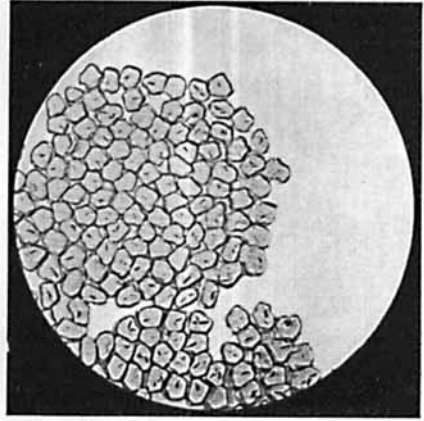


Fig. 2. *Lilienfeld*-Seide 100 Den./100 Fibrillen
Vergrößerung 205 ×

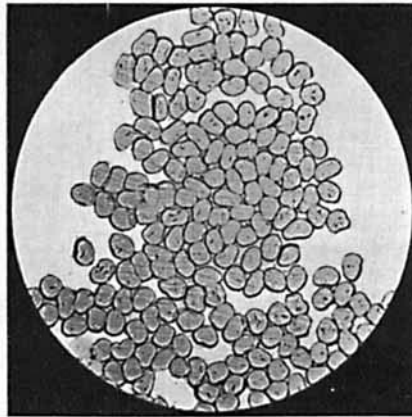


Fig. 3. *Lilienfeld*-Seide der Nuera Artf. Silk Co.
150 Denier/120 Fibrillen. Vergrößerung 205 ×

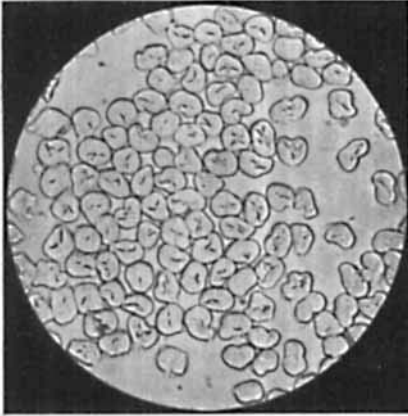


Fig. 4. *Lilienfeld*-Seide von Glanzstoff
(Oberbruch) 90 Denier/75 Fibrillen

	Reissfestigkeit in g/Den.	Bruchdehnung in %
trocken	4,35	12,6
nass	3,10	11,5

Vergrößerung 235 ×

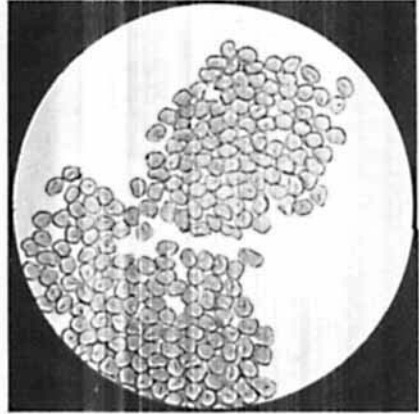


Fig. 5. *Lilienfeld*-Seide von Courtaulds
80 Denier/100 Fibrillen

	Reissfestigkeit in g/Den.	Bruchdehnung in %
trocken	5,1	6,0
nass	3,1	5,0

Vergrößerung 205 ×

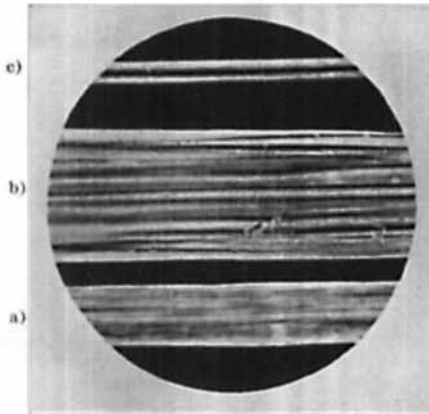


Fig. 6. a) Viskoseseide Emmenbrücke
150 Denier/50 Fibrillen
b) Celtaseide Emmenbrücke
150 Denier/40 Fibrillen
c) Kupferseide Bemberg
60 Denier/90 Fibrillen
Vergrößerung 235 ×

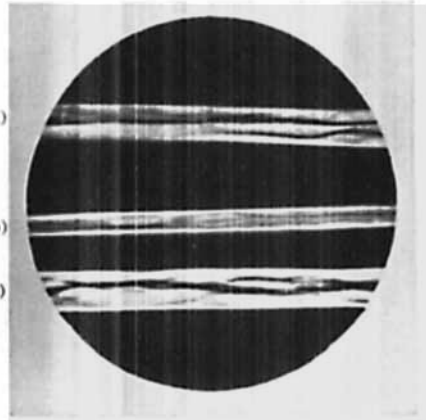


Fig. 7. a) *Lilienfeld*-Seide Glanzstoff
(Oberbruch) (Fig. 4)
b) *Lilienfeld*-Seide Courtaulds
(Fig. 5)
c) *Lilienfeld*-Seide Nuera Artf. Silk Co.
(Fig. 3)
Vergrößerung 235 ×

dieselben Geschwindigkeiten vorliegen. Wenn der Fibrillentiter ca. 2,5 Denier beträgt, ist die Viskosegeschwindigkeit in der Filière etwa die Hälfte der Geschwindigkeit des halb koagulierten Fadens im Bad. Bei der Stapelfaser, die einen Fibrillentiter von 1,5—2 Denier besitzt, ist der Unterschied bedeutender. Da die *Lilienfeld*-Seide meistens einen Fibrillentiter von 0,8—1,2 Denier aufweist, so ist hier der Unterschied noch etwas grösser. Es liegt deshalb nur ein gradueller und kein prinzipieller Unterschied vor. Die Streckung des Fadens kann auch zwischen zwei Walzen mit verschiedener Umfangsgeschwindigkeit ausgeführt werden¹⁾. Durch dieses Ausziehen des Fadens im halbkoagulierten Zustand wird eine Orientierung der Micellen erreicht. *J. R. Katz* hat als erster beim Kautschuk eine solche Orientierung durch Dehnen erzielt. Bei der *Lilienfeld*-Seide hat dann *Mark*²⁾ mit Hilfe des Röntgen-*diagramms* eine gewisse Orientierung festgestellt. Prof. *Fierz* glaubt durch Dunkelfeldaufnahmen von Fibrillen ihre Micellarstruktur nachzuweisen; als Beleg zeigt er einige solcher Aufnahmen. Die beobachtete Streifung der Fibrillen, die sogenannten „fliessenden Linien“, werden indes nicht durch das Strecken des Fadens hervorgerufen, sondern sind durch Lichtreflexe an der Oberfläche der Fibrille bedingt. Wie die Querschnittsaufnahmen zeigen, ist die von Prof. *Fierz* untersuchte Seide etwas gekerbt. Diese erhöhten Stellen geben dann bei der photographischen Aufnahme helle Streifen, da sie stärker beleuchtet sind. Gewöhnliche Viskoseseide, die viel stärker gekerbt ist und ohne jegliche Streckung gesponnen wurde, zeigt deshalb eine viel feinere und stärker ausgeprägte Streifung, Fig. 6a. Ähnliche Aufnahmen wurden bereits schon öfters veröffentlicht³⁾.

Eine gute *Lilienfeld*-Seide hat bezüglich Feinfibrilligkeit und Querschnitt grosse Ähnlichkeit mit Kupferseide. Der Querschnitt ist ganz glatt und nahezu rund. Zum Unterschied von Kupferseide befindet sich im Innern des Fadens ein kleines Lumen, Fig. 4, das sehr charakteristisch für *Lilienfeld*-Seide ist. Es sind dies kleine Hohlräume, die beim Spinnen durch die entstehenden Gase hervorgerufen werden. Es scheint, dass der äussere koagulierte Schlauch nur eine Zeitlang für die im Innern des Fadens sich entwickelnden Gase durchlässig ist. Ein kleiner Rest wird zurückgehalten und bildet dann diese Hohlräume. Wenn die Hohlräume gross sind, geht der Glanz des Fadens zurück. Im übrigen gibt die *Lilienfeld*-Seide die Reaktionen der gewöhnlichen Viskoseseide. Als Gase kommen in erster Linie Schwefelkohlenstoffdampf und Kohlendioxyd in Frage. Schwefelwasserstoff ist in der konzentrierten Schwefelsäure und ganz besonders bei höherer Spinn-temperatur nicht beständig. Er wird zu Schwefel oxydiert, und das sich gleichzeitig bildende Schwefeldioxyd bleibt im Spinnbad gelöst.

¹⁾ *Benno Borzykowski*, D. R. P. 384 205.

²⁾ *Papierfabr.* 27, 712 (1929).

³⁾ *Reinthal*, *Die Kunstseide*, Berlin 1926, S. 85.

Prof. *Fierz* gab dann weiter der Meinung Ausdruck, dass ein rasches Spinnen, 70 m/Min., sowie ein Streckspinnen erst durch gewisse Badzusätze¹⁾ ermöglicht wird. Dies trifft wohl kaum zu. Diese Zusätze erniedrigen die Oberflächenspannung des Bades und schaffen dadurch etwas günstigere Koagulations- und Fixierungsverhältnisse; sie bedingen aber ganz und gar nicht die Streckbarkeit des Fadens. Diese letztere ist in erster Linie eine Funktion des Sulfidierungsgrades des Xanthogenates bzw. der Reife der verwendeten Viskose. Je stärker sulfidierte Viskose verwendet wurde, desto länger bleibt der Faden in einem streckungsfähigen Zustand. Solche höher sulfidierten Xanthogenate, sogenannte unreife Viskose, wurden schon früh verwendet²⁾. Es besteht dann noch weitere Zusammenhänge zwischen dem Reifegrad der Alkalicellulose und ihrem Sulfidierungsgrad einerseits und der Badkonzentration und der Badtemperatur andererseits.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die von Prof. *Fierz* untersuchte *Lilienfeld*-Seide nicht die charakteristischen Merkmale aufweist, die einer *Lilienfeld*-Seide von hoher Festigkeit eigen sind. Was er eigentlich zeigt, das sind eher Fabrikationsfehler, wie man sie auch bei der gewöhnlichen Viskoseseide kennt³⁾. Am Schluss seiner Arbeit wird ein ziemlich kompliziertes Verfahren zur Herstellung von mikroskopischen Schnitten von *Lilienfeld*-Seide beschrieben. Man kann mit einfacheren Hilfsmitteln bessere Schnitte erzielen. Die Schnitte für die hier gezeigten Bilder wurden in der folgenden Art und Weise hergestellt: Die Seidenfäden wurden in der Axe einer zylindrischen Form eingespannt. Dann wird die Form mit Hartparaffin ausgegossen. Man lässt in kaltem Wasser erkalten, öffnet die Form, nimmt das Kerzchen heraus und stellt Schnitte vermittelst eines Mikrotoms her.

Die Direktion der *Société de la Viscose Suisse* hat mir in verdankenswerter Weise die Erlaubnis zur Publikation der vorstehenden Notiz gegeben.

Chemisches Laboratorium der Société de la Viscose Suisse,
Emmenbrücke.

¹⁾ F. P. 607 600, *Pott & Co.* Gegenstand dieser Erfindung ist eine alkylierte Naphthalinsulfosäure. Man vergl. auch D. R. P. 336 558 und 449 114.

²⁾ D. R. P. 389 384; 480 478.

³⁾ *F. Reinthaler*, Die Kunstseide, Berlin 1926, S. 63 und 64.

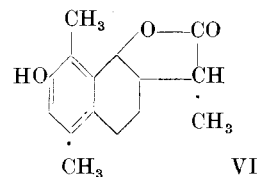
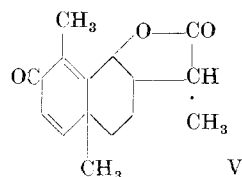
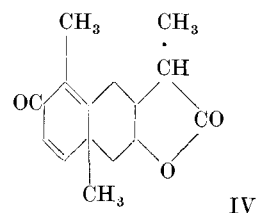
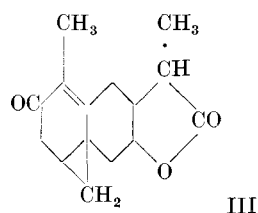
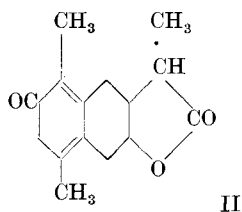
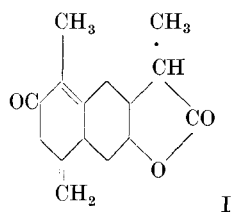
Höhere Terpenverbindungen XLI¹⁾.

Die Konstitution des Santonins

von L. Ruzicka und E. Eichenberger.

(4. IX. 30.)

Gegenüber den älteren Santoninformeln, unter denen die von *Francesconi* und *Cusmano*²⁾ (I) den Eigenschaften des Santonins noch am besten gerecht wurde, brachten kürzlich *G. R. Clemo*, *R. D. Haworth* und *E. Walton* ein neues Moment zur Diskussion, das zunächst in der Formel IV seinen Ausdruck fand³⁾ und nach neuesten Resultaten in V abgeändert wurde⁴⁾. Da aber auch nach der Aufstellung der Formel IV in der Literatur immer noch von verschiedener Seite⁵⁾ an der alten Formel von *Cannizzaro*⁶⁾ (Formel II) festgehalten wird, so erscheint es zunächst nötig, auf die wesentlichen Unterschiede dieser Formeln und deren experimentelle Grundlagen kurz einzugehen, wobei auch noch ein anderer Typus von Santoninformeln, vertreten durch die von *Angeli* und *Marino*⁷⁾ (Formel III), mitberücksichtigt werden soll.



¹⁾ Vgl. XL. Mitt. in A. **476**, 70 (1929).

²⁾ G. **38**, II. 109 (1908).

⁵⁾ *Wedekind, Goost und Jäckh*, B. **63**, 50 (1930), sowie *H. Bergs*, B. **63**, 1285 (1930).

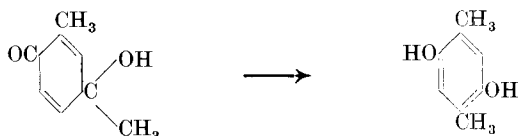
⁶⁾ G. **23**, I. 286 (1893).

⁷⁾ *Atti Accad. Lincei* [5], **16**, I. 157 (1907).

³⁾ Soc. **1929**, 2368.

⁴⁾ Soc. **1930**, 1110.

Die Stellung der Lactongruppe nach Formel V ist einwandfrei bewiesen, da es *Clemo, Haworth und Walton*¹⁾ gelang, das Desmotropo-santonin, das von *Andreocci*²⁾ aus Santonin durch Einwirkung von Mineralsäuren hergestellt war, auf synthetischem Wege zu gewinnen und so die Formel VI für Desmotropo-santonin sicherzustellen³⁾. *Clemo, Haworth und Walton* erklären sich die Bildung des Desmotropo-santonins durch Wanderung der im Santonin an der Kondensationsstelle der beiden Sechsringe gebundenen Methylgruppe und stellen diese Reaktion in Parallele mit der von *Bamberger und Brady*⁴⁾ beobachteten Umlagerung:



Es fragt sich nun, wie weit die Formulierung des ungesättigten Ringes nach IV und V den Vorzug verdient vor der in den älteren Formeln. Dabei sind besonders zwei noch nicht völlig aufgeklärte Punkte zu beachten: 1. die Zahl und die Lage der Doppelbindungen, sowie 2. der Bindungsort der einen Methylgruppe. Bezüglich des ersten Fragenkomplexes ist hervorzuheben, dass die Formel II ausserordentlich unwahrscheinlich ist, da sie nichts anderes vorstellt als die Ketoform eines Phenols (des Desmotropo-santonins). Es ist nun aber nicht einzusehen, warum gerade an diesem Beispiel die Möglichkeit eines gesonderten Bestehens der Keto- und Enolform eines Phenols, wie es sonst noch nie beobachtet wurde, gegeben sein soll. Daher scheint uns auch die Formulierung des ungesättigten Ringes nach I der Wirklichkeit wesentlich näher zu kommen, da hier dem Übergang in die Enolform eine Wanderung der einen Doppelbindung vorausgehen müsste. Gegen die Formel III würde die leichte katalytische Hydrierbarkeit des Santonins zum Tetrahydroderivat sprechen, obwohl zuzugeben ist, dass wir über das Verhalten von Dreiringen des Typus der Formel III bei der katalytischen Hydrierung ganz im ungewissen sind. Auch der Versuch von *G. Banchi*⁵⁾, durch Bestimmung der Dispersion des Santonins und einiger seiner Derivate eine Entscheidung zu treffen zwischen den Formeln mit zwei Doppelbindungen und denen mit nur einer Doppelbindung und einem labilen Ring hat keine Klarheit in das Gebiet gebracht. Ebenso wenig bringen uns die experimentellen Beiträge von *Clemo, Haworth und Walton* hier weiter, da von denselben nur einen

¹⁾ Soc. 1930, 1110.

²⁾ G. 23, 469 (1893); B. 31, 3131 (1898).

³⁾ *H. Bergs*, l. c., vertritt auch die Bindung des Lactonsauerstoffs an der α -Stellung des hydrierten Naphtalinringes wegen der Analogie im chemischen Verhalten der Hypo-santoninsäure und gewisser Tetrahydro-naphtalinderivate.

⁴⁾ B. 33, 3642 (1901).

⁵⁾ G. 58, 77 (1928).

Benzolring enthaltende Abkömmlinge des Santonins synthetisiert wurden. Auch der obengenannte Punkt 2 erscheint keineswegs geklärt, da man bisher noch keine Derivate des Santonins kennt, bei denen mit Sicherheit nachgewiesen wäre, wo die strittige Methylgruppe gebunden ist. Es ist bei keinem Santoninderivat die Abwesenheit der einen Methylgruppe in der α -Stellung des Hydronaphtalinringes nachgewiesen¹⁾. Wir haben daher versucht, durch eine geeignete Dehydrierungsoperation Auskunft über den Bindungsort dieser Methylgruppe zu erhalten.

Zunächst wurde versucht, durch Behandlung von Tetrahydro-santonin mit Natrium in absoluter alkoholischer Lösung den Lactonring zu einer Glykolgruppe zu reduzieren, wobei gleichzeitig die Ketogruppe mitydriert werden sollte²⁾. Die verschiedenen Versuche, aus dem Hydrierungsprodukt das Wasser, sei es auf direktem oder indirektem Wege, vollständig abzuspalten, sind gescheitert, da sich als Zwischenprodukt ein Körper mit indifferentem Sauerstoff, wohl einen Tetrahydro-furanring enthaltend, bildete. Wäre die Entfernung des Sauerstoffs restlos gelungen, so hätte man bei der Dehydrierung des Kohlenwasserstoffs mit dem Kohlenstoffgerüst I—II 1,4-Dimethyl-6-isopropyl-naphtalin erhalten müssen, beim Vorliegen eines Kohlenstoffgerüsts nach den Formen IV und V dagegen Eudalin (4-Methyl-6-isopropyl-naphtalin).

Wir haben daher einen anderen Weg eingeschlagen, unter Verzicht auf die Erhaltung aller Lacton-kohlenstoffatome im Dehydrierungsprodukt. Zu diesem Zwecke wurde durch energische katalytische Hydrierung das Hexahydro-santonin hergestellt und dieses mit Selen nach der *Diels'schen* Methode dehydriert. Wir erhielten dabei glatt das 1-Methyl-7-äthyl-naphtalin, dessen Pikrat und Styphnat identisch waren mit den Derivaten des von *Harvey*, *Heilbron* und *Wilkinson*³⁾ synthetisch gewonnenen Kohlenwasserstoffs. Danach ist ein Kohlenstoffgerüst nach Formel I oder II vollständig ausgeschlossen, während die Formel V eine weitere wichtige Stütze erhalten hat. Aus einem Körper nach Formel I oder II hätte sich bei der Dehydrierung das 1,4-Dimethyl-6-äthyl-naphtalin bilden müssen. Es wurde noch zur Erhöhung der Sicherheit unseres Befundes dieser Kohlenwasserstoff synthetisch hergestellt, und er erwies sich deutlich verschieden vom Dehydrierungsprodukt des Hexahydro-santonins.

Wir haben bei der Diskussion der Dehydrierungsergebnisse die Formel III weggelassen, da sich dieselbe nach dieser Methodik nicht in zuverlässiger Weise prüfen lässt. Denn je nach der Richtung der Öffnung des labilen Ringes hätte im Dehydrierungsprodukt die eine Methylgruppe erhalten oder abgespalten sein können. Die Formeln I—III und analoge können jedoch wohl endgültig ausgeschlossen werden, wenn man den systematischen Abbau des Santonins von *Angeli* und *Marino*⁴⁾ berücksichtigt, der auch für die Lage der Doppelbindungen ge-

¹⁾ Auch *Bergs* hat eine analoge Bemerkung gemacht.

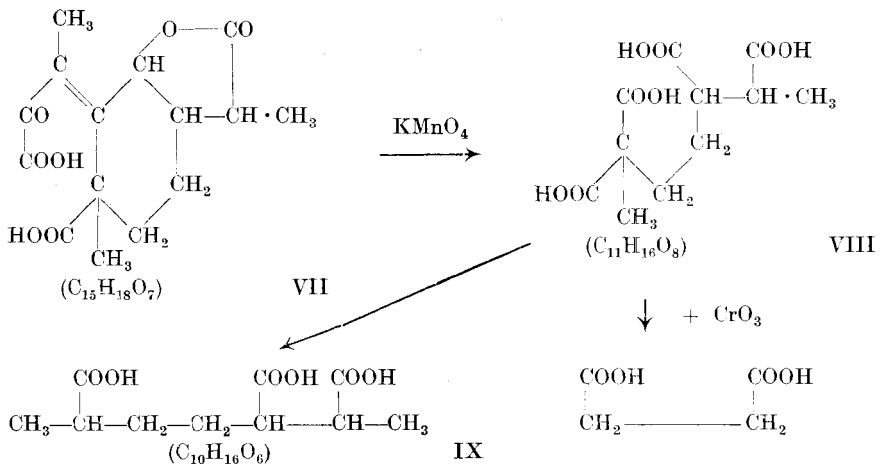
²⁾ Diese Versuche wurden gemeinsam mit *J. A. van Melsen* in Utrecht unternommen noch vor der Publikation der Formeln IV und V.

³⁾ Soc. 1930, 423. Wir sind Herrn Prof. *Heilbron* zu grossem Danke verpflichtet für die Überlassung seiner Präparate für Vergleichszwecke.

⁴⁾ Mem. Accad. Lincei [5] 6, 385 (1907); [5] 33, II. 10 (1924); B. 46, 2233 (1913).

mäss der Formel V beweisend ist. Merkwürdigerweise wurde das Resultat dieses ebenso eleganten wie sorgfältigen Abbaus bisher bei der Diskussion der Santoninformeln vollständig übergangen¹⁾. Da uns aber dieser Abbau von ausschlaggebender Bedeutung für die endgültige Klärung der Konstitution des Santonins zu sein scheint, so möchten wir ihm hier unter Benützung der Formel V für Santonin näher betrachten. Es ist dies die einzige Formel, die die Entstehung aller von *Angeli* und *Marino* beobachteten Abbauprodukte erklärt.

Diese Autoren erhielten bei der gelinden Oxydation von Santonin mit Permanganat in alkalischer Lösung ein Dioxy-santonin, das bei weiterer Einwirkung von Permanganat eine syrupöse Keto-dicarbonsäure liefert, die mit Phenylhydrazin ein Umsetzungsprodukt der angeblichen Formel $C_{15}H_{20}O_5(N_2H \cdot C_6H_5)_2$ ergibt. Letzteres ist nach der Titration noch zweibasisch. *Angeli* und *Marino* betrachten das Produkt als Di-phenylhydrazon und glauben, dass ihm eine Dicarbonsäure $C_{15}H_{20}O_7$ zugrunde liege. Es ist noch erwähnenswert, dass *Barzellini* und *Gialdini*²⁾ bei der Ozonisation des Santonins ein gleich zusammengesetztes Umsetzungsprodukt mit Phenylhydrazin erhalten



haben. Von der Formel V leitet sich nun durch Aufspaltung der zwischen den beiden tertiären Kohlenstoffatomen liegenden reaktionsfähigeren Doppelbindung³⁾ eine Keto-dicarbonsäure $C_{15}H_{18}O_7$ (Formel VII) ab,

¹⁾ Auch *Marino* und *Angeli* vernachlässigten ihre Resultate bei der Aufstellung der Formel III.

²⁾ Atti Accad. Lincei [5] 17, I. 248 (1908).

³⁾ Dass die andere zwischen quaternären Kohlenstoffatomen liegende Doppelbindung reaktionsträger ist, folgt auch aus dem Resultat der partiellen katalytischen Hydrierung, wobei man nach *Wedekind*, *Goost* und *Jäckh*, l. c., wenn auch in schlechter Ausbeute, ein Dihydro-santonin erhalten kann.

während man die Bildung eines analogen Körpers mit der von den italienischen Forschern vermuteten Formel $C_{15}H_{20}O_7$ aus keiner irgendwie in Betracht kommenden Santoninformel ableiten könnte. Die Zusammensetzungen der Di-phenylhydrazone nach beiden Formeln unterscheiden sich übrigens so wenig voneinander, dass sich auf Grund der angegebenen Analysenwerte¹⁾ keine Entscheidung zwischen denselben treffen liesse.

	C	H	N
$C_{27}H_{32}O_5N_4$ (abgeleitet von $C_{15}H_{20}O_7$)	65,82	6,54	11,38 %
$C_{27}H_{30}O_5N_4$ (abgeleitet von $C_{15}H_{18}O_7$)	66,09	6,16	11,42 %
Gef. von <i>Angeli</i> und <i>Marino</i>	65,95	6,85	11,45 %
Gef. von <i>Bargellini</i> und <i>Gialdini</i>	65,95	6,43	11,06 %

Man kann also somit für die Keto-dicarbonssäure die wasserstoffärmere Formel annehmen, von der sich übrigens auch die weiteren Abbauprodukte zwanglos ableiten lassen. Dass die Verbindung $C_{15}H_{18}O_7$ eine α -Ketosäure ist, folgt aus der Abspaltung von Kohlendioxyd beim Behandeln derselben mit Bleiperoxyd. Bei der weiteren energischeren Oxydation mit Permanganat in alkalischer Lösung oder aber noch besser mit Salpetersäure liefert die Keto-dicarbonssäure neben Oxalsäure eine krystallisierte Tetracarbonssäure $C_{11}H_{16}O_8$, der im obigen Zusammenhange die Formel VIII zukommt. Beim Erhitzen der letzteren bildet sich unter Wasser- und Kohlendioxydabspaltung das gleichfalls gut krystallisierte saure Anhydrid $C_{10}H_{14}O_5$, das beim Auflösen in Lauge die Tricarbonssäure $C_{10}H_{16}O_6$ liefert, die die Formel IX besitzen muss. Mit der Formel VIII der Tetracarbonssäure steht auch im Einklang, dass bei deren Oxydation mit Chromsäure Bernsteinsäure gebildet wird.

Da sich alle diese Abbauprodukte nur aus der Formel V für Santonin ableiten lassen und dieselbe auch mit allen anderen Umsetzungen dieses Körpers im Einklang steht, so scheint uns die Formel V mit einer an Sicherheit grenzenden Wahrscheinlichkeit die Konstitution des Santonins wiederzugeben²⁾.

Diesem Resultat kommt eine über den Einzelfall hinausgehende Bedeutung zu. Wir hatten schon seinerzeit darauf hingewiesen³⁾, dass das Santonin, unter Berücksichtigung eines Kohlenstoffgerüsts nach den Formeln I oder II, zu den Sesquiterpenverbindungen einzureihen

¹⁾ Mit Ausnahme des H-Wertes von *Angeli* und *Marino*. Den ganzen Analysenwerten kann aber schon deshalb nicht der äusserste Grad von Genauigkeit zukommen, da sich das Di-phenylhydrazon nicht umkrystallisieren liess, sondern nur durch Umfällung gereinigt werden konnte.

²⁾ Zur völligen Sicherstellung haben wir mit einer Synthese der Säure IX begonnen und werden darüber später berichten.

³⁾ *Helv.* **5**, 355 (1922). Vgl. auch *Ruzicka*, Über Konstitution und Zusammenhänge in der Sesquiterpenreihe, Berlin, 1928, S. 50.

ist, da dieses Kohlenstoffgerüst in drei Isoprengerüste zerlegt werden kann. Während sich alle anderen Sesquiterpene mit bekanntem Kohlenstoffgerüst von einer regelmässig gebauten Drei-isoprenkette ableiten lassen, würde das Santonin vom Typus I oder II durch eine unregelmässige Zusammenlagerung von Isoprengerüsten entstanden sein. Die Formel V des Santonins stimmt dagegen im Kohlenstoffgerüst mit der Eudesmolgruppe der Sesquiterpene überein, wodurch das Santonin seine Ausnahmestellung unter den Sesquiterpenen verliert.

Experimenteller Teil.

Hexahydro-santonin.

10 g aus reinstem Alkohol frisch umkrystallisiertes Santonin wurden in etwa 50 cm³ Eisessig gelöst und in Gegenwart von 0,15 g Platinoxyd mit Wasserstoff geschüttelt. Nach einer Stunde war die für 3 Mol berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen. Als bei einem anderen Versuch 20 g Santonin mit der gleichen Menge des Katalysators reduziert wurden, blieb die Hydrierung nach Aufnahme von etwa 4,5 Atomen Wasserstoff stehen und ging erst bis ans Ende, als man noch 0,1 g Platinoxyd zusetzte. Es wurde dann vom Platin abfiltriert, mit dem dreifachen Volumen Wasser versetzt und unter gutem Rühren mit krystallisierter Soda neutralisiert. Das dabei abgeschiedene Produkt wurde abgetrennt, wonach man den Rest aus der Lösung durch Schütteln mit Äther isolierte. Das zuerst abgetrennte Produkt wurde auch in Äther gelöst, die vereinigten ätherischen Lösungen wurden mit Sodaauslösung und mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und dann auf ein kleines Volumen eingedampft. Dabei scheidet sich ein Teil des Hydrierungsproduktes krystallinisch ab. Beim vollständigen Eindampfen der Mutterlauge wird ein amorpher Rückstand erhalten, der bei längerem Stehen auch wieder teilweise krystallisiert. Die festen Anteile wurden verschiedene Male aus wenig Methylalkohol umkrystallisiert, wobei man schön ausgebildete Krystalle vom Smp. 210—211° (unkorr.) erhielt.

4,008 mg Subst. gaben 10,50 mg CO₂ und 3,42 mg H₂O

C ₁₅ H ₂₄ O ₃	Ber. C	71,37	H	9,55%
	Gef. „	71,43	„	9,55%

Die Analyse bestätigt also, dass hier ein Hexahydro-santonin vorliegt. Die Substanz reagiert auch dementsprechend nicht mehr mit Semicarbazid.

Dehydrierung des Hexahydro-santonins.

Sowohl das krystallisierte wie auch das amorphe Hydrierungsprodukt liefern beim Dehydrieren das gleiche Ergebnis. Die Produkte wurden mit der gleichen Gewichtsmenge Selen nach Diels 30 Stunden auf 240—320° erhitzt. Die beim Destillieren des Dehydrierungs-

produktes übergehende Flüssigkeit wurde durch nochmalige Destillation über Natrium gereinigt, wonach man eine bei etwa 110—150° (12 mm) siedende Hauptfraktion erhielt. Dieselbe lieferte in reichlicher Menge ein Pikrat, das nach Umkrystallisieren aus Alkohol bei 94° (nicht korr.) schmolz. Die Mischprobe mit dem unter den gleichen Bedingungen bei derselben Temperatur schmelzenden 1-Methyl-7-äthyl-naphtalin-pikrat (Originalpräparat *Heilbron*¹⁾) zeigt keine Depression.

4,567 mg Subst. gaben 9,54 mg CO₂ und 1,77 mg H₂O

C₁₉H₁₇O₇N₃ Ber. C 57,12 H 4,29%
Gef. „ 56,97 „ 4,34%

Das Styphnat schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 126°.

4,160 mg Subst. gaben 8,415 mg CO₂ und 1,63 mg H₂O

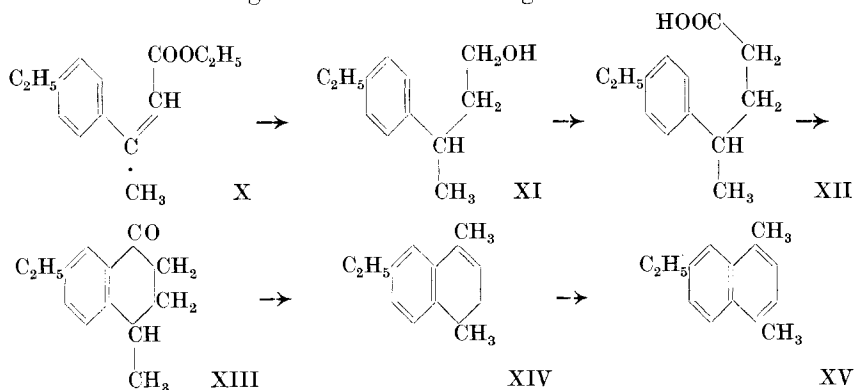
C₁₉H₁₇O₈N₃ Ber. C 54,92 H 4,13%
Gef. „ 55,17 „ 4,38%

Zum Vergleich wurde aus dem uns von Prof. *Heilbron* in freundlicher Weise überlassenen 1-Methyl-7-äthyl-naphtalin das Styphnat hergestellt, das bei der gleichen Temperatur schmolz. Die Mischprobe beider Präparate zeigte keine Depression.

Synthese des 1,4-Dimethyl-6-äthyl-naphtalins

(bearbeitet von *H. Ramondt* und *A. Wick*.)

Das benötigte schon bekannte p-Äthyl-acetophenon²⁾ wurde nach dem von *Noller* und *Adams*³⁾ angegebenen Verfahren durch Einwirkung von Essigsäure-anhydrid und Aluminiumchlorid auf die Schwefelkohlenstofflösung von Äthyl-benzol hergestellt. Der weitere Gang der Synthese ist durch folgende Formelreihe angedeutet:



Dieser Arbeitsgang ist in der Hauptsache der Synthese des Eudalins⁴⁾ nachgebildet und es sei daher auf die dort gegebenen genauen Vor-

¹⁾ *Harvey, Heilbron und Wilkinson* (l. c.) geben einen Schmelzpunkt von 97° an.

²⁾ *Klages und Lickroth*, B. **32**, 1558 (1899).

³⁾ *Am. Soc.* **46**, 1889 (1924).

⁴⁾ *Ruzicka und Stoll*, *Helv.* **5**, 923 (1922).

schriften hingewiesen. Hier möchten wir nur die wichtigsten Angaben machen und auf eine kleine Abweichung von den erwähnten Vorschriften hinweisen. Die oben formulierten Verbindungen und die weiteren Zwischenprodukte sind, mit Ausnahme des Ausgangs- und Endprodukts¹⁾, bisher in der Literatur noch nicht beschrieben.

Bei der Umsetzung des p-Äthyl-acetophenons mit Bromessigester und Zink in Benzollösung wird ein Gemisch des Oxyesters und des ungesättigten Esters (X) erhalten. Zur vollständigen Wasserabspaltung wurde das Gemisch nacheinander mit Phosphortribromid und dann mit Dimethylanilin behandelt, wonach man den reinen p-Äthyl-β-methyl-zimmtsäure-ester (X) erhält, Sdp. ungefähr 160° (12 mm). Die *Bouveault'sche* Reduktion des letzteren lieferte den γ-(p-Äthyl-phenyl)-butylalkohol (XI), Sdp. ungefähr 140° (12 mm). Dessen Bromid sott bei 128° (12 mm). Das daraus erhaltene Nitril wurde nicht isoliert, sondern direkt verseift. Die γ-(p-Äthyl-phenyl)-buttersäure (XII) siedet bei 175—180° (12 mm) als dickes Öl. Das Säurechlorid besitzt den Sdp. 110—115° (0,5 mm) und lieferte mit Aluminiumchlorid das 1-Methyl-6-äthyl-4-keto-1, 2, 3, 4-tetrahydro-naphtalin (XIII), das bei etwa 130—135° (0,7 mm) siedet. Nach der Umsetzung mit Methyl-magnesiumjodid und Destillation des Reaktionsprodukts wird direkt das 1,4-Dimethyl-6-äthyl-1,2-dihydro-naphtalin erhalten (XIV). Zur Dehydrierung wurde statt Schwefel Selen genommen. Es wurde dazu der Kohlenwasserstoff mit der gleichen Gewichtsmenge Selen 24 Stunden bei einer Badtemperatur von 280—300° am Rückfluss gekocht. Das Dehydrierungsprodukt wurde durch Destillieren über Natrium gereinigt. Das erhaltene 1,4-Dimethyl-6-äthyl-naphtalin (XV) sott bei etwa 115° (0,5 mm). Das daraus hergestellte Pikrat schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 85°.

3,986 mg Subst. gaben 8,48 mg CO₂ und 1,70 mg H₂O

C ₂₀ H ₁₉ O.N ₃	Ber. C 58,09	H 4,64%
	Gef. „ 58,02	.. 4,77%

Das Styphnat zeichnet sich durch eine besondere Unbeständigkeit aus. Beim Zusammengeben der Komponenten in molekularem Verhältnis und Verdunsten der Lösung scheidet sich neben dem Styphnat auch eine ziemliche Menge von Styphninsäure ab. Das rein gelbgefärbte Styphnat sintert bei 74° zu einem Skelett, wird bei 120° farblos und schmilzt bei etwa 175° (dem Schmelzpunkt der Styphninsäure).

Die Mikroanalysen wurden von Dr. *M. Furter* ausgeführt.

Zürich, Labor. für allgemeine und analytische Chemie
der Eidg. Techn. Hochschule.

¹⁾ Das Dimethyl-äthyl-naphtalin war schon von *Gucci* und *Grassi-Cristaldi*, *G.* **22**, *I.* **43** (1892) erhalten worden beim Erhitzen von Santinsäure und Dihydro-santinsäure; es wurden aber keine krystallisierten Derivate hergestellt.

Polymerisation und thermischer Zerfall des Acetylens

von P. Schläpfer und M. Brunner.

(6. IX. 30.)

Einleitung.

Die Kenntnis des Verhaltens des Acetylens bei höheren Temperaturen ist von Wichtigkeit für die gesamte Acetylentechnik, insbesondere für die Konstruktion der Acetylenentwickler, bei der Kompression zur Herstellung gelösten Acetylens, sowie auch bei seiner chemischen Verwendung (Synthesen usw.).

In erster Linie ist es das Gefährmoment, das Veranlassung gibt die Bedingungen festzulegen, unter denen das Acetylen in seiner Eigenschaft als endotherme Verbindung explosionsartig in seine Elemente zerfällt, und auch die Faktoren zu ergründen, durch welche ein solcher gefährlicher Zerfall eingeleitet werden kann; die ausgedehnte Verwendung des Acetylens bei wichtigen Synthesen erfordert ebenfalls eine genaue Kenntnis seines thermischen Verhaltens.

Der eine von uns legte dem Präsidenten der Association Générale du Carbure, Herrn A. Gandillon in Genf, ein Programm für die systematische Durchführung einschlägiger Untersuchungen vor mit der Bitte, die geplanten Forschungsarbeiten durch finanzielle Beihilfe fördern zu helfen. Er fand volles Verständnis, und durch die Gewährung von Mitteln konnten die Arbeiten im Mai 1929 in Angriff genommen werden. Sie sind noch nicht völlig abgeschlossen; gegenwärtig sind wir z. B. damit beschäftigt, die Geschwindigkeit des „explosiven“ Selbstzerfalles¹⁾ unter bestimmten Bedingungen messend zu verfolgen. Wir möchten an dieser Stelle Herrn A. Gandillon und der Association Générale du Carbure für das Verständnis, das sie unsern Arbeiten entgegenbrachten herzlich danken.

Im ersten Teile der vorliegenden Arbeit wurde an Hand einer statischen Versuchsmethode die jedem explosiven Selbstzerfall

¹⁾ Unter „explosivem“ Selbstzerfall verstehen wir das Analogon zur Selbstentzündung. Er trägt in der Regel den Charakter einer Verpuffung, ist also eigentlich nicht explosiv; er kann aber unter bestimmten Bedingungen in eine Explosion übergehen.

Die Temperatur des explosiven Zerfalles kann als diejenige Temperatur definiert werden, bis zu der das Gas adiabatisch erhitzt werden muss (ohne Katalysatoren), um Verpuffung oder Explosion herbeizuführen. Beim experimentellen Studium solcher Vorgänge ist natürlich adiabatische Erwärmung nicht durchzuführen und man muss sich mit möglichst schnellem Anheizen der Gase begnügen.

Unter explosivem Zerfall des Acetylens wird im Sprachgebrauch und in der Literatur der durch lokale Erhitzung (elektrischer Funke, glühender Platindraht usw.) eingeleitete Zerfall des Acetylens verstanden, der sich als Verpuffung oder Explosion durch die ganze übrige Gasmasse fortpflanzt.

vorausgehende Polymerisation von reinem Acetylen in Pyrex- und Quarzglasgefässen studiert.

Auf Grund von Gasanalysen und der zeitlichen Verfolgung des Druckabfalles konnte die Polymerisationsgeschwindigkeit bei verschiedenen Temperaturen, die sich bis ins Gebiet des explosiven Selbstzerfalles erstrecken, bestimmt und der Einfluss einiger Katalysatoren untersucht werden.

Unter bestimmten Bedingungen folgt der Polymerisation ein äusserst rasch verlaufender stürmischer Selbstzerfall in Kohlenstoff und Wasserstoff, der in der Regel den Charakter einer harmlosen Verpuffung aufweist, unter ungünstigen Verhältnissen aber in eine gefährliche Explosion übergehen kann. Der Temperatur- und Druckbereich, innerhalb dessen diese explosionsähnliche, unter beträchtlicher Wärme- und Druckentwicklung vor sich gehende Reaktion eintritt, wurde genau festgelegt. Dieser thermische Selbstzerfall ist wohl zu unterscheiden vom explosiven Zerfall, wie er durch lokale Erhitzung bei genügend hohen Drucken schon bei gewöhnlichen Temperaturen eingeleitet werden kann.

Der letzte Teil dieser Arbeit befasst sich mit der betriebstechnisch wichtigen Frage, inwieweit die im technischen Rohacetylen vorhandenen Verunreinigungen (Wasserdampf, Phosphor-, Schwefel- und Siliciumwasserstoff, Ammoniak usw.) sowie auch Luft bezw. Sauerstoff die Grenzen des explosiven Selbstzerfalles beeinflussen.

Versuchsanordnung.

Um schon von Anfang an eindeutige und möglichst durchsichtige Resultate zu erhalten, schien es uns zweckmässig, die Versuche nicht in Metallrohren durchzuführen, sondern in Gefässen aus Pyrex- oder Quarzglas, selbst auf die Gefahr hin, dadurch weniger den Verhältnissen der Technik nahezu kommen. Aus besonderen Versuchen ging nämlich hervor, dass Pyrex- und Quarzglas die Polymerisationsgeschwindigkeit nicht merklich beeinflussen. Die Reaktion verläuft also in Gefässen aus diesem Material in homogener Phase. Bekanntlich können Metalle sowohl die Polymerisation als auch den Zerfall in Kohlenstoff und Wasserstoff schon bei verhältnismässig niederen Temperaturen katalysieren. Durch die Abscheidung von Polymerisationsprodukten oder Russ werden sowohl die katalytischen Verhältnisse als auch der Betrag der Ableitung der Reaktionswärme verändert. Es war daher zweckmässig, das thermische Verhalten des Acetylen in Gefässen zu untersuchen, die aus einem Material bestanden, das keinerlei Wirkung auf die Polymerisation oder den Selbstzerfall ausübt, und durch Zusatz verschiedener Stoffe die spezifisch katalytische Wirksamkeit des betreffenden Stoffes in gut reproduzierbaren Versuchen zu studieren. Von besonderem Vorteil ist dabei, dass der Katalysator in bekannten

Mengen, mit bestimmter Oberfläche und katalytischer Wirksamkeit zugegeben werden kann.

Natürlich war durch die Wahl von Glas als Gefässmaterial das Druckintervall, über das die Versuche ausgedehnt werden konnten, relativ eng. Mehr als 3 Atm. wurden nicht angewandt. Beim explosiven Zerfall steigert sich dieser Druck infolge der hohen Wärmetönung noch sehr stark (bei adiabatischer Erwärmung um etwa das 10- bis 11-fache).

Die Reaktionsgefässe aus Pyrex- und Quarzglas waren daher starkwandig und klein; sie fassten $8,5 \pm 0,05 \text{ cm}^3$, wiesen eine Länge von etwa 7 cm und eine innere Weite von 1,5 cm, das etwa 7 cm lange Ansatzrohr, durch welches das Acetylen eingeleitet wurde, eine solche von 5 mm auf. Zu jedem einzelnen Versuche wurden sorgfältig gereinigte Gefässe verwendet.

Die gesamte Versuchsanordnung ist in Fig. 1 dargestellt. Sie ist ähnlich derjenigen, wie sie zur Bestimmung von Selbstzündtemperaturen schon von verschiedenen Forschern mit Erfolg angewandt wurde¹⁾. Sie besteht darin, dass man das Gas von bestimmtem Druck aus einem Behälter *G* plötzlich in das auf bestimmte Temperatur erhitzte evakuierte Reaktionsgefäss *R* strömen lässt und den Ausgleichsdruck am Manometer *M* sofort beobachtet.

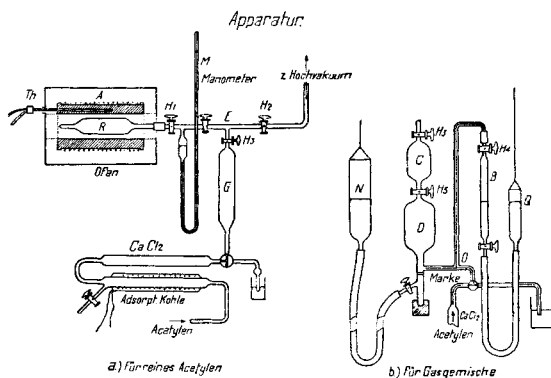


Fig. 1.

Das Acetylen wurde einer Dissous-Flasche²⁾ entnommen, zur Befreiung von Aceton über aktive Kohle, die häufig regeneriert wurde, und zur Trocknung über Calciumchlorid geleitet. Auf eine weitere Reinigung wurde verzichtet. Eine Bestimmung durch Absorption mit alkalischer Quecksilber(II)cyanid-Lösung ergab einen Gehalt von 99%.

¹⁾ Vgl. *White und Price, Soc. 115, 1462 (1919)*. *A. B. Sagulin, Z. physikal. Ch. [B], 1, 275 (1928)*.

²⁾ Für die liebenswürdige Überlassung dieser Flasche sprechen wir der Direktion der *Carba A.-G.*, Zürich, unseren verbindlichsten Dank aus.

Der Ofen *A* bestand aus einem dicken, gegen Wärmeabgabe gut geschützten, elektrisch geheizten Eisenblock mit einer weiten Bohrung für das Reaktionsgefäß und einer engen für das Thermometer.

Die Temperatur wurde mit einem Quarz-Platin-Widerstandsthermometer von *Heraeus*, das zuvor auf Grund der Erstarrungspunkte von Zinn, Cadmium, Zink und Antimon geeicht wurde, auf etwa $0,5^{\circ}$ genau bestimmt.

Das Manometer wurde mit einem grossen Quecksilbermanometer empirisch geeicht; es umfasste einen Druckbereich von 200—3000 mm Hg und höher.

Zur Bestimmung der Polymerisationsgeschwindigkeit wurden Kolben verwendet, die ein Kapillaransatzrohr mit Kapillarahn trugen. Der Kolben wurde zuerst am Hochvakuum evakuiert, dann mit einer bekannten Menge Acetylen gefüllt und unter Einhalten konstanten Volumens die Druckänderung an einem Quecksilbermanometer (an einem seitlichen kapillaren Ansatzrohr mit Marke angebrachten Schlauch mit Niveaugefäß, mit Quecksilber gefüllt) beobachtet. Nach einer bestimmten Zeit wird das Reaktionsgefäß herausgenommen, abgeschreckt und der Druck der Reaktionsgase bei Zimmertemperatur bestimmt. Dann wird ein bekannter Bruchteil der Gase mit Quecksilber in eine gasanalytische Apparatur¹⁾ übergeführt und mit alkalischer Quecksilber(II)cyanid-Lösung der Gehalt an unverändertem Acetylen bestimmt. Bei vielen, mehr qualitativen Versuchen wurde der Druckabfall mit dem in Fig. 1 dargestellten Manometer verfolgt. Allerdings strömte, da sich der Druck im Reaktionsgefäß ständig vermindert, ein schwer zu bestimmender Teil des im Manometer befindlichen Acetylens ins Reaktionsgefäß, so dass die Ausgangsacetylenmenge nicht genau bekannt ist. Bei mehr vergleichenden Versuchen stört dieser Übelstand indessen wenig.

Die Bestimmung der Grenzen des explosiven Selbstzerfalls wurde folgendermassen durchgeführt: Zuerst wurden *R* und *G* auf 0,05 bis 0,01 mm evakuiert und der Ofen auf die nötige Temperatur gebracht. Dann wurden die Hähne *H*₁ und *H*₂ geschlossen und das Manometer und *G* mit Acetylen von bestimmtem Drucke gefüllt.

Zuvor war durch verschiedene Messungen mit Stickstoff bestimmt worden, was für ein Druck sich bei einer bestimmten Temperatur des Ofens in *R* einstellt, wenn man aus *M* und *G* Stickstoff von bestimmtem, an *M* abgelesenen Druck ins evakuierte Reaktionsgefäß *R* strömen lässt. Auf diese Weise wurden Kurvenserien erhalten, aus denen sofort abgelesen werden kann, welcher Druck in *M* und *G* angewandt werden muss, um nach Öffnen von *H*₁ in *R* einen bestimmten Anfangs-Ausgleichsdruck zu erreichen. Diese Bestimmungen waren notwendig, weil bei Temperaturen über 500° Acetylen, wenn es nicht spontan in

¹⁾ Siehe Soc. 1928, 2832.

seine Elemente zerfällt, sich derart rasch unter starker Druckabnahme polymerisiert, dass der Anfangsdruck zur Zeit 0 am Manometer nicht genau abgelesen werden kann.

Nachdem nun G und M mit Acetylen von bestimmtem Drucke gefüllt worden sind, wird Hahn H_1 rasch geöffnet. Das in R einströmende Acetylen nimmt schon nach wenigen Sekunden die Temperatur des Ofens an, da der Reaktionskolben klein und die Durchmischung des Gases eine wirksame ist.

Um bei höheren Drucken ein eventuelles Übergreifen des explosiven Zerfalles auf M und G zu verhüten, war die Bohrung von Hahn H_1 nur 1 mm. Der explosive Zerfall blieb so bei allen Versuchen auf das Reaktionsgefäß beschränkt.

Wenn in R kein Selbstzerfall erfolgt, so tritt Polymerisation unter starker Druckverminderung ein. In diesem Falle wird das Reaktionsgefäß rasch entfernt und eine neue Bestimmung mit einem andern frisch gereinigten Gefäß ausgeführt, wobei höhere Drucke angewandt werden, bis schliesslich Verpuffung unter Lichterscheinung und Russabscheidung erfolgt. Durch „Einkreisen“ wird auf diese Weise ein enges Druckintervall gefunden, innerhalb dessen der Druck liegen muss, der bei einer bestimmten Temperatur zum Selbstzerfall notwendig und hinreichend ist.

Die Reproduzierbarkeit der so erhaltenen Punkte ist eine befriedigende, speziell im Gebiete hoher Temperaturen und niedriger Drucke, etwas weniger gut bei tieferen Temperaturen und hohen Drucken.

Die Versuche zur Feststellung des Selbstzerfalles und Selbstentzündungspunktes bei Gegenwart von Luft bzw. Sauerstoff wurden in einer etwas abgeänderten Apparatur durchgeführt. An Stelle von G war bei E die Apparatur $C D N B Q$ angeschlossen. Der Inhalt von C und D bis zur Marke wurde durch Auswägen mit Quecksilber zu 114 cm^3 bestimmt.

B ist eine in $1/20 \text{ cm}^3$ geteilte Gasbürette zum Abmessen einer bestimmten Menge Luft oder Sauerstoff.

Soll z. B. der Selbstentzündungspunkt eines 10-proz. Luft-Acetylen-gemisches bestimmt werden, so wird in B $11,4 \text{ cm}^3$ Luft von Atmosphärendruck eingefüllt, hernach R , M , C und D evakuiert. Dann wird H_3 geschlossen, die Luft in B durch Quecksilber quantitativ in D und C übergeführt und durch O Acetylen in C und D geleitet, bis darin gerade Atmosphärendruck herrscht (Hg an Marke M , N auf der Höhe der Marke). Durch wiederholtes Heben und Senken von N werden die Gase gut durchmischt, hernach H_1 und H_2 geschlossen, H_3 geöffnet und das Gasgemisch bis zum Manometer strömen gelassen. Durch Heben von N wird auf den gewünschten Druck eingestellt, H_5 geschlossen und H_1 rasch geöffnet. Durch vorherige Kalibration mit Luft wurden

auch hier Kurvenserien aufgestellt, aus denen sofort bestimmt werden kann, welcher Druck in M und C herrschen muss, um nach Öffnen von H_1 den gewünschten Ausgleichs-Anfangsdruck zu erhalten.

1. Die Polymerisation des Acetylens.

Jedem explosiven Selbstzerfall des Acetylens (ohne Katalysatoren) in die Komponenten geht eine Phase der Polymerisation voraus¹⁾. Der (nichtkatalysierte) Selbstzerfall tritt nur bei Temperaturen über 500° ein, die Polymerisation geht schon bei 300° vor sich; sie verläuft aber erst über 450° rasch. Eine scharf bestimmbare Temperatur lässt sich natürlich nicht angeben. Während des Anheizens des Acetylens auf die Temperatur des Selbstzerfalles muss somit notwendigerweise das Gebiet durchlaufen werden, in welchem nur reine Polymerisation stattfindet.

Die Polymerisation verläuft unter starker Wärmetönung (z. B. $3 C_2H_2 \rightarrow C_6H_6 + 148 \text{ Cal}$) und das Reaktionsgemisch kann sich unter Umständen so stark überhitzen, dass dadurch die Temperatur, bei welcher explosiver Selbstzerfall eintritt, erreicht wird. Ist in einem solchen Falle noch unverändertes Acetylen von genügend hohem Drucke vorhanden, so verpufft es; im andern Falle bleibt es bei der reinen Polymerisation.

Die Geschwindigkeit, sowie auch der Betrag der Polymerisation ist somit bei einem gegebenen Gasvolumen von grösster Bedeutung für den nachfolgenden explosiven Selbstzerfall. Aus diesem Grunde haben wir uns zuerst dem Studium der Polymerisation zugewandt.

Untersuchungen über die Polymerisation des Acetylens sind schon von verschiedenen Forschern durchgeführt worden, meist in der Absicht, hochwertige aromatische Kohlenwasserstoffe in guter Ausbeute zu gewinnen. *Bone* und *Coward*²⁾ studierten die Polymerisation bei Temperaturen von 430—1150° nach einer Strömungsmethode und beschränkten sich dabei hauptsächlich auf die gasanalytische Bestimmung der auftretenden gasförmigen Reaktionsprodukte und die Bestimmung des polymerisierten und des in Kohlenstoff und Wasserstoff zerfallenden Anteils. Die ausgedehnten und in grösserem Masstabe bei hohen Temperaturen ausgeführten Untersuchungen von *Richard Meyer*³⁾ erlauben Einblicke in die chemische Natur der flüssigen Polymerisations- und Kondensationsprodukte, die indessen in Anbetracht der hohen Reaktionstemperaturen teilweise als pyrogenetische Zer-

¹⁾ Unter bestimmten Bedingungen (bei sehr schnellem Anheizen) tritt diese Phase der Polymerisation gegenüber dem Zerfall des Acetylens in seine Komponenten praktisch vollständig zurück. Bei der technischen Herstellung von Acetylenruss durch Zersetzung mit Funkenzündung z. B. darf der Russ nicht mit Polymerisationsprodukten verunreinigt sein.

²⁾ Soc. **93**, 1220 (1908).

³⁾ B. **45**, 1609 (1912); **46**, 3183 (1913); **47**, 2765 (1914); **50**, 422 (1917) und **53**, 1261 (1920).

setzungsprodukte anzusprechen sind (siehe auch S. 1135). *Zelinski*¹⁾ findet unter den Reaktionsprodukten Di-acetylen. *R. N. Pease*²⁾ studierte die Kinetik der Polymerisation mit dem Ergebnis, dass sie in homogener Phase verläuft und wahrscheinlich bimolekularer Natur ist. Die Angabe *Zelinski's*, dass sich Di-acetylen als primäres Polymerisationsprodukt bildet, kann *Pease* nicht bestätigen. Eine Reihe anderer Forscher studieren die durch Metalle und andere Stoffe katalysierte Polymerisation, die dann schon bei relativ tiefen Temperaturen sehr rasch verlaufen kann. Hauptsächlich war es die Bildung des festen Cuprens, die zu weiteren umfassenden Untersuchungen über die Natur der mannigfaltigen Polymerisationsprodukte anregte.

Schlöpfer und *Stadler*³⁾ untersuchten den bei der technischen Cuprenherstellung als Nebenprodukt auftretenden Cuprenteer. Diese Arbeiten sind besonders deshalb von Interesse, als sie einen Einblick gestatten in die Natur der neben Cupren bei relativ tiefen Temperaturen (250—300°) sich bildenden Polymerisationsprodukte, die denn auch zum Teil einen ganz anderen chemischen Aufbau aufweisen als die bei sehr hohen Temperaturen (600° und höher) gewonnenen, mehr pyrogenetischen Zersetzungsprodukte, wie sie *R. Meyer* (l. c.) erhalten hat.

Die Polymerisation verläuft unter starker Volumverminderung, unter entsprechendem Druckabfall. Die zeitliche Verfolgung des letzteren gibt annähernd ein Mass für die Geschwindigkeit der Polymerisation. Bei Anwendung einer statischen Versuchsmethode gelingt es nicht, die Polymerisation so durchzuführen, dass die Polymerisationsprodukte sofort nach ihrer Bildung entfernt werden. Der Einfluss dieser Stoffe auf den Gang der Reaktion kann also nicht ausgeschaltet werden. Bei unseren Versuchen konnte ein Teil der Polymerisationsprodukte in das kühlere Kapillaransatzrohr des Kolbens destillieren. Da aber alle Versuche in dieser Beziehung unter identischen Bedingungen durchgeführt wurden, liessen sich trotz dieses Übelstandes Vergleiche zwischen den einzelnen Versuchen ziehen.

Um einen Begriff über die Polymerisationsgeschwindigkeit im ruhenden Gas zu bekommen, wurde der Druckabfall während der Polymerisation genau verfolgt unter Einhalten konstanten Volumens.

Eine solche Betrachtung ist natürlich nur berechtigt, wenn der Druckverlauf wirklich ein Mass für die Reaktionsgeschwindigkeit darstellt. Dass dies bei unseren Versuchsbedingungen tatsächlich der Fall war, konnte an Hand von Gasanalysen, die nach Ablauf bestimmter Zeiten vorgenommen wurden, bestätigt werden. Die Resultate solcher Bestimmungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Bei einer Temperatur von 420° sank der Druck innert 5 Stunden um 590 mm; die anschliessende gasanalytische Bestimmung ergab einen Umsatz von

¹⁾ B. 57, 264 (1924).

²⁾ Am. Soc. 51, 3470 (1929).

³⁾ Helv. 9, 185 (1926).

71,5 Proz. Mit Hilfe dieser Daten kann der Umsatz auch für die Zeiten $t = \frac{1}{2}, 1, 2$ und 3 Stunden berechnet werden, auf Grund der Annahme, dass der Umsatz proportional der beobachteten Druckerniedrigung ist. Die gute Übereinstimmung mit den durch direkte gasanalytische Bestimmung erhaltenen Umsätzen zeigt, dass diese Annahme berechtigt war:

Tabelle 1.
Druckabfall und Umsatz bei der Polymerisation bei 420°.

Zeit in Std.	Druckabfall in mm Hg bei 420°	Umsatz in Proz. aus Druckabfall berechnet	Umsatz in Proz. durch Analyse gefunden
$\frac{1}{2}$	110	13,3	13,8
1	220	26,7	27,8
2	380	46,1	47,2
3	475	57,6	56,2
5	590	—	71,5

Die Polymerisation verläuft demnach nach einem ganz bestimmten Schema, selbst wenn sich die verschiedenartigsten Polymerisationsprodukte bilden.

Fig. 2 orientiert über den Druckverlauf während der Polymerisation. Mit zunehmender Temperatur vergrößert sich die Polymerisationsgeschwindigkeit rasch, ebenso mit zunehmendem Anfangsdruck; bei 550° ist sie schon derart gross, dass sie sich mit unserer Versuchsanordnung nicht mehr genau bestimmen lässt. Dazu kommt die Schwierigkeit, dass es bei so hohen Temperaturen nicht mehr möglich ist, die Reaktion isotherm vor sich gehen zu lassen; denn die Reaktionswärme wird in so kurzer Zeit entwickelt, dass sie nicht mehr genügend rasch an die Gefässwand und Umgebung abgeleitet werden kann und es so zu einer starken Überhitzung des Reaktionsgemisches kommt.

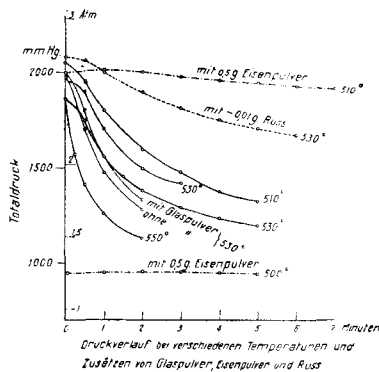


Fig. 2.

In Fig. 3 sind die Umsatzgeschwindigkeiten bei verschiedenen Temperaturen graphisch aufgezeichnet. Alle Punkte wurden auf Grund gasanalytischer Bestimmungen des in den abgeschreckten Reaktionsgasen noch vorhandenen Acetylen erhalten. Der Anfangsdruck des Acetylen war bei allen Bestimmungen 480—490 mm Hg bei 20°.

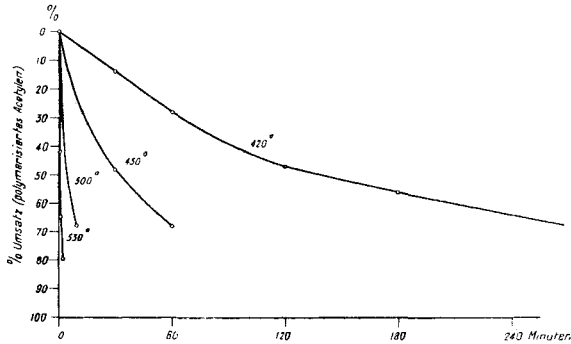


Fig. 3.

Aus den Daten der Umsatzgeschwindigkeiten bei 420° wurde versucht, die Konstanten für mono- und bimolekulare Reaktion zu berechnen:

$$K = \frac{1}{0,4343(t_2 - t_1)} \log \frac{a - x_1}{a - x_2}$$

Tabelle 2.

Zeit Min.	noch vorhandenes Acetylen %	k für monomolekulare Reaktion
30	86,2	
60	72,2	$k_1 = 0,0059$
120	52,8	$k_2 = 0,0052$
180	43,8	$k_3 = 0,0043$
300	28,5	$k_4 = 0,0036$

Die Konstante nimmt mit zunehmender Reaktion stark ab, was auf Hemmung durch Reaktionsprodukte oder auf das Vorliegen einer anderen Reaktionsordnung hindeutet.

Die Anwendung der Formel für bimolekulare Reaktion

$$k = \frac{1}{t} \frac{x}{(a-x)a}$$

ergab die Konstanten

$$\begin{aligned} k_1 &= 0,0054 \\ k_2 &= 0,0065 \\ k_3 &= 0,0074 \\ k_4 &= 0,0071 \\ k_5 &= 0,0084 \end{aligned}$$

Die Versuche erlauben noch keinen endgültigen Entscheid hinsichtlich der Reaktionsordnung. *R. N. Pease* (l. c.), der die Polymerisation des Acetylens nach einer Strömungsmethode untersuchte, kommt zum Schluss, dass die Reaktion wahrscheinlich bimolekular ist; doch weisen auch seine Konstanten starken „Gang“ auf, was auf komplizierte Verhältnisse hindeutet oder auf die Unrichtigkeit der Voraussetzungen zur Berechnung der Reaktionskonstanten.

Die Polymerisation verläuft in homogener Phase, analog den Zersetzungen vieler organischer Verbindungen bei hohen Temperaturen (vgl. die Untersuchungen von *C. N. Hinshelwood* u. a.).

Vergrößerung der Glasoberfläche um das Zehnfache (Kolben mit Pyrexglasröhren vollgefüllt) hatte keine merkliche Wirkung auf den Druckverlauf der Polymerisation (bei 530°), ebensowenig die Anwendung von trockenem Pyrexglaspulver von einer Oberfläche von ca. $0,3 \text{ m}^2$ ¹⁾, d. h. etwa 100-mal derjenigen des Reaktionsgefäßes (vgl. Kurven in Fig. 2). *Pease* (l. c.) konstatierte bei 550° bei Vergrößerung der Oberfläche eine Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit und bringt dies mit der stark exothermen Natur der Polymerisation oder der Desaktivierung von aktiven Molekeln in Zusammenhang. Möglicherweise beruht dieser Unterschied auf der verschiedenen Versuchsanordnung.

Die Polymerisationsgeschwindigkeit wird durch Katalysatoren wie Kupfer stark verändert (vgl. Fig. 4). Man erkennt den reaktionsbeschleunigenden Einfluss aus dem steilen Druckabfall. Die geometrische Oberfläche der verwendeten Kupferdrahtstücke betrug etwa 40 cm^2 .

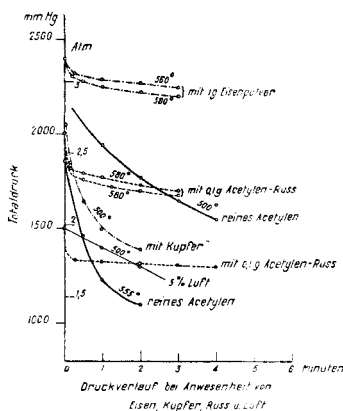


Fig. 4.

Eisen katalysiert hauptsächlich die Zersetzung in die Elemente, eine Reaktion, die ohne Volum- bzw. Druckänderung verläuft. Bei

¹⁾ Bestimmt durch Adsorption von Methyleneblau; 1 mg Methyleneblau ... $\sim 1 \text{ m}^2$.

kleiner Eisenoberfläche tritt Spaltung in Kohlenstoff und Wasserstoff und Polymerisation gleichzeitig ein; der Druckabfall ist dann weniger steil als ohne Eisen. Bei sehr grosser Eisenoberfläche, z. B. bei Anwendung reduzierten Eisens (vergl. die entsprechenden Kurven in Fig. 2 und 4) tritt die Polymerisation gegenüber der ohne Änderung des Volumens vor sich gehenden Spaltung in die Komponenten vollständig in den Hintergrund; ein Druckabfall tritt nicht ein oder er ist nur unbedeutend.

Die spezifisch katalytische Wirkung des Eisens, wie auch anderer Metalle, ist nur schwierig zu untersuchen, weil es sich sofort mit einer Russchicht bedeckt, die ebenfalls die Spaltung in die Komponenten stark katalysiert.

Die starke Wirkung des Russes geht aus dem Druckverlauf der Kurven in Fig. 2 und 4 hervor, besser noch aus Versuchen in Verbindung mit gasanalytischer Bestimmung des Acetylenumsatzes. Während z. B. bei Abwesenheit von Russ bei einer Temperatur von 530° und einem Anfangsdruck von 2200 mm Hg nach 2 Minuten 21,3 Proz. des anfänglich vorhandenen Acetylen nicht reagiert hatten, waren bei Anwesenheit von nur 0,1 g Acetylenruss unter sonst gleichen Bedingungen nach dieser Zeit nur noch 2,4 Proz. anwesend.

Schon *Alexejew*¹⁾ machte auf die starke katalytische Wirkung des Kohlenstoffes aufmerksam, allerdings bei der explosiven Zersetzung des Acetylen. Nach seinen Vorstellungen vermag der durch die Zersetzung gebildete aktive Kohlenstoff weitere unveränderte Acetylen-Molekeln in C_2 und H_2 zu spalten.

Die Polymerisation des Acetylen führt zu den mannigfaltigsten Polymerisationsprodukten, die hauptsächlich aromatischer Natur sind. Auf eine Bestimmung und Identifikation dieser Produkte konnten wir verzichten, da ausgedehnte Untersuchungen über diesen Gegenstand bereits vorliegen, auf die verwiesen wurde.

Aus der Natur der Polymerisationsprodukte wurden oft weitgehende Schlüsse auf den Mechanismus der Polymerisation gezogen. Es ist darauf hinzuweisen, dass hier eine gewisse Vorsicht am Platze ist. Die komplizierte Natur der Polymerisations- und Kondensationsprodukte des Acetylen deutet daraufhin, dass es sich bei vielen solchen als Polymerisations- und Kondensationsprodukte bezeichneten Verbindungen tatsächlich um Zersetzungs- und Umwandlungsprodukte anfänglich gebildeter Polymerisationsprodukte handelt. Allgemein ist bekannt, dass bei Polymerisationen bei tieferen Temperaturen Polymerisationsprodukte mit höherem Molekulargewicht entstehen als bei höheren Temperaturen²⁾.

¹⁾ C. 1925, II, 1588.

²⁾ Vgl. *H. Staudinger* und *M. Brunner*, B. 62, 241 (1929).

2. Der reine explosive Selbstzerfall des Acetylens.

Ein explosiver Zerfall des gasförmigen reinen Acetylens in seine Komponenten kann auf zweierlei Arten erfolgen.

a) Durch lokale hohe Erhitzung (elektrische Durchreisszündung, Funke, Berührung mit hochoerhitzten Wandstellen usw.) mit nachfolgender Ausbreitung der Zersetzung auf die ganze Gasmasse. Gewöhnlich trägt diese „explosive“ Zersetzung den Charakter einer Verpuffung. Bei grossen Gasmassen und schlechter Wärmeableitungsmöglichkeit kann sie jedoch in eine Explosion übergehen.

b) Durch rasches Erhitzen der gesamten ruhenden oder strömenden Gasmasse auf eine geeignete hohe Temperatur.

Die klassischen Untersuchungen von *Berthelot* und *Vieille*¹⁾ hatten vor allem die Bestimmung der Mindestdrucke zum Gegenstand, die zur Ausbreitung der Verpuffung und Explosion bei Initialzündung nötig sind.

Auf Grund dieser Versuche wurden die höchstzulässigen Drucke für Acetylenentwickler festgelegt. Später konnte *Rimarski*²⁾ an Hand weiterer eingehender Versuche über denselben Gegenstand zeigen, dass die von *Berthelot* und *Vieille* angegebenen Drucke als Totaldrucke und nicht als Überdrucke aufzufassen sind. Die Fortpflanzung der Verpuffung und Explosion erfolgt demnach schon bei geringeren Drucken als bisher angenommen wurde, je nach Weite der Reaktionsrohre etwa bei 0,5 bis 1,5 Atm. In der Folge wurden denn auch die höchstzulässigen Drucke bei Acetylen-Entwicklungsapparaten entsprechend herabgesetzt, um so in radikaler Weise eine Fortpflanzung eines lokal auftretenden explosiven Zerfalles, hervorgerufen durch zufällige lokale Erhitzung (glühender Carbidstaub, Funken usw.) zu verunmöglichen.

Von Wichtigkeit war auch die Kenntnis des Verhaltens von strömendem Acetylen bei hohen Temperaturen.

*Rimarski*³⁾ hat in wichtigen Untersuchungen die Abhängigkeit des Selbstzerfalles von Druck und Strömungsgeschwindigkeit studiert, unter Benutzung einer Apparatur, die sich eng den Verhältnissen in der Technik anschliesst. Nach diesen Bestimmungen ist die Temperatur, bei welcher explosiver Selbstzerfall in erhitzten Eisenrohren eintritt, abhängig von Druck und Strömungsgeschwindigkeit. Durch Extrapolation auf den ruhenden Zerfall findet *Rimarski*, dass die Drucke, die zum explosiven Selbstzerfall notwendig sind, im Temperaturintervall von 520—900° unregelmässig von 1,3—1,5 Atü. variieren⁴⁾.

Ein solches Ergebnis steht im Widerspruch mit den Erfahrungen bei andern ähnlichen Reaktionen wie z. B. Selbstentzündungen von

1) C. r. **124**, 1000 (1897).

2) Schweißen, Schneiden und Metallspritzen mittels Acetylen, *J. H. Vogel* (1927).

3) Autog. Metallbearbeitung, XXII. Jahrg., Heft 10, S. 130 (1929).

4) „Durch Extrapolieren auf die Geschwindigkeit 0 ergibt sich bei Temperaturen zwischen 540° und 900° die Druckgrenze im Mittel zu 1,37 kg/cm² Überdruck.“

Kohlenwasserstoffen, bei denen eine scharf definierbare Abhängigkeit von Selbstzündungstemperatur und Druck besteht, derart, dass mit steigender Temperatur der zur Entzündung notwendige Minimaldruck stetig sinkt, wie es die Gesetze der Reaktionskinetik solcher Reaktionen fordern¹⁾.

Aus diesen Erwägungen heraus bearbeiteten wir noch einmal den explosiven Selbstzerfall des Acetylens, insbesondere trachteten wir danach, die Grenzen des explosiven Zerfalles nach einer allgemeinen Methode festzulegen, die es gestattete, die verschiedenen Faktoren klar auseinanderzuhalten, welche das Eintreten oder Nichteintreten des Selbstzerfalles wie auch die Art seines Verlaufes bestimmen.

Beim Erhitzen des Acetylens auf die Temperatur des Selbstzerfalles wird notwendigerweise einmal, wenn auch oft nur für sehr kurze Zeit, das Gebiet der reinen Polymerisation durchlaufen. Die durch die Polymerisation frei werdende Wärme führt (falls die Wärme nicht grösstenteils abgeleitet wird) zu so starker Überhitzung des noch nicht umgesetzten Acetylens, dass es stürmisch in seine Elemente zerfällt. In dieser Hinsicht sind die Verhältnisse durchaus analog denjenigen beim Übergang der langsamen Verbrennung von Kohlenwasserstoffen in die Selbstentzündung. Von allergrösster Bedeutung für den Verlauf solcher Erscheinungen ist der Betrag der an die Umgebung abgegebenen Wärme. Es ist klar, dass es in weiten Reaktionsrohren eher zu gefährlichen Überhitzungen, die explosiven Selbstzerfall nach sich ziehen, kommen kann als in engen, wo eine wirksamere Wärmeableitung möglich ist; Rohre, wie sie etwa bei technischen Acetylenapparaturen getroffen werden, deren Innenwandung mit dicker wärmeisolierender Acetylenrusschicht bedeckt ist, werden sich wiederum anders verhalten als reine Rohre usw. Auch die Geschwindigkeit, mit der das Gas erwärmt wird, ist massgebend für die Art des Reaktionsverlaufes. Bei langsamem Anheizen auf eine bestimmte Temperatur ist es möglich, dass sich alles Acetylen schon vor Erreichen der Temperatur des Selbstzerfalles polymerisiert, während bei schnellem Anheizen auf dieselbe Temperatur sich die Hauptmenge des Acetylens explosiv zersetzt. Schon aus der Bestimmungsmethodik der Selbstzündtemperaturen ist bekannt, dass minimale Selbstzündtemperaturen erhalten werden bei maximaler Erhitzungsgeschwindigkeit, d. h. möglichst adiabatischer Erwärmung. Analoge Verhältnisse herrschen auch bei der Bestimmung der Temperaturen des explosiven Selbstzerfalles des Acetylens. Aus diesem Grunde wählten wir diejenige Versuchsmethodik, die äusserst rasches Anheizen auf die gewünschte Temperatur erlaubt, nämlich das plötzliche Einströmenlassen des Gases in ein kleines, evakuiertes, auf bestimmte Temperatur erhitztes Reaktionsgefäss. Auf diese Weise

¹⁾ Vgl. die Arbeiten von *Semenoff*, *Z. Physik* **46**, 109 (1928), und von *Sagulin*, *Z. physikal. Ch.* [B] **1**, 275 (1928).

gelingt es, die Polymerisation auf ein Minimum einzuschränken. Die Einströmgeschwindigkeit, die neben den Reaktionsgefäßdimensionen noch die Anheizzeit beeinflusst, hängt vom Druckunterschied und der Weite der Zuleitungsrohre und Hahnbohrungen ab. Da alle Versuche in derselben Apparatur ausgeführt wurden, sind die erhaltenen Werte für den Selbstzerfall gut untereinander vergleichbar; ein absoluter Wert kommt ihnen aber ebensowenig zu, wie z. B. allen in der Literatur verzeichneten Selbstzündtemperaturen.

Über die in unserer Glasapparatur erhaltenen Grenzen des explosiven Selbstzerfalles orientiert Fig. 5.

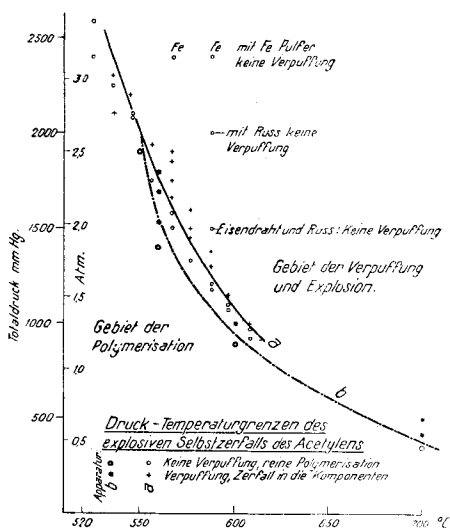


Fig. 5.

Die Kurve *a* wurde mit Apparatur *a* in Fig. 1 erhalten, Kurve *b* mit Apparatur *b*. Die beiden Kurven weichen um ein Geringes voneinander ab, weil die Anheizgeschwindigkeiten der verschiedenen dimensionierten Apparaturteile wegen verschieden war. Zur Beurteilung der Genauigkeit dieser Bestimmungen wurden die experimentell erhaltenen Punkte eingezeichnet. Man erkennt, dass oberhalb 550° der Verpuffungspunkt auf mindestens 100 mm genau, mit guter Reproduzierbarkeit, bestimmt werden kann. Unterhalb dieser Temperatur treten mit zunehmenden Drucken mehr und mehr Streuungen auf; die Reproduzierbarkeit der Punkte ist in diesem Gebiet eine weniger gute.

Wichtig ist, dass die Kurven einen stetigen Verlauf aufweisen und zeigen, dass (wenn die Anheizzeit des Gases möglichst klein ist) im untersuchten Gebiete der zur Verpuffung notwendige und hinreichende Druck sich mit steigender Temperatur regelmässig vermindert. Unter einer Temperatur von 530° trat bei Drucken unter 2,5 Atm. kein Selbst-

zerfall, sondern reine Polymerisation ein. Der steile Verlauf der Kurven unter 530° lässt erkennen, dass unterhalb 500° ein explosiver Selbstzerfall bei Drucken, wie sie in der Acetylenechnik vorkommen (ohne Initialzündung und Katalysatoren) wohl ausgeschlossen ist. Auch in dieser Hinsicht sind die Verhältnisse analog denjenigen bei Selbstentzündungen, wo es bei bestimmter Brennstoffkonzentration ein Druck-Temperatur-Gebiet gibt, in welchem eine starke Steigerung des Druckes, z. B. um 10 Atm., den Entzündungspunkt vielleicht nur um 5° und weniger erniedrigt¹⁾. Anders im Gebiet höherer Temperaturen, wo eine Erhöhung des Druckes um nur 0,5 Atm. die zur explosiven Reaktion notwendige Temperatur um vielleicht 100° und mehr erniedrigen kann.

Bei den Bestimmungen zeigte es sich, dass unter den gewählten Bedingungen bei tieferen Temperaturen, etwa bei 530 — 550° , der Betrag der Polymerisation vor der Verpuffung gering sein muss; denn man findet unter den Reaktionsprodukten keine oder höchstens Spuren von Polymeren. Bei höheren Temperaturen (ca. 600° und höher) können neben Russ noch grössere Mengen teerartiger Polymerisationsprodukte, die sich in dunkelbraunen Tropfen kondensieren, festgestellt werden. Diese Erscheinung gibt eine Erklärung für die starke Verflachung der Verpuffungskurve im Gebiete hoher Temperaturen. Die Registrierung des zum explosiven Zerfall notwendigen Acetylendruckes ist nämlich nur unter der Voraussetzung richtig, dass das Gas ohne Vorreaktion sofort ausschliesslich in C_2 und H_2 zerfällt. Wie erwähnt, tritt bei höheren Temperaturen vor der Verpuffung starke Polymerisation ein; der Druck im Reaktionskolben unmittelbar vor dem Selbstzerfall ist somit nicht ausschliesslich vom noch unveränderten erhitzten Acetylen hervorgebracht, sondern zu einem beträchtlichen Teil von seinen Polymerisationsprodukten. Der am Manometer als der zum Selbstzerfall notwendige registrierte Druck ist somit um den Druck, den die Polymerisationsprodukte im Kolben ausüben, zu hoch. Eine Abschätzung der bei hohen Temperaturen anzubringenden Druckkorrektur gelingt durch Bestimmung des gebildeten Wasserstoffes. Aus Temperatur und Druck, die zum Selbstzerfall notwendig sind, lässt sich die Wasserstoffmenge berechnen, die frei werden sollte, falls sich alles Acetylen vom registrierten Druck im Kolben ausschliesslich in C_2 und H_2 zersetzt. Die Differenz aus diesem theoretischen Wert und dem durch Gasanalyse gefundenen gibt die Grösse der Korrektur an. Darüber, sowie über die Verschiebung der Grenzen des explosiven Selbstzerfalles durch Änderung der Erhitzungsgeschwindigkeit wird in einer späteren Arbeit berichtet werden.

Es ist bemerkenswert, dass bei Temperaturen über 600° schon so geringe Drucke zum Selbstzerfall hinreichen. Allerdings birgt unter

¹⁾ Vgl. *Berl, Heise und Winnacker, Z. physikal. Ch., Haber-Band 139, 453 (1928).*

solchen Bedingungen der Selbstzerfall keine so grossen Gefahren in sich wie bei tieferen Temperaturen und hohen Drucken; die Verpuffung ist harmloser und die Druckentwicklung infolge Temperaturerhöhung geringer.

Es ist nicht uninteressant, unsere Ergebnisse über die Verpuffungsgrenzen mit denjenigen von *Rimarski* (l. c.) zu vergleichen. Während bei seinen Versuchen in erhitzten Eisenrohren im untersuchten Intervall von 520—800° stets Gesamtdrucke von über 2,2 Atm. zur Verpuffung notwendig waren, konnten wir in unseren Quarzgefässen schon bei 700° einen explosiven Zerfall mit nur 0,6 Atm. Gesamtdruck erreichen. Die Frage erhebt sich, woher rühren diese grossen Unterschiede?

Bei der Versuchsanordnung von *Rimarski* war die Anheizgeschwindigkeit des Gases relativ klein. Wahrscheinlich konnte sich vor dem explosiven Zerfall ein grösserer Anteil des Acetylen polymerisieren, so dass die registrierten Drucke um den Druck der Polymerisationsprodukte vermindert werden müssten. Die Hauptursache des Unterschiedes in den Resultaten ist jedoch auf die Wirkung des Eisens und vor allem des abgeschiedenen Russes zurückzuführen. Bei Gegenwart von schon sehr geringen Mengen Russ und feinverteiltem Eisen sind, wie wir später zeigen werden, bedeutend höhere Drucke oder bei bestimmtem Druck höhere Temperaturen zur Einleitung der Verpuffung nötig. Da die Eisenrohre, mit denen *Rimarski* arbeitete, sich bald mit einer Russchicht bedeckten, ist die Notwendigkeit der Anwendung relativ hoher Drucke begreiflich. Natürlich bezweckten die Untersuchungen *Rimarski's*, den Acetylenzerfall unter Bedingungen zu studieren, die denjenigen der Technik möglichst nahe kommen, und in dieser Hinsicht haben sie auch wertvolle Ergebnisse gezeitigt; es war aber doch wünschenswert, die Versuche über den explosiven Acetylenzerfall noch auf allgemeinerer Basis durchzuführen, um die verschiedenen Faktoren, die bei den weniger sauberen und deshalb komplizierteren und unübersichtlichen Verhältnissen der Technik mitspielen, klar auseinanderzuhalten und in ihrer charakteristischen Rolle zu erkennen.

Einer der wichtigen Faktoren, die für den Verlauf der Acetylenzersetzung in Betracht kommen, ist die Abscheidung von katalytisch wirksamem Russ in den Eisenrohren. Speziell in den Rohren von Kompressionsleitungen wird hie und da Russabscheidung durch Zersetzung des Acetylen festgestellt. Es war daher von Interesse, den Einfluss von Russ auf den explosiven Selbstzerfall des Acetylen zu untersuchen. Natürlich kommt es sehr darauf an, ob der Russ als Wandbelag vorhanden ist und so die Ableitung der Reaktionswärme an die weitere Umgebung verringert, so dass unter Umständen der explosive Selbstzerfall infolge besserer Überhitzungsmöglichkeit leichter eintritt, oder ob er, wie dies bei unseren Versuchen der Fall war, durch das plötzlich ins evakuierte Gefäss einströmende Acetylen aufgewirbelt

wird und einen Moment das Gas fast homogen durchsetzt. In letzterem Falle bleibt die Wärmeableitungsmöglichkeit an die Glaswände fast unverändert (diejenige an den Russ, von dem nur 0,1 g angewandt wurden, ist jedenfalls äusserst gering). Es zeigte sich nun, dass unter den gewählten Bedingungen Acetylenruss die Zersetzung des Acetylen in seine Komponenten an seiner Oberfläche stark beschleunigt (vergl. auch S. 1135) und man hätte erwarten können, dass Russ auch den explosiven Zerfall stark erleichtern würde, d. h. dass z. B. bei einer bestimmten Temperatur bei Anwesenheit von Russ schon geringere Drucke zur Explosion genügen als bei dessen Abwesenheit. Dies war indessen keineswegs der Fall. Russ, wie auch feines Eisenpulver (reduziertes Eisen „*Kahlbaum*“, im Wasserstoffstrom einige Stunden auf 500° erhitzt) hemmen den explosiven Selbstzerfall stark. Während ohne Russ und Eisen Verpuffung, z. B. bei 590° schon bei einem Gesamtdruck von rund 1000 mm Hg stattfindet, tritt sie bei derselben Temperatur bei Gegenwart von 0,1 g Russ oder 1 g Eisenpulver auch bei 1960 bzw. 2400 mm Hg nicht ein (vergl. Fig 5). Die „stille“ Zersetzung an der Oberfläche dieser Katalysatoren verläuft aber trotzdem sehr schnell, natürlich weniger schnell als der explosive Zerfall. Die Reaktionswärme wird dabei grösstenteils an die Umgebung abgeleitet; denn die Druckzunahme infolge Temperaturerhöhung ist bei Anwesenheit von Russ oder Eisenpulver nur gering, eine Feuererscheinung war nicht bemerkbar. Es wird beabsichtigt, diesen Zerfall des Acetylen an Russoberflächen in weiteren Untersuchungen reaktionskinetisch zu untersuchen. Die explosionshemmende Wirkung von Kohlenstoff wurde schon von *Zelinsky* (l. c.) dahin verwertet, dass er Acetylen zur Polymerisation auf viel höhere Temperaturen als die Selbstzerfallstemperatur erhitzen konnte, ohne dass unerwünschte explosive Zersetzungen auftraten. Auch bei den Untersuchungen *Rimarshi's* (l. c.) zeigt sich die explosionsfeindliche Wirkung des abgeschiedenen Russes. Sie ist, wie schon dargelegt, zum Teil der Grund für die relativ hohen Drucke, die bei Anwesenheit von Russ auch bei hohen Temperaturen zur Explosion nötig sind.

Die explosionsverhindernde Wirkung feinverteilter Stoffe ist schon lange bekannt; ganz besonders äussert sie sich bei stark exothermen Reaktionen, z. B. bei Verbrennungen in Gasphase. Es ist bemerkenswert, dass solche Erscheinungen auch bei der explosiven Zersetzung des Acetylen, also ohne Beteiligung des Sauerstoffes auftreten. Diese explosionshemmende Wirkung hängt auch beim Acetylen ohne Zweifel wenigstens zum Teil damit zusammen, dass beim explosiven Selbstzerfall Reaktionsketten auftreten, und in Analogie zu den explosiven Verbrennungsreaktionen kann man auch im vorliegenden Falle annehmen, dass bestimmte Stoffe mit grossen Oberflächen eine Verkürzung der Reaktionsketten durch katalytische Desaktivierung wichtiger Kettenglieder bewirken, was sich augenfällig in einer Vermin-

derung der Tendenz zum explosiven Selbstzerfall äussert. Als wichtige Kettenglieder könnten aktive Kohlenstoff- oder Wasserstoffatome in Betracht kommen. Letztere z. B. würden an Russ oder Eisenoberflächen desaktiviert und in inaktive Wasserstoffmolekeln übergeführt werden, wodurch Unterbruch der Reaktionskette eintreten würde. Möglicherweise greifen auch Kohlenstoffatome in den Kettenmechanismus ein, ähnlich den Vorstellungen von *Alexejew*¹⁾, wonach der bei der Zersetzung gebildete aktive Kohlenstoff weitere unveränderte Acetylenmolekeln zu spalten vermag und auf diese Weise den autokatalytischen Verlauf der explosiven Zersetzung einleitet.

Der andere Grund, warum bei Anwesenheit von Russ bzw. Eisen im untersuchten Gebiet eine scheinbare Erschwerung der Verpuffung eintritt, derart, dass bei einer bestimmten Temperatur höhere Drucke zur Verpuffung notwendig sind, ist der folgende: Durch die „stille“ Reaktion des Acetylens an der Oberfläche dieser Katalysatoren wird ein grosser Teil des Acetylens vor der eigentlichen explosiven Zersetzung katalytisch in C_2 und H_2 gespalten. Der am Manometer als der zum explosiven Selbstzerfall registrierte Druck setzt sich in Wirklichkeit zusammen aus dem vor dem explosiven Selbstzerfall gebildeten Wasserstoff und dem Druck des erhitzten noch unveränderten Acetylens, das dann explosiv zerfällt. Der tatsächlich zur Verpuffung notwendige Druck ist deshalb bedeutend geringer als der registrierte (vergl. auch S. 1139).

3. Der Einfluss von Metalloxyden auf den Zerfall.

Unter den verschiedenen Stoffen, wie sie in technischen Acetylenapparaturen vorkommen und die den explosiven Zerfall des Acetylens beeinflussen könnten, kommen neben Eisen und andern Metallen noch Metalloxyde, hauptsächlich Rost, in Betracht. Aus diesen Erwägungen heraus haben wir einige orientierende Versuche mit Rost, Eisenoxyd (Fe_2O_3) und Hammerschlag (Fe_3O_4) angestellt. Die Erscheinungen, wie sie bei Gegenwart dieser Stoffe auftreten, sind indessen so komplexer Natur, dass ein abschliessendes Urteil über die Wirksamkeit dieser Oxyde zurzeit noch nicht möglich ist. Die mannigfaltigen Schwierigkeiten, die sich dabei in den Weg stellen, sind folgende:

Zum Vergleiche der verschiedenen katalytischen Wirksamkeit von Rost Fe_2O_3 und Fe_3O_4 sollten Pulver mit bekannter Oberfläche pro Gramm angewandt werden können, um Unterschiede, die von der verschiedenen Oberflächengrösse herrühren, zu eliminieren. Eine genaue Bestimmung der Oberfläche solcher Pulver ist jedoch kaum möglich. Bei Anwesenheit von verschiedenen Oxyd-Pulvern dürfte der Betrag der Wärmeableitung infolge verschiedener Wärmeleitfähigkeit verschieden ausfallen, was von Einfluss auf die Lage der Grenzen des

¹⁾ C. 1925, II, 1588.

explosiven Zerfalles ist. Es ist ferner nicht gleichgültig, ob die Oxyde als Pulver oder als Körner angewandt werden. Die Metalloxyde bedecken sich bald mit einer Russchicht, die ihrerseits den „stillen“ Zerfall in die Komponenten katalysiert und den Wärmeableitungsbetrag verringert; diese Russchicht verhindert oder hemmt die weitere Einwirkung von Acetylenmolekeln. Bei geeigneten Temperaturen tritt Reduktion der Metalloxyde ein, eventuell durch zuvor gebildeten freien Wasserstoff; ein Vorgang, der selbst wieder ausserordentlich kompliziert ist. Die Reduktion von Metalloxyden bleibt auf die Phasengrenzlinie Metall-Metalloxyd beschränkt¹⁾. Von der Entwicklungsmöglichkeit dieser Grenzlinie hängt der Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeiten ab. Dauernd gestört werden die Verhältnisse durch die Abscheidung von Russ; das reduzierte Metall selbst katalysiert den Zerfall des Acetylen in die Komponenten. Von grossem Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit ist ferner der Wassergehalt der Oxyde²⁾.

Alle diese angeführten Faktoren sind zu berücksichtigen bei der Beurteilung des Einflusses von Metalloxyden auf den explosiven Selbstzerfall. Wir beschränkten uns vorläufig in Anbetracht solch komplizierter Verhältnisse mehr auf qualitativ-summarische Beobachtungen. Die Bedingungen waren dabei derart, dass die Metalloxyde, die als feine Pulver zur Anwendung kamen, durch das in den Reaktionskolben einströmende Acetylen aufgewirbelt wurden. Rost wurde durch Befuchten und Stehenlassen von reduziertem Eisenpulver erhalten; nach gutem Durchmischen wurde er im Hochvakuum bei 500° getrocknet.

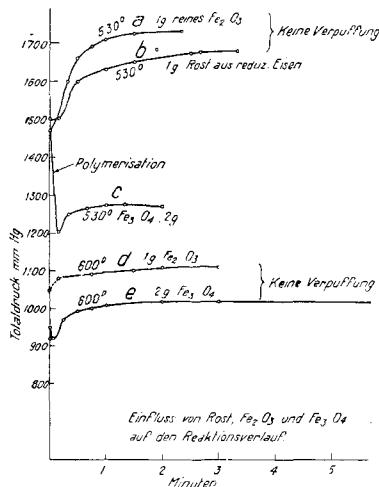
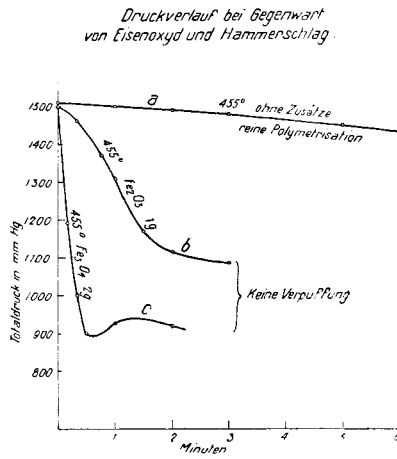


Fig. 6.

¹⁾ Vgl. die Untersuchungen von G. M. Schwab, Z. physikal. Ch. [B] **1**, 385 (1928).

²⁾ Vgl. die Reduktion von Kupferoxyd: Okayama, Z. El. Ch. **34**, 294 (1928) und Pease und Taylor, Am. Soc. **43**, 2179 (1924).

Fe_2O_3 gelangte als feines Mehl zur Anwendung, Fe_3O_4 als etwas gröberes Pulver; beide Oxyde wurden zuerst im Hochvakuum bei hoher Temperatur von Wasser befreit. Einige der mit diesen Oxyden erhaltenen Ergebnisse sind in Fig. 6 aufgezeichnet. Kurven *a* und *b*, erhalten bei 530° , zeigen, dass eine schwache Druckerhöhung während der Reaktion eintritt, die wohl der Bildung von Kohlendioxyd, Wasserdampf und Wasserstoff zuzuschreiben ist. Eine Verpuffung unter Feuererscheinung trat nicht ein. Hammerschlag katalysiert in den ersten Reaktionsphasen die Polymerisation, später tritt, wie an der Verflachung der Kurve zu ersehen ist, „stille“ Zersetzung in C_2 und H_2 ein. Kurven *d* und *e* wurden unter Bedingungen erhalten, bei denen bei Abwesenheit der Oxyde Verpuffung hätte eintreten sollen. Eine solche wurde jedoch nicht beobachtet. Charakteristisch ist auch hier die bei *e* (Fe_3O_4) auftretende Polymerisation ganz zu Beginn des Versuches (Drucksenkung). Die Wirksamkeit der beiden Oxyde ist nur bedingt miteinander zu vergleichen, weil sie nicht in gleicher Verteilung angewandt werden konnten. Die Oberfläche des verwendeten Fe_2O_3 war jedenfalls um ein Vielfaches grösser als diejenige des Hammerschlages. Der Unterschied in der Wirksamkeit scheint aber bald nachzulassen; zum Teil tritt reichliche Abscheidung von Russ ein, der die Spaltung in C_2 und H_2 katalysiert (plötzliche Verflachung der Druckkurve). Fe_2O_3 ist bedeutend weniger polymerisationsbeschleunigend als Fe_3O_4 ; trotz grösserer Oberfläche des ersteren ist die Kurve weniger steil als mit Fe_3O_4 . (Vergl. Fig. 7.) Ohne Zusätze tritt ein Druckabfall ein, wie ihn Kurve *a* darstellt. In keinem Falle konnte bei Zusatz solcher Oxyde eine Herabsetzung der Grenzen des explosiven Selbsterfalles konstatiert werden.



Rimarski und *Konschak*¹⁾ haben kürzlich festgestellt, dass bei hohen Drucken die Verpuffungstemperaturen bei Gegenwart von

¹⁾ Autogene Metallbearbeitung 23, Heft 13, 211 (1930).

Metalloxyden wie Eisenoxyd, Rost, Kupferoxyd usw. um mehrere hundert Grad erniedrigt werden können; in scheinbarem Widerspruch zu unseren Feststellungen. Nach unserem Dafürhalten stellen die Versuche *Rimarski's* jedoch eine Art Initialzündung dar, zu vergleichen etwa der Explosion einer grossen Menge Knallgas, verursacht durch eine Spur aktiven Platins. Die an der Oberfläche der Metalloxyde mit grosser Geschwindigkeit stattfindenden verschiedenartigen stark exothermen Reaktionen (siehe S. 1142) führen notwendigerweise zu einer starken lokalen Überhitzung, und so kann schliesslich in der Umgebung der Katalysatoren die Temperatur des explosiven Selbstzerfalles erreicht werden. Weil stets noch unverändertes Acetylen von hohem Drucke vorhanden ist, ist die Möglichkeit zur Ausbreitung der lokalen Verpuffung auf die ganze übrige Gasmasse gegeben. Von einer Erniedrigung der Verpuffungstemperatur durch Metalloxyde kann also genau genommen nicht gesprochen werden. Bei unseren Versuchen mit Metalloxyden lagen die Verhältnisse derart, dass die Konzentration an unverändertem Acetylen infolge schnell verlaufenden heterogenen Reaktionen an der Metalloxydoberfläche so rasch sinkt, dass es, auch wenn noch an den Oxydteilchen lokale Überhitzung auftritt, nicht mehr zu einem Eintreten und einer Ausbreitung der Verpuffung kommen kann, weil der Partialdruck an unverändertem Acetylen nicht mehr genügend hoch ist. Dies ist wohl die Ursache dafür, dass bei unsern Versuchsbedingungen Metalloxyde die Grenzen des explosiven Selbstzerfalles scheinbar hinaufsetzen.

Aus dem eben Dargelegten geht wohl zur Genüge hervor, wie ausserordentlich kompliziert die Verhältnisse sich gestalten können und wie vorsichtig man bei der Deutung der Versuchsergebnisse zu Werke gehen muss.

4. Der Einfluss der Verunreinigungen des Rohacetylens auf den explosiven Selbstzerfall.

Das bei der Entwicklung aus Carbid entstehende Rohacetylen enthält eine Reihe von Verunreinigungen wie Wasserdampf, Phosphorwasserstoffe, Siliciumwasserstoffe, Ammoniak u. a., die speziell bei der Herstellung von gelöstem Acetylen sehr sorgfältig entfernt werden müssen. Es ist von Wichtigkeit zu wissen, inwieweit diese Verunreinigungen die Lage der Grenzen des explosiven Selbstzerfalles zu beeinflussen vermögen. Zur Abklärung dieser Frage wurde Acetylen aus Carbid entwickelt unter Bedingungen, bei denen ein besonders unreines, feuchtes (aber sauerstoffreies!!) Acetylen¹⁾ entstehen musste (das Wasser wurde in evakuiertem Kolben auf Carbid tropfen gelassen, das sich dabei stark erhitzen konnte).

¹⁾ Das feuchte Acetylen enthielt 0,52 Vol.-Proz. Phosphor- und 0,12 Vol.-Proz. Schwefelwasserstoff.

Für dieses unreine Acetylen wurden einige Punkte des explosiven Selbstzerfalles bestimmt (vergl. Fig. 8). Dabei zeigte es sich, dass Unterschiede gegenüber reinem trockenem Acetylen kaum wahrnehmbar sind. Höchstens tritt im Gebiete tiefer Temperaturen und hoher Drucke, wo die Bestimmungen stets mit grösseren Streuungsfehlern behaftet sind, eine leichte Erschwerung der Verpuffung ein. Auch reines feuchtes Acetylen weist ungefähr dieselben Verpuffungsgrenzen auf wie reines trockenes Acetylen. In keinem Falle jedoch konnte eine Erleichterung des explosiven Selbstzerfalles festgestellt werden.

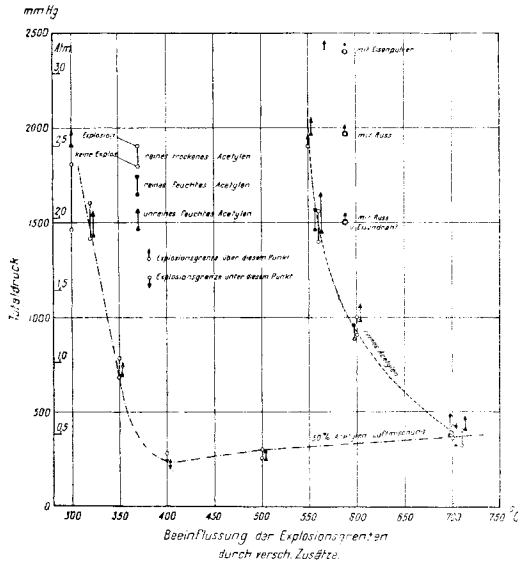


Fig. 8.

Nach den Untersuchungen von *Rimarski* (l. c.) bestehen ähnliche Verhältnisse auch bei Initialzündung. Auch hier konnte keine Erleichterung des explosiven Zerfalles durch kleine Verunreinigungen wie die erwähnten festgestellt werden, im Gegenteil trat eher leichte Erschwerung ein, d. h. es waren bei Anwesenheit der Verunreinigungen etwas höhere Drucke zur Ausbreitung der Verpuffung notwendig als bei Anwendung reinen Acetylen. Früher wurden nämlich bei Explosionen von Acetylenapparaturen gerne die Verunreinigungen des Rohacetylen, besonders die selbstentzündlichen Phosphorwasserstoffe, für die Einleitung der Explosion verantwortlich gemacht. Die vorliegenden Untersuchungen sowie diejenigen anderer Forscher zeigen indessen, dass (bei Abwesenheit von Sauerstoff!) aus dieser Richtung keine Gefahr drohen kann.

5. Der Einfluss von Sauerstoff auf die Lage der Grenzen des explosiven Selbstzerfalles.

Bei der Entwicklung des Acetylen aus Carbid besteht, besonders bei der Inbetriebsetzung des Entwicklers, stets die Gefahr, dass das Acetylen mit Luft verunreinigt wird. Auch durch undichte Röhre usw. kann eine Beimischung geringer Mengen Luft erfolgen. Solche Verhältnisse, auch wenn sie nach Möglichkeit vermieden werden sollten, sind in technischen Betrieben unter Umständen doch möglich und es ist daher von Wichtigkeit, den Einfluss von Luft bzw. Sauerstoff auf die Explosionsfähigkeit des Acetylen genau zu kennen. Dies veranlasste uns, den Einfluss von Luft bzw. Sauerstoff auf die Lage der Grenzen des explosiven Zerfalles in einigen Versuchen zu studieren. Besonderes Interesse dabei beanspruchten die Übergänge von Selbstzerfall in Selbstentzündung.

Dixon und *Coward*¹⁾ fanden, dass die Selbstentzündungstemperatur von Acetylen-Luftgemischen bei ungefähr 430° liegt, also bedeutend niedriger als die tiefsten von uns beobachteten Selbstzerfallstemperaturen. Daher war zu erwarten, dass mit zunehmendem Gehalt an Sauerstoff eine entsprechende Erniedrigung der Verpuffungsgrenze eintrete.

Bei Gegenwart von geringen Mengen Sauerstoff besteht nun der Vorgang, den man summarisch als Verpuffung bezeichnen kann, genau genommen aus zwei scharf auseinander zu haltenden Prozessen:

1. der Oxydation,
2. dem explosiven Selbstzerfall.

Je nach den Bedingungen kann die Oxydation eine langsame sein („langsame Verbrennung“) oder eine Selbstentzündung. Eine Entscheidung, ob erstere oder letztere stattfindet, bereitet grösste Schwierigkeiten. Bei geringen Sauerstoffkonzentrationen folgt der Oxydation bei passenden Temperaturen und Drucken ein explosiver Selbstzerfall. Wie vorher die Polymerisation allein, so ist es nun vorzüglich die Oxydation, die zu einer starken Überhitzung des Gasgemisches führt, so dass das noch unveränderte Acetylen auf den Temperaturbereich der Polymerisation und des explosiven Selbstzerfalles erhitzt wird. Ist dann der Partialdruck an unverändertem Acetylen noch genügend hoch, so verpufft es, andernfalls polymerisiert es sich entweder vollständig (wenn die Dauer der Erhitzung eine genügend lange war) oder nur teilweise, wobei der Rest unverändertes Acetylen bleibt. Sind Temperatur und Druck niedrig, so tritt langsame Verbrennung und Polymerisation ein. Je nach den gewählten Bedingungen wickeln sich also die bei Sauerstoffanwesenheit eintretenden Reaktionen in dieser oder jener Richtung ab, und man erkennt leicht die grosse Mannigfaltigkeit in dieser Hinsicht.

¹⁾ Soc. **95**, 519 (1909).

Die Oxydation führt, wenn Sauerstoffmangel herrscht, in erster Linie zur Bildung von Wasser und Russ. Der Sauerstoff greift demnach zuerst die Wasserstoffatome des Acetylen an, in analoger Weise wie bei der langsamen Verbrennung von Kohlenwasserstoffen¹⁾. Mit zunehmenden Sauerstoffkonzentrationen wird auch der Kohlenstoff schliesslich oxydiert. Bei der Bildung des Wassers und der Oxyde des Kohlenstoffs durch Oxydation eines Teiles des Acetylen wird eine beträchtliche Wärmemenge frei, eine viel grössere, als wenn derselbe Teil sich polymerisieren würde. Die Folge davon ist eine starke Herabsetzung der Verpuffungsgrenzen selbst durch sehr geringe Sauerstoffmengen.

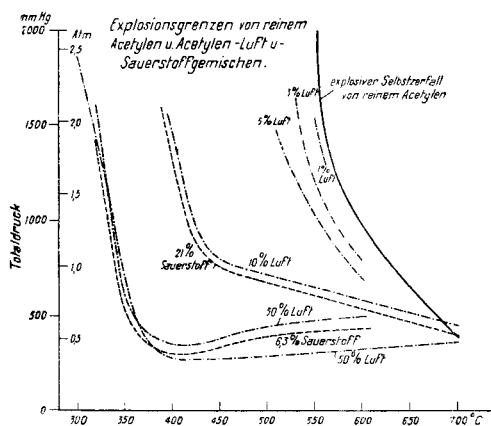


Fig. 9.

In Fig. 9 finden sich neben der Grenzlinie des explosiven Zerfalls von reinem Acetylen diejenigen für einige Acetylen-Sauerstoff- und Luftgemische aufgezeichnet. Der ausserordentlich grosse Einfluss schon sehr geringer Luftmengen geht daraus deutlich hervor. Dabei ist es einzig der in der Luft enthaltene Sauerstoff, der die starke Erniedrigung der Verpuffungsgrenze bewirkt; denn fast derselbe Effekt wird erzielt durch eine entsprechende Menge reinen Sauerstoffes (vergl. Kurve für 10 Proz. Luft von 2,1 Proz. O₂). Bei höheren Luftkonzentrationen macht sich natürlich mehr und mehr die starke Verdünnung der Gase mit Stickstoff bemerkbar. Daher erniedrigt eine bestimmte Sauerstoffmenge die Verpuffungsgrenzen stärker als eine Luftmenge mit entsprechendem Sauerstoffgehalt.

Die Kurven, erhalten bei Anwesenheit grösserer Mengen Luft und Sauerstoff, zeichnen sich aus durch äusserst steilen Abfall gegen die Gebiete hoher Temperaturen hin. Es ist bemerkenswert, wie in einem so engen Temperaturintervall (z. B. bei 30 Proz. Luft 320—360°)

¹⁾ Vgl. M. Brunner, Helv. 41, 881 (1928).

der zur Verpuffung notwendige Druck so rasch sinkt. Nach einem minimalen Druckwert zeigen die Kurven für grössere Sauerstoffkonzentrationen mit steigender Temperatur einen schwachen Anstieg, statt, wie man erwarten sollte, eine weitere Senkung. Dieser Anstieg ist indessen durch sekundäre Faktoren herbeigeführt, ähnlich wie die Abflachung der Selbstzerfallkurve des reinen Acetylens im Gebiete hoher Temperaturen. Denn auch bei der Bestimmung von Selbstzündtemperaturen macht sich die grosse Schwierigkeit geltend, das Gasgemisch unendlich rasch auf die betreffende Temperatur zu erhitzen, um die vorangehende „langsame Verbrennung“ und eventuell auch Polymerisation auf einen möglichst geringen Betrag einzuschränken. Die registrierten Drucke sind bei so hohen Temperaturen zu hoch und müssten um den Druckbetrag der Reaktionsprodukte der vorangehenden langsamen Verbrennung und Polymerisation vermindert werden. Dass solche störende Erscheinungen vor allem bei höheren Temperaturen und tiefen Drucken auftreten, kann seinen Grund u. a. darin haben, dass unter diesen Bedingungen die Erhitzungszeit des Gasgemisches eine zu lange ist, weil letzteres in Anbetracht des geringen erforderlichen Druckunterschiedes zwischen Kompressions- und Reaktionsgefäss nur langsam in letzteres einströmt. Dadurch ergibt sich die Möglichkeit, dass ein grosser Teil des Acetylens in langsamer Verbrennung und Polymerisation reagiert. Diese Vorreaktion kann, wie schon erwähnt, dadurch auf ein Minimum reduziert werden, dass man die Anheizzeit des Gasgemisches möglichst verkürzt. Dies kann teilweise durch Anwendung weiter Zuführungsrohre und weiter Hahnbohrungen erreicht werden, damit das Gasgemisch möglichst rasch und ungehindert in das evakuierte Reaktionsgefäss strömen kann¹⁾.

Die Grenze der Selbstentzündung eines 30-proz. Luft-Acetylen-gemisches ist fast dieselbe wie für ein 50-proz., offenbar befindet man sich hier in demjenigen Konzentrationsgebiete, wo eine weitere Erhöhung der Luftkonzentration wieder eine Erschwerung der Selbstentzündung, d. h. eine Erhöhung der Selbstzündungstemperaturen hervorruft.

Von grosser Wichtigkeit für die Auswirkung der Verpuffung oder Explosion von Acetylen-Luft-Gemischen ist die Druckentwicklung. Bei sehr geringen Sauerstoffkonzentrationen ist in dieser Hinsicht keine starke Verschiedenheit vom explosiven Zerfall von reinem Acetylen zu erwarten. Bei höheren Sauerstoffkonzentrationen dürfte jedoch eine

¹⁾ Solche weiten Zuführungsrohre, deren aus dem Ofen herausragender Teil Zimmertemperatur besitzt, sind andererseits besonders bei gasanalytischen Bestimmungen äusserst störend, weil sie gegenüber dem Reaktionsgefäss einen verhältnismässig grossen schädlichen Raum darstellen. Ein grosser Teil des Gases befindet sich so auf Zimmertemperatur und strömt in unkontrollierbaren Mengen ins Reaktionsgefäss, vor allem dann, wenn in letzterem infolge Polymerisation der Druck sinkt.

starke Drucksteigerung eintreten. Zwar verläuft die Oxydation (bei vollständiger Verbrennung) unter Volumverminderung:



doch führt die plötzlich entwickelte hohe Reaktionswärme zu einer stärkern Temperatur- und Druckerhöhung, als dies beim Zerfall von reinem Acetylen der Fall wäre. Natürlich wird dabei auch die Geschwindigkeit, mit der Selbstentzündung und Selbstzerfall sich abspielen, von ausschlaggebender Bedeutung sein. Die Überhitzung mit entsprechender Druckerhöhung wird z. B. bei geringer Reaktionsgeschwindigkeit geringer sein als bei grosser, wo eine wirksame Ableitung der Reaktionswärme weniger gut möglich ist. Es ist beabsichtigt, die bei der Selbstentzündung und dem Selbstzerfall eintretende Druckentwicklung noch näher zu studieren; ihre Auswirkung ist in der Technik von grosser Bedeutung.

Alle Oxydationen, tragen sie den Charakter einer langsamen Verbrennung oder einer Selbstentzündung, weisen das gemeinsame Merkmal auf, dass sie schon gegen Spuren bestimmter Verunreinigungen sehr empfindlich sind. In der Regel äussert sich dies darin, dass starke Verzögerungen, Induktionsperioden auftreten, mit Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeiten. So können z. B. durch bestimmte Zusätze wie Blei-tetraäthyl u. a. die Selbstzündtemperaturen von Kohlenwasserstoffen stark heraufgesetzt und die Tendenz zur Explosion verringert werden.

Man könnte sich fragen, ob die im Rohacetylen enthaltenen Verunreinigungen ähnliche Wirkung ausüben, oder ob z. B., wie man früher vermutete, durch die selbstentzündlichen Phosphorwasserstoffe eher eine Erleichterung der Selbstentzündung und Explosion eintrete, beispielsweise wie durch Zusätze von Peroxyden die Selbstentzündungstemperaturen von Kohlenwasserstoffen stark erniedrigt werden.

Zur vorläufigen Prüfung dieser Frage wurden die Selbstzündtemperaturen eines Gemisches, bestehend aus 50 Proz. Luft und 50 Proz. feuchtem Rohacetylen (entwickelt wie schon beschrieben), bestimmt, unter Anwendung derselben Versuchsanordnung, mit der die Verpuffungskurven auf S. 1148 erhalten wurden. Wie die linke Kurve in Fig. 8 zeigt, ist eine Verschiebung der Verpuffungsgrenze, wenigstens bei den angewandten Bedingungen, nicht zu konstatieren. Eine merkliche Erhöhung des Gefahrmomentes bei Anwendung unreinen Acetylens besteht in dieser Hinsicht keineswegs, eher tritt eine schwache Gefahrverminderung ein.

Zusammenfassung.

An Hand einer statischen Versuchsmethodik wurde die jedem Selbstzerfall des Acetylens vorausgehende Polymerisation untersucht, die Polymerisationsgeschwindigkeit bei verschiedenen

Temperaturen bestimmt und der Einfluss von Katalysatoren studiert. In Glasgefässen verläuft die Polymerisation unter charakteristischem Druckabfall in homogener Phase und ist wahrscheinlich bimolekular.

Unter bestimmten Bedingungen, die diskutiert werden, folgt der Polymerisation ein stürmischer, unter Feuererscheinung und starker Wärmeentwicklung vor sich gehender Zerfall des Acetylens in seine Komponenten.

Das Druck- und Temperaturgebiet, innerhalb dessen dieser explosive Selbstzerfall, der in der Regel den Charakter einer Verpuffung hat, eintritt, wurde festgelegt. Die so erhaltenen Grenzen des explosiven Selbstzerfalls weisen denselben Verlauf wie Selbstentzündungen auf; d. h. mit zunehmender Temperatur sinkt der zur Einleitung der Verpuffung notwendige und hinreichende Druck stetig. Unter 530° trat unter 3 Atm. Gesamtdruck keine Verpuffung ein; bei 550° trat sie bei 2,5 Atm., bei 600° bei 1,5 Atm. und bei 700° schon bei 0,6 Atm. ein.

Der Einfluss von Russ und Eisen auf die Lage der Verpuffungsgrenzen wurde studiert und erörtert. Diese Stoffe katalysieren die (relativ) langsame, nichtexplosive Zersetzung des Acetylens in seine Elemente und hemmen, speziell bei höheren Temperaturen, scheinbar den homogenen explosiven Zerfall. In ähnlicher Weise wirken die Oxyde des Eisens.

Eine merkliche Beeinflussung der Verpuffungsgrenzen durch die im Rohacetylen vorhandenen Verunreinigungen (Wasserdampf, Phosphor- und Siliciumwasserstoffe, Schwefelwasserstoff u. a.) liess sich nicht feststellen.

Ausserordentlich gross ist jedoch der Einfluss geringer Sauerstoff- bzw. Luftmengen. Je nach Sauerstoffgehalt findet eine mehr oder weniger starke Herabsetzung der Verpuffungsgrenzen statt (bis über 200°). Mit zunehmendem Sauerstoffgehalt tritt der eigentliche Selbstzerfall gegenüber der Selbstentzündung (Oxydation) mehr und mehr zurück. Die im Rohacetylen vorhandenen Verunreinigungen üben auch auf die Lage der Selbstentzündungstemperaturen keinen grossen Einfluss aus.

Zürich, Abteilung für techn. Chemie und Brennstoffe der
E. M. P. A. und Laboratorium für Physikalische Chemie
und Elektrochemie, Eidgen. Techn. Hochschule.

Zur Kenntnis des Kohlenstoffringes XV¹⁾
Über die Herstellung und einige physikalische Daten verschiedener
Kohlenstoffringe bis zum 32-Ring

von L. Ruzicka, M. Stoll, H. W. Huysen und H. A. Boekenoogen²⁾.

(29. VIII. 30.)

A. Herstellung neuer Ringverbindungen.

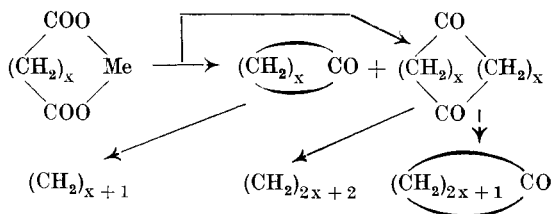
In verschiedenen vorhergehenden Abhandlungen wurde die Gewinnung neuer Kohlenstoffringe bis einschliesslich zum 30-Ring beschrieben. Durch diese Untersuchungen war die vollständige Reihe aller Kohlenstoffringe bis einschliesslich zum 22-gliedrigen und dann noch der 29- und der 30-gliedrige bekannt geworden. Diese Arbeiten wurden nun in zwei Richtungen weiter fortgesetzt. Zur teilweisen Ausfüllung der Lücke zwischen dem 22- und dem 29-Ring wurden die noch unbekanntes 24-, 26- und 28-gliedrige Ringe und schliesslich noch der 32-Ring hergestellt. Ferner waren wir bemüht, sowohl von diesen Ringen wie auch von den schon früher gewonnenen neue Derivate zu bereiten, da die Bestimmung einiger physikalischer Daten derselben erwünscht war. Im gleichen Zusammenhange wurden von früher nur in kleinen Mengen vorliegenden Verbindungen jetzt etwas grössere Mengen bereitet, um die physikalischen Daten genauer bestimmen zu können. Die auf diese Arbeiten verwendete grosse Mühe war gerechtfertigt, da die bisherigen Untersuchungen gezeigt hatten, dass verschiedene physikalische Konstanten in der Reihe der Ringverbindungen nicht den gleichen regelmässigen Verlauf zeigen wie in aliphatischen homologen Reihen, obwohl sich in beiden Fällen die einzelnen aufeinanderfolgenden Glieder der Reihe voneinander um eine Methylengruppe unterscheiden. Es galt also durch derartige Untersuchungen den Einfluss des Ringes auf die physikalischen Daten, und somit auch wohl etwas über den Bau des Ringes, zu ermitteln.

In Tabelle 1 sind die zur Gewinnung der noch unbekanntes Ringverbindungen eingeschlagenen Wege angedeutet. Es sind dort durch Pfeile, ausgehend von den Dicarbonsäuren, die daraus durch Erhitzen bestimmter Salze erhaltenen Ketone und die daneben entstehenden Diketone mit doppelter Molekelgrösse angedeutet, ferner die durch vollständige Reduktion mit amalgamiertem Zink und Salzsäure aus den Ketonen und Diketonen gewonnenen Kohlenwasserstoffe und schliesslich die aus

¹⁾ XIV. Abh. siehe Helv. 11, 1174 (1928).

²⁾ Die präparative Arbeit wurde von M. Stoll ausgeführt und die Molekularrefraktion von den beiden Letzgenannten bestimmt.

den Diketonen bei partieller Reduktion nach der gleichen Methode entstehenden Monoketone. Die schon früher¹⁾ erläuterte Bildungsgleichung ist folgende:



Es sei in diesem Zusammenhange hervorgehoben, dass alle Ringsysteme bis einschliesslich zum 21-Ring, sowie ferner der 29-Ring durch Cyclisation der ein Kohlenstoffatom mehr enthaltenden dicarbonsauren Salze gewonnen worden sind. Die höhergliedrigen geradzahligen Ringsysteme, also der 22-, 24-, 26-, 28-, 30- und 32-Ring sind lediglich über die Diketone erhalten worden, auf welchem Wege übrigens auch verschiedene der kleineren Ringe, der 16-, 18- und der 20-Ring, zugänglich waren. Für diese Verhältnisse bei der Gewinnung der verschiedenen Ringsysteme war in erster Linie die schwierige Zugänglichkeit der Ausgangsmaterialien massgebend. Gerade die Ringsysteme, angefangen vom 22-Ring aufwärts, waren in so grosser Zahl nur dank den Diketonen zugänglich. Diese Ringsysteme ausgehend von den schwer zugänglichen, um ein Kohlenstoffatom reicheren Dicarbonsäuren herzustellen, wäre uns aus materiellen Gründen nicht möglich gewesen. Aus den gleichen Gründen sind auch die in der Reihe der Ringsysteme noch fehlenden 23-, 25-, 27- und 31-gliedrigen Ringe bisher nicht hergestellt worden, da die Diketone der oben erwähnten Bildungsweise naturgemäss eine gerade Zahl Kohlenstoffatome aufweisen müssen.

Bezüglich weiterer Einzelheiten sei auf den experimentellen Teil verwiesen. Hier sollen nur einige besondere Fälle hervorgehoben werden. Das Cyclo-octan, das von uns durch katalytische Hydrierung des Cyclo-octens²⁾ bereitet wurde, war schon früher in weniger reiner Form von *Willstätter* und *Veraguth*³⁾ durch Reduktion nach *Sabatier* des aus Pseudopelletierin gewonnenen β -Cyclo-octadiens hergestellt. Von in Tabelle 1 nicht näher aufgeführten Ringderivaten ist noch als neue Verbindung das durch Reduktion des Cyclo-pentadecanons mit Natrium und Alkohol erhaltene Cyclo-pentadecanol bereitet worden. Es machte sich bei diesem Alkohol die gleiche Erscheinung in geruchlicher Beziehung bemerkbar wie beim Cyclo-heptadecanol (Dihydro-zibetol⁴⁾), nämlich praktisches vollständiges Verschwinden des moschusartigen Geruches beim Übergang vom Keton zum Alkohol.

¹⁾ Helv. 11, 496 (1928).

²⁾ Letzteres ist durch Wasserabspaltung aus Cyclo-octanol gewonnen.

³⁾ B. 40, 968 (1907).

⁴⁾ Helv. 10, 703 (1927).

Tabelle 1¹⁾.

Dicarbon- säure	Keton	Diketon	Kohlen- wasserstoff
12		22	22
		22	
13	12	24	24
		24	
14	13	26	26
		26	
15	14	28	28
		28	
16		30	
		30	
17	16	32	16
30	29		29

B. Schmelzpunkte der Ringverbindungen.

In Figur 1 sind die Schmelzpunkte der verschiedenen cyclischen Verbindungen graphisch dargestellt. Die genauen Werte sind in den weiter unten folgenden Tabellen 2—5 angegeben. Obwohl sich in den Kurven der Figur 1 noch verschiedene Lücken befinden, lassen sich doch vier charakteristische Momente in deren Verlauf erkennen:

¹⁾ Die Zahlen bedeuten die Anzahl der Kohlenstoffatome bei den einzelnen Verbindungen. Die fettgedruckten Verbindungen sind in dieser Abhandlung zum erstenmal beschrieben.

1. Oszillation des Schmelzpunktes bis einschliesslich zum 14-Ring, wobei die höheren Werte bei den Verbindungen mit einer geraden Zahl von Kohlenstoffatomen zu finden sind. Die Oszillation zeigt aber keine Regelmässigkeiten (Beobachtungsmaterial sind Ketone und Kohlenwasserstoffe).

2. Das Maximum in der Schmelzpunktskurve wird beim 18- oder 19-Ring erreicht (Kohlenwasserstoffe, Ketone, Diketone).

3. Nach dem Maximum tritt ein steiler Abfall des Schmelzpunktes ein, der beim 20-Ring (Diketone) bzw. beim 22-Ring (Ketone und Kohlenwasserstoffe) ein Minimum erreicht.

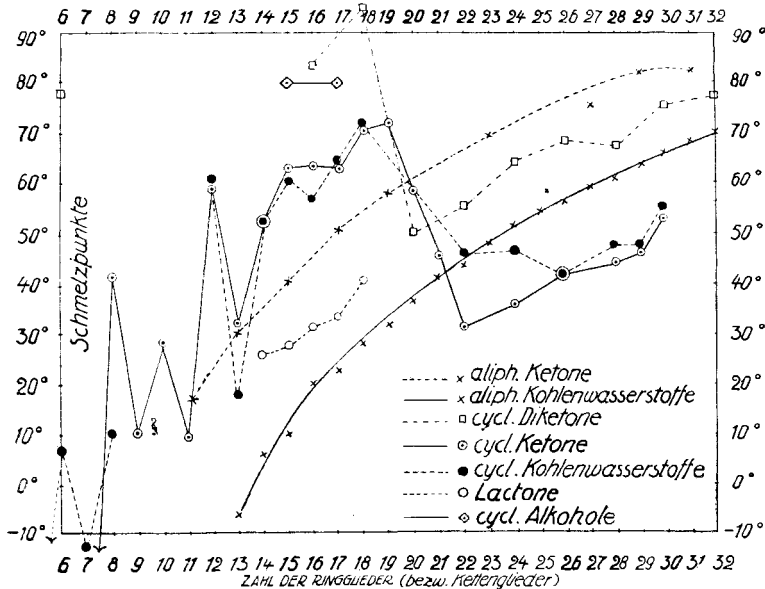


Fig. 1¹⁾.

4. Von diesem Minimum ab findet eine, wenn auch nicht ganz regelmässige, allmähliche Steigung des Schmelzpunktes mit zunehmender Anzahl Ringglieder statt (Kohlenwasserstoffe, Ketone und Diketone). Ob die in diesen Kurven auftretenden Teilminima in der Reihe der Diketone beim 28-Ring¹⁾ und der Kohlenwasserstoffe beim 26- und 29-Ring der Wirklichkeit entsprechen oder aber von kleinen Versuchsfehlern herrühren, soll noch dahingestellt bleiben, da man über die völlige Reinheit der in verhältnismässig kleinen Mengen zur Verfügung gestandenen Präparate nicht ganz sicher sein kann.

Der Verlauf der Schmelzpunkte der wenigen untersuchten Lactone und cyclischen Alkohole mit hoher Zahl Ringglieder stimmt mit dem der gut untersuchten Reihen überein.

¹⁾ Anm. bei der Korrektur: Inzwischen wurde der Schmelzpunkt des reinsten Cyclo-octakosan-dions zu 72—73° festgestellt. Dieses Teilminimum fällt daher weg und die Kurve der cyclischen Diketone in Fig. 1 weist somit einen fortlaufend ansteigenden Verlauf auf.

Diese Verhältnisse bei den cyclischen Verbindungen gewinnen an Interesse, wenn man sie mit den Schmelzpunktskurven der aliphatischen Verbindungen vergleicht. Letztere zeigen bei den Kohlenwasserstoffen und Ketonen einen mit zunehmender Molekelgrösse in der Hauptsache steigenden Verlauf. Eine deutliche Oszillation tritt nur auf, wenn an den Enden (oder wenigstens an einem Ende) der aliphatischen Kette polare Gruppen anwesend sind, wobei die Maxima gerade so wie in der cyclischen Reihe bei den Gliedern mit gerader Zahl von Kohlenstoffatomen liegen. Ein typischer Unterschied zwischen der aliphatischen und der cyclischen Reihe liegt ferner darin, dass die aliphatischen Kohlenwasserstoffe eine wesentlich geringere Oszillation zeigen als die cyclischen.¹⁾ In die Figur 1 wurde auch die Schmelzpunktskurve der symmetrischen aliphatischen Ketone, also der Ketone mit ungerader Zahl von Kohlenstoffatomen, eingezeichnet, die einen fortlaufend ansteigenden Verlauf zeigt. Die entsprechenden Ketone mit gerader Zahl von Kohlenstoffatomen sind in der höheren Reihe fast ausnahmslos unbekannt, so dass sich hier über die Oszillation nichts aussagen lässt.

Man kann somit allgemein feststellen, dass die einzelnen Ringverbindungen ein mehr individuelles Verhalten bezüglich der Höhe des Schmelzpunktes aufweisen als die aliphatischen Verbindungen. Und dies ist aus dem Bau dieser Verbindungen ohne weiteres verständlich. Auf Grund der Untersuchungen nach der Röntgenstrahlenmethode²⁾ muss man sich die aliphatischen Verbindungen im festen Zustande aus parallel gelagerten Zickzackketten aufgebaut denken. Durch das Hinzukommen eines neuen Gliedes wird so an dieser Bauart nicht viel geändert, obwohl der Einfluss des neuen Gliedes in anderer Beziehung (Dipolmoment) ein wesentlicher ist. Macht man sich dagegen Modelle der höheren Ringsysteme aus Tetraedern, so sieht man klar, dass der Hinzutritt eines neuen Ringgliedes einen deutlicheren Unterschied im Bau bedingt als bei den aliphatischen Verbindungen. Und dieser Unterschied ist gerade bei den Ringen mit nicht allzu grosser Zahl von Ringgliedern charakteristischer als bei den sehr grossen Ringen. Es ist darum auch begreiflich, dass die Oszillation der Schmelzpunkte beim 14-Ring ihr Ende findet. Weniger ersichtlich ist, warum nach dem Schmelzpunktsmaximum der steile Abfall folgt. Man könnte geneigt sein, diesen Umstand auf eine plötzliche Abnahme der Assoziierungsneigung der Molekeln anzunehmen. Es sollte noch durch Bestimmung der Viskosität der cyclischen Verbindungen nachgeprüft werden, ob auch diese Eigenschaft, die von der Assoziation der Molekeln abhängig ist, mit dem Schmelzpunktsverlauf parallel geht.

¹⁾ In der Fig. 1 ist die Schmelzpunktskurve der Anfangsglieder der aliphatischen Kohlenwasserstoffe, wo eine geringfügige Oszillation auftritt, der Einfachheit halber weggelassen worden.

²⁾ Vergl. besonders *Alex. Müller und Shearer*, Soc. **123**, 3156 (1923); Proc. Roy. Soc. London **114**, 542 (1927); *K. H. Meyer*, Z. angew. Ch. **41**, 938 (1928).

Anfangen etwa vom 20- bzw. 22-Ring zeigen also die cyclischen Verbindungen im Schmelzpunktsverlauf eine gewisse Analogie mit den aliphatischen. Bei diesen grossen Ringen könnte der Bau in grober Annäherung durch zwei ungefähr parallele Ketten¹⁾, die an den Enden miteinander verbunden sind, charakterisiert sein, wonach die erwähnte Analogie verständlich wäre. Natürlich weicht der Bau der grossen Ringe noch genügend von dem der aliphatischen Verbindungen ab, um die Individualität des einzelnen Ringsystems auch bezüglich des Schmelzpunktes deutlich hervortreten zu lassen.

C. Das spezifische Gewicht der Ringverbindungen.

Schon bei früherer Gelegenheit²⁾ wurde auf den merkwürdigen Verlauf des spezifischen Gewichtes in der Reihe der cyclischen Kohlenwasserstoffe und Ketone hingewiesen. Im Gegensatz zum Verlauf der Dichtekurven bei den aliphatischen Verbindungen, die analog den Schmelzpunktskurven dieser Verbindungen einen mit zunehmender Zahl von Kohlenstoffatomen fortlaufend³⁾ steigenden Verlauf aufweisen, nehmen die spezifischen Gewichte der cyclischen Ketone und Kohlenwasserstoffe, nachdem ein Maximum erreicht war, wieder allmählich ab. Die Feststellungen waren an einem verhältnismässig kleinen Versuchsmaterial gemacht. Da inzwischen die Zahl der cyclischen Verbindungen beträchtlich vermehrt wurde, so war es von besonderem Interesse, den Verlauf der Dichte in den einzelnen Reihen zu verfolgen.

In den Tabellen 2—5 sind die spezifischen Gewichte der cyclischen Verbindungen bei 20° eingetragen. Die dort angeführten Zahlen sind nur in den wenigsten Fällen experimentell direkt ermittelte Werte, sondern umgerechnet von bei höheren Temperaturen, meistens etwa zwischen 50—80°, bestimmten. Zur genaueren Umrechnung wurden in zahlreichen Fällen die Ausdehnungskoeffizienten bestimmt, was bei den höherschmelzenden Verbindungen natürlich nur nach oben hin möglich war.

Die Annahme, dass ein Umrechnen mit solchen Ausdehnungskoeffizienten zur Erreichung der von uns gewünschten Genauigkeit von etwa 5 Einheiten der dritten Dezimale ausreicht, ist wohl berechtigt, da die bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen Verbindungen (es sind dies die eine Methylgruppe aufweisenden) den gleichen Ausdehnungskoeffizienten zwischen etwa 20° und 100° besitzen, wie die höherschmelzenden Verbindungen zwischen etwa 60° und 100°. Diese Ausdehnungskoeffizienten nehmen mit steigender Zahl von Kohlenstoffatomen ab, analog wie es bei den aliphatischen Verbindungen der Fall ist. Beim 5- bis 6-Ring betragen sie etwa 0,0009, beim 7- bis 8-Ring etwa 0,0008, beim 12- bis 13-Ring etwa 0,0007 und schliesslich etwa vom 15-Ring anfangen bis zum 30-Ring ungefähr 0,0006. Die Kohlenwasserstoffe, Ketone und Diketone weichen im Ausdehnungskoeffizienten nicht nennenswert voneinander ab.

Es sind dies übrigens ungefähr die gleichen Ausdehnungskoeffizienten, wie sie die analogen aliphatischen Verbindungen von gleicher Kohlenstoffatomzahl aufweisen⁴⁾.

¹⁾ Vergl. darüber weiter unten. ²⁾ Helv. **9**, 499 (1926).

³⁾ Abgesehen von Oszillationen in gewissen Reihen, die aber auch wieder einen meistens regelmässig steigenden Verlauf zeigen.

⁴⁾ Wir haben selbst noch zum Vergleich die Ausdehnungskoeffizienten des Diheptyl-ketons zu 0,0007 ($d_4^{76} = 0,7907$, $d_4^{11} = 0,766$) und des Di-tetradecyl-ketons zu 0,0006 ($d_4^{76} = 0,8077$, $d_4^{11} = 0,7866$) bestimmt.

Tabelle 2. Kohlenwasserstoffe.

Ring	Bezeichnung	Smp.	d_{4}^{20}	t°	M_D		EM_D	$E\Sigma D$	M_{β}	M_{α}	$M_{\beta} - M_{\alpha}$		EM	$E\Sigma$
					ber.	gef.					ber.	gef.		
5	Cyclo-pentan ¹⁾	unter -80°	0,754	14,7°	23,09	23,11	+0,02	+0,03	23,36	23,01	0,35	0,35	0	0%
6	Cyclo-hexan ²⁾	7°	0,778	16°	27,71	27,66	-0,05	-0,06	27,96	27,54	0,42	0,42	0	0%
7	Cyclo-heptan ³⁾	-13°	0,811	20°	32,32	32,20	-0,10	-0,10	—	—	—	—	—	—
8	Cyclo-octan	-11°	0,830	16°	36,94	36,67	-0,27	-0,24	37,06	36,50	0,57	0,56	-0,01	-2%
12	Cyclo-dodecan	61°	0,861	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
13	Cyclo-tridecan	18°	0,861	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
14	Cyclo-tetradecan	53°	0,863	75°	64,65	64,05	-0,60	-0,31	64,74	63,76	0,99	0,98	-0,01	-1%
15	Cyclo-pentadecan	61°	0,860	71°	69,27	68,92	-0,35	-0,17	69,65	68,62	1,06	1,03	-0,03	-3%
16	Cyclo-hexadecan	57°	0,854	101°	—	—	-0,20	-0,10	—	—	—	—	—	—
17	Cyclo-heptadecan	65°	0,853	72°	73,89	73,94	+0,05	+0,02	—	—	—	—	—	—
18	Cyclo-octadecan	72°	0,853	71°	78,51	78,33	-0,18	-0,08	—	—	—	—	—	—
22	Cyclo-dokosan	46°	0,850	101°	—	—	-0,05	-0,02	79,30	78,10	1,21	1,20	-0,01	-1%
24	Cyclo-tetrakosan	47°	—	72°	83,12	82,96	-0,16	-0,06	83,86	82,60	1,28	1,26	-0,015	-1,5%
26	Cyclo-hexakosan	42°	0,847	104°	—	—	+0,04	+0,02	84,07	82,77	—	1,30	+0,02	+2%
28	Cyclo-oktakosan	48°	0,846	76°	129,30	129,85	+0,55	+0,14	—	—	—	—	—	—
29	Cyclo-nonakosan	47°	0,851	—	—	—	—	—	102,46	100,91	1,56	1,55	-0,01	0,8%
30	Cyclo-triakontan	56°	0,855	73°	138,53	138,85	+0,32	+0,08	140,30	138,22	2,13	2,08	-0,05	-2%
15	Methyl-cyclo-pentadecan .	-19°	0,858	18°	73,89	73,34	-0,55	-0,27	74,15	73,07	1,13	1,09	0,04	4%
—	—	—	—	102°	—	73,49	-0,40	-0,19	—	—	—	—	—	—
15	Methyl-cyclo-pentadecan .	flüssig	0,871	22°	73,42	73,26	-0,16	-0,07	—	—	—	—	—	—

1) Eykman, C. 1907, II, 1209. 2) Eykman, C. 1909, II., 2146. 3) Willstätter und Kametaka, B. 41, 1483 (1908).

Tabelle 3. Ketone.

Ring	Bezeichnung	Smp.	d_{4}^{20}	t°	M_D		EM_D	$E\Sigma_D$	M_{β}	M_{α}	$M_{\beta} - M_{\alpha}$		EM	$E\Sigma$
					ber.	gef.					ber.	gef.		
5	Cyclo-pentanon ¹⁾	unter -80°	0,941	19°	23,10	23,38	+0,28	+0,33	24,64	23,27	0,36	0,37	+0,01	+2%
6	do. ²⁾	—	0,948	20°	—	23,19	+0,09	+0,10	—	—	—	—	—	—
6	Cyclo-hexanon ³⁾	-45°	0,948	13°	27,72	27,91	+0,29	+0,30	28,22	27,78	0,43	0,44	+0,01	+2%
7	Cyclo-heptanon ³⁾	über -80°	0,951	21°	32,34	32,34	0	0	—	—	—	—	—	—
8	Cyclo-octanon	42°	0,959	34°	36,95	36,71	-0,24	-0,19	—	—	—	—	—	—
9	Cyclo-nonanon	flüssig	0,956	72°	—	36,79	-0,16	-0,13	37,20	36,61	0,57	0,59	+0,02	+3%
10	Cyclo-decanon	29°	0,965	17°	41,57	41,00	-0,57	-0,41	—	—	—	—	—	—
11	Cyclo-undecanon	10°	0,944	30°	46,19	45,36	-0,63	-0,41	—	—	—	—	—	—
12	Cyclo-dodecanon	59°	0,938	18°	50,81	50,34	-0,47	-0,28	—	—	—	—	—	—
13	Cyclo-tridecanon	32°	0,936	66°	55,42	54,78	-0,64	-0,35	—	—	—	—	—	—
14	Cyclo-tetradecanon	53°	0,931	33°	60,04	60,04	0	0	—	—	—	—	—	—
15	Cyclo-pentadecanon	63°	0,924	75°	64,66	64,30	-0,36	-0,17	65,01	64,00	1,00	1,01	+0,01	+1%
16	Cyclo-hexadecanon	64°	0,917	102°	69,28	69,04	-0,24	-0,11	—	—	—	—	—	—
17	Cyclo-heptadecanon	63°	0,910	75°	73,90	73,68	-0,22	-0,09	69,85	68,78	1,07	1,07	0	0%
18	Cyclo-octadecanon	71°	0,908	75°	78,51	78,50	-0,01	0	74,48	73,35	1,14	1,13	-0,01	-1%
19	Cyclo-nonadecanon	72°	—	103°	—	—	—	—	79,35	78,13	1,21	1,22	+0,01	+1%
20	Cyclo-eikosanon	59°	—	75°	83,13	83,03	-0,10	-0,03	—	—	—	—	+0,01	+1%
21	Cyclo-heneikosanon	46°	0,894	52°	96,98	96,86	-0,12	-0,04	—	—	—	—	—	—
22	Cyclo-dokosanon	32°	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
24	Cyclo-tetrakosanon	36°	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
26	Cyclo-hexakosanon	42°	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
28	Cyclo-oktakosanon	50°	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
29	Cyclo-nonakosanon	47°	0,887	31°	133,93	133,32	-0,61	-0,15	—	—	—	—	—	—
30	Cyclo-triakontanon	54°	0,883	71°	138,54	138,76	+0,21	+0,05	140,28	138,14	2,14	2,14	0	0%
15	1,2-Methyl-cyclopenta- decanon (Muscon).	flüssig	0,920	18°	73,90	73,43	-0,47	-0,21	74,22	73,13	1,14	1,10	-0,04	-4%
15	1-Methyl-cyclopentadecanon	flüssig	0,924	104°	—	73,69	-0,21	-0,09	—	—	—	—	—	—
17	Zibeton (Cyclo-heptadecan-8-on-1)	31°	0,924	16°	73,90	73,60	-0,30	-0,13	—	—	—	—	—	—

¹⁾ Eykman, Recherches Réfractométriques (éditées par Holleman), Haarlem 1919, 505.
²⁾ Wallach, A. 353, 331 (1907).
³⁾ Eykman, Recherches etc., 513.

Tabelle 4. *Diketone.*

Ring	Bezeichnung	Smp.	d_4^{20}	t^0	M_D		EM_D	$E\Sigma D$	M_β	M_α	$M_\beta - M_\alpha$		EM	$E\Sigma$
					ber.	gef.					ber.	gef.		
16	Cyclo-hexadecan-1,9-dion .	84°	0,985	104°	73,91	73,89	- 0,02	- 0,01	74,68	73,55	1,13	1,15	- 0,02	2%
18	Cyclo-octadecan-1,10-dion .	97°	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
20	Cyclo-eikosan-1,11-dion . .	51°	0,953	59°	92,43	92,53	+ 0,10	+ 0,03	—	—	—	—	—	—
22	Cyclo-dokosan-1,12-dion . .	56°	0,936	61°	101,64	101,60	+ 0,04	+ 0,01	—	—	—	—	—	—
24	Cyclo-tetrakosan-1,13-dion	65°	0,927	75°	110,85	111,31	+ 0,46	+ 0,13	112,50	110,80	1,72	1,70	- 0,02	- 1%
		—	—	102°	—	111,39	+ 0,55	+ 0,15	112,54	110,78	—	1,76	+ 0,04	+ 2%
26	Cyclo-hexakosan-1,14-dion	69°	0,912	74°	120,09	121,30	+ 1,19	+ 0,30	122,66	120,75	1,86	1,91	+ 0,05	+ 3%
28	Cyclo-octakosan-1,15-dion .	68°	0,910	75°	129,33	130,56	+ 1,24	+ 0,29	132,01	129,96	2,00	2,05	+ 0,05	+ 3%
	do.	—	—	102°	—	130,75	+ 1,43	+ 0,34	—	—	—	—	—	—
	do. (reinstes													
	Präparat)	73°	0,919	116°	—	131,27	+ 1,95	+ 0,46	132,73	130,68	—	2,05	+ 0,05	+ 3%
30	Cyclo-triakontan-1,16-dion	76°	0,915	91°	138,56	139,37	+ 0,81	+ 0,18	140,88	138,73	2,14	2,15	+ 0,01	0%
		—	—	103°	—	139,06	+ 0,50	+ 0,11	140,58	138,38	—	2,20	+ 0,06	2%
32	Cyclo-dotriakontan-1,17-	78°	0,903	76°	147,80	149,40	+ 1,60	+ 0,33	—	—	—	—	—	—
	dion	—	—	102°	—	149,74	+ 1,94	+ 0,40	151,38	148,97	2,28	2,41	+ 0,13	5%

Tabelle 5.

		d_4^{20}	M_D		M_D ber.	EM_D	$E\Sigma_D$
			t^0	gef.			
<i>Alkohole</i>							
15	Cyclo-pentadecanol	0,930	98°	69,88	70,80	-0,92	-0,41
17	Cyclo-heptadecanol	0,910	103°	80,05	80,03	+0,02	+0,01
<i>Lactone¹⁾</i>							
14	L. der Tridecanol-13-säure-1 . .	0,968	33°	61,15	61,69	-0,54	-0,25
15	„ „ Tetradecanol-14-säure-1 . .	0,961	39°	65,89	66,30	-0,41	-0,18
16	„ „ Pentadecanol-15-säure-1 . .	0,952	41°	70,55	70,92	-0,37	-0,15
17	„ „ Hexadecanol-16-säure-1 . .	0,948	39°	75,08	75,54	-0,46	-0,18
18	„ „ Heptadecanol-17-säure-1 . .	0,940	45°	79,80	80,16	-0,36	-0,13

Die so ermittelten Werte der spezifischen Gewichte bei 20° sind in Figur 2 graphisch dargestellt. Daneben sind wieder die entsprechenden Kurven der aliphatischen Kohlenwasserstoffe und Ketone eingetragen.

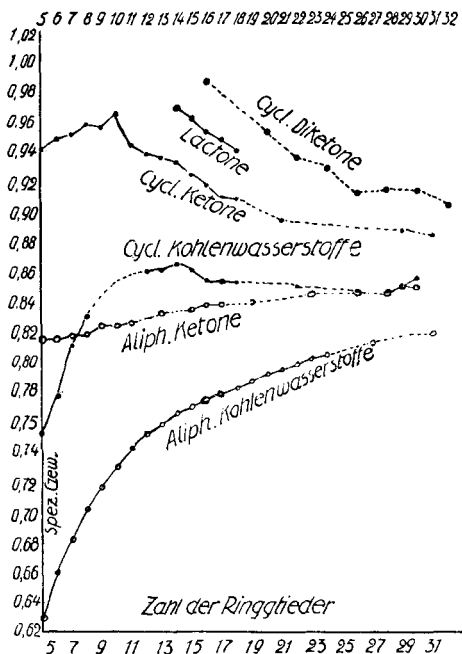


Fig. 2.

Die früher gegebenen Kurven der spezifischen Gewichte der cyclischen Verbindungen werden dadurch teilweise wesentlich ergänzt, insbesondere

¹⁾ Die Dichten sind aus den früher (Helv. 11, 1160 (1928)) mitgeteilten Werten umgerechnet mittels der beim 18-gliedrigen Lacton jetzt ermittelten $D d/1^0 = 0,00067$ (zwischen 37° und 81°).

wurden nun die Maxima ermittelt, die früher noch nicht genauer bekannt waren und die gerade für die cyclischen Verbindungen besonders charakteristisch sind. Zu den Dichtekurven der cyclischen Verbindungen wäre im einzelnen noch folgendes hervorzuheben.

Die spezifischen Gewichte der cyclischen Ketone und Kohlenwasserstoffe nehmen mit steigender Zahl Kohlenstoffatome bis zu einem Maximum allmählich zu. Ob die einzige¹⁾ bisherige Ausnahme in der Kontinuität dieser Zunahme, der geringe Abfall der Dichte vom 8- zum 9-gliedrigen Keton, der Wirklichkeit entspricht oder aber auf der nicht völligen Reinheit²⁾ des benützten Präparats des Cyclo-nonanon beruht, müssen wir vorläufig dahingestellt bleiben lassen. Während das Maximum der Dichte in der Reihe der cyclischen Ketone schon beim 10-Ring erreicht wird, ist dies in der Reihe der Kohlenwasserstoffe erst beim 14-Ring³⁾ der Fall, unter der Voraussetzung natürlich, dass sich auch die noch nicht näher bekannten 9-, 10- und 11-gliedrigen Kohlenwasserstoffe gleichmässig in die Kurve einordnen, worüber man allerdings vorläufig nicht sicher ist.

Nach dem Maximum nehmen dann die Dichten der Ketone kontinuierlich ab. In der Kohlenwasserstoffreihe ist dies bis zum 28-gliedrigen auch der Fall, wonach wieder ein neuer Anstieg beginnt.

D. Über die Lichtbrechung und die Molekularrefraktion.

Von einer grossen Zahl von Verbindungen wurden, möglichst bei den gleichen Temperaturen, wo die Dichten bestimmt waren, auch die Brechungskoeffizienten für einige Heliumlinien (besonders die für die f -, r - und die i -Linie) bestimmt, woraus dann die Brechungsindices für die α -, β - und γ -Linie des Wasserstoffs berechnet wurden⁴⁾. Für die Bestimmungen wurde das *Eykman*'sche Refraktometer⁵⁾ gebraucht, das ein relativ einfaches und genaues Arbeiten bei höherer Temperatur erlaubt. In den Tabellen 2—5 befinden sich die so gefundenen Molekularrefractionen für die D -, sowie für die α - und die β -Linie angegeben. Den berechneten Werten liegen die Angaben im Refraktometrischen Hilfsbuch von *Roth* und *Eisenlohr* zugrunde. EM_D ergibt sich danach für die cyclischen Kohlenwasserstoffe, die Monoketone, Alkohole und

¹⁾ Die Daten des 9-, 10- und 11-gliedrigen Kohlenwasserstoffs sind noch unbekannt.

²⁾ Es könnte die Möglichkeit in Erwägung gezogen werden, dass dem bisher nur in kleiner Menge zugänglichen Cyclo-nonanon etwas des gleichzeitig entstehenden 2-Dekanon beigemischt sei, wodurch die Dichte zu tief ausgefallen wäre (vergl. dazu *Helv.* **9**, 389 (1926)).

³⁾ Die angegebenen Dichten für den 12- und den 13-gliedrigen Kohlenwasserstoff stellen Maximalwerte dar, da die benützten Präparate noch schwach sauerstoffhaltig waren.

⁴⁾ Die berechneten Werte befinden sich am Ende des experimentellen Teils zusammengestellt.

⁵⁾ Wir sind Herrn Prof. *N. Schoorl* in Utrecht für Anweisungen beim Gebrauch des *Eykman*'schen Refraktometers sowie auch für seine wertvollen Ratschläge auf dem Gebiete der Refraktometrie zu besonderem Danke verpflichtet.

die Lactone mit gewissen Ausnahmen als negativ. Diese Ausnahmen finden sich besonders bei den höheren Gliedern der Reihe vor, wo, wie auch bei den Diketonen, eine positive Exaltation auftritt. Die Schwankungen zwischen den Werten für die verschiedenen Verbindungen sind so gross, dass es sich nicht lohnt, einen Mittelwert zu berechnen oder etwa gar Regelmässigkeiten nachgehen zu wollen. Die Schwankungen werden beträchtlich verkleinert, wenn man den Einfluss des Molekulargewichtes durch Berechnung der spezifischen Exaltation ($E\Sigma_D$) ausschaltet.

Die Ursache dieser Unregelmässigkeiten und Schwankungen liegt wohl zum Teil darin, dass die Atomrefraktionen und somit auch die Molekularrefraktionen von der Temperatur nicht unabhängig sind. Während *Roth* und *Eisenlohr* für die Mol. Refr. einer Methylengruppe den berechneten Wert von 4,618 angeben, ohne auf dessen Abhängigkeit von der Temperatur näher einzugehen, ergibt sich aus den sehr sorgfältigen Bestimmungen von *F. Th. van Voorst*¹⁾ für M_D der CH_2 -Gruppe bei 20° 4,630, bei 95° 4,654 und bei 125° 4,667. Aus den letzteren beiden Werten berechnet sich ein Temperaturkoeffizient von 0,00044 per Grad. In Tabelle 6 sind die mit Hilfe dieser Daten berechneten Werte für die M_D der cyclischen Kohlenwasserstoffe bei 80° eingetragen. In der Tabelle sind gleichfalls die gefundenen Werte für M_D bei 80° angegeben. Diese Temperatur wurde für diesen Vergleich deswegen gewählt, weil die meisten Bestimmungen bei erhöhter Temperatur ausgeführt wurden und so auf einen nicht allzu grossen Abstand extrapoliert werden musste. Man sieht aus der Tabelle, dass so bei den höheren Gliedern die positiven Werte für die Exaltation verschwinden und durchwegs negative Werte an deren Stelle treten. Die Exaltation zwischen dem 14- und 30-Ring ist so im Durchschnitt etwa $-0,7$ bei immerhin sehr starken einzelnen Abweichungen. In der Tabelle 6 sind dann auch noch die Werte für die Mol. Refr. einer CH_2 -Gruppe bei 80° für die verschiedenen cyclischen Kohlenwasserstoffe angegeben. Dieselbe beträgt bei den höheren Ringsystemen (angefangen vom 14- bis zum 30-Ring) im Durchschnitt 4,615.

Wir haben es unterlassen, bei den anderen Gruppen der cyclischen Verbindungen ähnliche Berechnungen anzustellen, da bei denselben infolge der sauerstoffhaltigen Substituenten wohl weitere nicht gut übersehbare Komplikationen vorhanden sind, die den Wert von solchen Rechnungen stark beeinträchtigen können. Die Tatsache aber, dass bei den höhergliedrigen Kohlenwasserstoffen durch Berücksichtigung des Temperaturkoeffizienten von *van Voorst* die positive Exaltation in eine negative übergeht, muss dazu führen, der durchwegs positiven Exaltation der Mol. Refr. der cyclischen Diketone bei 20° (Tabelle 4) keinen allzu grossen Wert beizulegen.

¹⁾ Diss. Utrecht, 1928. Vergl. die zitierten Werte auf S. 94, 97 und 98.

Tabelle 6. Cyclische Kohlenwasserstoffe.

Anzahl CH ₂ - Gruppen	d_4^{80}	n_D^{80}	M_D^{80} ber.	M_D^{80} gef.	EM_D	M_D pro CH ₂
6	0,7387	1,4031	27,88	27,79	- 0,09	4,63
7	0,7628	1,4212	32,53	32,63	+ 0,10	4,66
8	0,7785	1,4300	37,18	37,21	+ 0,03	4,65
14	0,8253	1,4515	65,06	64,06	- 1,00	4,58
15	0,8227	1,4522	69,71	68,97	- 0,74	4,60
16	0,8190	1,4529	74,35	73,94	- 0,41	4,62
17	0,8187	1,4507	79,00	78,32	- 0,68	4,61
18	0,8177	1,4506	83,65	83,01	- 0,64	4,61
22	0,8144	1,4481	102,23	101,40	- 0,83	4,61
26	0,8108	1,4484	120,82	120,37	- 0,45	4,63
28	0,8103	1,4489	130,12	129,95	- 0,17	4,64
30	0,8171	1,4523	139,41	138,91	- 0,50	4,63

Um noch einen anderen Gesichtspunkt bei dem Vergleich der refraktometrischen Daten der cyclischen Verbindungen heranzuziehen, sind in den Tabellen 2—5 auch die berechneten und gefundenen Werte für die Molekulardispersion $M\beta - M\alpha$ angegeben. Die maximale Abweichung der Dispersionen vom theoretischen Wert beträgt so 5%, während er durchschnittlich zwischen 1—3% liegt und zwar mit einem Vorzeichen, dass von dem der Exaltation der Mol.-Refr. ziemlich unabhängig ist. Unter Berücksichtigung der Angaben von *Roth* und *Eisenlohr*¹⁾, die eine Abweichung der Dispersion von bis zu 10% als noch nicht anormal bezeichnen, kann man also ruhig die Schlussfolgerung ziehen, dass die hochgliedrigen Ringe eine normale Dispersion aufweisen.

E. Über das Molekularvolumen.

Wir hatten schon bei früherer Gelegenheit²⁾ einige Betrachtungen über das Molekularvolumen (bei 20°) in der Reihe der cyclischen Ketone und Kohlenwasserstoffe angestellt. Der Unterschied im Verlaufe der Werte für die Molekularvolumina bei den cyclischen und den die gleiche Zahl Kohlenstoffatome aufweisenden analogen aliphatischen Verbindungen kommt am besten zum Ausdruck in einer graphischen Darstellung²⁾, wonach man sieht, dass im Gegensatz zum gleichmässigen Verlauf der Molekularvolumina der aliphatischen Verbindungen in der cyclischen Reihe, sowohl bei den Kohlenwasserstoffen wie bei den Ketonen, die niedrigen Glieder ein relativ höheres Molekularvolumen (pro Kohlenstoffatom gerechnet) aufweisen. Da das experimentelle Material jetzt gerade an der besonders interessanten Stelle des Maximums der Dichte ergänzt ist, so möchten wir nochmals auf diesen Gegenstand zurückkommen.

¹⁾ Refrakt. Hilfsbuch, 1911, S. 87.

²⁾ Helv. 9, 508—9 (1926).

Tabelle 7. *Molekularvolumen pro Kohlenstoff¹⁾.*

Zahl der Ringglieder	Kohlenwasserstoffe	Ketone	Diketone
5	18,55	17,8 ²⁾	—
6	18,0	17,2	—
7	17,25	16,8	—
8	16,9	16,4	—
9	—	16,25	—
10	—	15,95	—
11	—	16,2	—
12	16,25	16,2	—
13	16,25	16,1	—
14	16,2	16,1	—
15	16,3	16,15	—
16	16,4	16,2	16,0
17	16,4	16,3	—
18	16,4	16,25	—
20	—	—	16,15
21	—	16,4	—
22	16,5	—	16,3
24	—	—	16,35
26	16,5	—	16,5
28	16,55	—	16,4 ³⁾
29	16,45	16,3	—
30	16,4	16,4	16,3
32	—	—	16,5

In Tabelle 7 befinden sich die Molekularvolumina $\frac{M}{d}$ pro Kohlenstoffatom bei 20° in der Reihe der einfachen cyclischen Kohlenwasserstoffe, der Monoketone und der Diketone zusammengestellt⁴⁾. Weiter seien hier noch die Werte für eine Anzahl vereinzelter Verbindungen angegeben, von denen noch keine grösseren Reihen untersucht sind;

Cyclo-pentadecanol	16,2
Cyclo-heptadecanol	16,4
Methyl-cyclo-pentadecan	16,3
Muscon (β -Methyl-cyclo-pentadecanon)	16,2
α -Methyl-cyclo-pentadecanon	16,1

1) Die Werte sind hier auf 0,05 abgerundet.

2) Mittelwert von 17,85 bzw. 17,71 entsprechend den beiden oben angeführten Werten für die Dichte.

3) Mittelwert von 16,50 bzw. 16,30 entsprechend den beiden oben angeführten Werten für die Dichte.

4) Sofern die für diese Berechnungen benutzten spezifischen Gewichte nicht in dieser Abhandlung angegeben sind, wurden sie aus unseren früheren Abhandlungen der gleichen Serie übernommen.

Neben diesen gesättigten Verbindungen folgen noch die Werte von zwei einfach ungesättigten:

1-Methyl-cyclo-pentadecen-1.	15,9
Zibeton	15,9

Vergleicht man die Werte in Tabelle 7 bei den niederen Gliedern miteinander, so sieht man die Differenz der Werte zwischen Kohlenwasserstoff und Keton allmählich abnehmen: vom 5- bis zum 8-Ring von 0,75, 0,80, 0,45, 0,50. Es ist anzunehmen, dass die Differenz etwa beim 10-Ring zum Verschwinden kommen wird. Der Einfluss der CO-Gruppe, die ein kleineres Volumen beansprucht als die CH₂-Gruppe, verschwindet also bei den höheren Gliedern innerhalb der Fehlerquellen der Methode. Sieht man von dem etwas niedrigen Werte beim Cyclodecanon (15,95), der aus der Reihe herausfällt¹⁾, ab, so ist bei den gesättigten cyclischen Verbindungen angefangen etwa mit dem 11-Ring das Molekularvolumen der CH₂-Gruppe mit nur geringen Abweichungen etwa 16,3, also gleich wie bei den aliphatischen Verbindungen. Es ist von Interesse, dass das Molekularvolumen der cyclischen Verbindungen etwa von dem Punkte ab mit dem der aliphatischen übereinkommt, wo die Dichte der cyclischen Verbindungen ein Maximum erreicht hat.

F. Über den räumlichen Bau.

Aus den Verhältnissen beim Molekularvolumen hatten wir schon früher²⁾ auf einen Unterschied im räumlichen Aufbau der niederen, bis etwa zum 10-gliedrigen, und der höhergliedrigen Ringe geschlossen. Es kann sich dabei natürlich nicht um eine scharfe Grenze, sondern nur um einen mehr kontinuierlichen Übergang handeln. Nachdem man für die kleinen Ringe bis zum 6-Ring eine kreisförmige Verteilung der Ringglieder annehmen muss, so ist danach für die höhergliedrigen Ringe eine von der Kreisform abweichende Bauart zu folgern, während die Ringe mit mittlerer Zahl Ringglieder einen Übergang zwischen der Kreisform und der Form der hochgliedrigen Ringe bilden werden. Unter Berücksichtigung der Umstände, dass die höhergliedrigen Ringe und die aliphatischen Verbindungen ein gleiches Volumen der CH₂-Gruppe aufweisen, und ferner, dass sich die spezifischen Gewichte der aliphatischen und der cyclischen Verbindungen mit steigendem Molekulargewichte immer mehr nähern, kann man wohl annehmen, dass die Kohlenstoffatome bei den aliphatischen und den höhergliedrigen cyclischen Verbindungen eine ähnliche räumliche Verteilung aufweisen müssen. Entsprechend dem Aufbau der höheren aliphatischen Verbindungen in krystallisierter Form aus langgestreckten parallelen Zick-

¹⁾ Ob es sich dabei nur um einen experimentellen Fehler handelt, der durch die kleine zur Verfügung gestandene Substanzmenge bedingt war, bleibe dahingestellt.

²⁾ Helv. 9, 510 (1926).

zackketten¹⁾, welche Bauregelmässigkeit sich wohl auch in flüssiger Form wenigstens bis zu einem gewissen Umfange wieder vorfindet²⁾, wird man auch bei den höchstgliedrigen Ringen in der Hauptsache zwei annähernd parallele Ketten, die an den Enden mit einander verbunden sind, vermuten dürfen. Wir haben schon oben bei der Besprechung der Schmelzpunktsregelmässigkeiten darauf hingewiesen, dass sich die einzelnen Ringe dennoch von den aliphatischen Verbindungen typisch unterscheiden müssen, und diese Unterschiede werden wohl gerade durch den räumlichen Bau der Verbindungsstellen an den beiden Enden der langgezogenen Ringe mitbedingt sein.

Für die hier geäusserte Anschauung über den Bau der hochgliedrigen Ringe sprechen auch die Resultate von *Katz* bei der Untersuchung der Röntgenspektren der ganzen Reihe der Ringverbindungen in flüssigem Zustand³⁾ und weiter die Untersuchung der Spreitung der Ringverbindungen in monomolekularer Schicht auf Wasser⁴⁾.

Der eine von uns (*M. Stoll*) hat gemeinsam mit *G. Stoll* den ganzen Fragenkomplex einer eingehenden quantitativen Untersuchung unterzogen, wobei insbesondere der „Gang“ im spezifischen Gewicht der cyclischen Verbindungen berücksichtigt wurde und ferner auch die bemerkenswerte Tatsache, dass das Minimum der Ausbeute an Keton bei der Cyclisierung der Dicarbonsäuren mit dem Maximum der Dichte in der Ketonreihe zusammenfällt⁵⁾.

Experimenteller Teil.

Cyclo-octan und Cyclo-octanon.

Cyclo-octanon. Das aus besonders reinem Cyclo-octanonsemicarbazon regenerierte Keton besass einen Schmelzpunkt von 40—41°, also ca. 8° höher als den älteren Literaturangaben entspricht⁶⁾. Die Daten dieses Präparats weichen jedoch praktisch nicht ab von denen eines bei 30° schmelzenden⁷⁾.

$$d_4^{34} = 0,9477^8), \quad d_4^{73} = 0,9157, \quad d_4^{73} = 0,9158 \text{ (Doppelbest.)} \quad d_4^{110} = 0,8857, \\ d_4^{110} = 0,8863 \text{ (Doppelbest.)}$$

daraus ber. $\Delta d/1^\circ$ zwischen 34° und 73° = 0,00082,

daraus ber. $\Delta d/1^\circ$ zwischen 73° und 110° = 0,00080,

damit ber. $d_4^{20} = 0,9592,$

¹⁾ Vergl. *Alex. Müller und Shearer*, Soc. **123**, 3156 (1923); Proc. Roy. Soc. London **114**, 542 (1927); *K. H. Meyer*, Z. angew. Ch. **41**, 938 (1928).

²⁾ *J. R. Katz*, Z. angew. Ch. **41**, 329 ff. (1928).

³⁾ Zeitschr. f. Physik **46**, 392 (1927).

⁴⁾ *Büchner, Katz und Samwel*, Z. physikal. Ch. [B.] **5**, 326 (1929).

⁵⁾ Vergl. darüber die folgende Abhandlung (XVI. dieser Serie).

⁶⁾ Vergl. darüber Helv. **9**, 339 (1926).

⁷⁾ Vergl. Helv. **9**, 519 (1926).

⁸⁾ Das geschmolzene Präparat lässt sich auf 34° unterkühlen, ohne zu erstarren.

$$n_{He_f}^{34} = 1,4639, n_{He_f}^{72} = 1,4473, n_{He_f}^{100} = 1,4358$$

daraus ber. Δn_{He_f} pro 1° zwischen 34° und 72° = 0,000426,

daraus ber. Δn_{He_f} pro 1° zwischen 72° und 100° = 0,000423,

$$n_{He_r}^{72} = 1,4444, n_{He_i}^{72} = 1,4563.$$

Cyclo-octan¹⁾.

$d_4^{16} = 0,8332$ ²⁾, $d_4^{78} = 0,7800$, daraus ber. $\Delta d/1^\circ = 0,00086$, damit ber. $d_4^{20} = 0,830$,

$$n_{He_f}^{16} = 1,4573, n_{He_r}^{16} = 1,4545, n_{He_c}^{16} = 1,4641, n_{He_i}^{16} = 1,4662.$$

*Cyclo-dodecan und Cyclo-dodecanon*³⁾.

750 g Yttrium-brassylat wurden auf die übliche Weise trocken destilliert und die übergelassenen Dämpfe in Cymol als Waschflüssigkeit aufgefangen und kondensiert. Das Reaktionsprodukt wurde mit 10-proz. Sodalösung gewaschen und getrocknet und dann das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wurde bei 24 mm fraktioniert destilliert: .

1) 110—125°, 2 g; 2) 125—140°, 6,3 g; 3) 140—160°, 30,9 g; Rückstand 175 g.

Die drei Fraktionen wurden mit 10, bzw. 35 und 160 g alkoholischer 10-proz. Semicarbazid-acetatlösung auf 50° erwärmt, einen Tag lang geschüttelt und dann in Porzellanschalen verdunsten gelassen.

Die Rückstände wurden hierauf mit tief siedendem Petroläther und Wasser versetzt; es wird von dem ausgeschiedenen Semicarbazon abfiltriert und mit Petroläther nachgewaschen. Die filtrierte Petrolätherlösung wurde noch mit 10-proz. Sodalösung behandelt, wonach sich immer noch wenig Semicarbazon ausscheidet, welches mit dem zuerst abfiltrierten weiter verarbeitet wird. Aus den ersten beiden Fraktionen erhielt man 2,2 g eines weissen Pulvers, welches bei 100—110° schmolz. Durch Umkrystallisieren konnte sein Schmelzpunkt nicht erhöht werden. Aus der letzten Fraktion erhielt man 11,4 g eines Pulvers, welches bei 105° zu schmelzen anfängt, dessen Schmelze erst bei 205° klar wird. Dieses Pulver wurde in wenig heissem Alkohol gelöst und heiss filtriert. Es blieben so 0,5 g ungelöst, welche bei 215—217° schmolzen. Das Filtrat wurde langsam erkalten gelassen (durch Einstellen in warmes Wasser). Bei 40° wurde rasch filtriert. Man gewann so 1,4 g rein weisse Krystalle, welche bei 212—214° schmolzen. Durch sukzessives Krystallisieren und Umkrystallisieren der Mutterlaugen gewann man schliesslich ein Produkt, dessen Schmelzpunkt sich nicht mehr erhöhen liess und konstant bei 226—227° lag (1,8 g).

¹⁾ Über die Bereitung desselben durch katalytische Hydrierung von Cyclo-octen vergl. eine spätere Mitteilung.

²⁾ Willstätter und Veraguth, B. **40**, 968 (1907), fanden $d_4^{20} = 0,833$.

³⁾ Die Angaben über die Gewinnung des Cyclo-dodecanons bilden eine Ergänzung der früheren Mitteilung, Helv. **9**, 256 (1925).

Dieses Semicarbazon wurde am Rückfluss zwei Tage mit konz. Oxalsäurelösung gekocht. Das so gewonnene Keton sott unter 18 mm Druck scharf bei 140°. Durch Umkrystallisiren aus Methylalkohol erhielt man schöne lange Nadeln, welche bei 54—55° schmolzen.

1 g dieses Ketons wurde nach *Clemmensen* mit 6 g amalgamiertem Zink und 15 cm³ konz. Salzsäure reduziert. Es wurde dabei soviel Salzsäuregas eingeleitet, dass nur ein schwacher Strom aus dem Kühler entwich. Die Temperatur des Ölbadcs betrug 155°. Nach dem Behandeln des Kohlenwasserstoffs mit Semicarbazidlösung wurde er über Natrium destilliert (0,7 g). Er ging bei 18 mm Druck als farbloses Öl bei 118° über (104° bei 9 mm).

Aus Essigester krystallisiert das *Cyclo-dodecan* in feinen, langen Nadeln und schmilzt bei 60—61°.

3,173 mg Subst. gaben 9,98 mg CO₂ und 4,03 mg H₂O

C₁₂H₂₄ Ber. C 85,62 H 14,38%
Gef. „ 85,78 „ 14,22%

Von diesem reinsten Präparat war nicht genügend vorhanden für eine einwandfreie Bestimmung des spez. Gewichts. Dieses musste bei einem Präparate vom Smp. 52—53° bestimmt werden, das nach der Analyse noch fast 2% Sauerstoff enthielt. Die richtige Dichte des Cyclo-dodekans ist also sicherlich niedriger.

$d_4^{75} = 0,8223$, $d_4^{58} = 0,8340$, daraus ber. $d_4^{20} = 0,00069$, damit ber. $d_4^{20} = 0,860$.

*Cyclo-tridecan und Cyclo-tridecanon*¹⁾.

1 kg Dodecan-1,10-dicarbonsäure wurde auf dem üblichen Wege ins Yttriumsalz verwandelt und dieses der trockenen Destillation unterworfen. Die übergelenden Dämpfe wurden in Cymol aufgefangen und kondensiert. Das Reaktionsprodukt wurde wie oben aufgearbeitet und der fraktionierten Destillation unterworfen.

Druck 10 mm: 1) 100—120°, 19,1 g; 2) 120—140°, 37 g; 3) 140—160°, 40 g; 4) 160—180°, 19,6 g; Druck 0,5 mm: 5) 160—180°, 10,8 g; 6) 180—210°, 54,9 g; 7) 210—230°, 40,5 g; Rückstand 93 g.

Die Fraktionen 2, 3, 4 wurden in der oben beschriebenen Weise mit alkoholischer Semicarbazidlösung behandelt. Aus Fraktion 2 gewann man 25 g eines weissen Pulvers, welches von 130—150° schmolz, dessen Schmelze aber erst bei 200° klar war. Aus Fraktion 3 konnten 39 g Semicarbazon abgeschieden werden mit einem Schmelzpunkt von 173—185°. Aus Fraktion 4 wurden nur 2 g mit ungefähr demselben Schmelzpunkt erhalten. Die Semicarbazone wurden vereinigt und aus 1,5 l Alkohol heiss umkrystallisiert. Es konnte so schon ein grosser Teil des cyclischen Produktes fast rein vom Smp. 200—205° gewonnen werden.

¹⁾ Die Angaben über das Keton sind als Zusätze zu betrachten zur früheren Mitteilung, Helv. 9, 257 (1925).

Die Mutterlaugen wurden im Vakuum eingedampft und mit konz. Oxalsäurelösung gespalten; aus dem Ketongemisch trennte man hierauf mit konz. Bisulfitlösung die aliphatischen Ketone¹⁾ ab (42 g).

Der nicht in Reaktion getretene Teil wurde wieder in das Semicarbazon verwandelt und hatte dann einen Smp. von 190—197° (9 g). Durch oftmaliges Umkrystallisieren gewann man schliesslich ein Krystallpulver, welches konstant bei 210—211° schmolz. Mit 15-proz. Salzsäure wurde daraus wieder das Keton regeneriert und letzteres bei 10 mm destilliert. Es ging als farbloses Öl bei 149° über und erstarrte in der Vorlage. Smp. 30—32°. Aus Methylalkohol umkrystallisiert schießt es in feinen, langen Nadeln an, deren Schmelzpunkt aber nicht höher liegt.

3,377 mg Subst. gaben 9,835 mg CO₂ und 3,675 mg H₂O

3,254 mg Subst. gaben 9,50 mg CO₂ und 3,57 mg H₂O

C₁₃H₂₄O Ber. C 79,6 H 12,2%

Gef. „ 79,43; 79,62 „ 12,18; 12,28%

$d_4^{33} = 0,9271$, $n_D^{33} = 1,4793$, daraus ber. $d_4^{20} = 0,936$ (mittels $\Delta d_4^{10} = 0,0007$).

2 g des reinen Ketons wurden 6 Stunden mit 12 g amalgamiertem Zink und 12 cm³ konz. Salzsäure unter Einleiten von Chlorwasserstoff im Ölbad auf 150° am Rückfluss erwärmt. Nach dem Aufnehmen in Äther und Trocknen über Natriumsulfat wurde der entstandene Kohlenwasserstoff im kleinen Widmerkolben fraktioniert destilliert. Er siedet unter 10 mm bei 110—130°. Das Destillat wurde nun sorgfältig über Natrium destilliert und ging dann ganz konstant als farbloses Öl bei 112—113° (9 mm) über.

$d_4^{33,5} = 0,8513$, $d_4^{16} = 0,8636$, daraus ber. $\Delta d_4^{10} = 0,00070$, damit ber. $d_4^{20} = 0,8608$.

Der Kohlenwasserstoff erstarrt in Eis und schmilzt bei 17—18°. Ein Versuch, ihn aus Essigester umzukrystallisieren, misslang wegen der grossen Löslichkeit. Das Präparat ist allerdings nicht ganz rein:

Gef. C 84,80 H 13,95, für C₁₃H₂₆ ber. C 85,62 H 14,38.

Cyclo-tetradecan und Cyclo-tetradecanon²⁾.

Aus 1400 g Tridecan-1,13-dicarbonsäure wurde wie oben das Yttriumsalz hergestellt und der trockenen Destillation unterworfen. Das Reaktionsprodukt wurde wie üblich aufgearbeitet und fraktioniert destilliert.

10 mm Druck: 1) 100—120°, 18,3 g; 2) 120—140°, 46 g; 3) 140—160°, 100 g; 4) 160—190°, 59 g (10 und 0,4 mm Druck); 0,4 mm: 5) 190—210°, 57,5 g; 6) 210—240°, 86 g; 7) 240—270°, 83 g; Rückstand 74,8 g.

Die ersten vier³⁾ Fraktionen wurden in der oben beschriebenen Weise mit alkoholischer Semicarbazidlösung behandelt. Die entspre-

¹⁾ Vgl. dazu Helv. **11**, 670 (1928).

²⁾ Ergänzung zu den Angaben über das Keton in Helv. **9**, 258 (1926).

³⁾ Die Fraktion 3 war teilweise krystallisiert. Der feste Anteil wurde abfiltriert und war nach dem Smp. 45° schon ziemlich reines Cyclo-tetradecanon. Es wurde aber doch die ganze Fraktion ins Semicarbazon umgesetzt.

chenden Fraktionen zeigten folgende Ausbeuten und Schmelzpunkte der Semicarbazone:

- 1) 4,1 g, 92—93°; 2) 28,3 g, 120—167°; 3) 81 g, 172—180°; 4) 12,9 g, 174—178°.

Die Semicarbazone der Fraktionen 3 und 4 werden in heissem Alkohol gelöst und heiss filtriert. Man liess langsam erkalten und filtrierte bei 45°, wobei 15,8 g Semicarbazon ausfiel, das bei 196—197° schmolz. Nach einiger Zeit krystallisierte ein zweiter Anteil vom Smp. 192—194° aus (14,1 g). — Die Mutterlaugen wurden im Vakuum eingedampft und mit 15-proz. Salzsäure gespalten. Das entstandene Öl wurde gut mit Soda und Wasser gewaschen und mit konz. Bisulfittlösung und etwas Alkohol vier Tage geschüttelt. Das als Doppelverbindung abgeschiedene aliphatische Keton wurde durch Auswaschen mit trockenem Äther von dem cyclischen abgetrennt. Durch Behandlung des in Äther gelösten Ketons mit alkoholischem Semicarbazidacetat wurden noch 15 g eines Semicarbazons erhalten, welches einen Smp. von 178—195° aufwies. Durch weiteres Umkrystallisieren konnte der Schmelzpunkt des Semicarbazons bis auf 201—202° gebracht werden. Daraus wurde durch Erwärmen mit 15-proz. Salzsäure das Keton regeneriert. Nach dem Aufnehmen in Äther und Waschen mit Soda wurde über Sulfat getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Das Keton destillierte unter 12 mm Druck als farbloses Öl bei 158—160°. Es erstarrte sofort in der Vorlage. Aus Alkohol liess es sich leicht umkrystallisieren und zeigte dann einen Smp. von 52—53°.

3,694 mg Subst. gaben 10,83 mg CO₂ und 4,125 mg H₂O
3,269 mg Subst. gaben 9,58 mg CO₂ und 3,645 mg H₂O

C₁₄H₂₆O Ber. C 79,93 H 12,47%
Gef. „ 79,85; 79,93 „ 12,49; 12,48%

$d_4^{75} = 0,8961$, daraus ber. $d_4^{20} = 0,931$ (mit $\Delta d = 0,00064$),

$n_{He_f}^{75} = 1,4604$, $n_{He_r}^{75} = 1,4576$, $n_{He_i}^{75} = 1,4697$.

2,2 g reines Keton wurden mit 25 g amalgamiertem Zink und 50 cm³ konz. Salzsäure unter Einleitung von Chlorwasserstoffgas vier Stunden im Ölbad auf 150° erhitzt. Zur Aufarbeitung wurde das Produkt in Äther aufgenommen, mit Soda gut gewaschen und getrocknet. Nach dem Verjagen des Lösungsmittels hinterblieben 1,8 g farbloser Kryställchen, die bei 143° (16 mm) sotten. Der Kohlenwasserstoff wurde noch einmal über Natrium destilliert und zeigte dann einen Smp. von 49—50°, der durch Umkrystallisieren aus Essigester auf 52—53° erhöht werden konnte.

3,688 mg Subst. gaben 11,57 mg CO₂ und 4,715 mg H₂O
3,584 mg Subst. gaben 11,25 mg CO₂ und 4,59 mg H₂O

C₁₄H₂₈ Ber. C 85,7 H 14,3%
Gef. „ 85,56; 85,61 „ 14,27; 14,33%

$d_4^{70} = 0,8259$, daraus ber. $d_4^{75} = 0,8284$ und $d_4^{20} = 0,862$ (mit $\Delta d/1^\circ = 0,00063$),

$n_{He_f}^{75} = 1,4533$, $n_{He_r}^{75} = 1,4506$, $n_{He_i}^{75} = 1,4623$.

Cyclo-pentadecan und Cyclo-pentadecanon.

Zur Verwendung gelangten die reinsten umkrystallisierten Präparate, über deren Darstellung schon früher berichtet wurde.

Keton¹⁾.

$$\begin{aligned} d_4^{76,5} &= 0,8895, d_4^{111} = 0,8683, \text{ daraus ber. } \Delta d/1^0 = 0,00061, \\ \text{damit ber. } d_4^{72} &= 0,8922, d_4^{102} = 0,8738 \text{ und } d_4^{20} = 0,924, \\ n_{He_f}^{72} &= 1,4616, n_{He_f}^{102} = 1,4510, n_{He_r}^{102} = 1,4483, n_{He_i}^{102} = 1,4601, \\ &\text{daraus ber. } \Delta n_{He_f}/1^0 = 0,00035. \end{aligned}$$

Kohlenwasserstoff²⁾.

$$\begin{aligned} d_4^{78} &= 0,8240, d_4^{109} = 0,8048, \text{ daraus ber. } \Delta d/1^0 = 0,00062, \\ \text{damit ber. } d_4^{71} &= 0,828, d_4^{101} = 0,810 \text{ und } d_4^{20} = 0,860. \\ n_{He_f}^{71} &= 1,4554, n_{He_f}^{101} = 1,4448, n_{He_r}^{71} = 1,4528, n_{He_i}^{71} = 1,4644, \\ &\text{daraus ber. } \Delta n_{He_f} \text{ pro } 1^0 = 0,00036. \end{aligned}$$

Cyclo-pentadecanol (hergestellt von H. Schinz).

6 g Exalton wurden in 40 cm³ absolutem Alkohol gelöst und zu 15 g Natrium zufließen gelassen. Nachdem die Reaktion nachgelassen hat, wird am Wasserbade erwärmt und das Natrium durch allmählichen Zusatz von Alkohol in Lösung gebracht. Der Alkohol wurde dann mit Wasserdampf abgetrieben und der Rückstand mit Äther ausgezogen. Das Reaktionsprodukt siedet fast ohne Destillationsrückstand bei 145—150° (0,3 mm) und erstarrt sofort. Um vielleicht vorhandene Spuren von Exalton vollständig zu entfernen, wurde das ganze Destillat mit alkoholischer Semicarbazidlösung einige Zeit, teilweise unter gelindem Erwärmen, digeriert. Das regenerierte Produkt war aber stickstofffrei. Zur weiteren Reinigung wurde es mit Phtalsäure-anhydrid auf 130° erwärmt. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde die Phtal-estersäure mit alkoholischer Kalilauge verseift. Das Cyclo-pentadecanol siedet nun bei etwa 145° (0,3 mm). Nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol, worin es leichter löslich ist als das Exalton, schmilzt es bei 80—81°.

$$\begin{aligned} 0,1030 \text{ g Subst. gaben } 0,2997 \text{ g CO}_2 \text{ und } 0,1227 \text{ g H}_2\text{O} \\ \text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{O} \quad \text{Ber. C } 79,60 \quad \text{H } 13,37\% \\ \text{Gef. ,, } 79,40 \quad \text{,, } 13,11\% \end{aligned}$$

Der Geruch des Cyclo-pentadecanols ist wenig charakteristisch und erinnert kaum mehr an den des Ketons. Die analoge Beobachtung wurde schon früher beim Cyclo-heptadecanol (Dihydro-zibeton) gemacht³⁾.

$$\begin{aligned} d_4^{113} &= 0,8713, \text{ ber. } d_4^{98} = 0,8795 \text{ und } d_4^{20} = 0,930 \text{ (mittels} \\ &\Delta d/1^0 = 0,00063), n_D^{98} = 1,4555 \end{aligned}$$

¹⁾ Helv. **9**, 260 (1926).

²⁾ Helv. **9**, 517 (1926).

³⁾ Helv. **10**, 703 (1927).

Methyl-cyclopentadecan.

Zur Untersuchung gelangte das synthetische Produkt, hergestellt durch Umsetzung des Cyclo-pentadecanon mit Methyl-magnesiumjodid¹⁾.

$$\begin{aligned} d_4^{18} &= 0,8594, d_4^{109} = 0,8051, \text{ daraus ber. } \Delta d/1^0 = 0,0006, \\ &\text{damit ber. } d_4^{102} = 0,8093 \text{ und } d_4^{20} = 0,858. \\ n_{He_f}^{18} &= 1,4744, n_{He_f}^{102} = 1,4438, n_{He_r}^{18} = 1,4716, n_{He_i}^{18} = 1,4837, \\ &\text{daraus ber. } \Delta n_{He_f} \text{ pro } 1^0 = 0,00037. \end{aligned}$$

*Muscon*²⁾.

$$\begin{aligned} d_4^{18} &= 0,9212, d_4^{110} = 0,8647, \text{ daraus ber. } \Delta d/1^0 = 0,00061, \\ &\text{damit ber. } d_4^{104} = 0,8684 \text{ und } d_4^{20} = 0,920. \\ n_{He_f}^{18} &= 1,4797, n_{He_f}^{72} = 1,4606, n_{He_f}^{104} = 1,4496, \text{ daraus ber. sowohl zwischen } 18^0 \text{ und } 72^0 \\ &\text{wie zwischen } 72^0 \text{ und } 104^0 \Delta n_{He_f} \text{ pro } 1^0 = 0,00035, n_{He_r}^{18} = 1,4771, n_{He_i}^{18} = 1,4897 \end{aligned}$$

*Cyclo-hexadecan, Cyclo-hexadecanon*³⁾.

1000 g Pentadecan-1,15-dicarbonsäure wurden ins Yttriumsalz übergeführt und trocken destilliert. Das Reaktionsprodukt wurde sorgfältig fraktioniert:

Bei 2 mm: 1) 90—140°, 37 g; 2) 140—160°, 122 g; 3) 160—190°, 34 g; bei 0,4 mm: 4) 200—240°, 17,5 g; 5) 240—260°, 37 g; 6) 260—280°, 36,8 g und 13,9 g Rückstand.

Nach der Behandlung mit alkoholischer Semicarbazidlösung ergaben die Fraktionen 1—3 folgende Semicarbazone:

1) 22 g, Smp. 154—158°, 2) 88 g, Smp. 155—167°; 3) 1,2 g, Smp. 142—170°.

Aus den vereinigten Petrolätherfiltraten gewann man noch 4 g bei 142—155° schmelzenden Semicarbazons. Es wurden alle Präparate vereinigt, in heissem Alkohol gelöst, heiss filtriert und dann sehr langsam durch Einstellen in heisses Wasser krystallisieren gelassen. Es wird ein erstes Mal filtriert, wenn die Lösung sich bis auf 50° abgekühlt hat. Man erhielt so 49 g feiner Blättchen, welche bei 175—179° schmolzen. Wir liessen weiter erkalten und filtrierten bei 20°, wobei 13,8 g eines bei 150—168° schmelzenden Semicarbazons erhalten werden. Die Mutterlauge wird nun im Vakuum vollständig eingedampft und durch Erwärmen mit 15-proz. Salzsäure in das Keton übergeführt. Durch tagelanges Schütteln mit konz. Bisulfitlösung werden die aliphatischen Ketone z. T. abgetrennt, denn sie reagieren nur unvollkommen, und der Schmelzpunkt des aus dem nicht reagierenden Ketonanteil hergestellten Semicarbazons lag nachher immer noch ca. bei 140—150°.

¹⁾ Helv. 11, 700 (1928).

²⁾ Siehe auch Helv. 9, 721 (1926).

³⁾ Die Angaben über das Keton bilden eine Ergänzung zu den früheren in Helv. 9, 261 (1926).

Es wurde daher die weitere Reinigung über die fraktionierte Krystallisation durchgeführt. Es wurden so noch 14 g reines Semicarbazon vom Smp. 174° gewonnen. Das gesamte Semicarbazon wurde weiter umkrystallisiert, bis man zu einem Krystallpulver gelangte, dessen konstanter Schmelzpunkt bei 180—181° lag.

58 g des reinen Semicarbazons wurden mit konz. Oxalsäurelösung auf dem Wasserbade gespalten. Das entstandene Keton ging bei 12 mm Druck von 188—190° als farbloses Öl über und erstarrt sofort in der Vorlage. Aus Alkohol lässt es sich leicht umkrystallisieren und schießt dann in mehr oder weniger derben Säulchen an, deren Schmelzpunkt konstant bei 63—64° liegt.

3,517 mg Subst. gaben 10,41 mg CO₂ und 3,98 mg H₂O

3,274 mg Subst. gaben 9,70 mg CO₂ und 3,70 mg H₂O

C₁₆H₃₀O Ber. C 80,60 H 12,68%

Gef. „ 80,73; 80,80 „ 12,66; 12,65%

$d_4^{81} = 0,8807$, daraus ber. $d_4^{75} = 0,8843$ und $d_4^{20} = 0,917$ (mittels $\Delta d/1^\circ = 0,0006$),

$n_{He_f}^{75} = 1,4592$, $n_{He_r}^{75} = 1,4565$, $n_{He_i}^{75} = 1,4685$.

2 g des reinen Ketons wurden mit 25 g amalgamiertem Zink und konz. Salzsäure wie oben reduziert. Nach dem Aufarbeiten wurde das Reaktionsprodukt über Natrium destilliert; es ging bei 20 mm Druck von 170—171° über. Das farblose Destillat erstarrt in der Vorlage zu einem Krystallkuchen, dessen Schmelzpunkt bei 51—52° lag. Der Kohlenwasserstoff liess sich nur schwierig aus Essigester umkrystallisieren, da er darin sowie in anderen Lösungsmitteln gut löslich ist. Nach dreimaligem Umkrystallisieren schmolzen die feinen Blättchen bei 56—57°.

$d_4^{79} = 0,819$, daraus ber. $d_4^{72} = 0,824$ und $d_4^{20} = 0,854$ (mit $\Delta d/1^\circ = 0,0006$), $n_D^{72} = 1,4557$.

Analyse: C₁₆H₃₂ Ber. C 85,60 H 14,40%

Gef. „ 85,90 „ 14,30%

*Cyclo-hexadecan-1,9-dion*¹⁾.

$d_4^{111} = 0,9286$ (2 übereinstimmende Bestimmungen), daraus ber. $d_4^{104} = 0,9330$

und $d_4^{20} = 0,985$ (mit $\Delta d/1^\circ = 0,00062$).

$n_{He_f}^{104} = 1,4589$, $n_{He_r}^{104} = 1,4562$, $n_{He_i}^{104} = 1,4682$.

*Cyclo-heptadecan*²⁾.

$d_4^{77} = 0,8200$, $d_4^{108} = 0,8021$, daraus ber. $\Delta d/1^\circ = 0,0006$, damit ber. $d_4^{71} = 0,8235$,

$d_4^{101} = 0,8062$ und $d_4^{20} = 0,853$.

$n_{He_f}^{71} = 1,4538$, $n_{He_f}^{101} = 1,4436$, $n_{He_r}^{101} = 1,4409$, $n_{He_i}^{101} = 1,4524$.

daraus ber. $\Delta n_{He_f}/1^\circ = 0,00034$.

¹⁾ Wegen der Herstellung siehe Helv. **11**, 501 (1928).

²⁾ Helv. **9**, 517 (1926).

*Cyclo-heptadecanon*¹⁾.

$$d_4^{76} = 0,8772, d_4^{111,5} = 0,8572, \text{ daraus ber. } \Delta d/1^0 = 0,0006, \text{ damit ber. } d_4^{72} = 0,8795,$$

$$d_4^{103} = 0,8618 \text{ und } d_4^{20} = 0,910.$$

$$n_{He_f}^{72} = 1,4596, n_{He_r}^{72} = 1,4568, n_{He_i}^{72} = 1,4688,$$

$$n_{He_f}^{103} = 1,4492, n_{He_r}^{103} = 1,4465, n_{He_i}^{103} = 1,4582, \text{ daraus ber. } \Delta n_{He_f}/1^0 = 0,00034.$$

*Cyclo-heptadecanol*²⁾.

$$d_4^{111} = 0,8539, d_4^{76} = 0,875, \text{ daraus ber. } \Delta d/1^0 = 0,0006, \text{ damit ber. } d_4^{103} = 0,8588 \text{ und}$$

$$d_4^{20} = 0,910, n_{He_f}^{103} = 1,4531.$$

*Cyclo-octadecan*³⁾.

$$d_4^{76} = 0,8201, d_4^{111} = 0,7998, \text{ daraus ber. } \Delta d/1^0 = 0,0006, \text{ damit ber. } d_4^{72} = 0,8224,$$

$$d_4^{104} = 0,8038 \text{ und } d_4^{20} = 0,853.$$

$$n_{He_f}^{72} = 1,4533, n_{He_f}^{104} = 1,4427, n_{He_r}^{72} = 1,4506, n_{He_i}^{72} = 1,4624,$$

$$n_{He_r}^{104} = 1,4399, n_{He_i}^{104} = 1,4514,$$

$$\text{daraus ber. } \Delta n_{He_f}/1^0 = 0,00034, \Delta n_{He_r}/1^0 = 0,00034 \text{ und } \Delta n_{He_i}/1^0 = 0,00034.$$

*Cyclo-eikosan-1,11-dion*⁴⁾.

Über die krystallographische Untersuchung desselben berichtet Frl. *S. Nannenga* (mineralog. geolog. Institut der Universität Utrecht).

Die Krystalle des Diketons bilden kleine Nadeln, von einer Prismazone begrenzt. Diejenigen Krystalle, welche für eine Messung mittels des Theodolith-goniometers in Betracht kamen, lieferten der Vizinaflächenbildung wegen keine konstanten Werte. Die Normalenwinkel 110, 100 fand man schwankend zwischen 70° 37' und 74° 22', mittlerer Wert: 72° 20'; die Normalenwinkel 110, 110: 35° 53'–36° 26'. (2 × 72° 20' + 36° 5' = 180° 45').

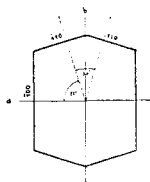


Fig. 3.

Die oberen und unteren Begrenzungsflächen waren gar nicht zu messen. Offenbar gehören diese Krystalle, deren Axenverhältnis $a : b = 3,13 : 1$ beträgt, zum monoklinen System.

Auch die optischen Konstanten waren schwer zu bestimmen. Mittels der Becke-Linie wurde einer der Brechungsindices zwischen 1,656 und 1,679 gefunden.

Der Winkel der optischen Axen (weisses Licht) ist +59°.

1) Helv. **9**, 245 (1926).

3) Helv. **11**, 507 (1928).

2) Helv. **10**, 703 (1927).

4) Helv. **11**, 676 (1928).

Cyclo-dokosan.

1,5 g reines Cyclo-dokosan-1,12-dion¹⁾ wurden zur partiellen Reduktion nach *Clemmensen* mit 18 g amalgamiertem Zink und 15 cm³ konz. Salzsäure 18 Stunden gekocht und einmal 3 cm³ konz. Salzsäure zugegeben. Nach dieser Zeit wurde mit Äther aufgenommen, mit Soda und Wasser gewaschen und vom Lösungsmittel abdestilliert. Das zurückbleibende Öl wurde mit alkoholischer Semicarbazidlösung auf 50° erwärmt und dann in verschlossener Flasche einige Zeit geschüttelt und zum Verdunsten gestellt. Das abgeschiedene Öl wurde hierauf mit Wasser und Petroläther versetzt und vom ausgefallenen Semicarbazon abfiltriert. Das Filtrat wurde nun mit Soda und Wasser gewaschen, nochmals von wenig ausgeschiedenem Semicarbazon abfiltriert, hierauf getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Bei der darauffolgenden Destillation siedet der Kohlenwasserstoff unter 16 mm Druck bei 212°. Das Destillat (= 0,3 g) erstarrt in der Vorlage sofort und schmilzt bei 45—46°. Aus Essigester lässt es sich in schönen Blättchen erhalten, obschon es in diesem Lösungsmittel sehr gut löslich ist.

$$d_4^{75} = 0,8174, n_{He_f}^{75} = 1,4499, n_{He_r}^{75} = 1,4472, n_{He_i}^{75} = 1,4589, \text{ber. } d_4^{20} = 0,850$$

(mit $\Delta d/1^\circ = 0,0006$).

3,923 mg Subst. gaben 12,295 mg CO₂ und 5,045 mg H₂O
 C₂₂H₄₄ Ber. C 85,7 H 14,3 %
 Gef. „ 85,48 „ 14,39%

Cyclo-dokosanon.

Das bei der Darstellung des Cyclo-dokosans abfiltrierte Semicarbazon wurde mehrmals mit warmem Alkohol ausgezogen. Von den 1,5 g bleiben 0,4 g ungelöst und hatten einen Schmelzpunkt von über 220°. Es liegt hier das Disemicarbazon des unveränderten Diketons vor. Der lösliche Teil wurde sechsmal aus Alkohol unkrystallisiert und schmolz dann bei 161—163° (0,5 g). Dieses Semicarbazon bildete ein weisses mikrokrystallines Pulver.

Durch Erwärmen mit 15-proz. Salzsäure wurde dasselbe gespalten und das Keton in Äther aufgenommen, gewaschen, getrocknet und destilliert. Man erhielt so ein farbloses Öl, welches in der Vorlage erstarrte und bei 30—32° schmolz.

3,497 mg Subst. gaben 10,48 mg CO₂ und 4,10 mg H₂O
 3,816 mg Subst. gaben 11,44 mg CO₂ und 4,46 mg H₂O
 C₂₂H₄₂O Ber. C 82,0 H 13,0 %
 Gef. „ 81,73; 81,76 „ 13,12; 13,08 %

Cyclo-tetrakosan-1,13-dion.

Die bei der Darstellung des Cyclo-dodecanons (vgl. oben) abfallenden Destillationsrückstände wurden im Hochvakuum bei 0,3 mm destilliert und in folgende Fraktionen geteilt:

- 1) 135—240°, 109 g; 2) 240—260°, 26 g; 3) 260—276°, 20 g.

¹⁾ Über dessen Gewinnung siehe *Helv.* **II**, 683 (1928).

Diese Fraktionen wurden wie oben mit alkoholischer Semicarbazid-
lösung behandelt und daraus die folgenden, mit heissem Alkohol gewa-
schenen Semicarbazonmengen gewonnen:

1) 3,8 g, Smp. 210—25°; 2) 2,9 g, gleicher Schmelzpunkt; 3) 2,9 g, gleicher Schmelzpunkt.

Alle Fraktionen wurden gemeinsam mit heissem Alkohol ausgekocht
und filtriert. Man erhielt so 7,2 g eines weissen, bei 218—225° schmelzen-
den Pulvers. Dasselbe wurde mit 40 g 15-proz. Salzsäure 12 Stunden
gekocht; das ausgeschiedene Diketon wird in Äther aufgenommen.
Nach dem Waschen und Trocknen wurde es im Hochvakuum bei
0,8 mm destilliert, wobei es von 240—241° überging (4,4 g). Das Diketon
wurde aus Alkohol, Essigester und Benzol umkrystallisiert und schmolz
bei 61—62°. Beim Krystallisieren bemerkte man, dass sich zwei ver-
schiedene Sorten von Krystallen bildeten. Zwei solcher Krystalle wurden
herausgelesen und davon Schmelzpunkt und Mischprobe bestimmt.
Diese lagen jedoch fast genau gleich, so dass man anfänglich annahm,
es handle sich um zwei Krystallarten des reinen Diketons. Die Mikro-
analysen zeigten jedoch, dass das Diketon hier durch einen anderen
Körper etwas verunreinigt ist.

$d_4^{75} = 0,8930$, daraus ber. $d_4^{20} = 0,927$ (mit $\Delta d/1^\circ = 0,0006$), $n_{He}^{75} = 1,4579$.

3,551 mg Subst. gaben 10,370 mg CO₂ und 3,905 mg H₂O

3,540 mg Subst. gaben 10,320 mg CO₂ und 3,880 mg H₂O

C₂₄H₄₄O₂ Ber. C 79,00 H 12,21%

Gef. ,, 79,65; 79,51 ,, 12,31; 12,27%

Das Diketon wurde nun nochmals sehr langsam krystallisieren
gelassen und ein gut ausgebildeter Krystall von den kleinen, anders
gearteten Krystallen befreit. Dieser Krystall wurde dann an einem
Seidenfaden in die gesättigte Lösung gehängt und letztere schwach
abgekühlt. Nach einem Tag hatten sich sehr schöne grosse Krystalle
gebildet, welche aus der Lösung gezogen werden konnten, ohne dass sie
mit den am Boden befindlichen Krystallen gemengt wurden, die mit
dem unbekanntem Begleitkörper verunreinigt sind.

Durch Abspülen dieser grossen Krystalle mit Essigester konnte ein
reines Produkt erhalten werden. Der Schmelzpunkt lag nunmehr bei
64—65°, der Siedepunkt bei 216° (0,25 mm).

3,297 mg Subst. gaben 9,545 mg CO₂ und 3,52 mg H₂O

C₂₄H₄₄O₂ Ber. C 79,04 H 12,17%

Gef. ,, 78,96 ,, 11,95%

Cyclo-tetrakosan.

1,4 g Cyclo-tetrakosan-dion wurden mit 4 g amalgamiertem Zink,
14 cm³ konz. Salzsäure und 10 cm³ Wasser während 9 Stunden im Ölbad
auf 160° erwärmt. Darauf wurde das Reaktionsprodukt wie oben mit
Semicarbazid behandelt und das Semicarbazon durch Auswaschen vom
gebildeten Kohlenwasserstoff getrennt.

Letzterer wurde im Hochvakuum destilliert. Er geht unter 0,6 mm Druck bei 222—228° über und erstarrt in der Vorlage vollständig. Durch Umkrystallisieren aus Essigester erhält man ihn in schönen, weissen Blättchen, welche bei 46—47° schmelzen. Wenn man die Reduktion mit dem regenerierten Ketongemisch zweimal wiederholt, so erhält man 0,5 g rohen Kohlenwasserstoff (0,2 g rein).

3,416 mg Subst. gaben 10,71 mg CO₂ und 4,42 mg H₂O
 $C_{24}H_{48}$ Ber. C 85,61 H 14,38%
 Gef. „ 85,51 „ 14,48%

Cyclo-tetrakosanon.

Das bei der Darstellung des Kohlenwasserstoffs abfiltrierte Semicarbazongemisch wird mehrmals heiss aus Alkohol umkrystallisiert. Man erhält so 0,3 g (wenn die Reduktion zweimal wiederholt wird) eines Semicarbazons, welches bei 161—162° schmilzt. Daraus wird auf die übliche Art das Keton regeneriert und im Hochvakuum destilliert. Es geht unter 0,4 mm bei 233—238° als farbloses Öl über. Aus Essigester krystallisiert, erhält man es in feinen Blättchen, welche bei 35—36° schmelzen.

3,259 mg Subst. gaben 9,73 mg CO₂ und 3,80 mg H₂O
 $C_{24}H_{46}O$ Ber. C 81,73 H 13,42%
 Gef. „ 81,43 „ 13,05%

Aus der Mutterlauge abgesehenes Keton vom Smp. 32—33° enthält 82,3% C und 13,1% H.

Cyclo-hexakosan-1,14-dion.

Die oben bei der Darstellung des Cyclo-tridecanons aufgefundenen Fraktionen 5, 6 und 7 wurden bei 70° mit alkoholischer Semicarbazid-acetatlösung behandelt und danach folgende Semicarbazone abgesehen:

- 5) Spuren eines Semicarbazons, dessen Smp. unter 170° lag.
- 6) 2,5 g, das bei 180° zu sintern anfängt, aber erst oberhalb 200° schmilzt.
- 7) 6,5 g Smp. oberhalb 200°.

Der höher als die Fraktion 7 siedende Rückstand wurde noch weiter bei 0,25 mm destilliert und die 40 g betragende Fraktion vom Sdp. 210—230° wurde wie oben mit alkoholischer Semicarbazidlösung behandelt. Dabei werden 6 g Semicarbazon vom Smp. über 200° abgetrennt (nach dem Waschen mit Äther und heissem Alkohol, bis die Mutterlaugen farblos waren).

Nun wurden alle Semicarbazone noch zweimal mit heissem Alkohol ausgewaschen und hierauf mit 15-proz. Salzsäure gespalten. Das Diketon wurde in viel Äther aufgenommen (es ist ziemlich schwer löslich darin) und mit Sodalösung und Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen und Verjagen des Äthers wurde es im Hochvakuum bei 0,17 mm destilliert.

Es ging als farbloses, in der Vorlage sofort erstarrendes Öl bei 226—228° über. Eine zweite Probe sott unter 0,30 mm Druck bei 235°. Ausbeute = 7 g.

Dieses Produkt liess sich leicht aus Essigester umkrystallisieren und hatte schon nach zweimaliger Krystallisation einen konstanten Schmelzpunkt von 68—69°. Es bildet feine glänzende Blättchen, welche ziemlich hart sind. Zwei verschiedene Substanzproben wurden analysiert.

3,830 mg Subst. gaben 11,16 mg CO ₂ und 4,18 mg H ₂ O	
3,798 mg Subst. gaben 11,09 mg CO ₂ und 4,15 mg H ₂ O	
C ₂₆ H ₄₈ O ₂	Ber. C 79,51 H 12,33%
	Gef. „ 79,47; 79,63 „ 12,21; 12,23%

Die Daten wurden an einem Präparat bestimmt, das bei 64—65° schmolz und 80,0% C sowie 12,5% H aufwies.

$$d_4^{74} = 0,878, n_{He_f}^{74} = 1,4552, \text{ daraus ber. } d_4^{20} = 0,912 \text{ (mit } \Delta d/1^0 = 0,00062)$$

(Bestimmungen ausgeführt mit 85 mg Substanz).

Cyclo-hexakosan.

2,5 g Cyclo-hexakosan-dion wurden mit 20 g amalgamiertem Zink und 25 cm³ konz. Salzsäure im Ölbad am Rückfluss auf 160° erhitzt. Nach vier Stunden wurden nochmals 6 cm³ Salzsäure zugegeben und weitere acht Stunden gekocht. Danach wurde das Reaktionsprodukt in Äther aufgenommen, mit Wasser und Soda gewaschen, vom Äther befreit und mit alkoholischer Semicarbazidlösung während vier Stunden in der Wärme kräftig geschüttelt. Das Gemisch wurde dann mit etwas Soda neutralisiert und weiter geschüttelt. Schliesslich wird in einer Porzellanschale verdunsten gelassen. Der Kohlenwasserstoff wird mit tief siedendem Petroläther herausgelöst und im Hochvakuum destilliert.

Er geht unter 0,5 mm Druck als ein farbloses Öl bei 218—219° über und erstarrt alsbald in der Vorlage. Die erhaltenen 1,2 g wurden zweimal aus Essigester umkrystallisiert und hatten dann einen Schmelzpunkt von 41—42°.

3,531 mg Subst. gaben 11,105 mg CO ₂ und 4,485 mg H ₂ O	
C ₂₆ H ₅₂	Ber. C 85,62 H 14,39%
	Gef. „ 85,77 „ 14,22%

$$d_4^{78} = 0,8120, d_4^{112} = 0,7924, \text{ daraus ber. } \Delta d/1^0 = 0,00058, \text{ damit ber. } d_4^{20} = 0,846.$$

$$n_{He_f}^{78} = 1,4463, n_{He_f}^{78} = 1,4491, n_{He_v}^{78} = 1,4536, n_{He_c}^{78} = 1,4558, n_{He_i}^{78} = 1,4580.$$

Cyclo-hexakosanon.

Die oben mit Petroläther ausgewaschenen Semicarbazone werden aus heissem Alkohol krystallisiert und warm filtriert. Es gelingt so, ein Semicarbazon zu isolieren, welches von 154—166° schmilzt. Durch zweimaliges, sehr langsames Umkrystallisieren wird der Schmelzpunkt etwas schärfer, ohne jedoch wesentlich zu steigen: 160—166°. Das Semi-

carbazon wird mit 15-proz. Salzsäure gespalten und in Äther aufgenommen. Nach dem Verjagen des Lösungsmittels bleibt das Keton kristallinisch zurück. Es wird im Hochvakuum bei 0,1 mm destilliert und geht bei 208—212° über. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Essigester bildet es harte, glänzende Blättchen, welche bei 41—42° schmelzen.

3,556 mg Subst. gaben 10,77 mg CO₂ und 4,26 mg H₂O

C ₂₆ H ₅₀ O	Ber. C 82,45	H 13,52%
	Gef. „ 82,60	„ 13,40%

Cyclo-octakosan-1,15-dion.

Die bei der Darstellung des Cyclo-tetradecanons (siehe oben) aufgefangenen Fraktionen 5, 6 und 7 wurden mit 10-proz. alkoholischer Semicarbazid-acetatlösung fünf Stunden auf 80° erwärmt, hierauf in geschlossener Flasche zwei Tage kräftig geschüttelt und dann zum Verdunsten gestellt.

Aus den entsprechenden Fraktionen wurden folgende Mengen Semicarbazon gewonnen:

5) 1 g, 6) 11,1 g, 7) 18,9 g.

Die ersten beiden Fraktionen wurden gemeinsam mit 60 cm³ reinem Alkohol ausgekocht und heiss filtriert. Es hinterblieben 8,4 g unlösliches Pulver. Die letzte Fraktion wurde mit 80 cm³ Alkohol ausgekocht und filtriert. 13,9 g waren unlöslich. Die beiden unlöslichen Semicarbazone wurden getrennt mit 35 bzw. 55 g 15-proz. Salzsäure gespalten. Aus dem ersten gewann man 6,1 g rohes Diketon, aus dem zweiten 9,7 g. Da beide ungefähr den gleichen Schmelzpunkt hatten, wurden sie gemeinsam zweimal aus Alkohol umkrystallisiert. Man erhielt so feine, weisse Blättchen, welche bei 65—68° schmolzen (10,5 g). Eine Analyse zeigte jedoch, dass die Krystalle noch nicht rein waren. Sie wurden daher längere Zeit mit Tierkohle in Methylalkohol gekocht, filtriert und aus dem gleichen Lösungsmittel umkrystallisiert. Sie schmolzen dann bei 67—68° ziemlich schauf.

$d_4^{75} = 0,8755$, $d_4^{102} = 0,8590$, daraus ber. $\Delta d/1^0 = 0,00061$, damit ber. $d_4^{20} = 0,910$,

$n_{He_f}^{75} = 1,4561$, $n_{He_f}^{102} = 1,4469$, daraus ber. $\Delta n_{He_f}/1^0 = 0,00038$.

3,531 mg Subst. gaben 10,425 mg CO₂ und 3,94 mg H₂O

2,965 mg Subst. gaben 8,735 mg CO₂ und 3,23 mg H₂O

C ₂₈ H ₅₂ O ₂	Ber. C 79,93	H 12,47%
	Gef. „ 80,52; 80,36	„ 12,49; 12,20%

Analysenrein liess sich das Diketon gewinnen, als man es zuerst destillierte (Sdp. 238—241° bei 0,2 mm) und dann aus Methylalkohol umkrystallisierte. Smp. 72—3°.

3,642 mg Subst. gaben 10,69 mg CO₂ und 4,00 mg H₂O

Gef. C 80,05 H 12,29%

$d_4^{110} = 0,8629$, daraus ber. $d_4^{116} = 0,8592$ und $d_4^{20} = 0,919$ (mit $\Delta d/1^0 = 0,0006$),

$n_{He_f}^{116} = 1,4456$, $n_{He_f}^{116} = 1,4483$, $n_{He_c}^{116} = 1,4529$, $n_{He_c}^{116} = 1,4552$, $n_{He_i}^{116} = 1,4574$.

Cyclo-octakosan.

5 g Cyclo-octakosan-1,15-dion (Smp. 68°) wurden mit 60 g amalgamiertem Zink und 50 cm³ konz. Salzsäure auf 150—160° Ölbadtemperatur erhitzt. Nach je sechs Stunden wurden 10 cm³ konz. Salzsäure zugesetzt. Der Versuch dauerte 20 Stunden.

Das Reaktionsprodukt wurde in Äther aufgenommen, mit Soda und Wasser gewaschen und vom Lösungsmittel befreit. Das erhaltene Produkt wurde mit alkoholischer Semicarbazidlösung behandelt und das Gemisch zum Verdunsten gestellt. Der Rückstand wurde mit Wasser und Petroläther versetzt, das ausgeschiedene Semicarbazon abfiltriert und mit Petroläther nachgewaschen.

Das Filtrat wurde mit Soda und Wasser von Essigsäure befreit und von wenigen Flocken Semicarbazon, die sich bei dieser Operation immer abscheiden, abfiltriert.

Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels wurde der Kohlenwasserstoff zweimal über Natrium destilliert. Er ging dabei unter 0,25 mm Druck bei 213—214° über, erstarrt rasch und schmilzt bei etwa 40°. Die Ausbeute betrug 1,5 g. Aus Essigester liess sich der Kohlenwasserstoff leicht umkrystallisieren und schoss dann in feinen Blättchen an, welche den konstanten Schmelzpunkt von 47—48° aufwiesen.

3,281 mg Subst. gaben 10,295 mg CO₂ und 4,21 mg H₂O

C₂₈H₅₆ Ber. C 85,62 H 14,39%

Gef. „ 85,58 „ 14,36%

$d_4^{80} = 0,8103$, daraus ber. $d_4^{76} = 0,813$ und $d_4^{20} = 0,846$ (mit $\Delta d/1^\circ = 0,0006$),

$n_{He}^{76} = 1,4503$.

Cyclo-octakosanon.

Das bei der Darstellung des Cyclo-octakosans abfiltrierte Semicarbazongemisch wurde nochmals mit alkoholischer Semicarbazidlösung behandelt, da der Schmelzpunkt des löslichen Teils unscharf war. Dabei blieben 0,4 g in Alkohol ungelöst. Der lösliche Teil schmolz aber immer noch unscharf. Nachdem die in Alkohol löslichen Teile etwa 20mal aus Äthyl- und Methylalkohol umkrystallisiert waren, schmolzen sie bei 154—163°. 0,4 g des Semicarbazons blieben in den Mutterlaugen.

0,5 g des bei 154—163° schmelzenden Semicarbazons wurden mit 10-proz. Salzsäure gespalten und das wie üblich aufgearbeitete Keton bei 0,25 mm destilliert. Es geht bei 210° als farbloses, zähes Öl über, welches in der Vorlage langsam erstarrt und aus Methylalkohol und Äther umkrystallisiert wurde, wonach es konstant bei 44—45° schmolz. Es bildet feine, glänzende Blättchen.

3,252 mg Subst. gaben 9,86 mg CO₂ und 3,88 mg H₂O

3,823 mg Subst. gaben 11,60 mg CO₂ und 4,555 mg H₂O

C₂₈H₅₄O Ber. C 82,8 H 13,3 %

Gef. „ 82,69; 82,75 „ 13,35; 13,33%

Cyclo-nonakosan.

0,3 g nicht völlig reinen Cyclo-nonakosanon¹⁾ (gewonnen durch Aufstreichen der Mutterlaugen auf Filtrierpapier und gut Eintrocknen lassen, Smp. 42—45⁰) wurden mit 3 g amalgamiertem Zink und konz. Salzsäure nach *Clemmensen* reduziert. Nach der Aufarbeitung wurde einmal über Natrium destilliert. Der Kohlenwasserstoff ging unter 1,1 mm Druck bei 215⁰ über als farblose Flüssigkeit, welche in der Vorlage sofort erstarrte. Der Schmelzpunkt liegt bei 35—36⁰.

$$d_4^{64} = 0,8232, d_4^{33} = 0,8429, \text{ daraus ber. } \Delta d/1^0 = 0,0006, \text{ damit ber. } d_4^{20} = 0,851.$$

Zur Reinigung wurde das Präparat einmal sorgfältig aus Essigester umkrystallisiert. Es schießt dann in harten Blättchen an, welche bei 46—47⁰ schmelzen.

3,636 mg Subst. gaben	11,42 mg CO ₂ und	4,64 mg H ₂ O
3,505 mg Subst. gaben	11,01 mg CO ₂ und	4,49 mg H ₂ O
C ₂₉ H ₅₈	Ber. C 85,62	H 14,39%
	Gef. .. 85,66; 85,67	.. 14,28; 14,34%

Cyclo-triakontan²⁾

$$d_4^{58} = 0,8308, d_4^{69} = 0,8233, d_4^{111} = 0,7973, d_4^{77} = 0,8180, \text{ daraus ber. } \Delta d/1^0 = 0,0006, \\ \text{damit ber. } d_4^{73} = 0,8213 \text{ und } d_4^{20} = 0,854.$$

$$n_{He_f}^{73} = 1,4548, n_{He_f}^{103} = 1,4431, \text{ daraus ber. } \Delta n_{He_f}/1^0 = 0,000375, n_{He_f}^{73} = 1,4520, \\ n_{He_i}^{73} = 1,4640.$$

Cyclo-triakontanon.

Das Keton wurde aus dem früher beschriebenen Semicarbazon durch Erhitzen mit Salzsäure regeneriert und durch Destillation im Hochvakuum und Umkrystallisieren aus Methylalkohol gereinigt. Der Schmelzpunkt liegt dann bei 53—54⁰.

$$d_4^{75} = 0,8512, d_4^{110} = 0,8310, \text{ daraus ber. } \Delta d/1^0 = 0,0006, \text{ damit ber. } d_4^{71} = 0,8533,$$

$$d_4^{103} = 0,8350 \text{ und } d_4^{20} = 0,883$$

$$n_{He_f}^{103} = 1,4463, n_{He_f}^{71} = 1,4575, \text{ daraus ber. } \Delta n_{He_f}/1^0 = 0,00035, n_{He_f}^{71} = 1,4548, \\ n_{He_i}^{71} = 1,4668.$$

4,868 mg Subst. gaben	14,790 mg CO ₂ und	5,77 mg H ₂ O
3,629 mg Subst. gaben	10,98 mg CO ₂ und	4,335 mg H ₂ O
3,525 mg Subst. gaben	10,66 mg CO ₂ und	4,255 mg H ₂ O
C ₃₀ H ₅₈ O	Ber. C 82,87	H 13,50%
	Gef. .. 82,86; 82,52; 82,48	.. 13,26; 13,36; 13,50%

¹⁾ Helv. II, 1177 (1928).

²⁾ Helv. II, 512 (1928). Das weiter gereinigte (Destillieren über Natrium und Umkrystallisieren aus Methylalkohol) Produkt schmilzt bei 55—56⁰.

*Cyclo-triakontan-1,16-dion*¹⁾.

Die Konstanten wurden an zwei verschiedenen Präparaten bestimmt, die beide bei 75—76° schmolzen.

- a) $d_4^{81} = 0,8792$, daraus ber. $d_4^{91} = 0,8726$ und $d_4^{20} = 0,917$ (mittels $\Delta d/1^\circ = 0,00063$),
 $n_{He_f}^{91} = 1,4541$.
- b) $d_4^{116} = 0,8557$, daraus ber. $d_4^{103} = 0,8620$ und $d_4^{20} = 0,914$ (mittels $\Delta d/1^\circ = 0,00063$),
 $n_{He_f}^{103} = 1,4478$.

Cyclo-dotriakontan-1,17-dion.

Man behandelte die drei letzten Fraktionen (4—6) des bei der Darstellung des Cyclo-hexadecanons gewonnenen Öls (siehe oben) in der bekannten Weise mit alkoholischer Semicarbazidlösung und erhielt so folgende Semicarbazonmengen:

aus 4) 0,7 g, aus 5) 4,1 g und aus 6) 8,2 g

Durch Auskochen mit Alkohol wurden aus den ersten beiden Fraktionen 2,2 g eines weissen Pulvers erhalten, welches in Alkohol sehr schwer löslich war und dessen Schmelzpunkt über 200° lag. Aus der letzten Fraktion gewann man auf diese Weise 4,5 g schwerlösliches Semicarbazon.

Beide Semicarbazone werden zusammen mit Salzsäure am Wasserbad erhitzt und die regenerierten Diketone in Äther aufgenommen, mit Soda und Wasser gewaschen und getrocknet. Nach dem Verjagen des Lösungsmittels wird das Diketon bei 0,16 mm Druck destilliert. Es geht als farbloses, in der Vorlage sofort erstarrendes Öl bei 258—262° über. Nach zweimaliger Krystallisation aus Essigester schmilzt das Diketon konstant bei 77—78°. Es bildet, wie die anderen Diketone, feine, harte, glänzende Blättchen. Untersucht wurden drei Präparate verschiedenen Reinheitsgrades.

a) *Smp.* 74—75°.

$d_4^{82} = 0,8641$, daraus ber. $d_4^{76} = 0,868$ und $d_4^{20} = 0,903$ (mittels $\Delta d/1^\circ = 0,00063$),
 $n_{He_f}^{76} = 1,4563$.

3,354 mg Subst. gaben 9,980 mg CO₂ und 3,580 mg H₂O
 4,237 mg Subst. gaben 12,615 mg CO₂ und 4,237 mg H₂O
 C₃₂H₆₀O₂ Ber. C 80,63 H 12,70%
 Gef. „ 81,15; 81,22 „ 12,95; 12,67%

b) *Smp.* 76—77°.

3,428 mg Subst. gaben 10,14 mg CO₂ und 3,92 mg H₂O
 Gef. C 80,67 H 12,79%

¹⁾ Helv. II, 512 (1928). Es sei hier auch ein Druckfehler in der Zeile 22 korrigiert. Statt „Cyclo-triakontanons“ soll es natürlich heissen „Cyclo-triakontans“.

c) *Smp.* 77–78°.

3,557 mg Subst. gaben 10,52 mg CO₂ und 4,05 mg H₂O

Gef. C 80,66 H 12,74%

$d_4^{112} = 0,8446$, daraus ber. $d_4^{102} = 0,8509$ und $d_4^{20} = 0,903$ (mittels $A d_4^{10} = 0,00063$),

$n_{He_f}^{102} = 1,4474$, $n_{He_r}^{102} = 1,4446$, $n_{He_i}^{102} = 1,4564$.

Berechnete Brechungsindices der Wasserstofflinien.

Die Berechnung geschah mittels der Formel von *Couchy*

$$\left(A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} \right)$$

ausgehend von den gemessenen Indices der Heliumlinien f , r und i .

Cyclische Kohlenwasserstoffe.

Zahl der Ringglieder	t^0	n_α	A	n_β	A	n_γ
8	16°	1,4548	80	1,4628	45	1,4674
14	75°	1,4509	80	1,4589	47	1,4637
15	71°	1,4531	79	1,4610	48	1,4658
17	101°	1,4413	78	1,4491	46	1,4537
18	72°	1,4510	80	1,4590	48	1,4638
18	104°	1,4403	79	1,4482	44	1,4526
22	75°	1,4476	79	1,4555	47	1,4602
26	78°	1,4466	81	1,4547	45	1,4592
30	73°	1,4524	79	1,4603	53	1,4656
Methyl-cyclo-pentadecan	18°	1,4720	82	1,4802	51	1,4853

Cyclische Ketone.

Zahl der Ringglieder	t^0	n_α	A	n_β	A	n_γ
8	72°	1,4448	83	1,4531	45	1,4576
14	75°	1,4579	84	1,4663	48	1,4711
15	102°	1,4486	81	1,4567	48	1,4615
16	75°	1,4568	82	1,4650	50	1,4700
17	73°	1,4571	83	1,4654	48	1,4702
	103°	1,4468	81	1,4549	47	1,4596
20	71°	1,4551	82	1,4633	50	1,4683
Muscon	18°	1,4774	84	1,4858	56(?)	1,4914

Cyclische Diketone.

Zahl der Ringglieder	t^0	n_α	Δ	n_β	Δ	n_γ
16	104 ⁰	1,4565	81	1,4646	48	1,4694
24	75 ⁰	1,4555	81	1,4636	48	1,4684
24	102 ⁰	1,4469	82	1,4551	47	1,4598
26	74 ⁰	1,4528	83	1,4611	47	1,4658
28	116 ⁰	1,4460	81	1,4541	47	1,4588
28	75 ⁰	1,4537	83	1,4620	47	1,4667
30	91 ⁰	1,4517	81	1,4598	48	1,4646
30	103 ⁰	1,4453	82	1,4535	48	1,4583
32	102 ⁰	1,4449	82	1,4531	46	1,4577

Die Werte für $n_\beta - n_x$ liegen also zwischen 78—84 und die von $n_\gamma - n_\beta$ zwischen 45 und 51 (wenn man von den zwei bei 53 bzw. 56 liegenden absieht). Man sieht also, dass die dritte Dezimale gut gesichert ist.

Die Mikroanalysen wurden von Dr. M. Furter ausgeführt.

Genf, Laboratorium der Firma M. Naef & Co., A.-G.

Utrecht, Organ. chem. Lab. der Universität.

Zürich, Lab. für allgemeine und analyt. Chemie der Eidg. Techn. Hochschule.

**Zur Kenntnis des Kohlenstoffringes XVI¹⁾.
Über den Zusammenhang zwischen Dichte und Molekelanordnung
innerhalb einer Reihe homologer normaler aliphatischer
und cyclischer Kohlenwasserstoffe.**

von M. Stoll und G. Stoll-Comte.

(29. VIII. 30.)

In früheren Arbeiten²⁾ haben L. Ruzicka und der eine von uns gezeigt, dass die Dichten der normalen, cyclischen Kohlenwasserstoffe und Ketone bei 20⁰ eine sehr charakteristische, bis jetzt noch bei keiner anderen homologen Reihe beobachtete, Kurve bilden. Da wir inzwischen weitere Ringe¹⁾ dargestellt haben, deren Dichten sehr gut in die soweit als möglich korrigierte Kurve passten, so lag der Gedanke nahe, zu versuchen, den interessanten Verlauf dieser Kurve etwas näher zu begründen. Im besonderen schien es uns von Interesse zu

¹⁾ Vgl. XV. Mitteilung, Helv. **13**, 1152 (1930).

²⁾ Helv. **9**, 499 (1926) und die vorbergehende Mitteilung (Anm. 1).

sein, den Zusammenhang von Dichte und Molekelanordnung innerhalb der genannten homologen Reihe etwas eingehender zu verfolgen.

Da wir unseren Ausführungen die Dichten homologer Reihen von Flüssigkeiten bei konstantem Druck und Temperatur zugrunde legen, so wollen wir zunächst die Abhängigkeit solcher Dichtekurven von den Veränderungen der Flüssigkeitszustände festlegen.

Aus der *van der Waals'schen* Zustandsgleichung für Flüssigkeiten geht für das Volumen v folgende Gleichung hervor:

$$v = f(a, b, T, p, R) \quad 1)$$

(Das Volumen v einer Flüssigkeit ist eine Funktion der Kohäsionskräfte a [*van der Waals'sche* Kräfte], der Raumbeanspruchung b , der absoluten Temperatur T , des Druckes p .)

Bei einem Druck p_1 und einer Temperatur T_1 ist also v bestimmt durch die beiden Grössen a und b , welche ihrerseits durch die individuelle Natur der Flüssigkeit gegeben sind.

$$v_{T_1, p_1} = f_1(a, b, R) \quad 2)$$

Betrachtet man nun an Stelle einer einzigen Flüssigkeit eine Reihe von z homologen Flüssigkeiten bei konstantem Druck und Temperatur und den entsprechenden individuellen Grössen $(a, b)_{z_1}, (a, b)_{z_2}, \dots (a, b)_{z_z}$, so bilden die zugehörigen Werte $(v_{T_1, p_1})_{z_1}, (v_{T_1, p_1})_{z_2}, \dots (v_{T_1, p_1})_{z_z}$ eine Reihe, so dass sie als Funktionen der Gliederzahl z aufgefasst werden können.

$$(v_{T_1, p_1})_z = \Phi(z) = f_1[(a, b)_z, R] \quad 3)$$

Da die Dichte dem Volumen umgekehrt proportional ist, so ergibt sich für sie innerhalb einer homologen Reihe bei konstanter Temperatur und Druck die allgemeine Gleichung:

$$D_z = 1/\Phi(z) = 1/f_1[\varphi(z), \psi(z), R] \quad 4)$$

wenn wir die individuellen Werte $(a)_z, (b)_z$ durch die entsprechenden Funktionen $\varphi(z)$ und $\psi(z)$ ersetzen.

Die Dichte-Kurve innerhalb einer homologen Reihe bei konstanter Temperatur und Druck ist demnach abhängig einerseits von der Kohäsionskurve $\varphi(z)$ (gibt die Veränderung der Kohäsion [*Van der Waals'sche* Kräfte] pro Glied an), anderseits von der Raumbeanspruchungskurve $\psi(z)$, und bestimmt dasjenige Volumen, welches durch das Gleichgewicht der anziehenden und abstossenden Molekularkräfte bei der gegebenen Temperatur bedingt ist.

Bevor wir uns mit den normalen, cyclischen Kohlenwasserstoffen befassen, wollen wir kurz einen Blick auf die Verhältnisse bei den aliphatischen Körpern werfen. Wie wir nämlich später zeigen werden, besitzen die hohen aliphatischen Kohlenwasserstoffe fast die gleichen physikalischen Daten wie die hohen cyclischen, so dass ein Studium der ersteren die Erforschung der letzteren sehr erleichtert.

Betrachtet man die Dichte-Kurve der normalen, aliphatischen Kohlenwasserstoffe¹⁾, so fällt deren grosse Einfachheit in die Augen. Bedenkt man ferner, dass die Kohäsionskräfte pro Glied annähernd konstant sind²⁾, dass also

$$1/\Phi(z) = 1/f_2 [\psi(z)] = 1/K(\psi) \quad 5)$$

d. h. die Dichtekurve lediglich eine Funktion der Raumbeanspruchungskurve ist, so liegt die Vermutung, dass zwischen Molekelbau und Dichte eine einfache Beziehung herrscht, auf der Hand. Um dies zu beweisen, gingen wir folgendermassen vor.

In einem rechtwinkligen Koordinaten-System mit den Achsen D und z trugen wir die experimentell bestimmten und auf 20^0 umgerechneten Dichtewerte der normalen, aliphatischen Kohlenwasserstoffe als Ordinaten und z , die Zahl der Kettenglieder, als Abszissen auf. Auf analytischem Wege suchten wir die so gebildete Kurve auf einen Kegelschnitt zurückzuführen. Dies ist uns auch in der Tat gelungen, indem wir zeigen können, dass die Kurve in guter Annäherung eine rechtwinklige Hyperbel vorstellt, deren Asymptoten A_1 und A_2 parallel zu den Achsen D und z liegen.

Die Gleichung der Hyperbel auf ihre Asymptoten bezogen lautet:

$$y \cdot x = \frac{c^2}{4} \quad (\text{Vgl. Fig. 1}).$$

Da die D - und z -Achse in bezug auf die Asymptoten A_1 und A_2 um $+ 2$, bzw. $- 0,864$ Einheiten verschoben sind, so lautet die Hyperbelgleichung, bezogen auf die Achsen z und D :

$$(z + 2) \times (D - 0,864) = - \frac{c^2}{4} \quad 6)$$

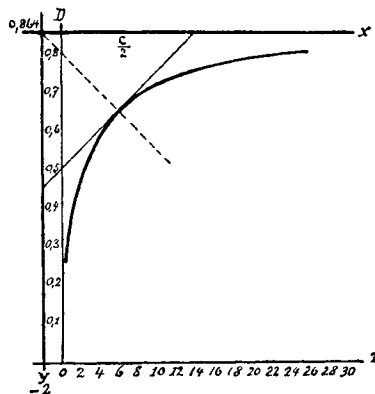


Fig. 1.

¹⁾ Helv. **9**, 499 (1926).

²⁾ K. H. Meyer, Z. angew. Ch. **41**, 943 (1928).

Durch Einsetzen der entsprechenden Werte für z und D erhält man eine Reihe von Werten für $-\frac{c^2}{4}$, welche im Falle einer idealen Hyperbel alle einander gleich sein sollten. Wir haben daraus das Mittel gezogen (vgl. Tabelle 1) (unter Weglassung zweier stark aus der Reihe fallender Werte) und in die Gleichung 6 eingesetzt, aus welcher die Gleichung der Dichte-Kurve normaler, aliphatischer Kohlenwasserstoffe, bezogen auf die beiden Achsen D und z , hervorgeht.

$$D \times z + 2 \times D - 0,864 \times z = 0,118 \quad 7)$$

Tabelle 1.

z	D_4^{20}	$z + 2$	$D - 0,864$	$-\frac{c^2}{4}$	$\frac{\text{Diff.} \times 100}{\text{Mittel}}$	Nach Gl. 7) ber. Dichten
5	0,6316	7	-0,2324	-1,625	+0,93%	0,634
6	660	8	204	1,630	+1,24	663
—	—	—	—	—	—	—
8	703	10	161	1,610	0	703
9	718	11	146	1,608	-0,12	718
10	730	12	134	1,609	-0,06	730
11	741	13	123	1,600	-0,62	740
—	—	—	—	—	—	—
13	757	15	107	1,605	-0,31	756
15	769	17	095	1,615	+0,31	770
18	783	20	081	1,619	+0,56	784
22	798	24	066	1,582	-1,74	797
31	814 ¹⁾	33	050	(1,650)	+2,4	816

Mittel: 1,610

Damit eine so einfache Beziehung zwischen Dichte und Gliederzahl existieren kann, müssen die normalen, aliphatischen Kohlenwasserstoffe einen einfachen, gleichmässigen Molekelbau besitzen, der es ermöglicht, obige Gleichung auch aus den Atom- und Molekelabständen abzuleiten.

Wir wollen hier nicht weiter auf die verschiedenen Arbeiten von *Saville*²⁾, *Alex. Müller*³⁾, *Trillat*⁴⁾, *Katz*⁵⁾, *Stewart*⁶⁾ u. a. m. eingehen, welche sich mit der Lagerung der aliphatischen Ketten befassen. Wir setzen vielmehr deren Kenntnis voraus und geben hier nur ein Bild von der wahrscheinlichsten Lagerung der Ketten, gewonnen aus den Arbeiten obiger Forscher, um aus den so fixierten Molekelverhältnissen eine der Gleichung 7) entsprechende Beziehung abzuleiten.

1) *F. Krafft*, B. **15**, 1714 (1882).

2) *Soc.* **127**, 591 (1925).

3) *Soc.* **127**, 599 (1925).

4) *C. r.* **180**, 1329 (1925).

5) *Z. angew. Ch.* **41**, 337 (1928).

6) *Physical. Rev.* [2] **32**, 153 (1928).

Wir denken uns danach die Molekeln der Kohlenwasserstoffe in flüssigem Zustande als zickzackförmige Ketten, welche in der Hauptsache parallel zueinander gelagert sind. Zwischen ihnen liegen die Wasserstoffkerne als distanzregelnde Atome, so dass die Kohlenstoffketten vollständig von ihren Wirkungssphären umhüllt sind. Die Länge einer solchen Kette setzt sich also zusammen aus der Länge der eigentlichen Kohlenstoffkette und der Länge der Endwasserstoffatome. Der Querschnitt q ist eine von der Länge der Kette unabhängige Grösse.

Ist d der Durchmesser eines C-Atoms ($1,55 \text{ \AA}^1$), d_1 seine Projektion auf die Molekellängsachse ($d \times \sin \frac{109^\circ}{2}$), a_1 die Länge der Endwasserstoffatome und z die Zahl der Kettenglieder, so ist das Volumen einer Molekel gleich $v = q[(z-1) \times d_1 + d + a_1]10^{-24} \text{ cm}^3$. Ist m das Molekulargewicht einer CH_2 -Gruppe, so ist $z \cdot m + 2$ das relative Molekulargewicht des betreffenden Kohlenwasserstoffs und $\frac{z \cdot m + 2}{0,606 \times 10^{24}}$ sein absolutes Gewicht in Gramm. Dividieren wir letzteres durch das Volumen v , so resultiert die Dichte des Kohlenwasserstoffs:

$$D = \frac{z \times m + 2}{0,606 \times 10^{24}} \cdot \frac{1}{q[(z-1)d_1 + d + a_1] \times 10^{-24}} \cdot \frac{g}{\text{cm}^3}.$$

Daraus folgt die Gleichung

$$D \times z \times q d_1 0,606 + D \times q(d + a_1 - d_1) 0,606 - z \times m = 2 \quad (8)$$

welche analog der Gleichung (7) die Dichte darstellt als Funktion der Gliederzahl z .

(q , d , d_1 , a_1 und m sind Konstanten, abgeleitet aus den Molekelgrössen; davon sind d , d_1 und m sicher bekannt, während die beiden anderen Werte¹⁾ noch nicht bestätigt worden sind.)

Weil sich die beiden Kurven (7) und (8) auf dieselben Achsen D und z beziehen und die gleiche Form besitzen, so ist ihre Identifizierung möglich, wenn man dafür sorgt, dass die Konstanten der entsprechenden Glieder identisch werden. Wir kennen in Gleichung (8) die letzten beiden Glieder ($-z \times m$ und 2) und sind daher im Stande, den Koeffizienten zu bestimmen, mit dem wir Gleichung (7) multiplizieren müssen, damit die Konstanten der einzelnen Glieder mit denen der Gleichung (8) identisch werden. Dieser Koeffizient beträgt $\frac{14}{0,864} = 16,21$. Die Gleichung (7) lautet dann:

$$Dz \times 16,21 + D \times 32,42 - z \times 14 = 1,92. \quad (8a)$$

(Dabei sollte das konstante Glied an Stelle 1,92 den Wert 2 annehmen. Dieser Fehler ist zurückzuführen auf Fehler bei der Bestimmung der Dichten oder bei deren Umrechnungen auf 20° C . Korrigiert man die Gleichung 7 nachträglich so, dass das konstante Glied 0,123 wird, und bei der Multiplikation mit 16,21 den Wert 2 ergibt, so werden die nach Gleichung 7 berechneten Dichten-Werte um 0,001 [bei den kleinen Dichten] bis 0,0001 Einheiten [bei den höheren Dichten] vergrössert.)

¹⁾ Morse, Physical Rev. [2] **31**, 304 (1928).

Durch die Gleichsetzung der übrigen Koeffizienten erhält man die nötigen Gleichungen für die Berechnung des Querschnitts q und der Länge a_1 .

$$q = \frac{16,21}{d_1 \times 0,606}; \quad a_1 = \frac{32,42 - 0,606 \times q \times (d - d_1)}{q \times 0,606} = 3d_1 - d$$

Setzt man für d den bekannten Wert von 1,55 Å ein, so wird $d_1 = 1,25$ Å. q berechnet sich dann zu $21,4$ (Å)² und a_1 zu $2,20$ Å.

Diese Werte bestätigen also gut die von *Stewart*¹⁾ auf röntgenometrischem Wege gefundenen. Sie schienen uns demnach genügend gestützt zu sein, um sie weiteren Berechnungen zugrunde zu legen (vgl. weiter unten).

Ausser dem Wert q , welcher uns also den Querschnitt einer CH₂-Gruppe innerhalb eines Molckelverbandes senkrecht zur Kettenachse angibt, können wir mit Hilfe der Gleichung (7) auch noch die Dichte einer CH₂-Gruppe bestimmen. Betrachtet man einen hypothetischen Kohlenwasserstoff C_∞H_{2∞ + 2}, der also nur noch aus CH₂-Gruppen besteht, so bestimmt dessen Dichte auch die Dichte einer CH₂-Gruppe.

$$\lim_{z \rightarrow \infty} D = \frac{\frac{0,118}{z} + 0,864}{2/z + 1} = \mathbf{0,864} \text{ (Grenzwert).}$$

Da nun auch die Dichten der normalen cyclischen Kohlenwasserstoffe demselben Wert zustreben und ihn auch fast erreichen (0,854), so darf man annehmen, dass die CH₂-Gruppen in beiden Körperklassen denselben Raum beanspruchen. (Ausgenommen natürlich bei denjenigen Ringen, welche sterische Anomalien aufweisen. Vgl. weiter unten.)

Nachdem nun die Dichte und der Querschnitt einer CH₂-Gruppe (mit der konst. Kohäsion von 990 Kal.²⁾) innerhalb eines normalen, aliphatischen Kohlenwasserstoffmolekelverbandes festgelegt sind, so wollen wir uns mit den Verhältnissen bei den normalen, cyclischen Kohlenwasserstoffen befassen.

Es ist ohne weiteres klar, dass durch die besondere Anordnung der CH₂-Gruppen zu einem Ring die Verhältnisse zwischen anziehenden und abstossenden Molekelkräften nicht mehr die gleichen sein können wie bei den aliphatischen Ketten. Denn während bei den letzteren die Kohlenstoffatome gleichmässig mit Wasserstoffsphären umhüllt sind, so kann dies bei den kleinen Ringen nicht mehr der Fall sein, indem hier eine Seite von den im Ring gegenüberliegenden Kohlenstoffatomen besetzt ist. Dies führt zu einer gewissen Scheidung der beiden Atomarten in Kohlenstoffhäufchen und die sie einhüllenden

¹⁾ *Stewart*, l. c. fand für $q = 21,6$ (Å)², und $a = 2,39$ Å.

²⁾ Vgl. *K. H. Meyer*, Z. angew. Ch. **41**, 943 (1928).

Wasserstoffsphären (vgl. Fig. 2a), was natürlich ohne Deformation der entsprechenden Wirkungsradien usw. kaum möglich sein wird¹⁾, d. h. die abstossenden Kräfte (= Raumbeanspruchung) und damit natürlich auch die anziehenden, erleiden eine Veränderung. Dies scheint uns der Schlüssel zu sein für die Erklärung der stark ansteigenden und wieder schwach abfallenden Dichtekurve der Ringkohlenwasserstoffe.

Um über die Grösse dieser Veränderung etwas zu erfahren, suchten wir mit Hilfe der molekularen Verdampfungswärmen einen Einblick in die Kohäsionsverhältnisse zu erhalten²⁾.

Nach der *Trouton'schen* Regel ist die molekulare Verdampfungswärme gleich einer Konstanten multipliziert mit dem abs. Kochpunkt. $MV = T \times K$. Nun ist aber diese Konstante in Wirklichkeit keine Konstante, sondern sie nimmt mit steigendem Molekulargewicht zu. Wir haben diesen Faktor berechnet mit Hilfe der aliphatischen Kohlenwasserstoffe, indem wir die nach den Werten von *Dunkel* (vgl. *K. H. Meyer*, l. c.) berechneten Mol. Verdampfungswärmen durch den absoluten Kochpunkt der entsprechenden aliphatischen Kohlenwasserstoffe dividierten. Durch Multiplikation dieses Faktors mit dem absoluten Kochpunkt der cyclischen Kohlenwasserstoffe erhielten wir die diesbezüglichen Mol. Kohäsionen. Dividiert man diese durch die Zahl der im Ring befindlichen CH_2 -Gruppen, so gewinnt man den Wert für die Kohäsion pro CH_2 -Gruppe (φ (z)). Vgl. Tabelle 2.

Tabelle 2.

C-Atomzahl im Ring od. Kette z	abs. Koch- pkt. aliph. 760 mm Druck	Mol. Verdampf- wärmen ber. in Cal.	Faktor K	abs. Koch- pkt. cyclo 760 mm	Mol. ³⁾ Kohäsion pro z
6	342	7546	22	354	1300
7	371	8536	23	393	1296
8	399	9526	23,8	423	1260
12	487	13486	27,7	496	1141
28	659	29326	44,5	650	1030

Die auf diese Weise gewonnenen Werte zeigen einen Abfall der Kohäsion von den kleinen Ringen zu den grossen. Bei den letzteren nähern sie sich stark denjenigen einer aliphatischen CH_2 -Gruppe, was ja wegen der Übereinstimmung der Dichten zu erwarten war. Dasselbe Bild liefert uns die Schmelzpunktskurve der normalen cyclischen Kohlenwasserstoffe. In einer homologen Reihe ist der Schmelzpunkt um so höher, je grösser die Kohäsion ist. Vergleicht man daher obige

¹⁾ Vgl. auch *Polanyi*, Z. El. Ch. **26**, 374 (1920); *Goldschmidt*, Z. El. Ch. **34**, 458 (1928).

²⁾ Eine genaue Bestimmung der Verdampfungswärmen war uns leider wegen der schweren Zugänglichkeit des Beobachtungsmaterials noch nicht möglich.

³⁾ Diese Werte sollen natürlich keinen Anspruch auf Genauigkeit machen, sondern lediglich ein rohes Bild vom Verlauf der Kurve geben.

Kurve mit derjenigen der aliphatischen Kohlenwasserstoffe, bei denen also die Kohäsion pro CH_2 -Gruppe stets um den gleichen Betrag zunimmt, so gibt uns die Differenz der entsprechenden Schmelzpunkte (vgl. Tabelle 3) einen Anhaltspunkt über die relative Grösse der Kohäsion.

Tabelle 3.

z	6	8	12	14	16	18	20	22	28	30
Diff. in ° C.	187	92	63	45	38	40	12	0	-12	-13

Aus dem Vorhergehenden ersieht man, dass durch die Ringanordnung nicht nur die molekelvergrössernden Faktoren zunehmen, wie dies ja unmittelbar aus den kleineren Dichten der kleinen Ringe hervorgeht, sondern auch die ihnen entgegenwirkenden, molekelverkleinern den Kohäsionskräfte.

Wie kommt nun das gut ausgeprägte Maximum der Dichtekurve zustande? Dass man die veränderten Kohäsionsverhältnisse allein dafür verantwortlich machen könnte, scheint uns aus folgendem Grunde ausgeschlossen. Wie wir oben gezeigt haben, sind die Kohäsionskräfte gerade da am grössten, wo sich die abstossenden Kräfte am meisten Geltung verschaffen. Die relativ stark erhöhten Kohäsionskräfte genügen also nicht, um die grosse Raumbeanspruchung der kleinen Ringe auch nur einigermassen auszugleichen und ihr Einfluss, wenn überhaupt vorhanden, scheint ziemlich gering zu sein. Da nun die Kohäsionskräfte von den kleinen zu den grossen Ringen ständig abnehmen (pro Glied), so ist es wenig wahrscheinlich, dass sich ihr Einfluss plötzlich so hebt, dass sich dies in einer Erhöhung der Dichte bemerkbar machen könnte. Vielmehr scheint es uns richtiger, die Ursache für die letztere Erscheinung in der sehr verschiedenen Raumbeanspruchung der Molekeln zu suchen.

Wir hatten eingangs gezeigt, dass die CH_2 -Gruppen bei normalen aliphatischen Kohlenwasserstoffketten einen ganz bestimmten, von der Länge der Kette unabhängigen Raum beanspruchen. Wir nennen diesen Raum den Schwingungsraum einer CH_2 -Gruppe ($q \cdot d_1$, vgl. Seite 1190) und verstehen darunter denjenigen Raum, den eine CH_2 -Gruppe innerhalb eines der hier betrachteten Molekelverbände bei einer bestimmten Temperatur braucht. Ob dieser Raum tatsächlich durch Schwingungen der CH_2 -Gruppen oder durch eine andere Ursache bedingt ist, wollen wir vollständig dahingestellt lassen. Sind nun eine Reihe solcher CH_2 -Gruppen zu einem Ringe zusammengeschlossen, so muss letzterer verschieden gebaut sein, je nachdem die Valenzen der Kohlenstoffatome gerichtet sind oder nicht. Und zwar muss sich diese Verschiedenheit im Bau (im Gegensatz zu den alipha-

tischen Ketten) auch in den chemischen und physikalischen Eigenschaften widerspiegeln. Denn während sich bei den aliphatischen Ketten die Verhältnisse von CH_2 -Gruppe zu CH_2 -Gruppe unabhängig von der Kettenlänge wiederholen, ist dies bei den cyclischen Gebilden nicht mehr der Fall, indem hier die Zahl der Ringglieder auf die Struktur der Ringe einen ganz bestimmten Einfluss hat (im Falle gerichteter Valenzen). Betrachten wir daher die Raumbanspruchung der cyclischen Molekeln einerseits im Sinne der nicht gerichteten Valenzen, anderseits im Sinne der gerichteten, und stellen wir jeweils fest, in welcher Weise die theoretisch am Modell abgeleiteten Verhältnisse die physikalischen und chemischen Eigenschaften beeinflussen würden, so gibt uns ein Vergleich mit den experimentell beobachteten Eigenschaften ausser einer Erklärung für das Zustandekommen der Dichtekurve auch einen Beitrag zur Kenntnis der Kohlenstoffvalenzrichtungen.

A. Die Valenzen seien nicht gerichtet, d. h. sie nehmen jeweils diejenige Richtung an, welche die dichteste Atomverkettung erlaubt, und zwar ohne jeglichen Energieaufwand. Der Raum, den eine CH_2 -Gruppe innerhalb eines Molekelverbandes einnimmt, wird sich in seinem Volumen nicht verändern, wohl aber in seiner Form. Der Zusammenschluss zu einem cyclischen Gebilde sollte daher zu keiner starken Erniedrigung der Dichte führen können, denn es liegt kein Grund vor, dass die CH_2 -Gruppen bei ihrem Zusammenschluss nicht wie bei den aliphatischen Ketten die dichteste Packung aufsuchen. Es ist vielmehr anzunehmen, dass sie sich unter Veränderung ihrer Form so nahe aneinander lagern, bis sich ihre Schwingungsräume dicht berühren. Sie werden deshalb keine grossen intermolekularen Räume einschliessen können, wie dies die kleine Dichte der kleinen Ringe verlangt. Vom 5- bis zum 30-Ring sollte die Dichte also so ziemlich konstant bleiben (0,85—0,86).

Auch der Schmelzpunkt sollte nicht stark verschieden sein von den aliphatischen Homologen. Im besonderen sollte der Unterschied zwischen geraden und ungeraden Gliedern nicht grösser sein als zwischen den entsprechenden aliphatischen Gliedern.

Die Ringbildungsleichtigkeit (nach ein und derselben Methode) sollte stetig abnehmen, da sich ja nur die Distanz der Kettenlänge ändert, sonst aber alles genau gleich bleibt. (In Wirklichkeit liegt aber beim 10- und 11-Ring ein ausgesprochenes Minimum vor.) Man sieht, dass dieses Bild ganz und gar nicht mit den beobachteten Tatsachen übereinstimmt.

B.¹⁾ Die Valenzen seien gerichtet. Die Form des Schwingungsraumes der CH_2 -Gruppen ist also unveränderlich, d. h. jede Ver-

¹⁾ Für vorliegende Untersuchungen dienten uns folgende Modelle: Die Kohlenstoffatome bestanden aus enthärteten Kugellagerkugeln vom Durchmesser $D = 27$ mm (entspr. $1,55 \text{ \AA}$), welche regulär-tetraedrisch gebohrt waren. Zur Verkettung der Kugeln

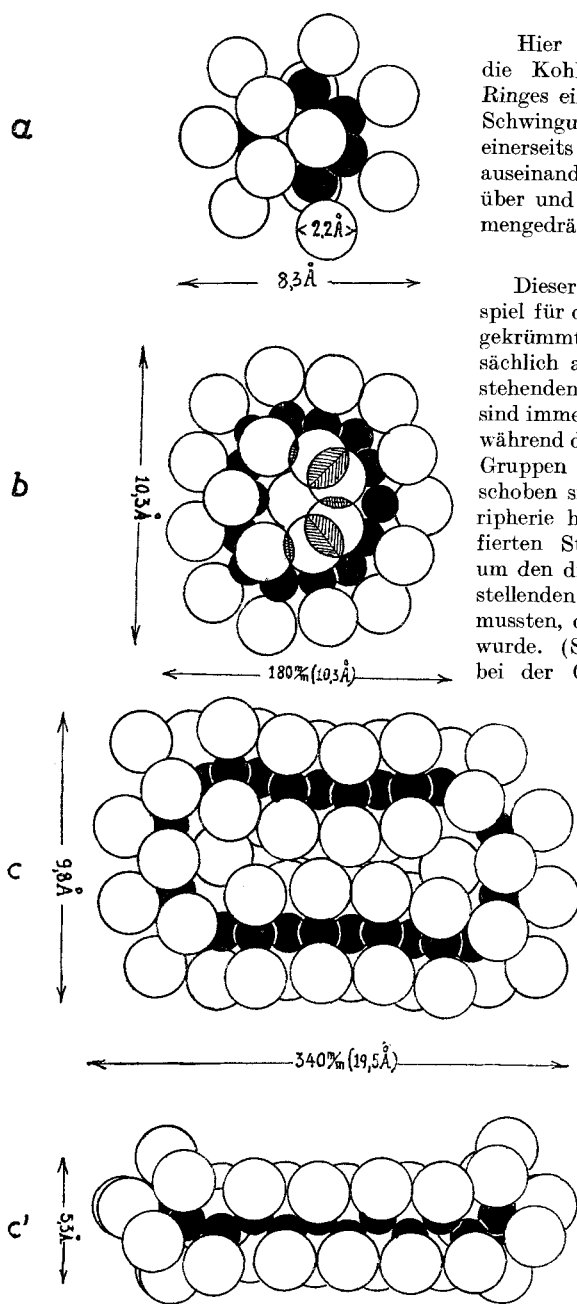
änderung ist mit einem Energieaufwand verbunden, welcher der Veränderung direkt proportional ist.

Schliesst man solche CH_2 -Gruppen zu einem Ring, so müssen sie bis zum 5-Ring eine Spannung aufweisen, welche sich aber nur auf die $\text{C}-\text{C}$ -Bindung bezieht. Bei den höheren Ringen können die Kohlenstoffatome so gelagert werden, dass sie in bezug auf die $\text{C}-\text{C}$ -Bindung spannungsfrei sind. Nun werden aber bei der Cyclisation nicht nur Kohlenstoffatome zu einem Ring zusammengeschlossen, sondern CH_2 -Gruppen mit einem ganz bestimmt geformten Schwingungsraum. Wenn also durch die Verkettung der Kohlenstoffatome zu einem Ring die $\text{C}-\text{C}$ -Valenzen festgelegt sind, dann sind auch die Lagen der entsprechenden Schwingungsräume eindeutig festgelegt. Liegen daher die Kohlenstoffatome in einer Ebene (3- bis 5-Ring), so müssen die Schwingungsräume der CH_2 -Gruppen vom Ringzentrum nach aussen gerichtet sein, was natürlich zu einer Spreizung und damit zu einer grösseren Raumbeanspruchung führen muss.

In dem Masse, wie sich die Kohlenstoffatome aus der Ringebene heben (6 und alle höheren Ringe), und der Winkel, den die $\text{C}-\text{C}$ -Valenzen mit der Ringebene bilden, sich immer mehr dem Grenzwert $\frac{180^\circ - 109^\circ}{2}$ (vom 16-Ring an) nähert, in dem Masse werden auch die nach aussen gespreizten Schwingungsräume immer mehr gegen das Innere des Ringes verschoben, bis schliesslich die Hälfte innerhalb, die andere Hälfte ausserhalb der Kohlenstoffkette liegt (vgl. dazu Fig. 2c, Grundriss des 28-Ringes). Nun ist aber der Raum innerhalb des Ringes, welcher durch die Zahl der Kettenglieder eindeutig bestimmt ist, vom 6- bis und mit dem 16-Ring zu klein, um die nach innen verschobenen Schwingungsräume der CH_2 -Gruppen restlos aufzunehmen. Da die Ringe aber tatsächlich darstellbar sind (allerdings mit sehr schlechter Ausbeute), so müssen eben die Schwingungsräume im Innern der Ringe reduziert sein²⁾, was sich natürlich in einer Erhöhung der Dichte bemerkbar machen muss. Vom 17-Ring an ist der Raum innerhalb des Ringes wieder gross genug, um alle Schwingungs-

untereinander benutzen wir runde Messingstäbchen, welche genau in die Löcher der Kugeln passten, so dass sich letztere schwach berührten. Die Verbindungsstäbchen selbst bestanden aus zwei ineinandergepassten Hälften, welche in der Längsachse gegeneinander verdreht werden konnten. Das ermöglichte eine vollkommene Drehfreiheit der Kugeln um ihre Verbindungsstelle als Achse. Der Schwingungsraum der CH_2 -Gruppen wurde durch zwei Holzkugeln von 40 mm Durchmesser (= 2.3 Å) dargestellt, welche fest an zwei freie Löcher der Eisenkugeln angesteckt wurden. Es sieht also so aus, wie wenn man zwei grosse Wasserstoffatome an die Kohlenstoffatome gebunden hätte.

²⁾ Dass es sich um eine Verkleinerung des Schwingungsraumes handelt und nicht etwa um Veränderungen der Valenzrichtungen, geht aus der Tatsache hervor, dass die Dichte denselben Wert erreicht wie bei den unendlich hohen Ringen, wo also die grössere Raumbeanspruchung bedingt durch die Krümmung an den Ring-Enden, vollständig wegfällt.



a) 7-Ring.

Hier sieht man noch deutlich, wie die Kohlenstoffatome im Innern des Ringes ein Häufchen bilden und wie die Schwingungsräume der CH_2 -Gruppen einerseits an der Peripherie des Ringes auseinandergespreizt, andererseits aber über und unter dem Ring stark zusammengedrängt werden.

b) 14-Ring.

Dieser Ring bildet das typische Beispiel für den Übergang der kleinen, stark gekrümmten Ringe zu den grossen, hauptsächlich aus zwei parallelen Ketten bestehenden Ringen. Die Kohlenstoffatome sind immer noch kreisförmig angeordnet, während die Schwingungsräume der CH_2 -Gruppen schon stark in das Innere verschoben sind. Die Spreizung an der Peripherie hat abgenommen. Die schraffierten Stellen zeigen den Raum an, um den die die Schwingungsräume vorstellenden Kugeln verkleinert werden mussten, damit das Modell konstruierbar wurde. (Sie sind also ein Mass für die bei der Cyclisation auftretenden sterischen Hindernisse und die Erhöhung der Dichte über den Normalwert.)

c) 28-Ring.

Hier haben wir das Beispiel eines typischen grossen Ringes, mit seinen beiden parallelen Kohlenstoffketten. Die gekrümmten Enden haben die sich stets gleichbleibende Form, wie wir sie auch schon auf der einen Seite des 14-Ringes deutlich erkennen können.

c') Während wir alle vorhergehenden Ringe nur in der Aufsicht gezeichnet haben, so stellt die nebenstehende Figur den 28-Ring auch noch in der Seitenansicht dar. Hier tritt besonders stark die zickzackförmige Kettenstruktur hervor.

Fig. 2.

Die nebenstehenden Figuren stellen die nach der Natur gezeichneten Modelle des 7-, 14- und 28-Ringes vor. Wegen der Konstruktion der Modelle vergl. Fussnote auf Seite 1193. 1 mm am Modell entspricht $0,0575 \text{ \AA}$ an der wirklichen Molekel.

räume der CH₂-Gruppen unbeschränkt unterzubringen, so dass alle höheren Ringe durch einfaches Einschieben von parallelen Ketten zwischen die beiden gekrümmten Enden erhalten werden können (vgl. Fig. 2, 28-Ring).

Da die Beschränkung des Schwingungsraumes der CH₂-Gruppen (im Innern der Ringe) die Dichte einerseits erhöht, andererseits aber die Spreizung dieselbe erniedrigt, so setzt sich also die Dichtekurve aus zwei Komponenten zusammen, nämlich:

a) der durch die Spreizung bedingten Dichtekurve (Fig. 3c). Aus den geometrischen Verhältnissen geht hervor, dass die Spreizung vom 5- bis zum 16-Ring anfänglich stark, später schwach abnimmt. Da die Dichte der Spreizung umgekehrt proportional ist, so nimmt erstere in der gleichen Weise zu. (Und zwar scheint sie folgender Exponentialfunktion zu gehorchen:

$$Dz_{6-16} = D_{16} - \left[\frac{1}{20} \times (1,3)^{z-7} \right]$$

Vom 17-Ring an bleibt die Spreizung auf die beiden gekrümmten Ringenden beschränkt und nimmt daher hyperbolisch ab, die Dichte aber nimmt entsprechend zu:

$$\left(Dz_{16 \rightarrow \infty} = \frac{D}{z \rightarrow \infty} + \frac{D_{16-16} \cdot D}{z \rightarrow \infty} \right)$$

b) der durch den Raummangel im Innern der Ringe bedingten Kurve (d). Die zwischen 6- und 17-Ring eintretende Komprimierung des Schwingungsraumes der CH₂-Gruppen zeigt am Modell ihr Maximum beim 12- bis 14-Ring (bei den Ketonen 10- und 11-Ring). Die unter a) bestimmte Dichtekurve erfährt also eine Erhöhung, welche beim 12- bis 14-Ring ihr Maximum besitzt (Ketone 10- und 11-Ring¹⁾).

Ausserdem muss sich dieser Raummangel im Innern der Ringe bei der Ringbildung bemerkbar machen. Und zwar muss die Cyclisation gerade bei denjenigen Ringen am schwersten vor sich gehen, bei denen die Dichte am grössten ist (vgl. Fig. 3b), denn die Beschränkung des Schwingungsraumes muss zu einer Art sterischer Hinderung führen, wie dies *Paul Goldfinger*²⁾ sehr gut auseinandergesetzt hat.

Ferner bedeutet diese Beschränkung des Schwingungsraumes eine Behinderung der Molekularbewegung und muss daher zu einer Erhöhung des Schmelzpunktes führen.

Alle diese theoretisch abgeleiteten Ringeigenschaften stehen also im besten Einklang mit den experimentell gefundenen Tatsachen (welche in Fig. 3 graphisch aufgezeichnet sind), so dass man also annehmen kann, dass dieses merkwürdige Maximum der Dichtekurve cyclischer, homologer Kohlenwasserstoffe (und Ketone) seine eigentliche Ursache in den *gerichteten* Valenzen des Kohlen-

¹⁾ Vgl. Helv. 9, 507 (1926) und die vorhergehende Mitteilung XV.

²⁾ Diss. E. T. H. Zürich 1929 (S. 3).

stoffatoms der $-\text{CH}_2$ -Gruppe hat. Die Art der Verkettung der CH_2 -Gruppen wäre demnach ohne Einfluss auf die Valenzrichtung.

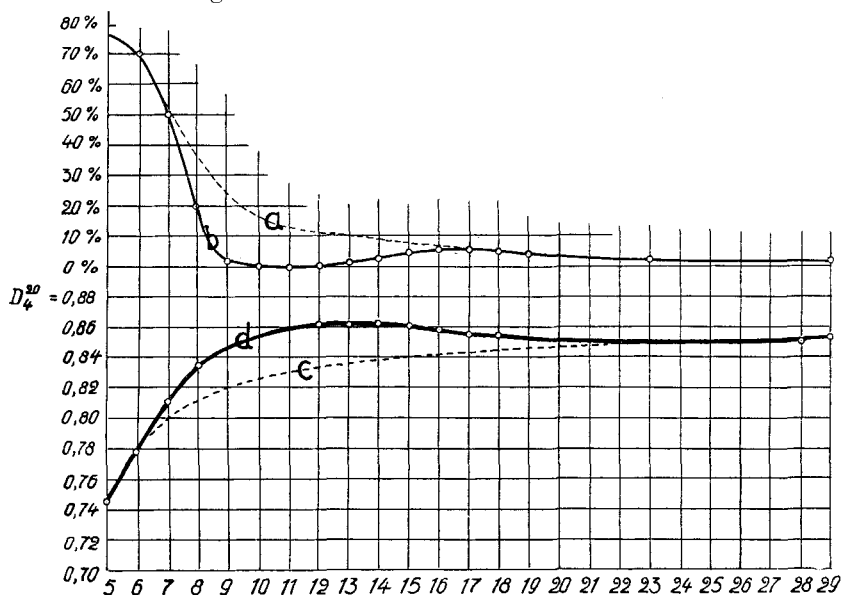


Fig. 3.

In obenstehender Figur gibt die obere, ausgezogene Kurve *b* die Ausbeuten in Prozenten an, welche bei der Cyclisation der normalen Dicarbonsäuren zu den entsprechenden Cycloketonen nach ein und derselben Methode unter genau gleichen Bedingungen beobachtet werden.

Die untere ausgezogene Kurve *d* stellt die Dichte der entsprechenden Kohlenwasserstoffe bei 20° dar.

Die gestrichelten Kurven stellen die entsprechenden Verhältnisse dar, wie sie bei Abwesenheit jeglicher sterischer Hinderung vorliegen müssten.

Die beiden Kurven lassen deutlich erkennen, wie dem Maximum in der Dichtekurve ein Minimum in der Cyclisationsfähigkeit gegenübersteht.

(Dabei ist jedoch zu bemerken, dass die Ketone am Modell betrachtet nur beim 10-, 11-, und 12-Ring eine wirkliche, mit einer Verdichtung der Molekel verbundene, sterische Hinderung aufweisen, während dies bei den Kohlenwasserstoffen vom 8-Ring an bis und mit dem 16-Ring der Fall ist. Das Maximum der Dichtekurve ist daher bei den Ketonen nicht so ausgeprägt, wie bei den Kohlenwasserstoffen. Trotzdem also die sterische Hinderung bei den Cycloketonen nicht so gross ist wie bei den entsprechenden Kohlenwasserstoffen¹⁾, so genügt sie jedoch, um den starken Abfall in der Ausbeutekurve herbeizuführen.)

¹⁾ Die Reduktion des Cyclo-decanons zum Cyclo-decan ist uns bis jetzt noch nicht gelungen. Auch Hückel konnte sein Cyclo-decan-dion nicht zum entsprechenden Kohlenwasserstoff reduzieren. Vergl. W. Hückel, A. **474**, 127 (1929).

Nachdem wir im Vorhergehenden das Zustandekommen der aussergewöhnlichen Dichtekurve cyclischer Kohlenwasserstoffe eingehend diskutiert haben, wollen wir uns im folgenden mit den Dimensionen der Ringe befassen.

Leider ist es bei diesen nicht mehr möglich, analog wie bei den aliphatischen Körpern, mit Hilfe einer Gleichung ihre Molekelordnung zu erfassen. Wir müssen uns daher mit einer näherungsweise Bestimmung der Molekeldistanzen begnügen.

a) Querschnitt Q der Ringe (einschliesslich der H-Atome). Die Tatsache, dass die hohen cyclischen Kohlenwasserstoffe dieselbe Dichte und Molkohäsion (Schmelzpunkt) wie die entsprechenden aliphatischen besitzen, beweist, dass die CH_2 -Gruppen in beiden Verbindungen dasselbe Volumen einnehmen. (Eine unendlich lange, aliphatische Kette besteht praktisch nur aus CH_2 -Gruppen; ihre Dichte ist daher identisch mit der einer CH_2 -Gruppe. Genau das gleiche gilt für die Ringe.) Eine solche Übereinstimmung ist aber nur möglich, wenn die CH_2 -Gruppen in beiden Körperklassen in der Hauptsache gleich geordnet sind, d. h. die grossen Ringe (mehr als C_{16}) bestehen aus zwei parallel geordneten Ketten, welche an beiden Enden durch acht CH_2 -Gruppen miteinander verknüpft sind¹⁾. Die Abstände zwischen den Ketten bzw. zwischen den Ringen sind gleich denjenigen bei den aliphatischen Kohlenwasserstoffen. Der Querschnitt eines hohen Ringes ist demnach gleich dem doppelten Querschnitt einer Kette ($= 2q$). Diese Beziehung gilt, solange die Ringdichte mit der Dichte einer aliphatischen CH_2 -Gruppe übereinstimmt. Bei den kleinen Ringen, wo dies nicht mehr der Fall ist, muss also der Querschnitt entsprechend korrigiert werden. Dies kann auf folgende Weise geschehen:

Ist $\frac{m}{0,606 \times 10^{24}}$ das Gewicht einer CH_2 -Gruppe, z die Anzahl und D die Dichte dieser Gruppen im Ringe (weil die Ringe nur aus CH_2 -Gruppen bestehen, so gibt deren Dichte auch die durchschnittliche Dichte der letzteren an), so ist das Volumen einer Molekel gleich $\frac{z \times m}{D \times 0,606}$ (Å)³. Das gleiche Volumen kann man sich aber auch zusammengesetzt denken aus dem Volumen von z aliphatischen CH_2 -Gruppen, vergrössert um ein bestimmtes, durch die Ringanordnung bedingtes Zusatzvolumen.

$$\frac{z \times m}{D \times 0,606} = \frac{z \times m}{\lim_{z \rightarrow \infty} D \times 0,606} \cdot (1 + K) \quad 9)$$

Daraus berechnet sich der Koeffizient $(1 + k)$, welcher also angibt, um wieviel das Volumen einer aliphatischen CH_2 -Gruppe ver-

¹⁾ Vgl. Fig. 2c.

grössert werden muss, damit es demjenigen einer cyclischen gleich wird.

$$1 + k = \frac{\lim_{z \rightarrow \infty} D}{D} \quad 10)$$

Da dieser Koeffizient nur bei denjenigen Ringen eine nennenswerte Grösse erreicht, deren Molekel (einschliesslich der *H*-Atome) stark zentriert ist¹⁾, so besitzt er in allen drei Dimensionen angenähert den gleichen linearen Wert $\sqrt[3]{1+k}$. Um daher den maximalen Querschnitt²⁾ irgendeines Ringes zu berechnen, hat man den Querschnitt zweier aliphatischer CH₂-Gruppen mit dem Flächenkoeffizienten $\sqrt[3]{(1+k)^2}$ zu multiplizieren:

$$Q_{\max} = 2 \times q \sqrt[3]{(1+k)^2} \quad 11)$$

b) Länge *L* der Ringe. Über die absolute Länge der Ringe kann man keine direkte Aussage machen, da weder der Kettenabstand noch die Krümmungsverhältnisse an den Enden der Ringe zahlenmässig zu erfassen sind. Dagegen kann man aus dem Volumen (Gl. 9) und dem Querschnitt *x* eine Länge *L*—*s* berechnen, welche sich von der Länge *L* der Ringe nur um den kleinen, fast konstanten Betrag *s* unterscheidet. Die Länge *s* gibt an, wie weit die Ringe in der Längsrichtung zueinander geschoben sind, und ist daher abhängig von der Form der Ring-Enden. Da die maximalen Querschnitte der Ringe nur sehr wenig variieren (die kleineren Ringe natürlich ausgenommen), so darf man annehmen, dass auch die Krümmungsverhältnisse an den Enden durchschnittlich einander gleich sind (dies setzt jedoch keineswegs einen Querschnitt mit konstanten Achsenverhältnissen voraus; wichtig ist nur, dass deren Produkt angenähert konstant ist), d. h. die Ring-Enden gleiches Volumen besitzen. Die Ringlänge *L* ist demnach angenähert proportional der Länge *L*—*s*.

$$L \approx (L-s) \cdot c = \frac{z \cdot m}{D \cdot 0,606 \cdot Q} \cdot c \quad 12)$$

In Tabelle 4 sind die gefundenen und nach obigen Formeln berechneten Daten der bis jetzt rein dargestellten Kohlenwasserstoffringe eingetragen. Die Darstellung dieser und der noch fehlenden Kohlenwasserstoffe ist in der vorhergehenden³⁾ Arbeit gemeinsam mit *L. Ruzicka* beschrieben worden.

¹⁾ Vgl. *Katz*, Z. angew. Ch. **41**, 329 (1928); Ch. Z. **51**, 381 (1927); Z. physikal. Ch. **145**, 97 (1927).

²⁾ Im max. Querschnitt stehen die CH₂-Gruppen senkrecht zur Ringlängsachse, analog wie bei den aliphatischen Ketten. Dabei ist die Ineinanderstellung der Molekeln berücksichtigt.

³⁾ Vgl. S. 1152.

Tabelle 4.

z	$D \frac{20}{4}$	$\varphi(z)$	F	$z \times m$	$1 + k$	$Q[\text{Å}]^2$	$L - s[\text{Å}]$
12	861	1141	52	168	1,004	42,9	7,5
13	861	—	8	182	1,004	42,9	8,12
14	862	—	51	196	1,003	42,9	8,7
15	861	—	61	210	1,004	42,9	9,38
16	857	—	56	224	1,009	43,1	10,01
17	856	—	65	238	1,01	43,1	10,64
18	854	—	68	252	1,013	43,1	11,3
22	852	—	44	308	1,014	43,2	12,24
28	847	—	47	392	1,014	43,2	18,2
30	853	1035	52	420	1,013	43,2	18,8

Genf, Laboratorium der Fa. *M. Naef & Cie. S. A.*

Oxydationen mit Fluor XVII¹⁾.

Darstellung von Pertitansäure, Pervanadinsäure und Permolybdän- säure; Reduktion von Persäuren durch Ozon

von **Fr. Fichter** und **Aron Goldach**²⁾.

(27. VIII. 30.)

Titan(IV)sulfat, Vanadinsäure und Molybdänsäure geben mit Wasserstoffperoxyd intensiv gelb bis gelbrot gefärbte Persäurelösungen. Da nun Fluor sich in allen bisher untersuchten Fällen als ausgezeichnetes Oxydationsmittel bewährt hat, und da es zudem beim Einleiten in wässrige Lösungen unter anderem stets Wasserstoffperoxyd erzeugt, so versuchten wir die Darstellung der drei Persäuren durch Fluorierung in Lösung, wobei in der Tat die mehr oder weniger rasch eintretende Gelbfärbung das Auftreten der Persäuren verrät.

Zur Durchführung der Versuche wurde Ammoniummolybdat, $(\text{NH}_4)_{10}\text{Mo}_{12}\text{O}_{41} + 7 \text{H}_2\text{O}$, in Flussäure gelöst, wobei nach *Mawro*³⁾ ein Fluoroxymolybdat $(\text{NH}_4)_3[\text{MoO}_2\text{F}_5]$ entsteht, das mit Wasserstoffperoxyd Fluoroxypermolybdate wie $(\text{NH}_4)_2[\text{MoO}_3\text{F}_4]$ liefert. Für den Versuch über Pertitansäure wurde Titandioxyd in Flussäure gelöst, zu Hexafluoro-titansäure $\text{H}_2[\text{TiF}_6]$, aus der sich mit Wasserstoffperoxyd eine den Peroxofluoriden wie $(\text{NH}_4)_3[\text{TiO}_2\text{F}_5]$ entsprechende Persäure⁴⁾ bildet.

¹⁾ XVI, vgl. *Helv.* **13**, 713 (1930).

²⁾ Auszug aus der handschriftl. Diss. *A. Goldach*, Basel 1930.

³⁾ *Atti Accad. Lincei* [4] **4**, 481 (1887).

⁴⁾ *R. Schwarz* und *H. Giese*, *Z. anorg. Ch.* **176**, 227 (1928).

Für die Herstellung einer Vanadinsäurelösung verwandten wir Ammoniummetavanadat in überschüssiger Schwefelsäure; die Lösung von Vanadinsäure in Flussäure wird beim Verdünnen gelb und eignet sich darum weniger, weil die Bildung einer Persäure dann nicht mehr so einfach erkennbar ist.

Vielleicht trägt die Gegenwart von Schwefelsäure in der Vanadinsäurelösung die Schuld daran, dass die Ausbeuten an Persäure weit hinter den bei Molybdänsäure und Hexafluoro-titansäure erzielten zurückbleiben, denn Fluor gas erzeugt mit Schwefelsäure kein Wasserstoffperoxyd, wohl aber Ozon. Die Persäurebildung verlief am besten bei der Molybdänsäure, dann folgt die Hexafluoro-titansäure und endlich die Vanadinsäure; man erkennt dies schon äusserlich daran, dass die Gelbfärbung bei vergleichbarer Konzentration und bei gleicher Stärke des Fluorstroms bei der Molybdänsäure schon nach einer Minute eintritt, bei der Hexafluoro-titansäure nach 3—4 Minuten, bei der Vanadinsäure aber erst nach etwa einer Viertelstunde.

Um keine falsche Vorstellung bezüglich der Ausbeuten aufkommen zu lassen, sei darauf hingewiesen, dass auch in den vorliegenden Fällen eine fortgesetzte Einwirkung des Fluors den zuerst erzielten Oxydationseffekt wieder abschwächt. Wir schreiben dies der allmählich eintretenden Bildung von Ozon zu, das man bei längerer Versuchsdauer durch den Geruch wahrnehmen kann, denn infolge des Antagonismus von Ozon und Wasserstoffperoxyd muss Ozon solche Persäuren, welche durch Hydrolyse Wasserstoffperoxyd abspalten können, zerstören. In der Tat ergaben direkte Versuche über die Einwirkung von Ozon auf die in Frage stehenden drei Persäuren die Richtigkeit dieser Vermutung. Bei dieser Gelegenheit prüften wir auch das Verhalten von Natriumperboratlösungen gegen Ozon und fanden eine beträchtliche Reduzierbarkeit, die vielleicht imstande ist, die eigentümliche Abnahme des Perboratgehaltes bei längerer Fluorierung einer Mischung von Metaborat und Carbonat¹⁾ zu erklären.

2. Fluorierung von Molybdänsäure in flussaurer Lösung.

Die Technik war bei allen diesen Versuchen ähnlich. Die zu fluorierende Lösung wurde in einem kleinen Becherglas (der Angriff des Glasgefässes stört wenig) dem Fluorstrom ausgesetzt, gegebenenfalls unter Kühlung oder Erwärmung; das Fluor wurde durch ein enges Platinröhrchen, dessen Mündung 3 cm unter dem Flüssigkeitsspiegel endete, in gleichmässigem Strome zugeführt und die Blasen durch einen rasch rotierenden Platinrührer feinst verteilt. Die eingeleitete Fluormenge wurde durch Vorversuche von genau gemessener Dauer, Einleiten in alkalische Kaliumjodidlösung und Titration mit 0,1-n. Natriumthiosulfatlösung (nach Ansäuren) ermittelt. Nach beendeter Fluorierung wurde die ganze Oxydationsflüssigkeit mit konz. Schwefel-

¹⁾ Fr. Fichter und W. Bladergroen, Helv. **10**, 569 (1927).

säure stark angesäuert, wodurch aus den Persäuren Wasserstoffperoxyd frei wird, und mit 0,1-n. Kaliumpermanganatlösung titriert. Durch Vergleich der auf dieselbe Zeit bezogenen Volumina an Thiosulfat- und Permanganatlösung ergab sich die Ausbeute an Persäure im Vergleich mit der Menge des eingeführten Fluors.

Die bei der Molybdänsäure schon nach einer Minute eintretende Gelbfärbung ist begleitet von einer Erhöhung der Temperatur, die in einer halben Stunde von Zimmertemperatur bis auf 40° steigt.

Den Einfluss der Versuchsdauer und der Temperatur der fluorierten Lösung zeigt Tabelle 1. Die zu oxydierende Lösung war hergestellt aus 5 g $(\text{NH}_4)_{10}\text{Mo}_{12}\text{O}_{41} + 7 \text{H}_2\text{O}$ und 10 cm³ 60-proz. Flussäure; sie wurde auf 100 cm³ verdünnt, und je 20 cm³ davon angewandt, entsprechend 0,545 g Mo. Bei vollständiger Oxydation zur Permolybdänsäure H_2MoO_5 würden 113,5 cm³ 0,1-n. KMnO_4 -Lösung verbraucht.

Tabelle 1.

Vers.- Nr.	Temp.	Dauer Min.	Fluor cm ³ 0,1-n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Permolybdän- säure cm ³ 0,1-n. KMnO_4	Oxydationseffekt	
					bez. auf F_2	bez. auf Mo
3	0°	5	54,36	7,54	13,8 %	6,64%
4	0°	10	106,96	10,34	9,6 %	9,11%
5	0°	30	386,46	14,65	3,7 %	12,9 %
6	18°	10	96,80	14,65	15,1 %	12,9 %
7	18°	30	272,28	15,76	5,8 %	13,9 %
10	50°	10	59,52	14,65	24,6 %	12,9 %
11	50°	30	306,24	14,87	4,89%	12,2 %
14	40°	5	44,89	13,04	29,05%	11,5 %
16	40	5	25,47	9,54	37,4 %	8,4 %

Es ist bei allen diesen Messungen wie früher der Vorbehalt zu machen, dass der Bestimmung der Stärke des Fluorstroms wegen des ungleichmässigen Funktionierens des Fluorerzeugers eine grosse Unsicherheit anhaftet; die Ausbeutezahlen geben wohl einen Überblick über den Verlauf der Reaktion, dürfen aber nicht als verbindliche Werte betrachtet werden.

Über den Einfluss der Konzentration an Ammoniummolybdat gibt Tabelle 2 Auskunft: die Fluorierzeit war dabei durchweg 5 Minuten.

Tabelle 2.

Vers.- Nr.	Temp.	Konz. g Mo/20 cm ³	Fluor cm ³ 0,1-n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Permolybdän- säure cm ³ 0,1-n. KMnO_4	Oxydations- effekt bez. auf F_2
14	40°	0,545	44,89	13,04	29,05%
5a	28°	1,36	30,25	10,65	35,2 %
1a	40°	2,72	25,03	9,1	26,3 %
4a	31°	9,08	23,57	5,1	21,6 %

Wie man sieht, ist die Ausnützung des Fluors wenig abhängig von der Konzentration. Höhere Temperatur begünstigt die Reaktion; selbst eine Steigerung über 50° (diese Versuche sind nicht in die Tabelle aufgenommen worden) schadet nicht. Den allergrössten Einfluss übt die Versuchsdauer aus; nur kurze Versuche gewähren eine gute Ausnützung der Oxydationskraft des Fluors. Der Anteil an oxydierter Molybdänsäure steigt allerdings mit der Versuchsdauer, und zwar um so mehr, je tiefer die Temperatur liegt, aber selbst im günstigsten Fall, bei 0°, wächst die Stoffausbeute viel langsamer als die Versuchsdauer, und bei 50° bringt die Verdreifachung der Fluorierungszeit keine Steigerung mehr. Das Produkt wird also nach Erreichung einer gewissen Konzentration wieder zersetzt.

3. Fluorierung von Titandioxyd in flussaurer Lösung.

Die Verhältnisse für die Darstellung von Pertitansäure liegen weniger günstig als bei Permolybdänsäure, worüber Tabelle 3 einige Angaben bringt. Die Lösung wurde hergestellt aus 50,5 g Titandioxyd, die in 50 g 60-proz. Flussaure gelöst und auf 280 cm³ verdünnt wurden. Zu den Versuchen dienten je 20 cm³ entsprechend 2,151 g Ti, oder, bei vollständiger Umwandlung in Pertitansäure H₂TiO₄¹⁾, entsprechend 89,8 cm³ 0,1-n. Kaliumpermanganat.

Tabelle 3.

Vers.-No.	Temp.	Dauer Min.	Fluor cm ³ 0,1-n. Na ₂ S ₂ O ₃	Pertitansäure cm ³ 0,1-n. KMnO ₄	Oxydationseffekt	
					bez. auf F ₂	bez. auf Ti
2	23°	20	60,48	2,77	4,58%	3,1%
3	26°	30	79,02	2,77	3,51%	3,1%
4	26°	40	109,28	2,81	2,58%	3,1%
5	28°	60	351,36	3,43	0,93%	3,8%
6	35°	90	456,66	1,88	0,41%	2,1%
10	0°	60	333,72	6,09	1,82%	6,6%

Wir haben also ein ganz ähnliches Bild wie bei der Permolybdänsäure; die Ausnützung des Fluors nimmt mit steigender Versuchsdauer stark ab, ohne dass die Stoffausbeute im entsprechenden Mass steigen würde; im Gegenteil, auch sie nimmt, wenn die Versuchsdauer sich über eine Stunde erstreckt, ab. Beim günstigsten Versuch, Nr. 10, wurde durch gute Kühlung die Pertitansäure besser konserviert. Die

¹⁾ Nach R. Schwarz und W. Sexauer, B. 60, 500 (1927), entspricht die Persäure dem Anhydrid TiO₃, und nach R. Schwarz und H. Giese, Z. anorg. Ch. 176, 209 (1928), das Peroxofluorid der analogen Formel TiO₂F₂; nur in alkalischer Lösung kann man mehr Sauerstoff binden, bis zum Kalium-tetraperoxo-orthotitanat, K₄TiO₈ + 6 H₂O.

Konzentration ist von geringem Einfluss, eine Steigerung aufs Dreifache brachte keine Verbesserung (Versuch nicht in der Tabelle aufgenommen). Der Unterschied gegenüber den Versuchen mit Permolybdänsäure liegt hauptsächlich in einer Verschiebung sämtlicher Ausbeuten nach unten.

4. *Fluorierung von Vanadinsäure in schwefelsaurer Lösung.*

Die Lösungen wurden hergestellt aus festem Ammoniummetavanadat und konz. Schwefelsäure und vorsichtig mit Wasser verdünnt. Wir beschränken uns auf die Wiedergabe weniger Versuche, weil die Reaktion hier noch schlechter verläuft. Die Temperatur wurde durchweg auf 0° gehalten.

Tabelle 4.

Vers.- Nr.	Konz. g V/20 cm ³	Dauer Min.	Fluor cm ³ 0,1-n. Na ₂ S ₂ O ₃	Pervanadin- säure cm ³ 0,1-n. KMnO ₄	Oxydationseffekt	
					bez. auf F ₂	bez. auf V
2	0,13	30	146,4	0,23	0,16%	0,45%
1	0,13	60	293,88	0,55	0,18%	1,07%
5	0,26	30	158,1	0,56	0,35%	0,54%
4	0,0327	30	141,66	0,16	0,11%	1,2 %

Höhere Konzentration verbessert die Fluorausnützung, geringere Konzentration verbessert scheinbar den Oxydationseffekt in Beziehung auf die vorhandene Vanadinsäure, weil in der verdünnten Lösung ein grösserer Prozentsatz umgesetzt werden muss, um die kritische Konzentration zu erreichen, von der ab dann die Zerstörung der Pervanadinsäure einsetzt.

5. *Einwirkung von Ozon auf Permolybdänsäure, Pertitansäure und Pervanadinsäure.*

Schwefelsaure Lösungen von Molybdänsäure, Titansäure und Vanadinsäure wurden mit verdünntem Wasserstoffperoxyd in die entsprechenden Persäuren verwandelt, wobei streng darauf geachtet wurde, Überschüsse von Wasserstoffperoxyd zu vermeiden. Der ozonisierte Sauerstoff wurde in einem mit Eis-Kochsalz-Mischung gekühlten gläsernen Ozonisorator mit acht Röhren hergestellt; der Ozongehalt betrug im Mittel 7 Volumprozent. Ein gemessenes Volumen der Persäurelösung von bekanntem Permanganatverbrauch wurde bei konstanter Temperatur während einer bestimmten Zeit mit Ozon behandelt und nachher mit Permanganat zurücktitriert; die Differenz ergab den Anteil an zerstörter Persäure. Man kann die Zerstörung der Persäure am Abblassen der Farbe verfolgen.

Tabelle 5.
je 20 cm³ Permolybdänsäurelösung.

Vers.- Nr.	Temp.	Dauer Min.	Gehalt in cm ³ 0,1-n. KMnO ₄		Gehaltsabnahme	
			vorher	nachher	in cm ³	in %
1	0°	15	12,84	12,84	0	—
2	0°	30	12,84	12,16	0,68	5,3
3	0°	60	12,84	11,96	0,88	6,8
4	18°	15	12,84	12,84	0	—
5	18°	30	12,84	11,84	1,00	7,8
6	18°	60	12,84	11,56	1,28	9,97

Tabelle 6.
je 20 cm³ Pertitansäurelösung.

Vers.- Nr.	Temp.	Dauer Min.	Gehalt in cm ³ 0,1-n. KMnO ₄		Gehaltsabnahme	
			vorher	nachher	in cm ³	in %
1	0°	15	88,64	88,32	0,32	0,36
2	0°	30	88,64	87,52	1,12	1,26
3	0°	60	88,64	86,84	1,80	2,03
4	0°	60	14,60	13,72	0,88	6,03
8	40°	15	88,64	88,16	0,48	0,54
9	40°	30	88,64	87,28	1,36	1,52
10	40°	60	88,64	86,88	1,76	1,98

Nach dem Verhalten von Molybdänsäure und Titansäure beim Fluorieren hätte man erwarten dürfen, dass Permolybdänsäure sich dem Ozon gegenüber widerstandsfähiger erweise; das ist insofern der Fall, als bei Pertitansäure schon in der ersten Viertelstunde eine Gehaltsabnahme eintritt. Doch sind die zwei Versuchsreihen nicht ohne weiteres vergleichbar, weil die Konzentrationen zu verschieden sind.

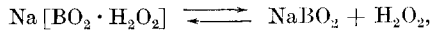
Tabelle 7.
20 cm³ Pervanadinsäurelösung bei Versuch Nr. 4, 5, 6; 50 cm³ derselben Lösung bei Versuch Nr. 12, 13, 14.

Vers.- Nr.	Temp.	Dauer Min.	Gehalt in cm ³ 0,1-n. KMnO ₄		Gehaltsabnahme	
			vorher	nachher	in cm ³	in %
4	0°	15	4,04	3,71	0,33	8,2
5	0°	30	4,04	3,15	0,89	22,3
6	0°	60	4,04	2,99	1,05	26,0
12	0°	15	9,97	9,63	0,34	3,4
13	0°	30	9,97	9,30	0,67	6,7
14	0°	60	9,97	8,80	1,17	11,7

Bei der Pervanadinsäure kommt die erwartete grosse Unbeständigkeit gegenüber Ozon deutlich zum Ausdruck.

6. *Einwirkung von Ozon auf Natriumperboratlösung.*

Bei der Einwirkung von Ozon auf Natriumperboratlösungen zeigt sich, namentlich bei längeren Versuchen und bei solchen, wo die Temperatur über 0° liegt, die Notwendigkeit, die an sich langsam eintretende Gehaltsabnahme der Perboratlösung in Betracht zu ziehen. Dies wurde durch Parallelversuche erreicht, indem jeweils ein gleich grosses Volumen der Perboratlösung gleich lang und bei derselben Temperatur aufbewahrt wurde, wie das mit Ozon behandelte; die Differenz zwischen dem Endtiter der gestandenen Lösung und der ozonisierten Lösung ergibt dann das durch Ozon zerstörte Perborat. Da in der Perboratlösung ein Gleichgewicht herrscht nach



so ist die starke Zerstörung durch Ozon leicht verständlich.

Tabelle 8.
je 20 cm³ Perboratlösung.

Vers.- Nr.	Temp.	Dauer Min.	Gehalt in cm ³ 0,1-n. KMnO ₄			Gehaltsabnahme	
			ursprünglich	nach dem Stehen	ozonisiert	in cm ³	in %
1	0°	10	53,56	52,56	49,6	2,96	5,6
4	0°	30	53,56	51,08	45,12	5,96	11,6
5	0°	60	50,84	49,60	22,56	27,04	54,6
8	18°	10	47,12	46,12	39,68	6,44	13,9
10	18°	30	46,60	45,88	36,68	9,20	20,0
12	18°	60	46,60	44,56	27,28	17,28	38,8
14	30°	10	55,52	54,04	51,08	2,96	5,4
17	30°	30	55,52	53,56	45,88	7,68	14,3
18	30°	60	55,52	51,56	38,92	12,64	24,5

Bei den drei in den vorhergehenden Abschnitten behandelten Persäuren, Permolybdänsäure, Pertitansäure und Pervanadinsäure ist der Verlauf der Darstellung mit Hilfe von Fluor, wobei man den Gehalt nur bis zu einem gewissen Maximum steigern kann, bei weiterem Einleiten aber keine Zunahme, sondern eher Abnahme erzielt, durch das Verhalten dieser Persäuren gegen Ozon einleuchtend erklärt, denn Fluor erzeugt in sauren wässrigen Flüssigkeiten beim längeren Einleiten Ozon¹⁾. Schwieriger ist es, die Verhältnisse bei der Darstellung von Natriumperborat durch Einwirkung von Fluor auf Mischungen von Natriummetaborat und Natriumcarbonat zu übersehen, wobei die Konzentration an Perborat nicht der Einleitungsdauer proportional wächst²⁾, sondern ein gewisses Maximum nicht überschreitet. Wohl zeigen unsere in Tabelle VIII wiedergegebenen Versuche einwandfrei, dass Ozon Perboratlösungen zerstört. Aber bei der Fluorierung von Metaborat-Carbonat-Mischungen kommt das Fluorgas in eine alkalische Lösung, und unter diesen Umständen haben wir nie Ozon feststellen können.

¹⁾ F. Fichter und W. Bladergroen, Helv. **10**, 549 (1927).

²⁾ Helv. **10**, 569 (1927).

Folgende Möglichkeit bietet sich zur Aufklärung. Nehmen wir einmal an, das Fluor erzeuge auch in einer alkalischen Lösung Ozon, so werden wir das Ozon nur beobachten, wenn es nicht mit den vorhandenen Stoffen reagiert. Sobald aber beispielsweise Perborat gegenwärtig ist, so wird Ozon durch das aus dem Perborat abgespaltene Wasserstoffperoxyd zerstört, und verschwindet. Mit den Alkalien selbst kann das Ozon ebenfalls reagieren unter Bildung der sogenannten Ozonate (die ja freilich keine Ozonverbindungen sind¹⁾), darum gibt Fluorgas in Kalilauge wohl Ozonat, aber kein Ozon. Eine derartige Ozonatlösung besitzt ihrerseits ebenfalls das Vermögen, Perborat zu reduzieren, was *Fichter* und *Bladergroen* beobachtet haben. Endlich sei darauf hingewiesen, dass nach *P. Lebeau* und *A. Damiens*²⁾ sowie nach *O. Ruff* und *W. Menzel*³⁾ aus Fluor und verdünnten Alkalilaugen Sauerstoff-fluorid entsteht; ob dieses auf Wasserstoffperoxyd und Persäuren reduzierend einwirkt, ist noch nicht geprüft.

Basel, Anstalt für Anorganische Chemie, August 1930.

Liste bibliographique
des travaux de chimie faits en Suisse
1930.

Mars.

53. *Balavoine (P.)*. Sur la coloration artificielle des denrées alimentaires. Genève. Lab. cantonal. — Mitt. **21**, 28.
54. *Brunner (Max)*. Über die Oxydation von n-Hexan. Der Reaktionsverlauf bei Gegenwart von Oxydationsverhinderern. Zürich. Physikal.-chem. Lab. der T. H. — Helv. **13**, 197.
55. *Bürki (A. F.)* und *Pfrunder (V. R.)*. Über den Einfluss der Sensibilisierung photographischer Schichten auf ihre spektrale Empfindlichkeit und Gradation. Basel. Physikal.-chem. Anstalt der Univ. — Helv. **13**, 237.
56. *Cherbuliez (E.)* et *Ansbacher (S.)*. Sur le dosage du cuivre dans les matières organiques. Genève. Lab. de ch. org. de l'Univ. — Helv. **13**, 187.
57. *Diesbach (Henri de)*, *Gubser (Paul)* et *Lempen (Hans)*. Recherches sur les dérivés des aminométhyl-oxy-anthraquinones et des dioxy-dianthraquinolyl-éthylènes. Fribourg. Lab. de ch. II de l'Univ. — Helv. **13**, 120.
58. *Enz (W.)* und *Pfister (F.)*. Über die Entstehung von 2,4-Dinitro-1-naphtol bei der Nitrierung von Naphtalin mit und ohne Quecksilber. St. Gallen. Lab. der Kantonsschule. — Helv. **13**, 194.
59. *Fellenberg (Th. von)*. Zur Blausäurebestimmung in Kirschwasser. Bern. Lab. des Gesundheitsamtes. — Mitt. **21**, 43.
60. *Fellenberg (Th. von)*. Stärkebestimmung in Gemüsekonserven oder andern breiigen Produkten. Bern. Lab. des Gesundheitsamtes. — Mitt. **21**, 78.
61. *Haller (Robert)* und *Ziersch (Guido)*. Untersuchungen über die Einwirkung des Lichtes auf Färbungen. Riehen bei Basel. — Z. angew. Ch. **43**, 209.
62. *Hoes (S.)*. Oligodynamie von Metallsalzlösungen. Basel. Physiol.-chem. Anstalt der Univ. — Helv. **13**, 153.

¹⁾ *Wilhelm Traube*, B. **45**, 2201 (1912); **49**, 1670 (1916).

²⁾ C. r. **185**, 652 (1927); **188**, 1253 (1929). ³⁾ Z. anorg. Ch. **190**, 257 (1930).

63. *Hofmann (E.)*. Über die Hydrolyse von Acetyl-cholin-chloridlösungen. Basel. Anal.-chem. Lab. der Firma F. Hoffmann-La Roche & Co., A.-G. — Helv. **13**, 138.
64. *Karrer (Paul)*. Lehrbuch der organischen Chemie. 2. Aufl. (Leipzig). Zürich.
65. *Karrer (P.)*, *Wehrli (H.)* und *Helfenstein (A.)*. Über Zeaxanthin und Xanthophyll. Zürich. Chem. Inst. der Univ. — Helv. **13**, 268.
66. *Lagemann (Ernst)*. Über α - und β -Oxymethylenverbindungen der Naphtalinreihe. Über Alkohole und Kohlenwasserstoffe der Thujon- und Isothujonreihe. Diss. Basel (Prof. Rupe).
67. *Landolt (Hans)*. Zur Kenntnis der Hydantoine. Diss. Univ. Zürich (Prof. Gränacher).
68. *Monnier (Robert)*. Recherches sur les réactions chimiques dans les systèmes formés par la chaux, le carbonate de calcium, le phosphate de calcium avec les oxydes d'azote et l'anhydride sulfureux. Thèse. Genève (Prof. Briner).
69. *Philippe (E.)* und *Hartmann (C.)*. Über Obstweinessig und seine Unterscheidung insbesondere von Weinessig nach dem Sorbit-Verfahren. Thurgauisches kant. Lab. — Mitt. **21**, 34.
70. *Pritzker (J.)* und *Jungkunz (Rob.)*. Über schweizerische Traubenkern- und Himbeerkerne-Öle. Basel. — Mitt. **21**, 53.
71. *Reichstein (Tadeus)*. Über α -Furylessigsäure und eine interessante Umlagerung in der Furanreihe. Zürich. — B. **63**, 749.
72. *Schweizer (Ch.)*. Über das Wesen und die Verhinderung des Altwerdens der Brotkrume. Bern. Lab. des Gesundheitsamtes. — Mitt. **21**, 1.
73. *Staudinger (H.)* und *Ashdown (A. A.)*. Über hochpolymere Verbindungen. Über Poly- α -phenyl-butadien. Zürich. Chem. Inst. der T. H. — B. **63**, 717.
74. *Steiger (Robert E.)*. Recherches dans la série du méthyle-1-naphtalène. Genève. Lab. de ch. techn. et théor. de l'Univ. — Helv. **13**, 173.
75. *Stoll (M.)* und *Scherrer (W.)*. Über die Oxydation von Cyclo-polymethylen-ketonen mit Wasserstoffsuperoxyd und Ozon. Genf. Lab. der Firma M. Naef & Cie, S. A. — Helv. **13**, 142.
76. *Wassermann (Albert)*. Die zwischenatomaren Bindungsfestigkeiten einiger isomerer Carbonsäuren und ihrer Ester. Zürich. Lab. für allg. und anal. Ch. der T. H. — Helv. **13**, 113.
77. *Wassermann (Albert)*. Zur Konfiguration der Polymethylen-dicarbonsäuren. Ringspaltung und Dissoziationskonstanten der trans-Polymethylen-dicarbonsäuren. Zürich. Lab. für allg. und anal. Ch. der T. H. — Helv. **13**, 207.
78. *Wassermann (Albert)*. Zur Konfiguration der Polymethylen-dicarbonsäuren. Die Dissoziationskonstanten der cis-Polymethylen-dicarbonsäuren. Zürich. Lab. für allg. und anal. Ch. der T. H. — Helv. **13**, 223.
79. *Wassermann (Albert)*. Molvolumen und Kohäsionskräfte einiger geometrisch- und stellungs-isomerer Verbindungen. Zürich. Lab. für allg. und anal. Ch. der T. H. — B. **63**, 559.
80. *Wassermann (Albert)*. Isotherme Bestimmung kleiner positiver Wärmetönungen. Zürich. Lab. für allg. und anal. Ch. der T. H. — Z. physikal. Ch., Abt. A, **146**, 409.
81. *Wassermann (Albert)*. Die zwischenmolekularen Bindungsfestigkeiten der Fumar- und Maleinsäure und ihrer Dimethylester. Zürich. Lab. für allg. und anal. Ch. der T. H. — Z. physikal. Ch., Abt. A, **146**, 418.
82. *Wassermann (Albert)*. Die zwischenmolekulare Bindungsfestigkeiten der d- und meso-Weinsäure und ihrer Methyl- und Äthylester. Zürich. Lab. für allg. und anal. Ch. der T. H. — Z. physikal. Ch., Abt. A, **146**, 446.
83. *Wassermann (Albert)*. Der Energieinhalt der Äthylenoxyd-dicarbonsäure und ihrer Ionen. Zürich. Lab. für allg. und anal. Ch. der T. H. — Z. physikal. Ch., Abt. A, **146**, 462.
84. *Weibel (Raymond)*. Le para-crésol. Etude de sa préparation par sulfonation du toluène et fusion alcaline. Thèse. Genève (Prof. Briner). A. P.

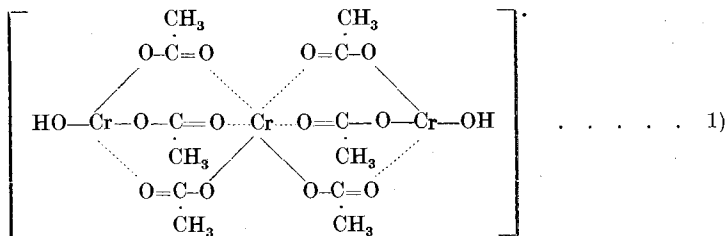
Über Komplexbildung von Ferri-ion mit Acetation in wässriger Lösung

von W. D. Treadwell und W. Fisch.

(3. IX. 30.)

Grüne Chromi-acetatverbindungen von komplexer Natur sind im Jahre 1908 einerseits von *R. Weinland*¹⁾ und andererseits von *A. Werner*²⁾ isoliert worden. Besonders leicht werden Komplexe gebildet, die auf 3 Chrom(III)atome 6 Acetatreste enthalten. Die weiteren 3 Anionen, die noch zur Herstellung der Elektroneutralität des Salzes nötig sind, können je nach den Versuchsbedingungen, die zur Fällung der Salze gewählt werden, von Essigsäure, von starken Säuren und besonders leicht zum Teil von Hydroxyl geliefert werden. Grosse sauerstoffhaltige Anionen, die starke Säuren bilden, begünstigen offensichtlich den gleichzeitigen Eintritt von Hydroxyl in den Komplex, während andererseits die deformierbaren Halogene sich eher für die Verdrängung der Hydroxylgruppen eignen. Analoge Komplexe werden auch von anderen dreiwertigen Kationen gebildet. So haben *R. Weinland*, *K. Kessler* und *A. Bayerl*³⁾ die Herstellung einer grossen Zahl von Ferri-acetaten beschrieben, in welchen der Hexa-acetato-dihydroxokomplex als wesentlicher Bestandteil auftritt.

Die wässrige Lösung der Komplexsalze mit 8 und 9 einwertigen Säureresten reagieren infolge von Hydrolyse schwach sauer. Die Komplexe mit 7 Säureresten und 2 Hydroxylgruppen geben neutrale Reaktion. Der Umstand, dass die Hydroxylgruppen in diesen Komplexen auch noch in sauern Lösungen bestehen können, deutet darauf hin, dass sie direkt ohne eingeschobenes Hydratwasser an die Zentralatome gebunden sind. Sie sind daher kaum zur Ionisation, wohl aber zum Austausch gegen andere negative Gruppen befähigt. Schon in seiner ersten Arbeit hat *Werner* für die Komplexe von der Formel $[X_3(CH_3CO_2)_6(OH)_2]$ folgende Konstitution vorgeschlagen:

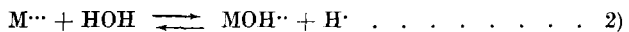


¹⁾ B. 41, 3236 (1908). ²⁾ B. 41, 3447 (1908). ³⁾ Z. anorg. Ch. 132, 209 (1924).

Zwei der Chromatome in dem Komplex betätigen sich also mit der Koordinationszahl 4 im Gegensatz zum mittleren Chromatom, welches mit der maximalen Koordinationszahl 6 auftritt. Damit ist ausgedrückt, dass der Komplex ein einwertiges Kation darstellt, weil das zentrale Chromatom zwar koordinativ abgesättigt erscheint, während es elektrisch noch einfach positiv sein muss. Die beiden Hydroxylgruppen der seitlichen Chromatome sind nicht zur Ionisation befähigt und stellen daher einen charakteristischen Bestandteil des komplexen Kations dar. Die Unfähigkeit der letztgenannten Hydroxylgruppen zur Ionisation zeigt sich aufs deutlichste bei den Bildungsweisen der komplexen Hydroxosalze. Nach *A. Werner*¹⁾ kann das Hexaformiato-dihydroxotrichromi-acetat in rauchender Salpetersäure unter Kühlung umkristallisiert werden, wobei lediglich das Acetat in das Nitrat umgewandelt wird, ohne dass der Komplex eine Veränderung erleidet. Ganz ähnliche Verhältnisse haben *R. Weinland* und *O. Loebich*²⁾ beispielsweise bei der Darstellung des Trimalonato-dihydroxo-triferri-kations angetroffen. Das Perchlorat dieses Kations konnten sie aus starker Perchlorsäure abscheiden. Die wässrige Lösung des Glycolato-ferriates schied die Hydroxoverbindung erst aus 50-proz. Perchlorsäure aus²⁾.

Eine Vorstellung über den räumlichen Bau der oben erwähnten Konstitutionsformel des Trimetallhydroxokomplexes hat *H. Reihlen*³⁾ vor einiger Zeit mitgeteilt. Das mittlere Metallatom wird im Zentrum eines Oktaeders angenommen, an dessen Ecken die 6 Acetatreste sitzen. Auf 2 gegenüberliegenden Flächen des Oktaeders sind dann 2 Tetraeder aufgesetzt. Diese tragen im Zentrum die beiden Metallatome mit der Koordinationszahl 4 und an der freien Spitze die Hydroxylgruppe.

Die Bildung der komplexen Hydroxosalze ist offenbar bedingt durch die Betätigung der Nebenvalenzen der Zentralatome einerseits und die Tendenz ihrer einfachen Salze zur Hydrolyse andererseits. Von den Chloriden des dreiwertigen Eisens, Chroms und Aluminiums ist bekannt, dass sie ein Chlorion sehr leicht durch Hydrolyse abspalten. Am Beispiel des blauen Chromichlorids ist das von *N. Bjerrum*⁴⁾ durch konduktometrische Titration sehr elegant gezeigt worden. Man ist daher berechtigt, in schwach saurer Lösung eine erste Hydrolysenstufe nach:



anzunehmen. Die zugehörige Gleichgewichtskonstante:

$$K = \frac{[H^+][MOH^{2+}]}{[M^{3+}]} \dots \dots \dots 3)$$

hat *Bjerrum* aus seinen Potentialmessungen am Chromichlorid und aus den Leitfähigkeitsmessungen an Aluminium- und Ferrichlorid von

¹⁾ B. 41, 3447 (1908).

³⁾ Z. anorg. Ch. 114, 65 (1920).

²⁾ Z. anorg. Ch. 151, 277 (1926).

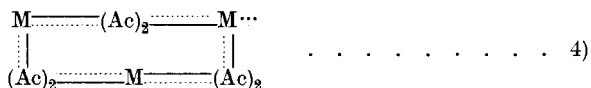
⁴⁾ Z. physikal. Ch. 59, 345 (1907).

Ley¹⁾ und Goodwin²⁾ berechnet und dabei in einem grösseren Konzentrationsbereich konstante Werte gefunden. Wir führen hier die erhaltenen Werte an:

	AlCl ₃	CrCl ₃	FeCl ₃
K bei 25° C	0,14 × 10 ⁻⁴	0,89 × 10 ⁻⁴	25 × 10 ⁻⁴

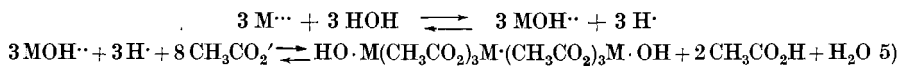
Vom Aluminiumchlorid zum Ferrichlorid steigt also die Tendenz zur Hydrolyse stark an. Für die Bildung von Hydroxosalzen wären demnach Ferrisalze besonders geeignet.

In 0,1-n. Ferrichlorid ist nach der obigen Konstanten die durch Hydrolyse entstehende Acidität $[H^+] = 1,6 \cdot 10^{-2}$. Beim Zusatz von Alkaliacetat zu Ferrichlorid müsste also gemäss der Hydrolyse des letztern zum mindesten 1 Chlorion durch Hydroxyl ersetzt werden, da Essigsäure-Acetatgemische die Hydrolysenacidität des Ferrichlorids bei weitem nicht erreichen³⁾. Man kann daher annehmen, dass die Bildung von Hydroxokomplexen aus MCl₃ und Alkaliacetat von den Ionen MOH[·] und CH₃CO₂' ausgeht. Das Acetat betätigt dem Kation MOH[·] gegenüber je eine Haupt- und Nebenvalenz. Jenes hat die Möglichkeit mit den Koordinationszahlen 4 oder 6 zu reagieren. Die Annahme eines ringförmigen Komplexes, wie er von A. Henrichsen⁴⁾ vorgeschlagen worden ist:



erklärt wohl die Bildung eines Trimetallkomplexes⁵⁾, nicht aber die Ionisierbarkeit von nur einem Hydroxyl der 3 MOH[·], die den Komplex aufbauen. Die ganz willkürliche Annahme von einzelnen nichtionisierbaren Hydroxylen würde an den zugehörigen Metallatomen M die Koordinationszahl auf 5 erhöhen, während nur die Werte 4 und 6 in Betracht kommen. Das charakteristische Verhalten der Hydroxyle in den Trimetallhydroxosalzen wird dagegen durch die Formel von A. Werner zwanglos erklärt.

Man kann sich daher die Komplexbildung schematisch in den folgenden beiden Stufen vorstellen:



Die Komplexe in der wässrigen Lösung, aus denen die meist kristallinisch ausfallenden Hydroxosalze hervorgehen, scheinen indessen noch

1) Z. physikal. Ch. **30**, 245 (1899).
 2) Z. physikal. Ch. **21**, 1 (1896).
 3) $[H^+] = 1,6 \times 10^{-2}$ ist etwa die vierfache Acidität von 1-n. Essigsäure.
 4) Vgl. R. Weinland, Komplexverbindungen S. 398 (1924).
 5) Ac ist als Abkürzung für CH₃CO₂ gesetzt.

Zusatz in cm ³	Poten- tial in MV	Potential- änderung in MV	Zusatz in cm ³	Poten- tial in MV	Potential- änderung in MV	Zusatz in cm ³	Poten- tial in MV	Potential- änderung in MV
0	890		12,5	752		14	637	
2	882				15			15
4	872		12,75	737		14,25	622	
6	862				18			12
8	848		13	719		14,5	610	
10	826				21			10
11	806		13,25	698		14,75	600	
11,5	793				22			10
12	775		13,5	676		15	590	
		9			21	15,5	574	
12,25	764		13,75	655		16	562	
		12			18	17	545	
12,5	752		14	637		18	529	
						20	509	
						22	493	

Wendepunkt bei 13,37 cm³ entspricht Fe : CH₃CO₂' = 3 : 8,02.

Einfluss der Ferroionen.

- 2) Vorlage: 20 cm³ 0,25-m. FeCl₃ Bürette: 1-n. CH₃CO₂Na
 0,0833-m. FeCl₂ 1-n. CH₃CO₂H
 Wendepunkt bei 13,5 cm³, entsprechend Fe : CH₃CO₂' = 3 : 8,1.

Einfluss des Anions.

- 3) Vorlage: 20 cm³ 0,25-m. Fe(NO₃)₃ Bürette: 1-n. CH₃CO₂Na
 ca. 0,001-m. FeSO₄ 1-n. CH₃CO₂H
 Wendepunkt bei 13,5 cm³, entsprechend Fe : CH₃CO₂' = 3 : 8,1.

Einfluss von freier Säure.

a) Schwache Säure: Essigsäure.

- 4) Vorlage: 20 cm³ 0,25-m. FeCl₃ Bürette: 1-n. CH₃CO₂Na
 0,0001-m. FeCl₂ 0,2-n. CH₃CO₂H
 Wendepunkt bei 13,3 cm³, entsprechend Fe : CH₃CO₂' = 3 : 7,98.
 5) Vorlage: 20 cm³ 0,25-m. FeCl₃ Bürette: 1-n. CH₃CO₂Na
 0,0001-m. FeCl₂ 1-n. CH₃CO₂H
 Wendepunkt bei 13,5 cm³, entsprechend Fe : CH₃CO₂' = 3 : 8,1.
 Potentialänderung am Endpunkt d MV/cm³ 1-n. CH₃CO₂' = 102.

Einfluss der Verdünnung.

- 6) Vorlage: 20 cm³ 0,05-m. FeCl₃ Bürette: 0,2-n. CH₃CO₂Na
 0,00002-m. FeCl₂ 0,2-n. CH₃CO₂H
 Wendepunkt bei 13,4 cm³, entsprechend Fe : CH₃CO₂' = 3 : 8,04.
 7) Vorlage: 20 cm³ 0,05-m. FeCl₃ Bürette: 0,2-n. CH₃CO₂Na
 0,00002-m. FeCl₂ 1-n. CH₃CO₂H
 Wendepunkt bei 13,3 cm³, entsprechend Fe : CH₃CO₂' = 3 : 8,0.

ist, auf das 4000-fache gesteigert, ohne dass dadurch die Komplexbildung des Ferrisalzes beeinflusst wird. Ein ganz analoges Verhalten wurde schon früher bei der Komplexbildung mit Fluorion beobachtet¹⁾.

III. Es ist zu erwarten, dass die Komplexbildung mit allen Ferrisalzen, die mit Ferrichlorid in der Hydrolyse nahe übereinstimmen, im selben Sinne verläuft. Der Versuch 3) bestätigt dies für Ferrinitrat.

IV. Auch in Gegenwart von freier Essigsäure ergibt die Titration einen Verbrauch von 8 Molen Natriumacetat auf 3 Mole Ferrichlorid, wie die Versuche 4) bis 7) zeigen. Die Unempfindlichkeit der Titration gegenüber Essigsäure erscheint einleuchtend, wenn man berücksichtigt, dass nach obiger Bildungsgleichung des Komplexes 2 Mole freie Essigsäure entstehen. Während die maximale Potentialänderung in Versuch 1) dMV/cm^3 1-n. $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na} = 4 \times 22 = 88$ beträgt, ist der entsprechende Wert bei der Titration in essigsaurer Lösung von Versuch 5) 102.

Acetation lässt sich auf diese Weise neben Essigsäure nahezu so gut wie auf acidimetrischem Wege titrieren. Bei gesteigertem Zusatz von Essigsäure verflacht sich dann allerdings die Titrationskurve. Die Versuche 6) und 7) zeigen, dass die Verdünnung der essigsäuren Acetatlösung auf das 5-fache die Komplexbildung noch nicht beeinflusst.

V. Bei der Titration von salzsaurer Ferrichloridlösung mit Natriumacetat zeigt sich der Endpunkt genau um die Menge der zugesetzten Salzsäure verspätet. Durch die Salzsäure wird offenbar die äquivalente Menge an Essigsäure freigesetzt, welche nach IV an der Bildung des Komplexes nicht teilnimmt.

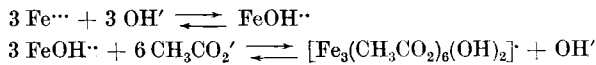
Im Gegensatz zu den früheren Titrationsen zeigte hier die Potentialkurve zunächst einen schwachen Anstieg, bis soviel Natriumacetat zugefügt war, wie der vorgelegten Salzsäure entsprach. Von da an verlief die Kurve analog wie bei den früheren Titrationsen. Dem Umstande entsprechend, dass das Acetat zunächst nur neutralisierend auf die vorgelegte Salzsäure wirkt, steigt die Aktivität der Ferri-ionen schwach an, da offenbar die Neutralisation vorhandener Ferrichlorosäure zu vermehrter Bildung von Ferri-ionen führt. Nach der Neutralisation der Salzsäure setzt dann der normale Verlauf der Titrationskurve ein. Versuch 8) zeigt nach Abzug des Acetatverbrauches durch die vorgelegte Salzsäure einen Verbrauch von 8 Molen Natriumacetat auf 3 Mole Ferrichlorid. Wie bei Versuch 1) wurde hier die Steilheit der Titrationskurve dMV/cm^3 1-n. $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na} = 2 \times 44 = 88$ gefunden.

VI. Wenn einerseits freie Essigsäure die Bildung des Ferriacetatkomplexes nicht zu stören vermag, entsteht andererseits die Frage, wie weit die Komplexbildung eine Verschiebung der Acidität nach der alkalischen Seite hin zulässt. Es wurde daher versucht, die Acetatlösung für die Titration derart zu puffern, dass die bei der Bildung

¹⁾ Vgl. Diss. A. Köhl, S. 35, E. T. H., 1926.

des Komplexes entstehenden 2 Mole Essigsäure gerade eben noch in Acetat übergeführt werden. Eine Erhöhung des Wirkungswertes der Acetatlösung bis zum Verhältnis 3 Fe : 6 Acetat müsste auf diese Weise für die Titration resultieren.

Auch die Neutralisation eines weiteren Säureäquivalentes käme vielleicht noch in Frage. Unter diesen Umständen würde dann die freie Base des Komplexes entstehen nach:



Von welcher Acidität an sich die Hydroxydbildung überlagert, wird aus dem quantitativen Ergebnis der Titrationen kaum zu erkennen sein, da auf 3 Atome Ferri-eisen 8 Acetatreste für die Komplexsalzbildung benötigt werden, während die Hydroxydbildung den zu wenig davon verschiedenen Wert von 9 OH' beansprucht.

Die Wahl der Puffer, die zur Abstumpfung der Essigsäure zur Verfügung stehen, ist sehr eng begrenzt, denn es hält schwer, solche zu finden, die einerseits auf kleine Konzentrationen von Essigsäure ansprechen und andererseits mit Ferri-ion keine Komplexe bilden. In den Versuchen 9—12 sind Titrationen angeführt, bei welchen die Acetatlösung Zusätze von Ammonbicarbonat, Natriumbicarbonat und Ammoniak-Ammoniumchlorid enthielt.

Die Sollwerte sind unter der Annahme berechnet, dass die Zusätze die entstehende Essigsäure vollständig in Acetat verwandeln, und somit denselben Wirkungswert wie das Acetat besitzen. Solange als diese Zusätze nur $\frac{2}{3}$ des Acetats ausmachen, also gerade zur Neutralisation der entstandenen freien Essigsäure ausreichen, stimmen die Sollwerte mit den Beobachtungen nahe überein. Bei weitergehender Neutralisation zeigen sich indessen grössere Abweichungen, deren Ursache nicht zu übersehen ist, zumal bei der Titration wechselnde Mengen von Kohlendioxyd aus der Lösung entweichen.

Zu bemerken ist, dass die austitrierten Lösungen beim Durchleuchten mit der Lampe noch mindestens einen Tag vollkommen frei von Trübung blieben.

In Versuch 11 reichte der alkalische Zusatz aus, um die freie Base des Komplexes entstehen zu lassen. In Frage käme allenfalls auch die Bildung eines wenig stabilen Ferribicarbonatkomplexes. Die direkte Titration von Ferrichlorid mit Natriumbicarbonat des Versuches, 13) scheint indessen diese Vermutung nicht zu stützen.

VII. Die Bestimmung der freien Essigsäure in der Lösung am Schluss der Titration, welche ein Mass für die Anzahl der Hydroxylgruppen im Ferri-Acetat-Komplex ergibt, wurde mit Hilfe des Verteilungsgleichgewichtes gegen ätherische Lösung ermöglicht. Unseren Bestimmungen wurden die Verteilungskoeffizienten zu Grunde gelegt,

die *N. Löfman*¹⁾ auf Anregung von *K. A. Vesterberg*²⁾ bestimmt hatte. Da die Verteilungskoeffizienten mit der Konzentration der Lösung etwas variabel sind, extrapolierten wir jeweils die für unsere Versuche wahrscheinlichsten Werte aus dem Beobachtungsmaterial von *Löfman*. Die Veränderlichkeit des Verteilungskoeffizienten ist übrigens nur gering und bewegt sich für unsere Versuche zwischen 1,97 und 2,06 = $C_{aq}/C_{Äther}$. Zur Ausführung der Bestimmung bedienten wir uns der folgenden Arbeitsweise von *Vesterberg*:

30 cm³ über NaOH destillierten Äther wurden viermal mit je 50 cm³ der wässrigen, mit Äther gesättigten Eisenacetatlösung eine halbe Stunde geschüttelt. Durch den Übergang der Essigsäure in die Ätherschicht wird natürlich ihre ursprüngliche Konzentration in der wässrigen Phase vermindert. Man schüttelt daher dieselbe Äthermenge mit mehreren gleichen Portionen der frischen wässrigen Lösung. Nach der dritten Schüttelung ist dann der Äther mit der ursprünglichen wässrigen Lösung bereits praktisch vollständig im Gleichgewicht.

Beim Versuch mit der Lösung 1) der folgenden Tabelle wurden sowohl nach der dritten wie nach der vierten Schüttelung, bei den Lösungen 2) und 3) nach der vierten Schüttelung 10 cm³ Äther mit einer Pipette entnommen für die Bestimmung der Essigsäure. Zu dem Zweck wurde die Probe in ein Gemisch von Alkohol und Wasser gegeben und sodann die Essigsäure mit 0,1-n. Bariumhydroxyd und Phenolphthalein als Indikator titriert. Die Titrationsen wurden jeweils doppelt ausgeführt und finden sich in der dritten Spalte der Tabelle angeführt. Mit Hilfe der Verteilungskoeffizienten von *Löfman* wurde nun die Essigsäure der wässrigen Lösung berechnet und mit dem Sollwert verglichen, der sich ergibt, wenn man annimmt, dass für jede Molekel des Dihydroxokomplexes 2 Molekeln freie Essigsäure entstehen. In der Tabelle sind die Sollwerte in der letzten Spalte aufgeführt.

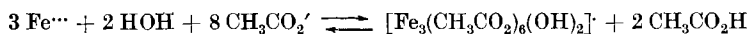
Lösung	Verbrauch an 0,1-n. Ba(OH) ₂ in cm ³				Verteilungs- koeffizient bei 18° nach den Werten von <i>Löfman</i> ³⁾	Essigsäure in der wässr. Lösung	Sollwert für 2 Mole Essigsäure
	Nach der 3. Schüttelung		Nach der 4. Schüttelung				
	I	II	I	II			
1) 1/2-m. CH ₃ CO ₂ Na 3/16-m. FeCl ₃	7,18	7,20	7,12	7,20	2,02	14,3	12,5
2) 1/2-m. CH ₃ CO ₂ Na 1/8-m. CH ₃ CO ₂ H 3/16-m. FeCl ₃			13,05	13,00	1,97	25,6	25,6
3) 1/10-m. CH ₃ CO ₂ Na 1/40-m. CH ₃ CO ₂ H 3/80-m. FeCl ₃			3,2	3,2	2,06	6,7	5,0

¹⁾ Z. anorg. Ch. **107**, 241 (1919).

²⁾ Z. anorg. Ch. **99**, 11 (1917).

³⁾ l. c.

Durch die obigen Verteilungsversuche ist die Entstehung von 2 Molen freier Essigsäure gemäss der summarischen Gleichung



einwandfrei nachgewiesen.

Durch analoge Verteilungsversuche liesse sich wohl auch feststellen, ob und in welchem Umfange der eben erwähnten Komplexbildung die Entstehung von FeOH^{++} gemäss den Gleichungen 5) vorausgeht.

Das Ergebnis unserer Titrations konnte auch durch kolorimetrische Versuche gestützt werden. Beim Zusatz von Natriumacetat zu Ferrichlorid lässt sich nämlich solange eine Farbvertiefung nachweisen, bis 8 Mole Acetat auf 3 Mole Ferrisalz zugesetzt sind¹⁾. Die Genauigkeit dieser Bestimmung reicht indessen nicht an diejenige der Titration heran.

Beim Vergleich der kolorimetrischen Versuche mit den Titrationskurven fällt es auf, dass die letzteren am Anfang fast doppelt so steil verlaufen. Bei gleichen Acetatzusätzen wäre also nach den Angaben der Elektrode mehr Eisen im Komplex als der Farbintensität entspricht. Dies deutet auf die anfängliche Bildung von acetatärmeren und farbschwächeren Komplexen hin. Dabei unterscheidet sich das Eisen(III)-chlorid nicht vom Nitrat. Es scheinen also diese Beobachtungen die stufenweise Komplexbildung gemäss den Gleichungen 5) zu stützen.

Zusammenfassung.

Bei der elektrometrischen Titration von Ferrichlorid mit Natriumacetat werden auf 3 Atome Ferri-eisen 8 Acetatreste verbraucht. Essigsäure stört diese Titration nicht, wohl aber Mineralsäuren, wie Salzsäure. Von dem zugesetzten Acetat enthält die Lösung am Schluss der Titration 2 Mole in Form von freier Essigsäure. Damit ist in sehr einfacher Weise die Existenz des Kations $[\text{Fe}_3(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{OH})_2]^{+}$, welches den von *Werner* und *Weinland* entdeckten Salzen zugrunde liegt, in der Lösung nachgewiesen.

Zürich, Laboratorium für allgem. und analyt. Chemie der Eidg.
Techn. Hochschule.

¹⁾ Einzelheiten der kolorimetrischen Versuche siehe bei *W. Fisch*, Diss. E. T. H., Zürich 1930.

Über Komplexbildung von aliphatischen Mono- und Dicarbonsäuren mit Ferrichlorid

2. Mitteilung.

von W. D. Treadwell und W. Fisch.

(13. IX. 30.)

Die Komplexbildung des Ferri-ions mit nichtsubstituierten aliphatischen Carbonsäuren übertrifft diejenige des Ferro-ions, wenn diese überhaupt zustande kommt, bei weitem. Auf Grund dieser Regel kann eine grosse Zahl von organischen Säuren mit Ferrichlorid und der Ferro-Ferri-Elektrode als Indikator recht genau titriert werden. Schon vor 5 Jahren hat der eine von uns unter Mitwirkung von A. Köhl Versuchsreihen mit Alkoholen, Phenolen, Aldehyden und Ketonen, ferner mit Monocarbonsäuren, Polycarbonsäuren und verschiedenen Oxsäuren ausgeführt. Die Titration von Alkoholen mit Ferrichlorid ergab indessen keine deutlichen Potentialsprünge, weil die Komplexbildung ganz auf das neutrale und alkalische Gebiet beschränkt ist. Phenole wirken zum Teil rasch reduzierend, wie Hydrochinon und Pyrogallol. Obgleich die typischen Farbänderungen, welche diese Körperklassen mit Ferrichlorid geben, die Bildung von Komplexen andeuten, zeigen die Titrationskurven, dass keine quantitative Bindung des Ferri-ions in schwach saurer Lösung erfolgt. Im selben Sinne spricht auch, dass die Reaktionen mit Ferrocyanion und Rhodanion auf Ferri-ion nicht verhindert werden. Beim Phenol z. B. liesse sich die leichte Zerstörbarkeit der Blaufärbung mit Ferrichlorid durch wenig Milchsäure als Argument gegen die Bildung eines stabilen Komplexes anführen. Eine deutliche Komplexbildung des Ferrichlorids mit Aldehyden und Ketonen wurde nur bei Gliedern der aliphatischen Reihe, wie z. B. bei Acetaldehyd, Acetylaceton und Acetessigester beobachtet. Die Komplexbildung ist aber auch hier im wesentlichen auf das neutrale bis alkalische Gebiet beschränkt. Die genannten Körper verhindern dementsprechend die Fällung von Ferrihydroxyd mit Basen, während die Ferri-Reaktionen in saurer Lösung und alle Ferro-Reaktionen positiv ausfallen.

Viel schärfere Potentialsprünge wurden bei der Titration von Carbonsäuren erhalten. Bei den ersten Gliedern der Monocarbonsäuren ist die Bildung der tiefroten Farbe mit Ferrichlorid, ein deutlicher Potentialsprung bei der Titration und andererseits das Ausbleiben

der Rhodanreaktion auf Ferrisalz in der schwachsauren Lösung gemeinsames Merkmal. Bei der Titration der Polycarbonsäuren werden durchwegs deutliche Potentialsprünge erhalten. Neben den braunen kationischen Komplexen treten hier auch grünlich gefärbte anionische Komplexe auf, die von der Elektrode angezeigt werden.

In der Gruppe der Oxyssäuren lässt sich gewissermassen eine Kombination der Säure- und Alkoholwirkung erkennen, indem die Komplexbildung mit Ferri-ion auch ins alkalische Gebiet herüberreicht. Daneben ist die Neigung zur Komplexbildung mit Ferro-ion deutlich bemerkbar. Am stärksten tritt dieses Verhalten bei der Glykolsäure zu Tage. Man erhält daher mit dieser Säure nur flache Titrationskurven. Milchsäure verhält sich ähnlich. Die qualitativen Reaktionen auf die Eisensalze sowohl als auch die elektrometrische Titration lassen indessen hier eine geringe Verschiebung der Komplexbildung zugunsten des Ferri-ions erkennen. Bei der β -Oxybuttersäure erscheint die Wirkung der Hydroxylgruppe noch weiter geschwächt, so dass ihr Verhalten sich nicht wesentlich von dem der Buttersäure unterscheidet. Bei der Äpfelsäure, Weinsäure und Zitronensäure überwiegt die Komplexbildung mit Ferri-ion soweit, gegenüber dem Ferro-ion, dass steile Potentialsprünge bei der Titration erhalten werden, die aber keineswegs immer einfachen stöchiometrischen Verhältnissen entsprechen. Dieser Umstand veranlasste uns, neue besonders sorgfältige Titrations durchzuführen, um die Konstitution der in der wässrigen Lösung entstehenden Komplexe zu bestimmen. Für diesen Zweck schienen uns Versuche mit aliphatischen Mono- und Dicarbonsäuren besonders geeignet.

Zur Ausführung der Titrations wurde stets dieselbe Menge Ferrichlorid vorgelegt und mit molaren Lösungen der Alkalisalze der organischen Säuren titriert. In der Regel wurden der Titrationsflüssigkeit hierbei noch ein kleiner Bruchteil an genau gemessener freier Säure zugesetzt, um die Einstellung der Sondenpotentiale zu begünstigen. Als Sonde für die Ferri-Ferro-Potentiale der Lösung diente ein blankes Platinblech von 1 cm² Oberfläche. Ihre Spannung gegen eine Calomel-elektrode wurde nach dem Kompensationsverfahren mit einem Spiegelgalvanometer als Nullinstrument gemessen. Über die gewählten Versuchsbedingungen orientiert die folgende Tabelle.

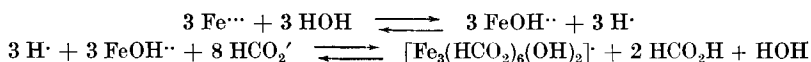
Da alle Versuche unter nahezu denselben Konzentrationsverhältnissen ausgeführt wurden, liefert die Steilheit der Titrationskurven, am Endpunkt, ausgedrückt durch die auf 1 cm³ 1-m. Titrationsflüssigkeit berechnete Potentialänderung: dMV/cm³ 1-m. Lösung, die in den folgenden Versuchen jeweils angeführt ist, ein relatives Mass für die Stabilität der Ferrikomplexe. Nur bei der Glykolsäure, (vgl. Versuch 12) trifft dies nicht zu. Die Glykolsäure bildet nämlich ähnlich wie die Oxyssäuren im allgemeinen, auch mit Ferro-ion ziemlich stabile Komplexe.

Ergebnisse der Titrationen.

Nr.	Vorlage 20 cm ³	Bürette	Wende- punkt	Verhält- nis von Fe : Säure	Steilheit der Titrationskurve am Endpunkt d MV/cm ³ 1-n. Lösung
Ameisensäure.					
1	0,25-m. FeCl ₃ 0,001-m. FeCl ₂	1-n. HCO ₂ Na	13,7	3 : 8,2	20
2	do.	1-n. HCO ₂ Na 0,2-n. HCO ₂ H	14,25	3 : 8,5	20
3	do.	1-n. HCO ₂ Na 1-n. HCO ₂ H	14,0	3 : 8,4	15
Essigsäure.					
4	do.	1-n. CH ₃ CO ₂ Na	13,37	3 : 8,02	88
5	do.	1-n. CH ₃ CO ₂ Na 0,1-n. CH ₃ CO ₂ H	13,3	3 : 7,98	96
6	do.	1-n. CH ₃ CO ₂ Na 1-n. CH ₃ CO ₂ H	13,5	3 : 8,1	102
Propionsäure.					
7	do.	1-n. C ₂ H ₅ CO ₂ Na 0,1-n. C ₂ H ₅ CO ₂ H	13,25	3 : 7,95	152
8	do. + 20 cm ³ Alkohol	1-n. C ₂ H ₅ CO ₂ Na 0,1-n. C ₂ H ₅ CO ₂ H	13,15	3 : 7,89	236
Buttersäure.					
9	do.	1-n. C ₃ H ₇ CO ₂ Na 0,1-n. C ₃ H ₇ CO ₂ H	13,0	3 : 7,8	100
10	do. + 20 cm ³ Alkohol	do.	13,25	3 : 7,95	340
Chloressigsäure.					
11	do.	1-n. ClCH ₂ CO ₂ Na 0,1-n. ClCH ₂ CO ₂ H	14,0	3 : 8,4	12
Glykolsäure.					
12	do.	1-n. OHCH ₂ CO ₂ Na 0,1-n. OHCH ₂ CO ₂ H	15,5	1 : 3,1	29
Monomethylester der Malonsäure.					
13	do.	1-n. CH ₃ OOCH ₂ CO ₂ Na	14,0	3 : 8,4	20
Oxalsäure.					
14	do.	0,235-m. C ₂ O ₄ Na ₂	I. 11,4 II. 16,0	1 : 2,14 1 : 3,01	40 84
Malonsäure.					
15	do.	1-m. H ₂ C $\begin{cases} \text{CO}_2\text{Na} \\ \text{CO}_2\text{H} \end{cases}$	20,6	1 : 4,1	16
16	do.	0,5-m. NaO ₂ CCH ₂ CO ₂ Na 0,04-m. NaO ₂ CCH ₂ CO ₂ H	I. 20,0 II. 29,0	1 : 2 1 : 2,9	26 58
Bernsteinsäure.					
17	do.	1-m. C ₂ H ₄ $\begin{cases} \text{COONa} \\ \text{COOH} \end{cases}$	13,25	3 : 7,95	124
18	do.	0,5-m. C ₂ H ₄ (CO ₂ Na) ₂	13,4	3 : 4,0	174

Ameisensäure.

Die Titration mit Formiat und Ameisensäure-haltigem Formiat, Versuche 1–3, ergeben einen Verbrauch, der deutlich über das Verhältnis 3 : 8 hinausgeht. Im wesentlichen nimmt aber auch hier nur das Formiat, nicht aber die freie Säure, an der Bildung des Komplexes teil. Die Steilheit der Kurve am Endpunkt beträgt nur 20 und geht bei erhöhtem Säurezusatz noch weiter zurück. Immerhin wird die Rhodanreaktion auf Ferrisalz in der schwachsauren Lösung des Formiats vollständig verhindert und erscheint wie beim Acetat- und Butyrat-Komplex erst in mineralaurer Lösung. Die geringe Stabilität des Formiatkomplexes, die sich bei der Titration bekundet, hängt wohl auch mit der Stärke der Ameisensäure zusammen. Nimmt man die Bildungsweise nach:



an und berücksichtigt, dass die Hydrolysenacidität des vorgelegten Ferrichlorids bald von der gebildeten Ameisensäure erreicht wird, so leuchtet ein, dass auch die zweite der obigen Gleichungen merklich reversibel sein muss. Es wäre also denkbar, dass der Überschuss an Formiat über das theoretische Verhältnis $3 \text{ Fe}^{\cdot\cdot\cdot} : 8 \text{ HCO}_2'$ lediglich für die Pufferung der gebildeten Ameisensäure erforderlich ist. Es wäre also zu prüfen, ob die Titration durch geeignete Pufferung der freiwerdenden Säure schärfer gemacht werden kann. Andererseits könnte aber der Mehrverbrauch an Formiat auch eine Andeutung für die Bildung des grünen Ferriatkomplexes $[\text{Fe}(\text{HCO}_2)_6]'''$ sein.

In der Literatur sind von *R. Weinland* und *H. Reihlén*¹⁾ zwei gut definierte Ferri-Formiatkomplexe beschrieben worden: eine rote Verbindung mit dem Triferrikation $[\text{Fe}_3(\text{HCO}_2)_6(\text{OH})_2]'$, die auch bei der Titration entstanden ist; daneben sind aber blassgrüne Salze des Hexaformiatkomplexes $[\text{Fe}(\text{HCO}_2)_6]'''$ aus grossem Formiatüberschuss erhalten worden. Von der Elektrode wurde indessen die Bildung dieses Komplexes nicht angezeigt.

Essigsäure.

Die exakte Bildung des Komplexes $[\text{Fe}_3(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{OH})_2]'$ bei der Titration von Ferrichlorid mit Alkaliacetat ist in der vorhergehenden Mitteilung schon eingehend beschrieben worden. Sie erfolgt nur mit Acetat, nicht aber mit freier Essigsäure. In Gegenwart von freier Mineralsäure wird zunächst das Äquivalent an freier Essigsäure erzeugt, worauf die Bildung des eben erwähnten Acetatkomplexes in normaler Weise einsetzt.

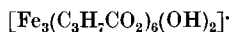
¹⁾ B. 46, 3144 (1913).

Propionsäure.

Die Titration des Ferrichlorids mit propionsaurem Natrium zeichnet sich durch einen sehr scharfen Endpunkt aus. Die Steilheit der Potentialkurve am Endpunkt ist etwa doppelt so gross wie bei der Essigsäure. Auf 3 Mole Ferrichlorid werden mit bemerkenswerter Schärfe 8 Mole Propionat verbraucht. In der braunen Lösung entsteht also das einwertige Triferri-dihydroxo-Kation $[\text{Fe}_3(\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2)_6(\text{OH})_2]^\cdot$. Noch wesentlich steiler fällt die Titrationskurve aus, wenn man der vorgelegten Ferrichloridlösung ein gleiches Volumen an Alkohol zusetzt. Von dem Punkt an, wo die Lösung auf 1 Mol Ferrichlorid 3 Mole Propionat enthält, beginnt sich ein brauner flockiger Niederschlag abzuscheiden.

Buttersäure.

Die Titration mit Natriumbutyrat ist derjenigen mit Propionat durchaus ähnlich, indem das Triferri-dihydroxo-kation



ohne Nebenreaktion gebildet wird. Gegen den Endpunkt der Titration hin entsteht eine Trübung und schliesslich eine Fällung, wodurch die Einstellung der Potentiale etwas erschwert wird. Die Titration in der alkoholischen Lösung führte zum selben Resultat, nur mit dem Unterschied, dass jetzt der Niederschlag etwas später und zwar in flockiger Form auftrat, während er in der wässrigen Lösung schleimige Beschaffenheit besitzt.

Chloressigsäure.

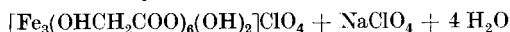
Wenn die Komplexbildung von FeOH^\cdot ausgeht, wie wir das bei der Besprechung des Acetatkomplexes angenommen haben, so steht zu erwarten, dass die Monochloressigsäure, deren Konstante 36 mal grösser ist als diejenige der Essigsäure, und 7,4 mal grösser als diejenige der Ameisensäure, nur wenig zur Komplexbildung befähigt sein wird. In der Tat verläuft mit dem Chloracetat die Titrationskurve noch flacher als beim Formiat. Sie zeigte nur eine Steilheit von 12, während sie beim Formiat noch die Steilheit 20 aufwies. Am Endpunkt der Titration betrug das Verhältnis $\text{Fe} : \text{ClCH}_2\text{CO}_2' = 3 : 8,4$. Der Überschuss an Chloracetat über das Verhältnis $\text{Fe} : \text{ClCH}_2\text{CO}_2' = 3 : 8$ hinaus dient hier offenbar zur Pufferung der gebildeten freien Chloressigsäure. Es wäre also zu prüfen, ob die Titration durch geeignete Pufferung der freiwerdenden Säure schärfer gemacht werden kann. In Übereinstimmung mit der braunen Farbe der Lösung ist die Bildung des Triferrikomplexes $[\text{Fe}_3(\text{ClCH}_2\text{CO}_2)_6(\text{OH})_2]^\cdot$ anzunehmen. Von *R. Weinland* und *O. Loebich*¹⁾ sind Salze desselben isoliert worden.

¹⁾ Z. anorg. Ch. **151**, 277 (1926).

Glykolsäure.

Im Gegensatz zum Acetation bildet Glykolation auch mit Ferrosalzen stabile Komplexe, aus denen das Ferro-ion mit verdünnter Lauge nicht gefällt wird. Trotzdem erhält man bei der potentiometrischen Titration mit der Ferro-Ferri-Elektrode als Indikator einen flach verlaufenden Potentialsprung, da die Komplexbildung mit Ferri-ion bei weitem überwiegt. Der blutrote lösliche Komplex, der entsteht, enthält 3 Mole Glykolat auf 1 Mol Ferrisalz. Dieses Verhältnis, welches der Bildung der komplexen Säure $H_3[Fe(OCH_2CO_2)_3]$ entsprechen würde, findet sich bei den Ferriglykolaten der Literatur nicht vertreten.

Während *A. Paira*¹⁾ aus Ferrichloridlösung und Natriumglykolat auf Zusatz von Alkohol grünes Natrium-glykolatoferriat mit dem Anion $[Fe(CO_2CH_2O)_2]'$ erhielt, konnten *Weinland* und *Loebich*²⁾ aus der Lösung dieses grünen Komplexsalzes in 50-proz. Perchlorsäure in der Siedehitze rote Kryställchen von der Zusammensetzung



abscheiden.

Ein äquimolares Gemisch des eben erwähnten Dihydroxokations mit dem einwertigen Anion des *Paira*'schen Salzes würde ziemlich genau dem stöchiometrischen Befund unserer Titration entsprechen.

Monomethylester der Malonsäure.

Die Verseifung von Malonsäure in alkalischer Lösung erfolgt nach *J. Meyer*³⁾ in zwei scharf getrennten Stufen, indem die erste Carboxylgruppe mehr als hundertmal rascher verseift wird als die zweite. Der Monomethylester kann daher leicht aus dem Dimethylester erhalten werden, indem man den letzteren mit der berechneten Menge Natronlauge einige Zeit stehen lässt.

13,2 g (0,1 Mol) Malonsäure-dimethylester wurde mit 4-n. NaOH versetzt und mit Wasser auf 100 cm³ aufgefüllt. Nach 12 Stunden hatte die Lösung ein $p_H = 7$ (Bromthymolblau) und änderte sich auch im Verlauf von mehreren Tagen nicht mehr. Mit dieser Lösung wurde Versuch 13) ausgeführt. Wie mit den Monocarbonsäuren bildet sich zunächst ein Hydroxokomplex von roter Farbe. Beim Stehen aber geht die Farbe im Verlauf von etwa 4 Stunden in grün über. Offenbar bildet sich Malonatoferriat von der Formel $[Fe(CO_2CH_2CO_2)_2]'$ infolge der Hydrolyse der Estergruppe. Die Schnelligkeit, mit der dieser Vorgang vonstatten geht, ist offenbar auf die Anwesenheit der freien Säure zurückzuführen, die bei der Bildung des Hydroxokomplexes gebildet wird.

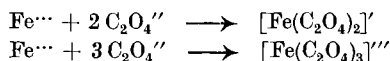
¹⁾ B. 47, 1773 (1914).

²⁾ Z. anorg. Ch. 151, 277 (1926).

³⁾ Z. physikal. Ch. 67, 282 (1909).

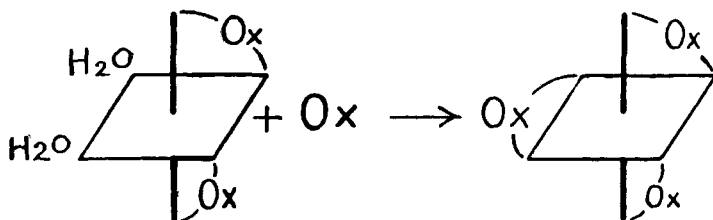
Oxalsäure.

Zu den Titrationsen wurde eine nahezu gesättigte Lösung von chemisch reinem Natriumoxalat verwendet, deren Gehalt mit Permanganat bestimmt worden war. Obwohl neben dem Ferri-ion auch das Ferro-ion mit Oxalat Komplexe bildet, wurden trotzdem sehr brauchbare Titrationskurven erhalten, welche in 2 separaten Potentialsprüngen bei $\text{Fe} : \text{C}_2\text{O}_4 = 1 : 2,14$ und $\text{Fe} : \text{C}_2\text{O}_4 = 1 : 3,01$ die Bildung komplexer Anionen nach:



anzeigen. Zu Anfang der Titration vertieft sich zunächst die gelbe Farbe des Ferrichlorids und wandelt sich dann weiter bis zum Endpunkt der Titration in grün um, was als Merkmal für die Bildung eines anionischen Komplexes angesehen werden kann¹⁾. Der Umstand, dass sich die Bildung der erwähnten beiden Ferrioxalato-anionen in der potentiometrischen Titration so deutlich ausprägen, ist sehr bemerkenswert.

Nach den Angaben von *A. Werner*²⁾ über Chromi-oxalate ist anzunehmen, dass auch die entsprechenden Ferrikomplexe in der sauren Lösung zunächst die Cisform bilden. Der Tri-oxalatokomplex ginge unter diesen Umständen ohne Verschiebung der schon vorhandenen beiden Oxalatreste aus dem Dioxalat hervor:



Das neu hinzukommende Oxalat hätte nur zwei koordinativ gebundene Wassermolekeln am Zentralatom zu verdrängen. So wird es verständlich, dass diese 2. Stufe der Komplexbildung rasch vonstatten geht und in der Titration mit aller Schärfe wahrgenommen werden kann. Sehr interessant wäre es in diesem Zusammenhang zu prüfen, wie die Transform der Dioxalatosalze sich bei der weiteren Titration mit Oxalat verhalten.

Malonsäure.

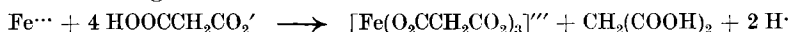
Mit Dinatriummalonat verläuft die Titration ganz analog wie mit Oxalat: es werden zwei scharf markierte Potentialsprünge erhalten,

¹⁾ Analoge Farbänderungen sind bei den Ferrikomplexen mit Ameisensäure und Malonsäure beobachtet worden. Vgl. die Literaturnotizen daselbst.

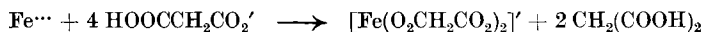
²⁾ *A.* 406, 308 (1912); vgl. auch *W. Thomas*, *Soc.* 119, II, 1140 (1921).

von denen der erstere dem Dimalonatkomplex $[\text{Fe}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2)_2]'$ und der zweite dem Trimalonatkomplex $[\text{Fe}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2)_3]'''$ entspricht. Während der Titration geht die gelbe Farbe des Ferrichlorids in ein schönes Grün über. In Versuch No. 16 wurde die Dinatriummalonatlösung 0,04-molar in Bezug auf das Mononatriumsalz gemacht, um die Einstellung der Potentiale zu begünstigen. Zur Deutung der bemerkenswerten beiden Potentialsprünge kann auf die Bemerkungen bei der Oxalsäure verwiesen werden.

Bei der Titration mit reinem Mononatriumsalz nach Versuch 15 wurden 4 Mole Malonsäure auf 1 Mol Ferrichlorid verbraucht. Da die Titration nur einen Sprung aufweist, ist offenbar der Dimalonatkomplex nicht überschritten worden. Das ist einleuchtend, weil sonst freie Salzsäure gebildet werden müsste nach:

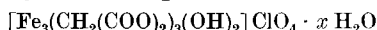


Der Titration liegt somit die Reaktion:



zugrunde.

Im Verlauf der Titration bemerkt man einen eigentümlichen Rückgang in der Empfindlichkeit des Galvanometers, der wahrscheinlich mit Depolarisationserscheinungen zusammenhängt. Wie schon von *W. Thomas*¹⁾ festgestellt worden ist, zersetzt sich der Malonatkomplex sehr leicht unter Bildung von Ferrosalz. *Weinland* und *Loebich*²⁾ haben kürzlich aus einer Ferri-perchloratlösung, die mit der berechneten Menge von Natriummalonat und etwas Perchlorsäure versetzt war, das blassrote Perchlorat des Hydroxokomplexes



gewonnen, während in der Mutterlauge nach ihrer grünen Farbe zu schliessen das Dimalonatanion $[\text{Fe}(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2)_2]'$ vorhanden war. Aus Ferrihydroxyd und der berechneten Menge Kaliummalonat konnte *Scholz*³⁾ dagegen das Kaliumsalz des Trimalonatoferris gewinnen. Auch an diesem Beispiel bestätigt sich die eingangs erwähnte Feststellung, dass die Verwendung von Ferrisalzen mit grossen Anionen der starken Säuren die Bildung der Hydroxokomplexe begünstigt.

Bernsteinsäure.

Bei der Titration von Ferrichlorid mit Dinatriumsuccinat erhält man eine braune Fällung von basischem Salz. Die Farbe des Niederschlages, sowohl als auch der Verbrauch von 4 Molen Succinat auf 3 Mole Eisen(III)chlorid zeigen die Bildung eines Hydroxokörpers an. Gestützt wird dieser Befund durch die Bildung freier Säure, welche leicht im Filtrat nachgewiesen werden kann. Die Bernsteinsäure reagiert offenbar

¹⁾ Soc. 119, 1140 (1921).

²⁾ Z. anorg. Ch. 151, 269 (1926).

³⁾ M. 29, 439 (1908).

Elektrolytische Bindung von komprimiertem Stickstoff bei gewöhnlicher Temperatur

von Fr. Fichter, Pierre Girard¹⁾ und Hans Erlenmeyer.

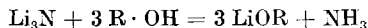
(27. IX. 30.)

1. Einleitung und Theorie.

Frühere Versuche zur elektrolytischen Reduktion von gasförmigem Stickstoff an platinieren Platin Kathoden hatten wegen zu geringer Ausbeute nicht befriedigt²⁾. Beim Studium der chemischen Vorgänge, die bei gewöhnlicher Temperatur eine kontinuierliche Bindung des atmosphärischen Stickstoffs erlauben — ein Prozess, der ja bekanntlich von einer ganzen Reihe von pflanzlichen Organismen verwirklicht wird — fand *H. Erlenmeyer*³⁾ eine Methode, die sich des metallischen Lithiums als Zwischenglied bedient. Also eine Lösung der Aufgabe, aus den Ausgangsmaterialien Lithiumchlorid, komprimiertem Stickstoff und einer Platin Kathode bei gewöhnlicher Temperatur Ammoniak herzustellen.

In der vorliegenden Untersuchung verfolgten wir das Ziel, die ersten mehr orientierenden Beobachtungen durch systematische Versuchsreihen zu stützen, und die Ausbeuten möglichst hoch zu treiben.

Das Prinzip der Methode besteht darin, eine alkoholische Lithiumhalogenidlösung zu elektrolysieren in einem Raum, der komprimierten Stickstoff enthält. Jede Spur von Lithium, das sich an der Kathode abscheidet, reagiert dann unverzüglich mit dem vorhandenen Stickstoff, und das entstandene Lithiumnitrid seinerseits wird durch den als Lösungsmittel verwendeten Alkohol zersetzt, im Sinne der Gleichung:



so dass aus der Lösung Ammoniak ausgetrieben werden kann, während ihr Gehalt an Lithium-ion gleich bleibt, und der Versuch längere Zeit weiter zu betreiben ist. Die Ausbeute an Ammoniak entspricht aber nicht der durchgesandten Strommenge, denn die elektrolytische Abscheidung von Lithiummetall ist begrenzt durch die Gegenreaktion, die Wiederauflösung des Lithiums im Alkohol, die Stromausbeute an Ammoniak beträgt darum nur rund ein Zehntel der theoretischen.

Wir besprechen nun die verwendeten Ausgangsmaterialien und Apparate, sowie die wichtigsten Vorversuche, und geben schliesslich die Hauptresultate in Tabellen wieder.

¹⁾ Auszug aus der Diss. *Pierre Girard*, Basel 1930.

²⁾ *Fr. Fichter* und *Richard Suter*, *Helv.* **5**, 246 (1922).

³⁾ *Habilitationsschrift* Basel 1928, nicht veröffentlicht.

2. Die Reagentien.

Lithium-chlorid, -bromid und -acetat wurden teils aus käuflichem Lithiumcarbonat (*E. Merck*) dargestellt, teils von *Schering-Kahlbaum* bezogen. Sie wurden aufs sorgfältigste entwässert. Als Lösungsmittel wurden verwendet Äthylalkohol und Butylalkohol, die ebenfalls aufs sorgfältigste vom Wasser befreit waren. Amylalkohol eignet sich wenig, weil die Lösung von Lithiumchlorid im Amylalkohol schlecht leitet. Aceton verdampft im Verlauf der Elektrolysen zu reichlich.

Die Wasserfreiheit der alkoholischen Lösungen wurde jedesmal dadurch geprüft, dass eine Probe im Glasgefäß mit einer kleinen Kupferkathode elektrolysiert wurde. Es muss dann sofort eine leicht sichtbare graue Lithiumabscheidung erfolgen, die beim Einbringen der Kupferkathode in Wasser sich unter Bläschenbildung und unter Auftreten alkalischer Reaktion löst.

Um eine genügende Abscheidung von Lithium zu gewährleisten, ist natürlich darauf zu achten, dass die Lösungen nicht zu verdünnt sind. Über die Löslichkeit der Lithiumhalogenide in organischen Lösungsmitteln enthält die Literatur widerspruchsvolle Angaben. Wir haben darum einige Bestimmungen mit unseren Lösungen durchgeführt.

Lithiumchlorid in Äthylalkohol (ca. 15°)

0,7820 g Lösung gaben 0,3385 g AgCl entsprechend 0,1001 g LiCl oder 0,0164 g Li.

Gehalt in Gewichtsproz.: 12,8% LiCl¹⁾ oder 2,09% Li.

1,30 cm³ Lösung gaben 0,4617 g AgCl entsprechend 0,1367 g LiCl oder 0,0224 g Li.

Gehalt in 1 cm³: 0,1051 g LiCl oder 0,0171 g Li.

Lithiumchlorid in Butylalkohol (ca. 15°)

1 cm³ Lösung gaben 0,3372 g AgCl entsprechend 0,0997 g LiCl²⁾ oder 0,0163 g Li.

Wenn man die Löslichkeit in g Li auf dasselbe Volumen bezieht, so ist sie für Äthylalkohol etwas günstiger, andererseits eignet sich der Butylalkohol wegen seines höheren Siedepunkts besser.

Lithiumbromid in Äthylalkohol (ca. 15°)

2,5813 g Lösung gaben 1,1156 g AgBr entsprechend 0,5157 g LiBr oder 0,0412 g Li

Gehalt in Gewichtsproz.: 19,98% LiBr oder 1,597% Li.

1,30 cm³ Lösung gaben 0,5402 g AgBr entsprechend 0,2498 g LiBr oder 0,0199 g Li

Gehalt in 1 cm³: 0,1922 g LiBr oder 0,0153 g Li.

Der Gehalt der Lithiumbromidlösung in Äthylalkohol steht also, wenn man ihn in g Li auf 1 cm³ ausdrückt, unter dem der beiden Lithiumchloridlösungen. Lithiumbromid hat sich auch aus anderen Gründen als ungeeignet erwiesen (s. u.).

¹⁾ *W. E. St. Turner* und *C. C. Bisset*, Soc. **103**, 1904 (1913), finden bei 15° 18,79 g LiCl in 100 g Äthylalkohol, oder also 15,8 g LiCl in 100 g Lösung. Gerade zwischen 10 und 18° ändert sich die Löslichkeit sehr stark mit steigender Temperatur. Uns kam es nicht darauf an, absolute Löslichkeitsbestimmungen durchzuführen, sondern wir wollten nur die Konzentration der von uns verwendeten Lösungen feststellen.

²⁾ *H. E. Patten* und *W. R. Mott* fanden bei 25° 9,56%, *J. phys. Ch.* **8**, 153 (1904).

Der Stickstoff stammt von der Firma *Sauerstoff- und Wasserstoffwerke Luzern A.-G.*, und zwar aus dem Werk Grütze; er war praktisch rein. Bei einzelnen Versuchen wurde zwischen Stickstoffbombe und Kompressor ein auf 85 cm Länge mit Kupferdrahtnetzrollen gefülltes, druckfestes Stahlrohr von 9 mm Lichtweite eingeschaltet, das im Verbrennungssofen erhitzt wurde. Diese letzte Reinigung brachte indes keine namhafte Verbesserung der Stickstoffbindung, wohl aber war sie wegen des Arbeitens unter Druck umständlich und zeitraubend.

Der verwendete Kompressor, der einer Drucksteigerung bis zu 2000 Atm. gewachsen ist, wurde von *Alfred J. Amster* in Schaffhausen gebaut und auf Grund einer Subvention von der Kommission zum *Aluminiumfonds Neuhausen* erworben. Er hat schon zu einer Reihe von Elektrolysen unter erhöhtem Druck gedient¹⁾. Eine ausführliche Konstruktionszeichnung und Beschreibung findet man in der handschriftlichen Dissertation von *Pierre Girard*, Basel 1930.

3. Versuche über die Abscheidung von Lithiummetall aus alkoholischen Lösungen.

Schon *H. E. Patten* und *W. R. Mott*²⁾ haben festgestellt, dass die Abscheidung von metallischem Lithium aus alkoholischen Lösungen seiner Salze nur gelingt, wenn die Geschwindigkeit der Abscheidung die der Auflösung des Lithiums im betr. Alkohol übertrifft. Um uns durch Experimente ein Bild über die Ausbeuten an Lithiummetall zu verschaffen, die aus derartigen Lösungen zu erwarten sind, wurden folgende Versuche angesetzt. Der zu den Hauptversuchen verwendete, geräumige Platintiegel (61 mm Höhe, 47 mm oberer, 29 mm unterer Durchmesser, 55 cm³ Rauminhalt) wurde, von einer wasserdurchflossenen Bleikühlschlange umgeben, mit einer gesättigten Lösung von Lithiumchlorid in absolutem Äthylalkohol gefüllt und mit einem zentralen Graphitstäbchen als Anode versehen; das Ganze kam in einen mit Calciumchlorid beschickten Exsikkator, der von Stickstoff unter Atmosphärendruck durchströmt war. Unter diesem Druck findet keine messbare Stickstoffbindung statt, s. u. Dieser Elektrolyseapparat war mit einem Kupfercoulombmeter in Serie geschaltet. Nach geeigneter Elektrolysedauer — am Anfang beträgt die Stromstärke fast 0,5 Amp., um nach 5 Stunden bis auf 0,025 Amp. herunterzusinken — wird der Tiegelinhalt rasch ausgegossen und die Tiegelwand solange mit destilliertem Wasser abgespült, als noch eine Rotfärbung mit Phenolphthalein entstand; die Wasserstoffentwicklung ist meist gut sichtbar, nur gelegentlich ist die Wand des Platintiegels mit Graphitpartikelchen bedeckt, die den Wasserstoff festhalten. Die zusammengewaschenen Spülwässer wurden mit 0,1-n. Salzsäure titriert und so die Ausbeute

¹⁾ *H. Erlenmeyer*, *Helv.* **11**, 348 (1928); wir haben schon bei jener Gelegenheit unsern Dank dem *Aluminiumfonds Neuhausen* gegenüber zum Ausdruck gebracht, und möchten ihn heute wiederholen.

²⁾ *loc. cit.*

bestimmt. Der Elektrolyt selbst reagiert wie zu erwarten alkalisch, das Anodenstäbchen beim Andrücken eines Reagenzpapierstreifens sauer. Derselbe Elektrolyt wurde nun für einen zweiten Versuch verwendet, wobei wieder die Stromstärke für kurze Zeit 0,5 Amp. beträgt, um bald abzunehmen.

Tabelle I.

Vers.-Nr.	Coulombmeter g Cu	Lithiumabscheidung g			Elektrolyt
		ber.	gef.	Ausbeute	
1	0,2457	0,0536	0,0018	3,4%	alkal.
2	1,7948	0,3918	0,0431	11,0%	alkal.
3	3,0695	0,6702	0,0209	3,1%	neutral
4	1,9893	0,4344	0,0105	2,4%	leicht sauer
5	1,5154	0,3309	0,0060	1,8%	sauer

Eine analoge Versuchsserie mit einer äthylalkoholischen Lithiumbromidlösung gab in fünf Abschnitten folgende Reihe von Ausbeuten 27,2%¹⁾; 18,1%, 10,08%, 0,63%, 0,0%.

Die Lithiumabscheidung ist bei weitem nicht quantitativ; sie hält sich anfänglich noch in erträglichen Grenzen, aber bei Fortsetzung der Versuche wird sie immer mangelhafter. Man greift wohl nicht fehl in der Annahme, dass die allmählich auftretende saure Reaktion des alkoholischen Elektrolyten die Wiederauflösung des kathodisch abgetrennten Lithiums mehr und mehr erleichtert.

Dass die Zusammensetzung des Elektrolyten eine massgebende Rolle spielt für die kathodische Abscheidung des Lithiums zeigte sich auch durch die Beobachtung, dass eine äthylalkoholische Lithiumacetatlösung bei der Elektrolyse überhaupt kein Metall liefert. Das Lithiumacetat war bei 110° im Ölbad getrocknet worden.

20 cm³ Lösung gaben 0,8381 g Li₂SO₄ entsprechend 1,0058 g LiC₂H₃O₂ oder 0,1058 g Li.

Gehalt in 1 cm³: 0,0503 g LiC₂H₃O₂ oder 0,0053 g Li.

Die Lösung weist demnach allerdings in Bezug auf Lithium-ion höchstens ein Drittel des Gehaltes der äthylalkoholischen Lithiumchloridlösung auf. Das ist sicher eine Erschwerung, aber es ist wohl nicht der einzige Grund, dass aus der alkoholischen Lithiumacetatlösung bei der Elektrolyse nicht eine Spur von Lithium sich abscheidet. Damit im Zusammenhang steht die Tatsache, dass in der Literatur keinerlei Angaben zu finden sind über elektrolytische Fällung von Lithium aus alkoholischen Lösungen von Salzen irgendwelcher Sauerstoffsäuren.

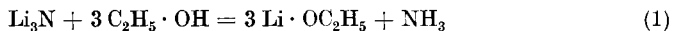
¹⁾ Unsicher, weil mit zu kleiner Strommenge ermittelt.

Ein Übelstand bei obigen Elektrolysen ist das rasche Absinken der anfänglichen Stromstärke; es wurde auch bei den Stickstoffbindungsversuchen stets beobachtet, und ist wohl zurückzuführen auf die Bildung eines Überzuges an einer der Elektroden. Es kommen zwei Möglichkeiten in Betracht: Abscheidung von gelöstem Salz an der Anode infolge Konzentrationssteigerung (die Wanderungsgeschwindigkeit des Lithium-ions ist nur halb so gross als die von Chlor-ion oder Brom-ion), oder Bildung einer Haut von Lithiumalkoholat an der Kathode. Für beides sprechen gelegentliche Beobachtungen, aber ein strenger Beweis für das eine oder andere fehlt.

Die beste Abhilfe gegen ~~Bildung~~ Bildung von Überzügen infolge von Konzentrationserscheinungen läge in der Verwendung eines Rührers. Bei früheren Druckversuchen hatte *H. Erlenmeyer*¹⁾ einen kleinen Elektromotor in den Rezipienten des Kompressors eingebaut und mit Hilfe des Motors einen Glasstab im Elektrolyten rotieren lassen. Diese Einrichtung hat sich bei unseren Versuchen nicht bewährt; das entwickelte Chlorgas bzw. der Bromdampf korrodierte die beweglichen Teile des Rührmotors im engen Raume des Rezipienten (600 cm³ Inhalt, 650 mm Dm.) so rasch, dass der Motor versagte.

4. Die Reaktionen zwischen Lithiummetall oder Lithiumnitrid und Alkohol.

Die Grundlage unserer Stickstoffbindung beruht auf der Möglichkeit eines Umsatzes zwischen Lithiumnitrid und Äthylalkohol unter Bildung von Ammoniak und Lithiumäthylat. Diese schon oben generell formulierte Reaktion



hing einigermassen in der Luft, denn erstens hatte *W. Lenz*²⁾ eine ganz andere Vorstellung über die Umsetzung des Nitrids mit Alkoholen entwickelt, die nach seiner Meinung zu organischen Aminen führen sollte, etwa nach



und zweitens ist ein Lithiumäthylat bis jetzt nur aus Lithium-Ammonium und Alkohol in flüssigem Ammoniak erhalten worden³⁾. Wir haben uns darum durch direkte Versuche von der Richtigkeit der Gleichung (1) überzeugt.

a) Lithiumäthylat: Lithium-metall⁴⁾ löst sich in absolutem Äthylalkohol in kurzer Zeit unter lebhafter Wasserstoffentwicklung; lässt man die Reaktion ohne Kühlung verlaufen, so entsteht eine braune Lösung; kühlt man anderseits zu stark, so löst sich das Metall nur un-

¹⁾ *Helv.* **11**, 348 (1928).

²⁾ *B. Deut. Pharm. Ges.* **20**, 227 (1910).

³⁾ *Chablay*, *Ann. chim.* [9] **8**, 145 (1917); *Robertson* und *Acree*, *J. phys. Chem.* **19**, 441 (1915), haben mit alkoholischen Lösungen von Lithiumäthylat Leitfähigkeiten gemessen, *M. Hlasko*, *Roczniki Chem.* **10**, 1 (1930), mit Lösungen von Lithiumhydroxyd in Alkohol.

⁴⁾ Teilweise von *E. Merk* bezogen, grösstenteils aber durch die Liebenswürdigkeit der Direktion der *Gold- und Silberscheide-Anstalt*, Werk Rheinfelden (Baden) geschenkwiese erhalten.

vollkommen. Bei genügender Konzentration der Lösung scheidet sich ein weisser Niederschlag am Boden aus; gelegentlich bildet sich ein Gewirr feiner, langer Krystallnadeln, ein krystallalkoholhaltiges Äthylat ($\text{LiOC}_2\text{H}_5 + 2 \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OH}?$). Da das Äthylat gegen Feuchtigkeit und gegen Sauerstoff äusserst empfindlich ist, arbeiteten wir schliesslich im Wasserstoffstrom und verjagten nach vollzogener Auflösung den Alkohol im Ölbad bei 160° , wobei die Wasserstoffatmosphäre evakuiert wurde.

0,6218 g Subst. gaben 0,6923 g Li_2SO_4
 LiOC_2H_5 Ber. Li 13,35 Gef. Li 14,05%¹⁾

b) Lithiumnitrid und Alkohol. Lithiumnitrid wurde dargestellt durch längeres Verweilen von Lithiummetall im gereinigten getrockneten Stickstoffstrom bei Zimmertemperatur, nach *Deslandres*²⁾.

0,0325 g Subst. gaben 0,0156 g NH_3
 Li_3N Ber. N 40,22; Gef. N 39,57%

0,1905 g dieses der Analyse nach 98,3-proz. Nitrids wurden in absoluten Äthylalkohol gebracht. Mit kompakten Nitridstückchen geht die Reaktion langsam, weil eine weisse Schicht sich auf der Oberfläche ausbildet; beim Erwärmen am Rückflusskühler löst sich alles rasch auf. Gepulvertes Nitrid reagiert augenblicklich, doch zogen wir es vor, das Pulvern angesichts der grossen Empfindlichkeit des Nitrids gegenüber der Luftfeuchtigkeit zu unterlassen.

Die erhaltene alkoholische Lösung wurde mit Schwefelsäure angesäuert, der Alkohol verjagt, die Basen aus dem Sulfat mit Natronlauge abdestilliert, in Salzsäure aufgefangen und die beim Eindampfen hinterbleibenden Chloride mit der nötigen Menge Schwefelsäure in Sulfate übergeführt. Die trockenen Sulfate wurden nun wiederholt mit Alkohol ausgezogen und die erhaltenen Extrakte vereinigt eingedampft.

Das in Alkohol lösliche Sulfat wog nur 0,0024 g; es hätte nach der Vermutung von *Lenz* unter anderem Äthylaminsulfat enthalten können, gab aber keine Isonitridreaktion.

Das in Alkohol unlösliche Sulfat wog 0,3464 g; aus den 0,1905 g 98,3-proz. Lithiumnitrid hätten nach Gleichung (1) entstehen können 0,3532 g Ammoniumsulfat, die Ausbeute blieb also nur um 0,0088 g hinter der Theorie zurück. Das Präparat ist der Analyse nach reines Ammoniumsulfat:

0,3464 g Subst. gaben 0,6137 g BaSO_4
 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ Ber. SO_4'' 72,69 Gef. SO_4'' 72,90%

Wir dürfen somit Gleichung (1) als den richtigen Ausdruck der Reaktion zwischen Lithiumnitrid und Alkohol annehmen.

5. Stickstoffbindung in äthylalkoholischer Lösung von Lithiumchlorid.

45 cm³ einer durch Schütteln auf der Maschine gesättigten Lösung von Lithiumchlorid in wasserfreiem Äthylalkohol kamen in den als

¹⁾ Bereits durch Luftfeuchtigkeit angegriffen.

²⁾ C. r. 121, 886 (1895).

Kathode dienenden Platintiegel von 55 cm³ Inhalt, der mit dem Metall des Kompressor-Rezipienten leitend verbunden war. Als Anode diente ein Graphitstäbchen von 4 mm Durchmesser, das am Deckel des Kompressors befestigt war, mit einer gut isolierten Zuleitung. Platin als Anode wird infolge des Zusammenwirkens von Halogen und organischem Lösungsmittel stark angegriffen.

Um die Luft aus der Apparatur gründlich zu verdrängen, wurde an den Rezipienten des Kompressors ausser der Stickstoffbombe noch eine Vakuumpumpe von *Leybold Söhne* angeschlossen, und der Rezipient 4—5 mal abwechselnd mit Stickstoff aus der Bombe gefüllt und dann wieder evakuiert. Denn es ist durch *v. Antropoff* und *E. Germann*¹⁾ festgestellt worden, dass schon 0,1% Sauerstoff genügt, um die Bindung von Stickstoff an Calcium völlig zu verhindern. In der Tat beobachteten auch wir eine wesentliche Verbesserung, wenn in der geschilderten Weise der Reaktionsraum gründlich von Luft befreit wurde, gegenüber Versuchen, bei welchen diese Vorsicht unterblieb.

Nach beendeter Elektrolyse wurde der Druck langsam entspannt, weil sonst die Lösung überschäumt. Die Lösung war gelb bis hellbraun; auf der Kathode fand sich manchmal ein grauer Anflug von Graphitstaub. Die Elektroden wurden mit Wasser abgespritzt, der äthylalkoholische Elektrolyt samt dem Spülwasser mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und auf dem Wasserbad der Alkohol vertrieben. Aus dem Rückstand wurde durch Natronlauge das Ammoniak freigemacht und in vorgelegter 0,1-n. Salzsäure aufgefangen, und durch Titration mit 0,1-n. Natronlauge bestimmt (Indikator Methylorange).

Tabelle II.

Vers.- Nr.	Coulomb- meter g Cu	N ₂ -Druck Atm.	Dauer Stdn.	mg NH ₃			Strom- ausbeute in %
				ber.	gef. (korr. ²⁾)	per Amp.- Stde.	
18	0,7628	1	35	136,2	0,14	0,2	0,1
19	1,9062	1	64	344,6	6,24	0,15	0,07
17	1,2036	50	8	214,9	2,73	2,7	1,3
14	2,8923	50	12	516,6	6,49	2,7	1,3
16	3,4565	50	20	617,3	7,83	2,7	1,3
9	2,5672	500	21	458,5	30,23	13,9	6,6
11	3,5525	500	30	364,5	47,33	15,8	7,5
26	1,1930	1000	8	213,0	20,16	20,0	9,5
23	2,3314	1000	17	416,4	43,83	22,3	10,5
22	3,5681	1000	24	637,2	50,89	16,9	8,0

¹⁾ Z. physikal. Ch. **137**, 209 (1928).

²⁾ Abzügl. der in Blindversuchen mit Stickstoff unter demselben Druck und mit der Lösung, aber ohne Elektrolyse erhaltenen Werte; diese Korrektur betrug zwischen 0,46 und 0,96 mg.

Die Ammoniakausbeute, die bei Atmosphärendruck unterhalb der Beobachtungsfehler liegt oder also gleich Null ist, steigt mit dem Druck¹⁾ und der dadurch bedingten grösseren Löslichkeit des Stickstoffs bedeutend an und erreicht bei 1000 Atm. rund 10% Stromausbeute, sie ist also eher besser als nach der Ausbeute an Lithiummetall bei längeren Elektrolysen zu erwarten war, vielleicht, weil das entstandene Ammoniak die saure Reaktion im Elektrolyten erst später aufkommen lässt. Ein Nachteil der Versuche unter geringem Druck ist die starke Verdunstung des Lösungsmittels infolge der Stromwärme; unter hohem Druck war auch die Leitfähigkeit besser.

Besondere Versuche zeigten, dass das Ammoniak, in Übereinstimmung mit Gleichung (1), im wesentlichen im Elektrolyten gelöst ist und nicht als Nitrid an der Tiegelkathode sitzt. Beispielsweise fanden sich im Versuch 25 unter 500 Atm. Stickstoffdruck von der Gesamtausbeute von 12,65 mg Ammoniak (auf 1,3039 g Kupfer im Coulombmeter, entsprechend 11,5 mg per Amp.-Stde.) 11,45 mg im abgegossenen Elektrolyten, und nur 1,2 mg im Wasser, mit dem die Tiegelwand abgespült wurde.

Anhangsweise sei erwähnt, dass Versuche mit einer äthylalkoholischen Lösung von Lithiumbromid ganz ungenügende Ammoniakausbeuten ergaben. Die Lösung war nach der Elektrolyse stark braun gefärbt vom freigewordenen Brom, das vielleicht das Ammoniak wieder zerstört hatte. Die Erfahrungen über die tiefer greifende Wirkung von Bromlauge auf Ammoniak im Vergleich zu Hypochlorit sind hier heranzuziehen²⁾.

6. Stickstoffbindung in butylalkoholischer Lösung von Lithiumchlorid.

Wasserfreier Butylalkohol vom Sdp. 116° wurde auf der Schüttelmaschine mit Lithiumchlorid gesättigt. Statt des Graphitstäbchens diente eine Graphitkeule von 12 mm Durchmesser als Anode, um die Stromdichte herabzusetzen und damit die Abscheidung von isolierend wirkenden Salzkrusten zu vermeiden.

Tabelle III.

Vers.- Nr.	Coulomb- meter g Cu	N ₂ -Druck Atm.	Dauer Stdn.	mg NH ₃			Strom- ausbeute in %
				ber.	gef. (korr.)	per Amp.- Stde.	
42 ³⁾	1,5607	500	26	278,7	20,64	15,7	7,4
43	1,2309	500	9	219,8	16,64	16,0	7,6
44	1,3641	1000	13	243,6	23,73	20,6	9,7
39	2,0794	1000	60	371,4	41,14	23,5	11,9
41	3,7319	1000	17	666,5	68,77	21,8	10,3

¹⁾ Auch bei Organismen wächst die Stickstoffbindung mit dem Druck, wie *D. Burk*, *J. phys. Ch.* **34**, 117 (1930) an *Azotobakter* nachwies.

²⁾ *Knop'sches* Azotometer; *Fenton*, vgl. *Abegg's Hdb.* **III**, 3, 338.

³⁾ Zu den Versuchen 42, 43 und 44 diente Stickstoff, der durch glühendes Kupfer von den letzten Resten Sauerstoff befreit war.

Die Werte sind in guter Übereinstimmung mit den bei der äthylalkoholischen Lösung erhaltenen Zahlen.

In beiden Fällen gelingt es somit, komprimierten Stickstoff bei Zimmertemperatur durch Elektrolyse in Ammoniak zu verwandeln, aber die Ausbeute kann auf Grund des oben beschriebenen Verhaltens der alkoholischen Lithiumchloridlösung bei der Elektrolyse nicht den theoretischen Wert erreichen. Im günstigsten Falle erzielten wir beinahe 12% Stromausbeute.

Basel, Anstalt für Anorganische Chemie, August 1930.

Die Bildungsgeschwindigkeit kolloider Goldlösungen durch Reduktion mittelst d-Glucose oder d-Galaktose

von August L. Bernoulli, Max Schenk und Rahel Pinzuck.

(1. X. 30.)

I. Problemstellung und bisherige Untersuchungen anderer Autoren.

Wir haben uns die Aufgabe gestellt, die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Bildung von kolloiden Goldlösungen aus Gold(III)chlorwasserstoffsäure (Tetrachloroaurisäure) in ihrer Abhängigkeit von Natur und Konzentration des anzuwendenden Reduktionsmittels und von der Konzentration der anfänglich im Reaktionsgemisch vorhandenen Gold(III)chlorwasserstoffsäure zu untersuchen. Wir legten besonderen Wert darauf, nur solche Messmethoden zur Bestimmung der Konzentrationsänderung als Funktion der Zeit anzuwenden, welche keinerlei spezielle Voraussetzungen über die physikalische und chemische Beschaffenheit des entstehenden Goldhydrosols in ihrer Anwendung bedingen sollten. Wir zogen es deswegen vor, nicht die Änderung der Goldkonzentration im Hydrosol, und auch nicht die Menge der jeweils zur Zeit noch vorhandenen Tetrachloroaurisäure messend zu verfolgen, sondern die Änderung der Konzentration des Reduktionsmittels als Funktion der Zeit, und zwar nach Möglichkeit mittels einer optischen Präzisionsmethode.

Ferner haben wir es absichtlich vermieden, unsern Reaktionsgemischen von vornherein durch Zusatz von kolloid gelösten Goldkeimen einen katalytischen Antrieb zu geben, sondern es sollte unter Reaktionsbedingungen mit relativ geringer Reaktionsgeschwindigkeit, also langen Reaktionszeiten, gearbeitet werden, um eine möglichst genaue Kenntnis der Art der Abhängigkeit des Reaktionsverlaufs von Zeit und Anfangskonzentration des Reduktionsmittels zu gewinnen.

Als erster hat *Björnstaht*¹⁾ im Jahre 1921 seine Bestimmungen von Bildungsgeschwindigkeiten von Goldhydrosolen mitgeteilt; er reduzierte mit Wasserstoffperoxyd und ermittelte die Bildungsgeschwindigkeit der Goldhydrosole durch Messung der Änderung der magnetischen Doppelbrechung.

Durch die Monographie „Das kolloidale Gold“ von *R. Zsigmondy* und *P. A. Thiessen*²⁾ ist ferner eine bisher nicht publizierte Untersuchung von *Zsigmondy* und *Reitstötter*³⁾ über die Bestimmung der Bildungsgeschwindigkeit von Goldhydrosolen unter Verwendung von Formaldehyd und Kaliumcarbonat als Reduktionsmittel bekannt geworden. Die Autoren fanden, dass durch Vermehrung des Reduktionsmittels und ebenso durch Steigerung der Temperatur die Reduktionsgeschwindigkeit eine bedeutende Erhöhung erfährt. Desgleichen bewirkte der Zusatz von Goldkeimen eine erhebliche Steigerung derselben. Sie schreiben ferner: „Sehr auffällig ist der rapide Verlauf der Reduktion in der zweiten Hälfte des Prozesses, der trotz der abnehmenden Konzentration an gelöstem Goldsalz und trotz der während der Reduktion erfolgenden Temperaturerniedrigung stets zu beobachten ist“. Alle Messungen des Reaktionsverlaufs geschahen auf kolorimetrischem Wege durch Vergleich mit Goldhydrosol-Standardlösungen bekannter Konzentration.

Bei den Messungen von *Zsigmondy* und *Reitstötter* handelte es sich nach den bei *Zsigmondy* und *Thiessen*⁴⁾ mitgeteilten Daten und Kurvenbildern ausschliesslich um sehr rasch verlaufende Reaktionen, deren Gesamtreaktionsdauer jeweils nur ein bis zwei Minuten betrug.

II. Experimenteller Teil.

1. Prinzip der Methode zur Bestimmung der Bildungsgeschwindigkeit kolloider Goldlösungen durch Reduktion mittelst d-Glucose oder d-Galaktose.

Wir haben die Bildungsgeschwindigkeit kolloider Goldlösungen messend verfolgt, zwar mit Hilfe polarimetrischer Bestimmungen, indem wir die Änderung der optischen Drehung der als Reduktionsmittel der Tetrachloroaurisäure dienenden optisch aktiven Zucker nach bekannten Zeitintervallen feststellten. Unsere Methode war also im Prinzip dieselbe, welche *Wilhelmy*⁵⁾ bei seinen klassischen Untersuchungen über die Inversionsgeschwindigkeit des Rohrzuckers angewandt hat.

Als Reduktionsmittel verwendeten wir nach *Vanino* und *Leidler*⁶⁾ einerseits d-Glucose, andererseits d-Galaktose. Wir haben gerade

1) Phil. Mag. **42**, 358 (1921).

2) Leipzig, Akad. Verlagsges., 1925.

3) l. c. S. 91.

4) l. c. S. 90—93.

5) *Wilhelmy*, Ann. Physik u. Chemie (Pogg.) **81**, 413 (1850).

6) *L. Vanino*, Kolloid-Z. **2**, 51 (1907). — *P. Leidler*, Kolloid-Z. Suppl. I, 1.

diese beiden Hexosen gewählt, weil sie leicht in grosser Reinheit zu beschaffen sind und weil wir wegen des deutlichen Unterschiedes in der Oxydierbarkeit dieser beiden Zucker auch eine deutlich verschiedene Grösse der Reduktionsgeschwindigkeit derselben gegenüber der Tetrachloroaurisäure erwarten durften, was sich auch bestätigt hat. Bekanntlich ist nach *Votocek* und *Nemecek*¹⁾ Galaktose durch Bromwasser wesentlich rascher zu Galaktonsäure oxydierbar als die d-Glucose zu der entsprechenden d-Gluconsäure. Auch gegenüber Tetrachloroaurisäure, wo es sich also ebenfalls um eine saure Oxydation der betreffenden Hexosen handelt, erweist sich, wie unten zahlenmässig bewiesen wird, dass d-Galaktose etwa sechsmal so schnell oxydiert wird, also sechsmal so schnell die Aurichlorwasserstoffsäure zu Goldhydrosol reduziert, wie d-Glucose.

Wir sind so vorgegangen, dass wir jeweils nach Intervallen von zwei Stunden Proben von zwei Litern aus dem im Thermostaten befindlichen Reaktionsgemisch, welches Tetrachloroaurisäure und den betreffenden Zucker, beide in sehr geringer Konzentration, enthielt, entnommen haben. Die grosse Verdünnung war notwendig, weil nur so stabile Goldsole entstehen können. Dabei war aber die Änderung des Drehwerts mindestens um eine Zehnerpotenz zu klein, um in dieser vorliegenden Konzentration direkt polarimetrisch gemessen zu werden. Wir haben daher sofort nach Entnahme der Probe durch Zusatz von Kochsalzlösung das kolloide Gold zur Koagulation gebracht, durch Eindampfen auf ein vierzigmal kleineres Volum eingengt, das ausgeschiedene Gold abfiltriert und dann bei dieser vierzigfach erhöhten Konzentration der drehenden Substanz polarisiert.

Man wird einwenden, dass die Möglichkeit bestehen bleibt, dass während des Eindampfens trotz der Koagulation des bisher gebildeten kolloiden Goldes sich neue Goldkeime bilden oder schon vorhandene weiter durch neuerdings reduziertes Gold vergrössern könnten. Die Befunde von *Hiege*²⁾, dass schon bei Gegenwart von nur sehr wenig Kaliumchlorid, Kaliumbromid oder Kaliumjodid bei der Goldreduktion mit dem äusserst rasch wirkenden Formol nur sehr feinteilige Goldhydrosole entstehen, das Wachstum vorhandener Keime also durch Alkalihalogenid stark gebremst wird, und ebenso der Befund von *Zsigmondy*³⁾, dass Alkalihalogenide das Wachstum der Keime verzögern, liess bei unsern sowieso sehr träge verlaufenden Reduktionen erwarten, dass das Alkalichlorid Kochsalz die weitere Goldreduktion während des Eindampfens weitgehend zum Stillstand bringen werde.

Immerhin musste dieser Punkt experimentell genau nachgeprüft werden. Das ist von uns geschehen und wie die weiter unten mitgeteilten

¹⁾ *E. Frankland Armstrong*; Die einfachen Zuckerarten, Berlin 1913, S. 40.

²⁾ Diss. Göttingen 1914, S. 35.

³⁾ *Zsigmondy* u. *Thiessen*, l. c. S. 31.

Befunde einerseits beim sofortigen Zusatz von Kochsalz zur Zeit Null und andererseits z. B. nach vier Stunden Reaktionszeit bei verschiedenen Goldkonzentrationen, und endlich (Abschnitt 6) Kochsalzzusatz nach vier Stunden und dann weiteres Erhitzen im Thermostaten zeigen, konnten wir beweisen, dass die betreffenden Drehwerte, also auch der Gehalt an Reduktionsmittel, absolut konstant bleiben, und dass somit Natriumchlorid die Reduktion spontan abstoppt.

Ferner zeigte sich, dass für verschiedene Proben mit gleichlanger Reaktionsdauer der nach dem Eindampfen gemessene Drehwert sich genau gleich gross ergab, ganz unabhängig sowohl von der Zeitdauer des Absitzens des Koagulats, als auch ganz unabhängig von der Geschwindigkeit des Eindampfens, die in einigen Proben noch durch mechanische Absaugung des Wasserdampfs gesteigert worden war.

Somit war es möglich, die Proben dank ihrem Kochsalzzusatz nach dem Absitzenlassen und Abfiltrieren des ausgeschiedenen metallischen Goldes, trotzdem sie noch unveränderte Tetrachloraurisäure neben dem betreffenden Zucker enthielten, weitgehend einzudampfen. In der Regel wurde bei unsern Versuchen die Konzentration auf das Vierzigfache erhöht durch Eindampfen, wodurch es möglich wurde, die Änderung der Drehung als Mass für die umgesetzte Zuckermenge polarimetrisch mit grosser Genauigkeit zu messen.

2. Messinstrumente, Apparate und Ausgangsmaterialien.

Für die Durchführung der polarimetrischen Bestimmungen stand ein Präzisionspolarimeter von *Schmidt & Haensch* (Berlin) mit verstellbarem *Lippich*'schen Halbschatten-Polarisator zur Verfügung, dessen Positionskreis die Stellung des Analysator-Nicols auf 0,01 Bogengrad genau abzulesen erlaubte. Als Lichtquelle diente das durch Filter gereinigte Natriumlicht einer monochromatischen Beleuchtungslampe von *Fuess* in Steglitz. Die optische Rohrlänge war zwei Dezimeter.

Alle verwendeten Glasgefässe waren von *Schott* in Jena. Sie wurden vor dem Gebrauch mehrstündig im Dampfstrom behandelt und dann mit Alkohol und Äther nachgespült und in der Wärme getrocknet.

Um die Kolben, in denen die Reduktion vor sich gehen soll, von etwa zufällig hineingelangten Goldkeimen zu befreien, wurden dieselben vor der Dampfreinigung noch mit heissem Königswasser behandelt. Als Thermostat diente ein elektrisch beheizter Trockenschrank mit Thermoregulator von *Heraeus*, in welchen ein Kolben mit 8 Liter Reaktionsgemisch eingestellt wurde. Die unten angegebenen konstanten Reaktionstemperaturen sind an einem in das im Kolben befindliche Reaktionsgemisch eintauchenden, in 0,1⁰ eingeteilten Thermometer abgelesen worden.

Das zur Herstellung der Zucker- und der Tetrachloraurisäurelösungen benötigte Leitfähigkeitswasser wurde durch nochmalige Destillation von bereits aus Metallapparaturen gewonnenem einfach destil-

liertem Wasser in einem inwendig versilberten Destillierapparat mit versilberter Kühlschlange jeweils unmittelbar vor Herstellung der betreffenden Lösungen gewonnen.

Die verwendeten Chemikalien, d-Glucose, d-Galaktose, Tetrachloroaurisäure und Kochsalz wurden in den reinsten erhältlichen Präparaten von *Schering-Kahlbaum* bezogen.

3. Die Reduktion mit d-Glucose und die zeitliche Änderung der Drehung bei verschiedenen Zuckerkonzentrationen.

Alle verwendeten Goldlösungen wurden derselben Standardlösung von 6 g Tetrachloroaurisäure, zum Liter gelöst, entnommen. Die verwendete Glucoselösung enthielt 10,63 g in 100 cm³ Lösung. Die Zuckerslösungen wurden vor dem Zusatz zum Reaktionsgemisch jeweils mindestens 48 Stunden, nach ihrer Herstellung gerechnet, bei konstanter Zimmertemperatur, um konstante Anfangsdrehwerte zu erhalten, stehen gelassen. Jede Charge des Reaktionsgemischs bestand aus 8 Liter Leitfähigkeitswasser plus 72 cm³ der obigen Tetrachloroaurisäurelösung mit 6 g im Liter, enthielt also total 0,4320 g Tetrachloroaurisäure. Diese Mischung wurde auf 80° erwärmt und hierauf als Reduktionsmittel mit 24 cm³ d-Glucoselösung von 10,63 Vol.-Proz., also mit 2,551 g Glucose versetzt. Das Gesamtvolum betrug somit 8,00 Liter plus 72 cm³ plus 24 cm³, total 8,096 Liter bei Zimmertemperatur. Diese Lösung wurde in dem mit Thermometer und einem als Luftkühler wirkenden Glasrohr von zirka 1 m Länge armierten, durch Kork verschlossenen Kolben in den Thermostatenschrank eingestellt.

Nach je zwei Stunden wurde jeweils ein Viertel dieser Lösung, also je 2,024 Liter, als Probe entnommen und darin durch Zusatz von 20 cm³ n. Kochsalzlösung das bis dahin gebildete kolloide Gold ausgefällt und zugleich durch den Zusatz an Alkalichlorid der Reduktionsvorgang abgestoppt, über Nacht stehen gelassen und dann eingedampft und mit Leitfähigkeitswasser auf 50 cm³ gestellt. Nach 10- bis 20-stündigem Absitzen wurde das ausgeschiedene Gold abfiltriert und im Polarimeter die Drehung dieser Lösung bestimmt. Die in den folgenden Tabellen mitgeteilten Drehwerte φ sind die Mittel aus je fünf Ablesungen. Die sich durch die Mittelbildung rechnerisch ergebenden Tausendstel sind absichtlich nicht aufgerundet worden, um die Güte der Koinzidenz der polarimetrischen Bestimmungen bei synchronen Werten aus verschiedenen, gänzlich voneinander unabhängigen Versuchsreihen zu zeigen.

Bei den ersten sechs Versuchsreihen wurden die möglichen vier Proben je nach 4, 6, 8 und 24 Stunden Reaktionszeit entnommen und mit Kochsalz abgestoppt. Durch eine Serie von weitern völlig analogen Versuchen wurden noch ergänzende Werte für zwei Stunden, sowie für 51 und 68 Stunden Reaktionsdauer bestimmt. Alle Versuche mit

d-Glucose als Reduktionsmittel und gleicher Anfangskonzentration sind in Tabelle 1 unter Beifügung der daraus für jeden untersuchten Zeitpunkt gebildeten Mittel der Drehwerte zusammengestellt.

Tabelle 1

Reaktionszeiten und Drehwerte bei 1,2756 g d-Glucose in 100 cm³.

Versuch	φ_0 $t=0^h$	φ_1 $t=2^h$	φ_2 $t=4^h$	φ_3 $t=6^h$	φ_4 $t=8^h$	φ_5 $t=24^h$	φ_6 51^h	φ_7 $t=68^h$
1	1,333 ^o	1,214 ^o	—	1,130 ^o	1,096 ^o	1,080 ^o	1,082 ^o	1,084 ^o
2		1,220 ^o	1,198 ^o	1,126 ^o	1,096 ^o	1,082 ^o	—	
3		1,216 ^o	1,172 ^o	1,126 ^o	1,096 ^o	1,072 ^o	—	
4		—	1,166 ^o	1,126 ^o	1,100 ^o	1,082 ^o	—	
5		—	1,112 ^o	1,126 ^o	1,102 ^o	1,082 ^o	—	
6		1,214 ^o	1,160 ^o	1,120 ^o	1,100 ^o	1,082 ^o	—	
Mittelwert	1,333 ^o	1,216 ^o	1,168 ^o	1,126 ^o	1,098 ^o	1,080 ^o	1,082 ^o	1,084 ^o

Die in Tabelle 1 niedergelegten Versuchsergebnisse bei konstanter Temperatur von 83^o und für alle Versuchsreihen gleichen Anfangskonzentrationen für d-Glucose und auch für die Tetrachloroaurisäure zeigen, dass

1. für gleiche Zeiten vom Beginn der Reaktion, also vom Zeitpunkt des Zusatzes des Reduktionsmittels Glucose an gerechnet, die Drehwerte φ bei den verschiedenen Versuchsreihen für 2, 6, 8 und 24 Stunden Reaktionszeit vollkommen übereinstimmen, derart, dass die Streuung weniger als $\frac{1}{2}\%$ beträgt. Warum letztere gerade bei der Reaktionszeit von vier Stunden sowohl in dieser Versuchsserie, als auch bei den in Tabelle 2 niedergelegten Versuchen mit halb so grosser Glucose-Konzentration, nicht ganz so gut stimmen, entzieht sich unserer Kenntnis;

2. während die Drehung, wie zu erwarten, mit fortschreitender Reaktion zunächst schneller und nach und nach immer langsamer abnimmt, fallen die Drehwerte für die Zeiten von 24, 51 und 68 Stunden Reaktionsdauer zusammen. Die Änderung der Drehung wird somit Null und die Drehung bleibt weiterhin, trotzdem noch Überschuss an nicht reduzierten Goldverbindungen besteht, völlig konstant. Wir schliessen daraus, dass sich nach Erreichung eines gewissen von den Anfangskonzentrationen abhängigen Umsatzes mit der Zeit ein Gleichgewicht, charakterisiert durch konstante Drehung, einstellt.

Der für die vorliegende Anfangskonzentration von 24 cm³ Glucose-Zusatz, also 1,2756 g Glucose in 100 cm³ der eingedampften, im Verhältnis 40 : 1 konzentrierten und dann polarimetrisch gemessenen Lösung massgebende Anfangsdrehwert $\varphi_0 = 1,333^o$ wurde berechnet aus dem Wert der spezifischen Drehung der Glucose $\alpha = 52,5^o$ bei einer Rohrlänge L von 2 dm nach der Gleichung $\varphi_0 = \alpha \cdot c \cdot L/100$. Über die

Berechnung des an einer höhern Glucosekonzentration als Endwert gemessenen Drehwinkels für 68 Stunden, siehe weiter unten.

Um den Einfluss der Konzentration der Glucose bei konstanter Gold(III)chloridkonzentration auf Reaktionsgeschwindigkeit und Drehwert des stabilen Endzustandes kennen zu lernen, führten wir nach genau derselben oben beschriebenen Methode Bestimmungen mit halber Glucosekonzentration bei derselben Reaktionstemperatur von 83° durch. Auch hier wurden 8 Liter Leitfähigkeitswasser von ca. 80° Celsius mit der gleichen Menge wie früher von 72 cm³ unserer Tetrachloroaurisäurelösung mit 6 g im Liter versetzt, aber diesmal anstatt 24 cm³ nur 12 cm³, also halb so viel Glucoselösung von 10,63 g in 100 cm³ zugegeben. Es wurden ferner 12 cm³ Wasser zugesetzt, um das Gesamtvolum von 8,096 Liter wieder genau gleich gross zu haben, wie bei den Versuchen der Tabelle 1.

Auch diese Versuche wurden zunächst sechsfach parallel ausgeführt für je vier Proben bei den Zeiten 4, 6, 8 und 24 Stunden, worauf sich noch ergänzende Bestimmungsreihen für die Zeiten 2, 24 und 56 Stunden Reaktionszeit, sowie zwei Bestimmungen für die Zeit Null d. h. für Proben mit sofortigem Kochsalzzusatz anschlossen. Letztere ergaben mit den Werten 0,664° und 0,666°, im Mittel also 0,665° genau denjenigen Drehwert, der sich auch durch die Berechnung für die erwähnte Anfangskonzentration bei einer spezifischen Drehung von 52,50° ergibt.

Durch letztere Versuche ist zugleich direkt bewiesen, dass konform mit den Beobachtungen von *Zsigmondy* und *Hiege* Alkalichlorid die Möglichkeit der Bildung von kolloidalem Gold ausschliesst und dass somit unsre Methode einwandfrei ist.

Diese in Tabelle 2 niedergelegten reaktionskinetischen Versuche mit einer gegen Tabelle 1 nur halb so grossen Glucosekonzentration, bei gleichem Anfangsgehalt an Tetrachloroaurisäure führen zu folgenden Schlüssen:

1. Die Reaktionsgeschwindigkeit sinkt bei halber Anfangskonzentration der Glucose für gleiche Zeitpunkte auf die Hälfte¹⁾. Somit ist für beliebige gleiche Reaktionszeiten der beobachtete Drehwert der Anfangskonzentration der Glucose direkt proportional. Auch hier ändert sich die Drehung bis einschliesslich der Bestimmungen von 8 Stunden Reaktionszeit zuerst rasch, dann langsamer und erreicht einen konstanten Endwert der Drehung von 0,542°, wie unsre Bestimmungen für die Reaktionszeiten 24 und 56 Stunden einwandfrei beweisen.

2. Multipliziert man den hier bei halber Glucosekonzentration beobachteten Endwert der Drehung mit dem Faktor zwei, so ergibt sich mit 1,084° überraschenderweise genau der Endwert für die doppelte Konzentration, den wir für die Zeiten von 24, 51 und 68 Stunden

¹⁾ Daten hierzu in Tabellen 6 und 7. S. 1249.

(Tabelle 1) mit 1,080, 1,082 und 1,084 innert der Genauigkeitsgrenze der polarimetrischen Messung früher gemessen hatten. Wir finden somit die Regel für die Reduktion von Tetrachloroaurisäure mittelst Glucose, dass der einem Gleichgewicht entsprechende Grenzwert der Drehung unter sonst gleichen Bedingungen der Anfangskonzentration der Glucose im Reaktionsgemisch exakt proportional ist, also für beliebige Glucose-Anfangskonzentrationen berechnet werden kann.

Tabelle 2.

Reaktionszeiten und Drehwert bei 0,6378 g Glucose in 100 cm³

Versuch	φ_0 $t = 0^h$	φ_1 $t = 2^h$	φ_2 $t = 4^h$	φ_3 $t = 6^h$	φ_4 $t = 8^h$	φ_5 $t = 24^h$	φ_6 $t = 56^h$
1	0,664 ^o	0,602 ^o	0,572 ^o	0,564 ^o	0,550 ^o	—	0,542 ^o
2	0,666 ^o	0,610 ^o	0,566 ^o	0,564 ^o	0,552 ^o	0,545 ^o	—
3		0,606 ^o	—	0,564 ^o	0,546 ^o	0,540 ^o	—
4		0,602 ^o	0,572 ^o	0,562 ^o	0,554 ^o	0,540 ^o	—
5			0,584 ^o	0,560 ^o	0,546 ^o	0,542 ^o	—
6			0,578 ^o	0,564 ^o	0,552 ^o	0,542 ^o	—
Mittelwert	0,665 ^o	0,605 ^o	0,575 ^o	0,563 ^o	0,550 ^o	0,542 ^o	0,542 ^o

Nach dem *Biot'schen* Gesetz lässt sich somit für das Gleichgewicht eine resultierende spezifische Drehung $\alpha_\infty = 100/L \cdot c$ berechnen. Sie ergibt sich aus Tabelle 1 wegen $\varphi_\infty = 1,082^o$ zu $\alpha_\infty = 42,41^o$ und aus den Versuchen mit halber Konzentration $\varphi_\infty = 0,542^o$ in Tabelle 2 zu $\alpha_\infty = 42,49^o$. Die beiden Werte fallen somit zusammen.

3. Reduktion mit Glucose bei verschiedener Goldkonzentration.

Wir stellten uns ferner die Aufgabe zu untersuchen, ob und in welchem Betrage eine erhebliche Steigerung der Konzentration der Tetrachloroaurisäure den Grenzwert der Drehung beim Gleichgewicht mit Glucose als Reduktionsmittel verschieben wird. Die nunmehr angewandte Goldkonzentration von 0,92985 g Tetrachloroaurisäure im Liter Reaktionsgemisch betrug reichlich das siebzehnfache der bei den frühern Versuchen nach Tabellen 1 und 2 verwendeten, während hier die Glucose-Konzentration mit 0,4668 g im Liter Reaktionsgemisch etwa dem anderthalbfachen der frühern Glucosekonzentration (Tab. 1) entsprach. Nach dem Eindampfen und Einengen der Zwei-Liter-Probe auf ein Volum von 50 cm³ befanden sich somit 0,9335 g oder 1,8670 g Glucose in 100 cm³, gegen 1,2756 g bei den frühern Versuchen nach Tabelle 1. Der hier beobachtete Endwert der Drehung nach 68 Stunden betrug $\varphi_\infty = 1,588^o$.

Da wir aber nach den vorhergehenden Versuchen wissen, dass Anfangskonzentration der Glucose und Endwert der Drehung einander exakt proportional sind, so können wir auch hier auf den Drehwert der alten Glucosekonzentration von 1,2756 g in 100 cm³, Tab. 1, um-

rechnen und finden für den Grenzwert der Drehung bei der 17-fachen Goldkonzentration, aber der ursprünglichen Glucosekonzentration den Wert :

$$\varphi_{2\infty} = \frac{\varphi_1 \cdot a_2}{a_1} = \frac{1,588 \times 1,2756}{1,867} = 1,084^\circ$$

also wieder innert der Fehlergrenzen polarimetrischer Präzisionsmessung denselben Drehwert für das Gleichgewicht, trotz 17 mal grösserer Anfangskonzentration der Tetrachloroaurisäure. Somit ist die Lage des Endwerts der Drehung und damit auch die Lage des Gleichgewichts bei den hier verwendeten Grössenordnungen der Konzentrationen ganz unabhängig von der Anfangskonzentration der Tetrachloroaurisäure. Dagegen bleibt auch hier der Endwert der Drehung der Anfangskonzentration der Glucose genau proportional. Reduzieren wir für die drei verschiedenen von uns untersuchten Kombinationen der Anfangskonzentrationen von Glucose und Tetrachloroaurisäure den Endwert der Drehung auf dieselbe Glucosekonzentration nach Tabelle 1 mit 1,2756 g in 100 cm³, so wird in allen drei Fällen der reduzierte Grenzwert identisch (Tabelle 3).

Tabelle 3.

	Konzentration an Glucose		Konzentration der Tetrachloroaurisäure	φ_∞ beob.	φ'_∞ reduziert auf gleiche Konz. Glucose 1,2756%
	% im Polarimeter	% im Reduktionsgemisch			
I	1,2755	0,03189	0,0054	1,082°	1,082°
II	0,6378	0,01595	0,0054	0,542°	1,084°
III	1,8670	0,04668	0,0930	1,588°	1,084°

4. Reduktionsversuche mittelst d-Galaktose.

Um die Gültigkeit der bei der Reduktion mittelst d-Glucose gefundenen Gesetzmässigkeiten der Bildung von kolloiden Goldlösungen mittelst anderer Zucker weiter zu prüfen, führten wir eine den vorigen ganz analoge Serie von reaktionskinetischen Messungen mittelst d-Galaktose als Reduktionsmittel durch.

Für die erste Gruppe von vier Versuchsreihen wurden wieder je 8 Liter Leitfähigkeitswasser auf 80° erwärmt und zuerst mit 72 cm³ der Tetrachloroaurisäurelösung mit 6 g Gehalt im Liter und hierauf mit 24 cm³ einer d-Galactoselösung von 10,245 g in 100 cm³ versetzt. Nach 2, 4, 6 und 8 Stunden konstanter Erwärmung im Thermostaten-schrank bei 83° wurden jeweils Proben von 2,024 Liter entnommen, mit 20 cm³ n. Kochsalzlösung koaguliert, über Nacht stehen gelassen, abfiltriert und nach dem Eindampfen auf 50 cm³ gestellt und polarisiert.

Die Resultate dieser Versuchsreihen sind in Tabelle 4 zugleich mit den daraus berechneten Mittelwerten und den, wie oben beschrieben, durch ergänzende Versuchsreihen ermittelten Drehungswerten für die Reaktionszeiten Null, 24 und 45 Stunden niedergelegt.

Eine weitere Serie von Versuchen mit der halben Konzentration an Galaktose, also nur 12 cm³ Galaktoselösung von 10,245% plus 12 cm³ Wasser zu dem wie oben identischen Goldgehalt von 72 cm³ plus 8 Liter Wasser ergab die in Tabelle 5 mitgeteilten Drehwerte.

Man erkennt zunächst, dass auch hier wieder mit wachsender Reaktionszeit die Drehwerte zuerst rascher, dann langsamer absinken und dass sie sich einem bestimmten konstanten Grenzwert $\varphi_{\infty} = 0,665^{\circ}$ bei der konzentrierteren und $\varphi_{\infty} = 0,333^{\circ}$ bei der verdünnteren Lösung nähern.

Tabelle 4.

Reaktionszeiten und Drehwerte bei 1,2294 g d-Galaktose in 100 cm³

Versuch	φ_0 $t=0^h$	φ_1 $t=2^h$	φ_2 $t=4^h$	φ_3 $t=6^h$	φ_4 $t=8^h$	φ_5 $t=24^h$	φ_6 $t=45^h$
1	1,980 ^o	1,572 ^o	1,278 ^o	1,082 ^o	1,002 ^o	0,662 ^o	0,665 ^o
2	1,974 ^o	1,568 ^o	1,274 ^o	1,084 ^o	1,006 ^o	0,664 ^o	—
3	—	1,568 ^o	1,282 ^o	1,084 ^o	1,004 ^o	0,668 ^o	—
4	—	1,572 ^o	1,276 ^o	1,082 ^o	1,006 ^o	0,660 ^o	—
Mittelwert	1,977 ^o	1,571 ^o	1,278 ^o	1,083 ^o	1,005 ^o	0,664 ^o	0,665 ^o

Tabelle 5.

Reaktionszeiten und Drehwerte bei 0,6147 g d-Galaktose in 100 cm³

Versuch	φ_0 $t=0^h$	φ_1 $t=2^h$	φ_2 $t=4^h$	φ_3 $t=6^h$	φ_4 $t=8^h$	φ_5 $t=24^h$	φ_6 $t=49^h$
1	0,988 ^o	0,786 ^o	0,640 ^o	0,544 ^o	0,502 ^o	0,332 ^o	0,333 ^o
2	0,990 ^o	0,784 ^o	0,642 ^o	0,542 ^o	0,504 ^o	0,334 ^o	
3		0,786 ^o	0,636 ^o	0,540 ^o	0,508 ^o	0,332 ^o	
4		0,788 ^o	0,640 ^o	0,540 ^o	0,504 ^o	0,336 ^o	
Mittelwert	0,989 ^o	0,786 ^o	0,639 ^o	0,541 ^o	0,504 ^o	0,333 ^o	

Die Multiplikation des letztern Wertes mit dem reziproken Verhältnis 2 der beiden Konzentrationen ergibt 0,666^o, also innert der Fehlergrenzen polarimetrischer Präzisionsmessung ist auch bei der Reduktion mittelst Galaktose der Grenzwert der Drehung beim erreichten Gleichgewicht streng proportional der Anfangskonzentration des als Reduktionsmittels verwendeten Zuckers. Aus den beiden beobachteten Grenzwerten der Drehung $\varphi_{\infty} = 0,665^{\circ}$ und $\varphi_{\infty} = 0,333^{\circ}$ berechnet sich die spezifische Drehung zu 27,10^o und 27,18^o.

Auch bei den Versuchen mit Galaktose wurde der eventuelle Einfluss einer wesentlich veränderten Anfangskonzentration der Tetra-

chloroaurisäure nachgeprüft, indem in 2 Liter Leitfähigkeitswasser 1,8967 g Tetrachloroaurisäure plus 0,6231 g Galaktose bei einer Temperatur von 80° Celsius gelöst und in den Thermostaten gebracht wurden. Nach 49 Stunden war ein Grenzwert der Drehung von 0,675° erreicht. Umrechnung auf gleiche Galaktose-Konzentration wie bei den Versuchen in Tabelle 4 ergibt einen reduzierten Grenzwert der Drehung von $\varphi_{\infty} = 0,675 \times 0,6147/0,6231 = 0,666^{\circ}$, also in bester Übereinstimmung mit dem Mittelwert der Grenzdrehung nach 24 Stunden von 0,664°, beziehungsweise 0,665° nach 45 Stunden. Somit ist auch für die Reduktion mit Galaktose der dem Gleichgewicht entsprechende Grenzwert der Drehung trotz der rund 17 mal höhern Tetrachloroaurisäure-Anfangskonzentration der gleiche und die Lage des Gleichgewichts ist somit auch bei der Galaktose, wie vorher von uns für Glucose gefunden, unabhängig von der Anfangskonzentration an Tetrachloroaurisäure.

5. *Beweis, dass die Anfangskonzentration der Tetrachloroaurisäure ohne Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit ist.*

Um zu prüfen, ob die Reaktionsgeschwindigkeit vom Anfangsgehalt an Tetrachloroaurisäure abhängig ist, wurden folgende Versuche durchgeführt:

Zwei Liter Leitfähigkeitswasser wurden wie bei den Versuchen in Tabelle 4 mit 6 cm³ Galaktoselösung von 10,245%, jedoch nur mit 2 bis 3 mal so viel, also 12 cm³ statt wie früher 18 cm³ Tetrachloroaurisäure mit 6 g Gehalt im Liter und mit 12 cm³ Wasser versetzt. Nach vierstündiger Erwärmung im Thermostaten bei 83° und Koagulieren mit 20 cm³ Kochsalzlösung und Eindampfen auf 50 cm³ ergab sich in der ersten Probe eine Drehung von $\varphi_4 = 1,288^{\circ}$ und in der zweiten genau gleich behandelten eine nahe übereinstimmende Drehung von $\varphi_4 = 1,268^{\circ}$, also im Mittel eine solche von 1,278°. Durch Vergleich mit dem in Tabelle 4 bei doppelter Goldkonzentration und gleichem Gehalt an Galaktose ebenfalls nach derselben Reaktionsdauer von vier Stunden bestimmten Mittelwert von $\varphi_4 = 1,278^{\circ}$, der damit genau zusammenfällt, folgt, dass für beliebige Reaktionszeiten und nicht etwa nur für den Grenzwert der Drehung die in gleichen Zeiten, vom Reaktionsbeginn an gerechnet, reduzierte Goldmenge ganz unabhängig ist von der Konzentration an Tetrachloroaurisäure und nur abhängt von der Anfangskonzentration der Galaktose.

6. *Experimenteller Beweis, dass Kochsalzzusatz den Reduktionsprozess der Tetrachloroaurisäure nach beliebiger Reaktionszeit vollständig unterbindet.*

Um zu zeigen, dass nicht etwa nur zu Beginn des Reduktionsprozesses, sondern zu beliebigen Zeiten, nachdem die Bildung kolloiden Goldes mitten in Gang ist, durch Kochsalzzusatz die weitere Reduktion zu kolloidem Gold sofort und vollständig abgestoppt wird, wurde

folgender Kontrollversuch durchgeführt: Zwei Liter Leitfähigkeitswasser versetzt mit 18 cm³ Tetrachloroaurisäurelösung von 6 g Gehalt im Liter plus 6 cm³ Galaktoselösung von 10,245% wurden bei 83° wieder wie nach Tabelle 4 im Thermostaten während vier Stunden erwärmt, dann n. Kochsalzlösung (20 cm³) zugesetzt und noch zwei Stunden im Thermostaten weiter erwärmt und hierauf in zwei Proben geteilt, eingedampft und je auf 50 cm³ gestellt.

Die erste der beiden Proben ergab im Polarimeter im 2 Dezimeter-Rohr eine Drehung von $\varphi_4 = 1,278^0$ und die zweite Probe eine solche von $\varphi_4 = 1,282^0$, im Mittel also $\varphi_4 = 1,280^0$. Nach den in Tabelle 4 niedergelegten Versuchsergebnissen mit Lösungen genau gleicher Zusammensetzung an Galaktose und Tetrachloroaurisäure war der entsprechende Mittelwert der Drehung nach ebenfalls vier Stunden Reaktionszeit bis zum Kochsalzzusatz $\varphi_4 = 1,278^0$, also innert der Fehlergrenzen polarimetrischer Messung damit identisch.

Damit ist bewiesen, dass das weitere Erwärmen im Thermostaten nach dem Kochsalzzusatz ohne jeden Einfluss auf den Drehwert ist und dass somit durch Kochsalzzusatz der Reduktionsprozess vollständig abgestoppt wird, so dass also die beobachteten Drehwerte nach dem Eindampfen dennoch exakt den im Zeitpunkt des Kochsalzzusatzes vorhandenen Zuckermengen im Reaktionsgemisch entsprechen.

Für die Reaktionszeit Null hatten wir bereits für Glucose bei der Anfangskonzentration von 0,6378 g im Liter, sowie für die beiden den Versuchen in Tabellen 4 und 5 entsprechenden Galaktose-Anfangskonzentrationen experimentell bewiesen, dass der Kochsalzzusatz jede Reduktion verhindert, indem auch dort jeweils die Drehwerte identisch mit denjenigen für Anfangskonzentration sich ergaben.

III. Theoretischer Teil.

7. Diskussion der polarimetrischen Ergebnisse.

Die in den mitgeteilten Tabellen 1—7 niedergelegten Resultate unserer polarimetrischen Untersuchungen über den zeitlichen Verlauf der Reduktion von Tetrachloroaurisäure ohne Keimzusatz durch d-Glucose einerseits und durch d-Galaktose andererseits führen zu folgenden Ergebnissen:

1. Trägt man die beobachteten Drehwerte φ als Ordinaten über der Reaktionszeit t in Stunden als Abszissen auf, so erhält man eine graphische Darstellung des zeitlichen Verlaufs der Reduktionsprozesse für Glucose und für Galaktose. Die Steigungstangente $d\varphi/dt$ an diese Kurve ist streng proportional (siehe S. 1242) der betreffenden Reaktionsgeschwindigkeit dx/dt , welche bei beiden untersuchten Hexosen von relativ grossen Anfangswerten allmählich und vollkommen stetig nach Null absinkt und woraus folgt, dass bei beiden Hexosen ein Gleichgewichtszustand erreicht wird (Figur 1 und 2).

2. Das Reduktionsvermögen der Galaktose ist ein sehr viel stärkeres als dasjenige der Glucose unter gleichen Konzentrationsbedingungen.

3. Die Anfangskonzentration der Tetrachloroaurisäure ist bei den hier verwendeten Konzentrationen ganz ohne Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit und auf die Grösse des Endwerts der Drehung.

4. Die Enddrehung ist für beide untersuchten Hexosen exakt proportional der Anfangskonzentration des als Reduktionsmittel verwendeten Zuckers, also ist auch für beliebige Anfangskonzentrationen der Quotient $\varphi_{\infty}/\varphi_0 = \text{constans}$.

d-Glucose

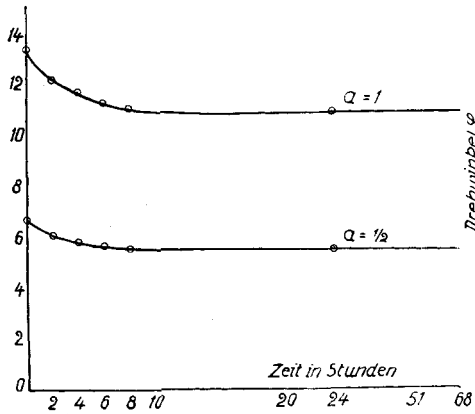


Fig. 1.

d-Galaktose

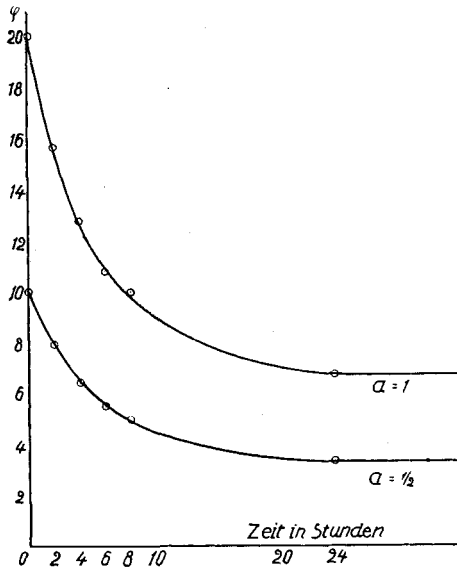


Tabelle 6.

Glucose $a'/a = 1/2$

Zeit	φ'	φ	$\varphi'/\varphi = a'/a$
0h	0,6650	1,333	0,4989
2h	0,6033	1,216	0,4961
4h	0,575	1,168	0,4923
6h	0,563	1,126	0,5000
8h	0,550	1,098	0,5009
24h	0,5418	1,080	0,5017

Mittelwert: $\varphi'/\varphi = 0,4983$
 $a'/a = 0,5000$

Tabelle 7.

Galaktose $a'/a = 1/2$

Zeit	φ_1	φ	$\varphi'/\varphi = a'/a$
0h	0,989	1,978	0,5002
2h	0,786	1,571	0,5003
4h	0,6395	1,278	0,5003
6h	0,5415	1,083	0,5000
8h	0,5045	1,005	0,5019
24h	0,333	0,664	0,5015

Mittelwert: $\varphi'/\varphi = 0,5007$
 $a'/a = 0,5000$

5. Die Endwerte der Drehung verhalten sich wie die zugehörigen Anfangskonzentrationen der verwendeten Zucker, also $\varphi_\infty'/\varphi_\infty = a'/a$.

6. Bildet man nach den Tabellen 6 und 7 für gleiche Reaktionszeiten t die Quotienten der Drehwerte für zwei verschiedene Versuchsreihen mit den ungleichen Anfangskonzentrationen a' und a desselben Zuckers, so wird innert der Grenzen der Messgenauigkeit exakt für jeden gemessenen Zeitpunkt t das Verhältnis der beobachteten Drehwerte gleich den Quotienten der zugehörigen Anfangskonzentrationen, also $(\varphi'/\varphi)_t = a'/a$. Wir haben für Glucose und Galaktose für je sechs Reaktionszeiten den zu erwartenden Wert $1/2$ mit den Extremwerten 0,4923 und 0,5017, im Mittel nach Tabelle 6 und 7 für Glucose 0,4983 und für Galaktose 0,5007 gefunden. Die Abweichung beträgt bei diesem Mittelwert weniger als 2 Promille vom geforderten Konzentrationsverhältnis 0,5000.

7. Hieraus folgt weiter, dass auch für beliebige gleiche Reaktionszeiten t bei beliebiger Anfangskonzentration a der Quotient Drehwert durch Anfangswert der Drehung, gleiche Temperatur vorausgesetzt, stets derselbe sein muss, so dass mithin stets für gleiche Zeiten t die

Beziehung $\varphi/\varphi_0 = \text{constans}$ gilt. Somit muss auch die Drehungsdifferenz $(\varphi_0 - \varphi)/\varphi_0$ unabhängig von der Anfangskonzentration und konstant sein.

8. Bestimmung der Reaktionsordnung.

Die im vorigen Abschnitt hervorgehobene Gültigkeit der Gleichung $\varphi/\varphi_0 = \text{constans}$ für gleiche Reaktionszeiten und bei beliebiger Anfangskonzentration des betreffenden Zuckers gibt uns die Möglichkeit, auf einem unseres Wissens neuen Wege die Ordnung einer chemischen Reaktion, hier also der Reduktion von Tetrachloroaurisäure zu kolloidalem Gold mittelst Glucose oder Galaktose zu bestimmen.

Sind α und β die spezifischen Drehungen des angewandten reduzierenden Zuckers und seines Oxydationsproduktes und ferner wie oben φ die beobachtete Drehung zur Zeit t seit Beginn der Reaktion und φ_0 die Anfangsdrehung bei der Anfangskonzentration a des Zuckers und x die zur Zeit t umgesetzte und zur Reduktion verbrauchte Zuckermenge, so berechnet sich der Quotient der umgesetzten Zuckermenge zur Anfangskonzentration, also x/a , wie folgt:

$$\varphi = \frac{L}{100} [(a-x)\alpha + x\beta] \quad \varphi_0 = \frac{L a \alpha}{100} \quad \frac{x}{a} = \frac{\alpha}{\alpha - \beta} \left(\frac{\varphi_0 - \varphi}{\varphi_0} \right) \dots 1)$$

Da aber die spezifischen Drehungen α und β konstante Werte für gegebene Temperatur und Wellenlänge haben, so ist somit der Quotient x/a exakt proportional $(\varphi_0 - \varphi)/\varphi_0$, also muss, weil nach unsern Beobachtungen stets für gleiche Zeiten bei beliebiger Anfangskonzentration das Verhältnis des beobachteten Drehwerts φ zur Anfangsdrehung φ_0 und somit auch $\left(1 - \frac{\varphi}{\varphi_0}\right)$ identische Werte ergibt (Tabelle 8), auch der Quotient x/a für gleiche Zeiten t stets unabhängig von der Anfangskonzentration denselben Wert ergeben. Wir wollen nun beweisen, dass dieses Resultat eine notwendige und hinreichende Bedingung zur Bestimmung der Reaktionsordnung ergibt, auch dann, wenn die spezifischen Drehungen α und β selbst nicht bekannt sind.

Da, wie bereits hervorgehoben, die Anfangskonzentration der Tetrachloroaurisäure die Drehwerte und folglich auch die umgesetzten Zuckermengen nicht beeinflusst, so kann in der reaktionskinetischen Gleichung ausschliesslich nur die Zuckerkonzentration und eventuell diejenige des Oxydationsprodukts vorkommen, aber nicht die Konzentration der Tetrachloroaurisäure. Also kommen nur „unechte“ erste, zweite oder höhere Ordnungen in Frage, entsprechend der Gleichung mit ganzzahligem Exponenten n für die Reaktionsgeschwindigkeit

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^n$$

Tabelle 8.

Vergleich der relativen Drehung für zwei verschiedene Anfangskonzentrationen a und a' nach gleichen Zeiten bei *d*-Galaktose.

$$a = 1,2294 \text{ g} \quad a' = \frac{1}{2} a = 0,6147 \text{ g in } 100 \text{ cm}^3$$

t	$\frac{\varphi_0 - \varphi}{\varphi_0}$	$\frac{\varphi_0' - \varphi'}{\varphi_0'}$	
0	—	—	—
2	0,2058°	0,2052°	$\varphi_0 = 1,9780^\circ$
4	0,3539°	0,3533°	—
6	0,4525°	0,4524°	$\varphi_0' = 0,9890^\circ$
8	0,4919°	0,4898°	—
∞	0,6643°	0,6633°	—

Zum Beispiel für eine Reaktion zweiter Ordnung wird für Serien mit verschiedenen Anfangskonzentrationen a und b an Zucker nach gleicher Reaktionszeit t , wenn x und y die dann bereits umgesetzten Zuckerkonzentrationen in den beiden Serien bedeuten, die Beziehung gelten:

$$kt = \frac{x}{a(a-x)} = \frac{y}{b(b-y)} \dots \dots \dots 2)$$

Nach unsern Beobachtungen ist aber $(\varphi_0 - \varphi)/\varphi_0 = (\varphi_0' - \varphi')/\varphi_0'$ und somit wegen

$$\frac{x}{a} = \frac{\alpha}{\alpha - \beta} \left(\frac{\varphi_0 - \varphi}{\varphi_0} \right) \quad \frac{y}{b} = \frac{\alpha}{\alpha - \beta} \left(\frac{\varphi_0' - \varphi'}{\varphi_0'} \right)$$

auch

$$\frac{x}{a} = \frac{y}{b} \dots \dots \dots 3)$$

Mit Bedingung 3) ist aber Gleichung 2) nur in dem von vornherein ausgeschlossenen Spezialfall, dass die beiden Anfangskonzentrationen a und b identisch wären, vereinbar, und damit folgt aus unsern Beobachtungen, dass beide untersuchten Reaktionen keinesfalls bezüglich des als Reduktionsmittels verwendeten Zuckers von der zweiten Ordnung sein können.

Ganz analog lässt sich für die dritte und jede höhere Ordnung zeigen, dass sie sämtlich mit der aus unsern Versuchen folgenden Bedingung x/a gleich y/b absolut unvereinbar sind.

Für den noch frei bleibenden Fall einer Reaktion erster Ordnung folgt für gleiche Reaktionszeiten die Beziehung

$$kt = \ln \frac{1}{(1-x/a)} = \ln \frac{1}{(1-y/b)} \dots \dots \dots 4)$$

woraus man sofort ablesen kann, dass unsre empirische Bedingung x/a gleich y/b nicht nur mit Gl. 4) vereinbar, sondern dass sie eine notwendige und hinreichende Bedingung für das Eintreten einer Reaktion

erster Ordnung darstellt. Somit sind sowohl die Reduktion von Tetrachloroaurisäure mit Glucose wie mit Galaktose mindestens in den von uns untersuchten Konzentrationsgebieten (in Bezug auf die Hexosen) Reaktionen erster Ordnung.

9. Bestimmung der spezifischen Reaktionsgeschwindigkeit.

Um die konstanten spezifischen Reaktionsgeschwindigkeiten k für Glucose und Galaktose aus unsern polarimetrischen Messungen zu ermitteln, rechnen wir, da wir den Chemismus des Reduktionsprozesses nicht kennen, näherungsweise für den Grenzzustand konstanter Drehung mit einer mittleren spezifischen Drehung β , die wir, da der Grenzwert φ_∞ proportional mit der Anfangskonzentration a des verwendeten Zuckers und unabhängig von der angewandten Menge Tetrachloroaurisäure gefunden wurde, nach der Gleichung $\beta = 100 \varphi/La$ bestimmen. Diese Werte sind bereits auf S. 1243 für Glucose zu $42,41^\circ$ respektive $42,49^\circ$ und für Galaktose auf S. 1245 zu $27,10^\circ$ und $27,17^\circ$ bemerkenswert konstant bestimmt worden, unabhängig von der Anfangskonzentration des betreffenden Zuckers. Zweckmässiger als mit den ausgerechneten spezifischen Drehungen α und β operieren wir direkt mit den beobachteten Drehwerten φ , φ_0 und φ_∞ , indem wir aus den drei unabhängigen Polarimetergleichungen die spezifischen Drehungen α und β eliminieren und daraus $a/(a-x)$ ausrechnen:

$$\begin{aligned} \varphi &= \frac{L}{100} [(a-x)\alpha + x\beta] \\ \varphi_\infty &= \frac{L}{100} \alpha \beta & \frac{a}{a-x} &= \frac{\varphi_0 - \varphi_\infty}{\varphi - \varphi_\infty} \\ \varphi_0 &= \frac{L}{100} a \cdot \alpha \end{aligned}$$

Die nach den Gleichungen für die erste und für die zweite Reaktionsordnung berechneten Werte der Konstanten k_I und k_{II} sowie deren Mittelwerte, letztere umgerechnet auf natürliche Logarithmen, sind mit den beobachteten Drehwinkeln und Reaktionszeiten t für Glucose in Tabelle 9 und für Galaktose in Tabelle 10 je für zwei verschiedene Anfangskonzentrationen a und a' gleich $\frac{1}{2}a$ zusammengestellt.

Wir finden zunächst das Resultat des vorigen Abschnitts, dass die zweite Reaktionsordnung nicht in Frage kommen kann, bestätigt, indem für beide Zucker die Grösse k_{II} stark von der Anfangskonzentration sich als abhängig erweist und ausserdem wächst besonders deutlich bei Glucose auch in jeder Beobachtungsreihe k rasch mit wachsender Zeit. Im Gegensatz hiezu ist die nach der Gleichung für die erste Reaktionsordnung berechnete Konstante k_I innert der nach den polarimetrischen Messungen zu erwartenden Genauigkeit, wobei $a/(a-x)$ der Quotient zweier relativ kleiner Differenzen ist, befriedigend konstant. Wesentlich ist, dass hier bei der Reaktion erster

Ordnung trotz der um 100% verschiedenen Anfangskonzentrationen dennoch die Mittelwerte jeder der beiden Serien mit den Werten z. B. 0,07971 und 0,07972 für Galaktose nur sehr wenig differieren.

Tabelle 9.

t	φ	$\frac{a}{a-x} = \frac{\varphi_0 - \varphi_\infty}{\varphi - \varphi_\infty}$	$k_I = \frac{1}{t} \lg \frac{a}{a-x}$	$k_{II} = \frac{x}{ta(a-x)}$
<i>d</i> -Glucose $a = 1,2756$ g in 100 cm ³				
0	1,333°	—	—	—
2	1,216°	1,8731	0,136	0,338
4	1,168°	2,9186	0,126	0,368
6	1,126°	5,7045	0,126	0,589
8	1,098°	15,6875	0,149	1,279
∞	1,082°	—	—	—
<i>d</i> -Glucose $a' = \frac{1}{2} a = 0,6378$ g in 100 cm ³				
0	0,665°	—	—	—
2	0,603°	2,0164	0,152	0,797
4	0,575°	3,7272	0,143	1,069
6	0,563°	5,8571	0,129	1,314
8	0,550°	15,3750	0,148	2,842
∞	0,542°	—	—	—

$$\text{Mittelwert: } k_I = \frac{1}{t} \ln \left(\frac{\varphi_0 - \varphi_\infty}{\varphi - \varphi_\infty} \right) = \mathbf{0,3191}$$

Tabelle 10.

t	φ	$\frac{a}{a-x} = \frac{\varphi_0 - \varphi_\infty}{\varphi - \varphi_\infty}$	$k_I = \frac{1}{t} \lg \frac{a}{a-x}$	$k_{II} = \frac{x}{ta(a-x)}$
<i>d</i> -Galaktose $a = 1,2294$ g in 100 cm ³				
0	1,978	—	—	—
2	1,571	1,4487	0,0805	0,1825
4	1,278	2,1401	0,0826	0,2318
6	1,083	3,1360	0,0827	0,2896
8	1,005	3,8534	0,0732	0,2931
∞	0,665	—	—	—
<i>d</i> -Galaktose $a' = \frac{1}{2} a = 0,6147$ g in 100 cm ³				
0	0,9890	—	—	—
2	0,7860	1,4481	0,0804	0,3661
4	0,6395	2,1403	0,0826	0,4638
6	0,5415	3,1463	0,0830	0,5819
8	0,5045	3,8251	0,0728	0,5744
∞	0,3330	—	—	—

$$\text{Mittelwert: } k_I = \frac{1}{t} \ln \left(\frac{\varphi_0 - \varphi_\infty}{\varphi - \varphi_\infty} \right) = \mathbf{1,8356}$$

Dass wie bekannt Galaktose ein viel intensiver wirkendes Reduktionsmittel ist als Glucose ergibt sich aus den Mittelwerten, umgerechnet auf natürliche Logarithmen direkt zahlenmässig, indem der Wert $k_I = 1,8356$ für d-Galaktose rund sechsmal grösser von uns gefunden wurde als der Wert der spezifischen Reaktionsgeschwindigkeit $k_I = 0,3191$ für d-Glucose.

Physikalisch-chemische Anstalt der Universität.
Basel, den 28. Juni 1930.

Versuche über elektrochemische Darstellung von Zink- und Lanthan-persulfat
von **Vicenta Arnal**.
(14. X. 30.)

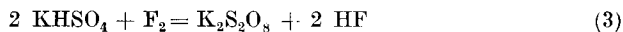
Die elektrochemische Bildung der Perschwefelsäure und der Persulfate ist noch nicht restlos aufgeklärt. Man kann die Reaktion auffassen als eine Ionenentladung



oder als eine Oxydation



Die letztere Formulierung steht im Einklang mit der Bildung der Persulfate durch Einwirkung von Fluorgas auf Bisulfatlösungen. Kürzlich haben freilich *Fr. Fichter* und *A. Goldach*¹⁾ gezeigt, dass gerade diese Reaktion wesentlich verwickelter ist, als man nach der Gleichung



glauben könnte, indem offenbar das labile Schwefeltetroxyd SO_4 dabei eine Rolle als Vorstufe spielt.

Bei der elektrolytischen Persulfatdarstellung ist indes noch eine weitere Frage zu beantworten; sie betrifft den Einfluss des Kations auf die Persulfatbildung. Bekanntlich gelingt die elektrochemische Darstellung von Ammoniumpersulfat und von Kaliumpersulfat mit besonders guter Ausbeute; aber ausser bei diesen und bei den nahestehenden Alkalipersulfaten (und dem Thallium-persulfat) ist eine direkte elektrochemische Darstellung bisher nicht beschrieben worden. Eine Erklärung für die spezifische Wirkung bestimmter Kationen fehlt; diese Wirkung ist unvereinbar mit der Auffassung der Reaktion als einer blossen Umladung der Anionen.

¹⁾ Helv. 13, 378 (1930).

Ich habe an zwei Beispielen von sauren Sulfaten, nämlich am Zinkbisulfat und am Lanthanbisulfat, die Möglichkeit einer direkten Persulfatdarstellung experimentell geprüft. Das Zinkbisulfat wählte ich deshalb, weil Zinkionen die anodische Oxydation vermutlich begünstigen¹⁾.

Elektrolyse von Zinkbisulfatlösung.

50 cm³ einer Lösung von 45,92 g Zinkvitriol, ZnSO₄ + 7 H₂O, und 8,5 cm³ 96-proz. Schwefelsäure in 100 cm³ (3,2-n. an Zn⁺⁺ und 6,4-n. an SO₄'') wurden an einer von innen tiefgekühlten Platinröhrenanode mit einer Stromdichte von 1,6 Amp./cm² elektrolysiert.

Tabelle I.

Vers. No.	Temp. des Anolyten	Zeit Min.	Coulombmeter g Cu	cm ³ KMnO ₄			Stromausbeute %	Konz. an Persulfat n.
				0,1012-n. f. 2 cm ³ Elektrolyt	0,1-n.	0,1-n. f. Gesamtvolum		
1	-4°	40	0,8011	4,26	4,31	107,7	42,8	0,251
2	-4°	122	2,4453	9,97	10,09	242,1	31,5	0,504
3	-4°	247	4,9482	19,46	19,69	452,8	29,7	0,984
4	-4°	308	6,1718	29,09	29,44	647,6	33,4	1,47
5	-2°	366	7,3286	36,44	36,88	774,4	33,6	1,84
6	-2°	455	9,1093	40,70	41,19	823,8	29,1	2,06
7	-4°	518	10,3760	40,33	40,81	775,5	23,8	2,04
8	-3°	545	10,9216	40,76	41,25	724,5	21,0	2,01

Es ist also eine regelmässige Bildung von Persulfat zu verzeichnen; der Gehalt nimmt nach 7½-stündiger Elektrolysendauer nicht mehr zu. Dabei ist aber erst etwa ein Drittel der gesamten vorhandenen SO₄''-Ionen in Persulfationen übergeführt, so dass der Verdacht aufkommt, die Oxydation habe nur die freie Schwefelsäure betroffen.

In der Tat ergab ein analoger Versuch mit 50 cm³ 6,4-n. Schwefelsäure ohne Zinkionen vergleichbare Ausbeuten:

Tabelle II.

Vers. No.	Temp. des Anolyten	Zeit Min.	Coulombmeter g Cu	cm ³ KMnO ₄			Stromausbeute %	Konz. an Persulfat n.
				0,1012-n. f. 2 cm ³ Elektrolyt	0,1-n.	0,1-n. f. Gesamtvolum		
9	-3°	31	0,6334	4,65	4,71	117,6	59,0	0,23
10	-2°	69	1,3832	9,65	9,76	234,4	53,9	0,49
11	-1°	235	4,7219	20,0	20,24	465,5	31,3	1,01
12	-4°	281	5,6432	29,0	29,35	645,6	36,4	1,47
13	-4°	345	6,9107	35,68	36,11	758,3	34,9	1,81
14	-3°	392	7,8653	30,52	30,88	617,7	24,9	1,54

¹⁾ Weil Zink imstande ist, ein Peroxyd zu bilden.

Stromausbeute und maximale erreichte Konzentration weisen sehr ähnliche Werte auf; die höchst erreichbare Konzentration ist günstiger bei der Zinkbisulfatlösung.

Die Versuche, aus der Zinkpersulfatlösung das feste Persulfat abzuscheiden, schlugen fehl; beim Stehen im Vakuumexsikkator sowohl als beim Fällen mit Alkohol oder Aceton wurde stets nur Sulfat erhalten.

Parallelversuche über die Beständigkeit der erhaltenen Persulfatlösungen ergaben, dass auch das Abklingen der Oxydationskraft völlig analog verläuft, gleichgiltig ob 6,4-n. Schwefelsäure oder ob die Mischung von 3,2-n. Zinksulfat und 3,2-n. Schwefelsäure elektrolysiert worden war.

Man kommt so zum Schluss, dass bei der Elektrolyse einer Lösung von Zinkbisulfat nur die freie Schwefelsäure in Perschwefelsäure umgewandelt wird. Das Zink-ion stört trotz seiner hohen Konzentration die Reaktion nicht, ja es begünstigt sie sogar.

Nun ist es freilich fraglich, ob das Zinkbisulfat in der Lösung wirklich vorhanden ist, oder ob es völlig in seine Komponenten, Zinksulfat und Schwefelsäure bzw. deren Ionen, zerfällt. Die spärlichen Angaben in der Literatur¹⁾ lassen keinen Schluss zu; es ist immerhin zu vermuten, dass Zinkbisulfat wenig beständig ist.

Elektrolyse von Lanthanbisulfatlösungen.

Die Möglichkeit, Persulfate durch direkte Elektrolyse von Bisulfaten darzustellen, könnte bedingt sein durch die Existenz und Beständigkeit der betreffenden Bisulfate; diese Beständigkeit ist den Bisulfaten der Alkalimetalle nicht abzusprechen. Ich wählte darum für weitere Versuche ein beständiges Bisulfat aus der Reihe der Erdmetalle, das Lanthanbisulfat, $\text{La}(\text{HSO}_4)_3$ (Lanthanschwefelsäure), da man ja seit den Versuchen von *Elbs* und *Schoenherr*²⁾ weiss, dass Aluminiumionen die Perschwefelsäurebildung begünstigen. Lanthanbisulfat wurde nach den Angaben von *Brauner* und *Picek*³⁾ dargestellt durch Fällen einer Lösung von wasserfreiem Lanthansulfat in etwas weniger als dem gleichen Gewicht Eiswasser durch Zugabe des 8-fachen Volumens konz. Schwefelsäure.

Eine ungewogene Probe (das Salz war etwas feucht) gab 0,1828 g BaSO_4 und 0,0408 g La_2O_3

$\text{La}(\text{HSO}_4)_3$	Ber. La 32,29	HSO_4 67,71%	Verhältnis 1:2,097
	Gef.		,, 1:2,18

Von dem Lanthanbisulfat wurden 13,5 g in 100 cm³ Eiswasser aufgelöst und 50 cm³ davon wie oben elektrolysiert.

Die geringe Stromausbeute zeigt, dass die Persulfatbildung mit dem Lanthanbisulfat nur sehr unvollkommen verläuft. Man kann sich

¹⁾ v. *Kobell*, J. pr. **28**, 492 (1843).

²⁾ Z. El. Ch. **1**, 417, 468 (1894); **2**, 162, 245 (1895).

³⁾ Z. anorg. Ch. **38**, 322 (1903).

trotz der verhältnismässig guten Stoffausbeute¹⁾ des Eindrucks nicht erwehren, dass auch in diesem Fall die Reaktion sich an der (im Überschuss vorhandenen oder durch Hydrolyse freigewordenen oder durch Ionenwanderung eingeführten) freien Schwefelsäure abspielt; die gelegentlich auftretenden Krystalle waren stets nur Lanthansulfat.

Tabelle III.

Vers. No.	Temp. des Anolyten	Coulombmeter g Cu	cm ³ KMnO ₄			Stromausbeute %	Konz. an Persulfat n.
			0,1337-n. f. 2 cm ³ Elektrolyt	0,1-n.	0,1-n. f. Gesamtvolum		
15	4	1,4483	0,85	1,14	28,40	6,2	0,057
16	3	6,6381	3,72	4,97	119,35	5,7	0,25
17	0	9,1241	5,80	7,75	178,34	6,2	0,38
18	0	11,2759	9,31	12,35	271,63	7,6	0,62
19	-2	14,1364	9,67	12,93	271,49	6,1	0,64
20	-3	15,2367	8,86	11,85	237,0	4,9	0,59

Schluss.

Die direkte elektrochemische Darstellung der Persulfate bleibt also auf die Bisulfate der Alkalien (und des Thalliums) beschränkt, wobei zweifellos die Schwerlöslichkeit der einmal gebildeten Persulfate von grösster Wichtigkeit ist. Ob die Oxydation primär an den Bisulfaten verläuft oder ob zuerst die Schwefelsäure angepackt wird, ist damit noch nicht aufgeklärt; obige Versuche sprechen für die zweite Auffassung. Trifft sie zu, so entstehen feste Persulfate nur bei genügender Schwerlöslichkeit, und nur sekundär.

Basel, Anstalt für Anorgan. Chemie, September 1930.

Die elektrochemische Oxydation der 1-Methyl-benzol-sulfonsäure-(4)

von Moriaki Yokoyama.

(19. X. 30.)

1. Einleitung.

Als J. Šebor²⁾ die elektrolytische Oxydation der p-Toluol-sulfonsäure untersuchte, erhielt er, besonders an Bleidioxidanoden in verdünnter Schwefelsäure, als gut charakterisierbares Produkt nur p-Sulfo-benzoesäure.

¹⁾ Die Lanthanbisulfatlösung war 0,92-n. und ergab im besten Versuch 19 eine 0,64-n. Persulfatlösung, also eine Umwandlung zu $\frac{2}{3}$.

²⁾ Z. El. Ch. 9, 370 (1903).

Nun habe ich bei Gelegenheit einer Untersuchung über die elektrochemische Oxydation der m-Xylol-sulfosäure¹⁾ zeigen können, dass die in grosser Anzahl erhaltenen Produkte ein Bild von einem viel verwickelteren Verlauf der Reaktion geben.

Um einerseits die Annahmen über den Verlauf der Oxydation von m-Xylolsulfosäure zu stützen, und um andererseits die Šebor'sche Arbeit nachzuprüfen und zu ergänzen, habe ich jetzt auch den Verlauf der elektrochemischen Oxydation von p-Toluol-sulfosäure studiert.

2. Die elektrochemische Oxydation von p-Toluol-sulfosäure.

Der elektrolytische Trog bestand aus einem zylindrischen Glasgefäss, welches durch Kautschukstopfen mit einem nach Löb gasdicht abgeschlossenen Rührer verschlossen wurde. Zur Kondensierung des Wasserdampfes wurde ein kleiner Liebig'scher Kühler durch eine Bohrung des Stopfens durchgeführt. Als Anoden verwandte ich zylindrische Bleibleche (mit Bleidioxyd überzogen) oder platinierete Platinbleche, welche in die molare Lösung der freien p-Toluol-sulfosäure tauchten, als Kathoden Zinnstangen, welche sich in kleinen Tonzellen, gefüllt mit 10-proz. Schwefelsäure, befanden; um den Elektrolyt zu rühren, liess ich die Tonzelle rotieren. Die Temperatur der Lösung wurde durch ein elektrisch geheiztes Wasserbad auf 70—75° C gehalten, die anodische Stromdichte während der Oxydation betrug 0,05 Amp./cm².

Der Anolyt färbte sich während des Versuches gelb, braun, rot und schliesslich dunkelrot. Aber diese Farbe verblasste allmählich wieder während des weiteren Verlaufes der Elektrolyse. Schon kurz nach Stromschluss liess sich bei jeder Elektrolyse beobachten, dass der Anolyt ein wirksames Oxydationsmittel enthielt, das Jod aus Kaliumjodid freimachte. Es handelt sich vermutlich um ein Chinon, da der Stoff in Äther löslich ist; eine Sulfopersäure²⁾ oder die hypothetische Chinon-sulfosäure³⁾ würden kaum in Äther gehen.

Die aus der dunkelrotbraun gewordenen elektrolysierten Lösung isolierbaren Stoffe sind Ameisensäure, Mesaconsäure, Sulfobenzoessäure, Brenzcatechin-sulfocarbonsäure und wenig Chinon (Toluochinon?).

Zur Trennung wurde zunächst mit Äther mehrmals ausgeschüttelt und dadurch das Chinon und die Fettsäuren (A) herausgeholt. Die mit Äther extrahierte Lösung des Anolyten wurde hierauf mit Bariumcarbonatbrei, unter Verwendung von Kongo als Indikator, neutralisiert, (so dass sie gegen Lackmus noch etwas sauer blieb), um die Sulfationen zu entfernen, wobei man die Gefahr⁴⁾ der Fällung von Substanzen vom Charakter des Brenzcatechins oder von Kresol-sulfosäure in Form schwer löslicher basischer Bariumsalze vermied.

¹⁾ Helv. **12**, 756 (1929).

²⁾ Fr. Fichter und E. Stocker, Helv. **7**, 1064 (1924).

³⁾ M. Yokoyama, Helv. **12**, 756 (1929).

⁴⁾ H. Obermiller, B. **40**, 3623 (1907); E. Belloni und E. Bacci, G. **47**, II, 156 (1917).

Aus der so erhaltenen, nach der Filtration bräunlichrot gefärbten Lösung fällten wir mit basischem Bleiacetat einen voluminösen, blassbraun gefärbten Niederschlag, welcher die Brenzcatechin-sulfocarbon-säure als basisches Bleisalz¹⁾ (C) enthielt.

Im Filtrat der Fällung durch basisches Bleiacetat befanden sich Sulfobenzoesäure und unveränderte Toluol-sulfonsäure (B).

Die Ausbeute an den drei Fraktionen aus 50 cm³ des Anolyten ergibt sich aus Tabelle 1.

Tabelle 1.

Anoden-Material	Strommenge F/Mol	A g	B g	C g
platinirtes Pt	6	0,08	13,4	1,5
„	10	0,16	12,8	2,6
„	15	0,23	10,7	3,4
„	20	0,21	—	3,0
„	35	0,24	6,9	2,8
„	40	0,19	4,8	2,1
PbO ₂	6	0,17	10,3	3,6
„	10	0,2	8,4	4,3
„	15	0,28	6,1	3,7
„	20	0,22	3,7	2,8
„	25	0,19	2,1	1,8

(A) Die in Äther löslichen Produkte.

Die aus dem Anolyten mit Äther extrahierte Mischung hinterliess nach Entfernung des Äthers eine nach Ameisensäure riechende, braun gefärbte Flüssigkeit, die aus Mercurichlorid Mercurchlorid abschied.

Nach dem Verdunsten der Ameisensäure erstarrte die Flüssigkeit zu einer krystallinischen Masse, die einen leicht stechenden chinonartigen Geruch besass. Mit Kaliumjodid wurde auch eine starke Jodabscheidung erzielt. Ob Toluchinon vorlag, konnte ich wegen der geringen Menge nicht entscheiden.

Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Äther-Ligroin wurde ein weisses Krystallpulver erhalten, das Lackmuspapier rötete, leicht sublimierte und zwischen 198° und 200° schmolz.

0,1087 g Subst. gaben 0,1789 g CO₂ und 0,0458 g H₂O

0,1123 g Subst. gaben 0,1895 g CO₂ und 0,0492 g H₂O

0,0892 g Subst. verbrauchten 27,89 cm³ 0,05 n. Natronlauge

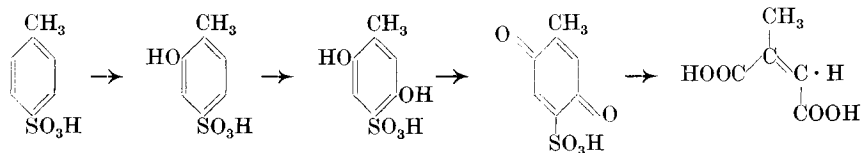
C₅H₆O₄ Ber. C 46,14 H 4,65% Äq.-Gew. 65,02

Gef. „ 45,93; 46,01 „ 4,80; 4,91% „ „ 63,96

Es liegt also Mesaconsäure vor.

¹⁾ L. Barth und M. v. Schmidt, B. 12, 1260 (1879).

In bezug auf die Bildung der Mesoconsäure nehme ich an, dass sie durch eine ganz analoge Reaktionsfolge entstanden ist, wie das Pyrocinchonsäure-anhydrid bei der elektrochemischen Oxydation der 1,3-Xylol-4-sulfonsäure:



Diese Annahme wird durch Versuche über die elektrochemische Oxydation der Kresol-sulfosäure gestützt, von denen in Abschnitt (3) die Rede sein wird.

(B) Die durch Bleiacetat nicht fällbaren Sulfosäuren.

Das fast farblose Filtrat von der Fällung durch basisches Bleiacetat wurde von Blei-ionen mittels Schwefelwasserstoff befreit und im Vakuum zur Trockne eingedampft, um Essigsäure und Schwefelwasserstoff zu entfernen.

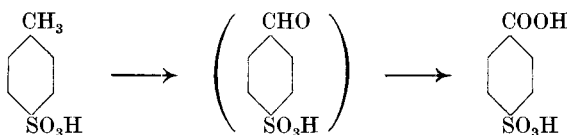
Der amorphe Rückstand wurde in wenig Wasser gelöst, in der Wärme mit Salzsäure angesäuert und filtriert. Beim Abkühlen schied sich ein saures Bariumsalz ab, das nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Wasser im Vakuum über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet wurde und dessen Analyse die folgenden Werte ergab:

0,2158 g Subst. gaben nach Abrauchen mit H ₂ SO ₄	0,0924 g BaSO ₄	(PbO ₂ -anode)
0,1922 g Subst. gaben nach <i>Pringsheim</i>	0,1535 g BaSO ₄	(PbO ₂ -anode).
0,1537 g Subst. gaben nach Abrauchen mit H ₂ SO ₄	0,0652 g BaSO ₄	(Pt-anode)
0,2111 g Subst. gaben nach <i>Pringsheim</i>	0,1787 g BaSO ₄	(Pt-anode).
Ba(C ₇ H ₅ O ₃ S) ₂	Ber. Ba 25,46	S 11,88%
	Gef. „ 25,20	„ 10,97% (PbO ₂ -anode)
	„ „ 24,96	„ 11,63% (Pt-anode)

Wie die obigen Werte zeigen, ist das saure Bariumsalz der p-Sulfobenzoessäure entstanden, welches schon Šebor erhielt.

Das Filtrat von dem sauren Bariumsalz hinterliess nach der Entfernung der Salzsäure einen etwas gelblich gefärbten Rückstand, der keine Eisenchloridreaktion gab. Der Rückstand bestand zwar hauptsächlich aus unverändertem Ausgangsmaterial, doch enthielt er noch eine Substanz, welche ammoniakalische Kupfertartratlösung langsam reduzierte. Das weist vielleicht auf das Vorhandensein des Bariumsalzes der Benzaldehyd-sulfonsäure hin. Allein alle Versuche zur genauen Identifizierung scheiterten vorläufig, da die Substanz nur in äusserst geringer Menge vorhanden war.

Der Oxydationsverlauf für diesen Teil würde durch das Schema



wiedergegeben.

(C) Die durch Bleiacetat fällbaren Sulfosäuren.

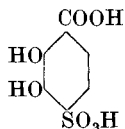
Der durch basisches Bleiacetat im Anolyten erzeugte Niederschlag wurde mehrmals mit heissem Wasser ausgewaschen, in Wasser suspendiert und auf dem Wasserbade erwärmt, wobei ein kräftiger Strom von Schwefelwasserstoff zur Abscheidung des Bleis hindurchgeschickt wurde. Das von Blei-ionen befreite Filtrat hinterliess, nachdem es in Wasserstoffatmosphäre unter Minderdruck zur Trockne eingedampft worden war, einen braunen, leicht zersetzlichen und sauer reagierenden Rückstand. Die Fällung mit basischem Bleiacetat und die soeben geschilderte Behandlung wurde dreimal wiederholt.

Der Rückstand wurde mit wenig Wasser aufgenommen und mit Bariumcarbonat gegen Kongo vorsichtig neutralisiert.

Die Barium- und Schwefel-Bestimmungen dieses Salzes, das im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet wurde, ergaben die folgenden Werte:

1.	Strommenge	20 F/Mol	(PbO ₂ -anode)
	0,1280 g Subst. gaben nach Abrauchen mit H ₂ SO ₄	0,0794 g BaSO ₄	
	0,0957 g Subst. gaben nach Abrauchen mit H ₂ SO ₄	0,0589 g BaSO ₄	
	0,1174 g Subst. gaben nach <i>Pringsheim</i>	0,0756 g BaSO ₄	
	0,0916 g Subst. gaben nach <i>Pringsheim</i>	0,0584 g BaSO ₄	
2.	Strommenge	35 F/Mol	(Pt-anode)
	0,1696 g Subst. gaben nach Abrauchen mit H ₂ SO ₄	0,1020 g BaSO ₄	
	0,1146 g Subst. gaben nach Abrauchen mit H ₂ SO ₄	0,0689 g BaSO ₄	
	0,1680 g Subst. gaben nach <i>Pringsheim</i>	0,1082 g BaSO ₄	
	0,0873 g Subst. gaben nach <i>Pringsheim</i>	0,0571 g BaSO ₄	
	C ₇ H ₄ O ₇ SBa	Ber. Ba 37,18	S 8,69%
	Gef. 1	„ 36,51; 36,43	„ 8,83; 8,76% (PbO ₂ -anode)
	„ 2	„ 35,39; 35,37	„ 8,84; 8,98% (Pt-anode)

Die gegen Lackmus noch saure Lösung dieses Salzes gab mit Ferrichlorid eine intensiv grüne Färbung, die durch Zusatz von Natriumbicarbonatlösung über violett (neutral) in Rot (alkalisch) übergeführt werden konnte. Dieser Farbreaktion und der Analyse nach kommt eine Brenzcatechin-sulfocarbonsäure

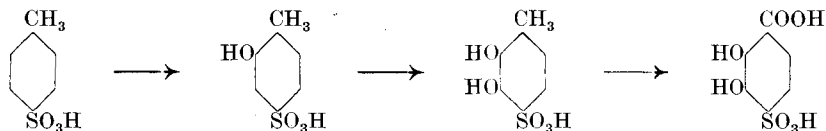


in Betracht. Nur durch längere Elektrolysen (20 F/Mol an der Bleidioxidanode und 35 F/Mol an der Pt-anode) erhält man Werte, die der Formel $C_7H_4O_7S_2Ba$ entsprechen. Die bei kürzeren Elektrolysen an Bleidioxidanoden erhaltenen Bariumsalze ergaben folgende Analysenresultate:

1. Strommenge 6 F/Mol
 0,1032 g Subst. gaben nach Abrauchen mit H_2SO_4 0,0479 g $BaSO_4$
 0,1056 g Subst. gaben nach Abrauchen mit H_2SO_4 0,0483 g $BaSO_4$
 0,1454 g Subst. gaben nach *Pringsheim* 0,1216 g $BaSO_4$
 0,0899 g Subst. gaben nach *Pringsheim* 0,0788 g $BaSO_4$
 Gef. Ba 27,31 26,91%
 S 11,49 12,04%
2. Strommenge 10 F/Mol
 0,2306 g Subst. gaben nach Abrauchen mit H_2SO_4 0,1197 g $BaSO_4$
 0,1973 g Subst. gaben nach Abrauchen mit H_2SO_4 0,0999 g $BaSO_4$
 0,1231 g Subst. gaben nach *Pringsheim* 0,1005 g $BaSO_4$
 0,0991 g Subst. gaben nach *Pringsheim* 0,0737 g $BaSO_4$
 Gef. Ba 30,54 29,79%
 S 11,49 10,22%
3. Strommenge 15 F/Mol
 0,2169 g Subst. gaben nach Abrauchen mit H_2SO_4 0,1221 g $BaSO_4$
 0,1304 g Subst. gaben nach Abrauchen mit H_2SO_4 0,0750 g $BaSO_4$
 0,1820 g Subst. gaben nach *Pringsheim* 0,1303 g $BaSO_4$
 0,1003 g Subst. gaben nach *Pringsheim* 0,0677 g $BaSO_4$
 Gef. Ba 33,13 33,84%
 S 9,83 9,27%

Die allmähliche Verschiebung des Barium- und Schwefelgehaltes mit steigender Strommenge (parallele Verhältnisse wurden auch an Platinanoden beobachtet) kann man vielleicht auf Beimischung von noch nicht so weit oxydierten Salzen zurückführen; ein Salz der Formel $(C_7H_7SO_3)_2Ba$, methyl-brenzcatechin-sulfosaures Barium z. B. verlangt 25,28% Ba und 11,80% S. Möglicherweise kommt als Beimischung auch das Bariumsalz der Kresol-sulfosäure mit 26,86% Ba und 12,54% S in Betracht. Selbstverständlich ist eine Trennung dieser Oxydationsprodukte infolge der Ähnlichkeit ihrer Eigenschaften äusserst schwierig.

Diesen Beobachtungen nach würde sich die Entstehung der Brenzcatechin-sulfocarbonsäure in folgendes Schema fassen lassen:



3. Die elektrochemische Oxydation der 1-Kresol-6-sulfonsäure-4. (1-Methyl-2-phenol-sulfonsäure-4).

Da nach obigem Schema anzunehmen ist, dass die o-Kresol-sulfosäure ein Zwischenprodukt der elektrochemischen Oxydation vorstellt, so wurde auch diese Säure elektrolytisch oxydiert.

Die o-Kresol-p-sulfosäure wurde aus der o-Amino-toluol-p-sulfosäure¹⁾ durch Diazotieren und Verkochen nach *Hayduck*²⁾ dargestellt. Das Bariumsalz wurde im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet und der Analyse unterworfen.

0,2386 g Subst. gaben nach Abrauchen mit H₂SO₄ 0,1058 g BaSO₄
 0,2067 g Subst. gaben nach *Pringsheim* 0,1822 g BaSO₄
 (C₇H₇O₄S)₂Ba Ber. Ba 26,86 S 12,54%
 Gef. „ 26,34 „ 12,11%

100 cm³ einer 0,66-n. Lösung von Kresolsulfosäure wurden an einer zylindrischen Bleidioxidanode mit 0,05 Amp./cm² bei 70—75° C unter lebhaftem Rühren in der Tonzelle oxydiert; die Kathode war ein Platinblech, der Katolyt 12-proz. Schwefelsäure. Die Stromstärke betrug 3,5 Amp., die Strommenge 15 F/Mol.

Sobald der Strom geschlossen war, nahm der Elektrolyt eine gelbe Farbe an, die allmählich bei längerer Elektrolyse wieder verschwand. Auch in diesem Fall liess sich eine Verbindung nachweisen, welche Jod aus Kaliumjodid abschied.

Die aus dem Elektrolyten mit Äther extrahierte Lösung hinterliess nach Entfernung des Äthers eine etwas braun gefärbte krystalinische Masse.

Hieraus liess sich nach Trocknen auf Ton, Sublimieren und Umkrystallisieren aus Äther-Ligroin die Mesaconsäure als weisses, schönes Krystallpulver isolieren, das durch den Schmelzpunkt von 199° charakterisiert wurde.

0,1247 g Subst. gaben 0,2090 g CO₂ und 0,0527 g H₂O
 C₅H₆O₄ Ber. C 46,18 H 4,65%
 Gef. „ 45,61 „ 4,73%

Aus der mit Äther extrahierten Lösung des Anolyten liess sich nach Neutralisation der Schwefelsäure mit Bariumcarbonat durch basisches Bleiacetat ein voluminöses amorphes Bleisalz ausfällen.

Das Bleisalz wurde, wie bei der Toluol-sulfosäure, nach dem Auswaschen mit heissem Wasser mit Hilfe von Schwefelwasserstoff in wässriger Suspension zerlegt, das Filtrat mit Bariumcarbonat gegen Kongo neutralisiert, die erhaltene Lösung im Vakuum über Schwefelsäure eingedunstet, und das Bariumsalz der Analyse unterworfen.

0,0982 g Subst. gaben nach Abrauchen mit H₂SO₄ 0,0601 g BaSO₄
 0,1333 g Subst. gaben nach *Pringsheim* 0,0817 g BaSO₄
 C₇H₄O₇SBa Ber. Ba 37,18 S 8,69%
 Gef. „ 36,01 „ 8,42%

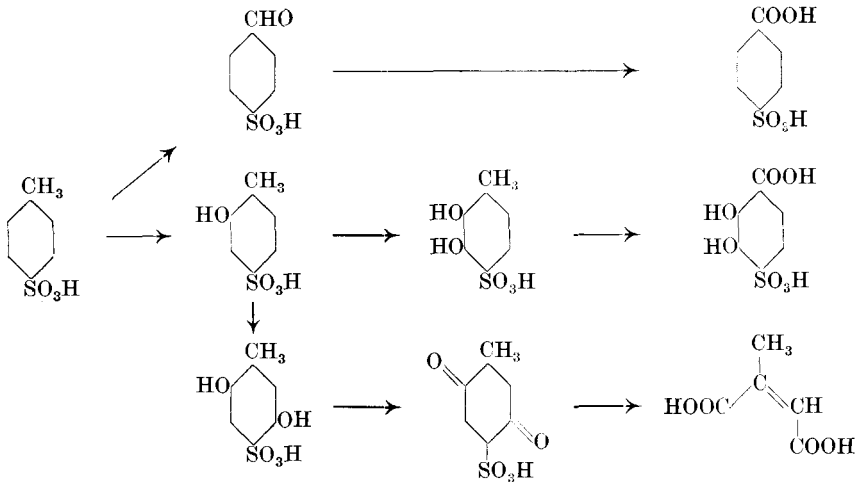
¹⁾ die ihrerseits aus der durch Nitrieren von Toluol-p-sulfosäure gewonnenen o-Nitro-toluol-p-sulfosäure erhalten wurde, vgl. *Fr. Fichter* und *W. Bernoulli*, B. **42**, 4309 (1901); *F. Reverdin* und *P. Crépieux*, B. **34**, 2993 (1893).

²⁾ A. **172**, 204 (1873).

Die das Bariumsalz enthaltende Lösung reagierte gegen Lackmus noch sauer und gab mit Ferrichlorid die typische und intensive Grünfärbung, die nach Zusatz von Natriumcarbonatlösung über Violett in Rot überging.

Der Analyse und dem Verhalten nach handelt es sich um das oben beschriebene Bariumsalz der Brenzcatechin-sulfocarbonsäure.

Unter Zusammenfassung aller bisher besprochenen Oxydationsreihen kann man ein Gesamtschema für die elektrochemische Oxydation der p-Toluolsulfosäure aufstellen; es lautet:



Die obere Formelreihe entspricht reiner Seitenkettenoxydation, die mittlere einer Verbindung von Kernoxydation und Seitenkettenoxydation und die untere reiner Kernoxydation. Man versteht leicht, dass der Oxydationsverlauf bei der p-Toluolsulfosäure ganz parallel zu dem bei der m-Xylolsulfosäure gehen muss, was folglich eine Stütze ist für meine frühere Erklärung der Entstehung von Pyrocinchonsäureanhydrid bei der elektrochemischen Oxydation von m-Xylol-sulfosäure. Andererseits möchte ich betonen, dass die elektrochemische Oxydation der p-Toluol-sulfosäure nicht so glatt verläuft, wie man nach den Angaben von Šebor vermuten könnte.

Den Herren *W. Ishikawa* und *T. Ishi* sei an dieser Stelle für ihre bei dieser Arbeit geleistete Hilfe bestens gedankt.

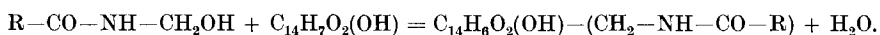
Basel, Anstalt für Anorganische Chemie, und
Yokohama, Technische Hochschule.

Recherches sur les dérivés des aminométhyl-oxy-anthraquinones et des dioxy-dianthraquinonyl-éthylènes III¹⁾

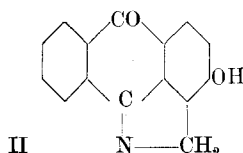
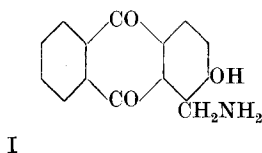
par Henri de Diesbach, Paul Gubser et Henri Spooenberg

(22. X. 30.)

Dans deux précédentes publications²⁾, nous avons indiqué un mode de préparation des aminométhyl-oxy-anthraquinones consistant à condenser les oxy-anthraquinones avec les combinaisons « méthylol » des amides d'acides suivant le schéma

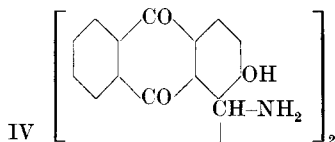
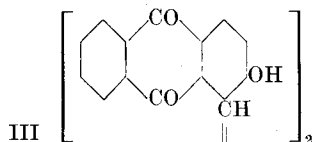


Par saponification à l'abri de l'air en solution alcaline de ces produits de condensation, on obtenait, suivant les cas soit l'amine cherchée sous forme d'un composé d'addition avec un acide organique (I) soit un produit de condensation interne de ces amines, un dérivé de l'isopyrrolanthrone (II).



Si, par contre, la saponification se faisait en présence d'air ou de produits oxydants (acide nitreux) il se formait par perte d'azote et soudure de deux molécules des dianthraquinonyl-éthylènes (III).

D'autre part les amines se condensaient à chaud facilement elles-mêmes par soudure de deux molécules accompagnée d'autoréduction en dérivés de la dianthraquinonyl-éthylène-diamine (IV).



Nous avons déjà constaté que la marche de ces réactions pouvait être influencée par les substituants du noyau anthraquinonique, principalement par des substituants en position 3. Tandis que l'isopyrrolanthrone dérivant de la 2-oxy-anthraquinone (II) est assez peu stable et n'a pu être cristallisé sans décomposition, l'entrée d'un atome de chlore

¹⁾ Il nous est un agréable devoir d'exprimer ici notre reconnaissance à la Direction de la *Société pour l'Industrie chimique* à Bâle, qui a bien voulu mettre à notre disposition de nombreux produits chimiques.

²⁾ *Helv.* **11**, 1098 (1928); **13**, 120 (1930).

en position 3 augmentait sa stabilité de telle sorte qu'il était possible de le cristalliser dans le nitrobenzène avec quelques précautions. Par contre l'entrée d'un groupe carboxylique en position 3 rendait le produit si labile que l'azote s'éliminait en quelques heures¹⁾.

Une influence analogue se faisait sentir dans les dérivés dianthraquinonyl-éthyléniques et les dérivés dianthraquinonyl-diaminiques (III et IV). Ces dérivés existent sous deux formes, ils se dissolvent soit en bleu, soit en brun dans les alcalis. On peut passer de la forme bleue à la forme brune par oxydation et de la forme brune à la forme bleue par réduction très faible, par la phénylhydrazine à froid par exemple. Les deux formes peuvent exister conjointement et nous avons expliqué ce phénomène par la présence de radicaux stables. Cependant, déjà alors, nous avons constaté que la présence de substituants en position 3 influençait l'équilibre des deux formes, l'entrée d'un atome de chlore favorisant la modification normale (brune), l'entrée d'un groupe carboxylique la formation du radical stable (bleu). Afin d'éclaircir la cause de ces phénomènes, nous avons condensé avec des combinaisons méthyloliques de nombreux dérivés de l'antraquinone et nous avons soumis les produits obtenus à la saponification acide ou alcaline. Pour ne pas allonger démesurément cette publication, nous nous contentons de décrire les essais dont les résultats positifs peuvent apporter quelque clarté²⁾.

1. *Dérivés de l'antraquinone substitués en position 1, 2.*

Dans cette classe nous avons étudié autrefois la 1-oxy-2-méthylantraquinone³⁾. L'attaque des combinaisons méthyloliques se faisait en position 4, la saponification avait lieu de façon normale, l'isopyrrol-anthrone était stable, les dérivés dianthraquinonyl-éthyléniques et dianthraquinonyl-diaminiques étaient bien caractérisés.

Nous avons étudié la 1-chloro-2-oxy-antraquinone et l'alizarine, c. à. d. deux produits ou un groupement hydroxyle se trouve en position 2. Les différentes combinaisons méthyloliques employées se sont condensées normalement, par contre, la saponification de ces produits de condensation n'a pas donné les résultats attendus. Nous rappelons que la saponification peut s'effectuer de deux façons. Saponification alcaline des produits de condensation de la méthylol-trichloro-acétamide qui conduit à l'amine ou au dérivé isopyrrol-anthrone et par oxydation faible au dérivé éthylénique et saponification acide à haute température qui conduit aux dérivés dianthraquinonyl-diaminiques.

Or si nous avons pu constater la présence d'amine, là s'est arrêtée l'analogie. Par condensation de deux molécules, il se forme avec perte

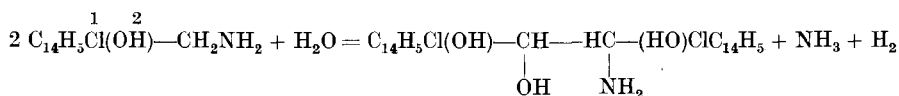
¹⁾ Helv. 11, 1123 (1928).

²⁾ Nous renvoyons pour les exemples non cités ici à la thèse de M. Henri Spooenberg qui paraîtra incessamment.

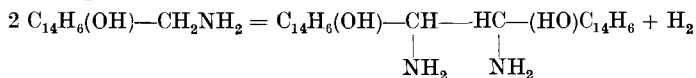
³⁾ Helv. 11, 1111 (1928).

d'ammoniac un nouveau produit et ceci soit en présence, soit en l'absence d'oxydants.

Le schéma de la réaction est le suivant



Les deux atomes d'hydrogène dans le second membre de l'équation nous montrent qu'une réduction transitoire des groupes cétoniques de l'antraquinone entre en ligne de compte. Nous avons montré dans nos précédentes publications que cette réduction se produit également lorsque deux molécules d'amine se condensent en dérivé dianthraquinonyl-diaminique



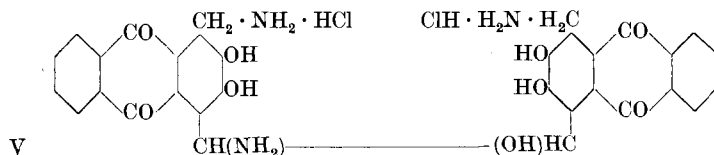
Mais tandis que dans ce second cas la réaction n'a lieu qu'en solution acide à haute température, la réaction décrite plus haut se produit déjà en solution alcaline en dessous de 100°.

2. Dérivés de l'antraquinone substitués en position 1, 2, 3.

Dans cette classe nous avons étudié spécialement la 3-chloro-alizarine, l'antragallol et la 1-oxy-naphtacène-quinone. La condensation de ces dérivés avec les combinaisons méthyloliques des amides d'acides s'est faite normalement, l'attaque ayant lieu selon toute probabilité en position 4. Par contre tous les essais de saponification ont échoué. Il n'a pu être obtenu ni amine, ni aucun produit caractérisé. Aucune des réactions décrites dans nos précédentes publications n'a pu être constatée.

Or, nous avons, dans une précédente publication¹⁾, décrit un produit de saponification dérivant de l'hystazarine et pouvant, dans une certaine mesure, être considéré comme un dérivé d'une anthraquinone substituée en 1, 2, 3.

Dans l'hystazarine entrent deux molécules de méthylol-trichloro-acétamide. Par saponification alcaline très modérée suivie immédiatement d'acidulation, nous avons obtenu un dérivé de formule



Ce sel chlorhydrique se dissolvait en violet dans l'acide sulfurique et en vert dans l'eau. La base correspondante n'a pu être isolée, car elle subissait une décomposition.

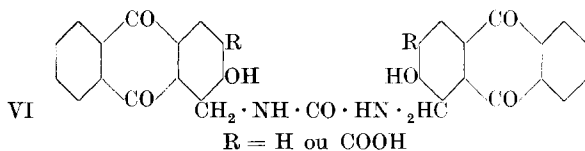
¹⁾ Helv. 11, 1125 (1928).

Il n'a pu être obtenu ni dérivé diéthylénique ni dérivé éthylène-diaminique. Nous croyons que l'obtention d'un dérivé caractérisé dans ce cas spécial a été due au fait de la présence des groupements aminogènes basiques qui permettaient la formation d'un sel chlorhydrique relativement stable. Or, comme il n'y avait pas de groupes basiques dans les autres dérivés de l'antraquinone substitués en 1, 2, 3 que nous avons étudiés, à supposer même qu'il se soit formé un produit intermédiaire analogue à celui décrit pour l'hystazarine, il a subi immédiatement une décomposition complète.

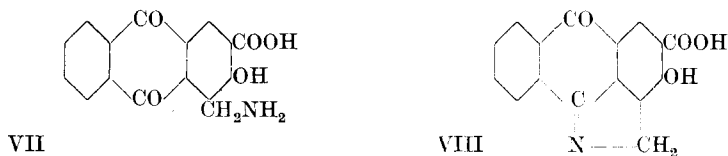
Cette constatation semble être en contradiction avec les résultats obtenus avec les dérivés anthraquinoniques substitués en 1,2. Nous admettons comme très probable que dans le cas de la 1-chloro-2-oxy-antraquinone et de l'alizarine, l'attaque de la combinaison méthylolique ne s'est pas faite en position 4, mais en position 3, ce qui expliquerait la stabilité des produits de saponification obtenus. Nous reviendrons sur ce point dans la partie expérimentale.

3. Emploi de la diméthylolurée comme dérivé méthylolique des amides d'acides¹⁾.

La diméthylolurée préparée par *Einhorn* et *Hamburger*²⁾ se prête aussi à la condensation avec les dérivés anthraquinoniques. Son produit de condensation avec la 2-oxy-antraquinone et avec l'acide 2-oxy-antraquinone-3-carbonique a retenu notre attention. Il se forme des dérivés du type :



Ces dérivés résistent à la saponification alcaline, par contre ils se prêtent bien à la saponification acide. Cette saponification a été effectuée dans l'acide chlorhydrique concentré à l'ébullition pour le dérivé carboxylé. Nous avons obtenu un mélange de l'amine et du dérivé isopyrrol-anthronique.



Ces deux produits se sont montrés comme absolument stables. Ce résultat était en contradiction complète avec ce que nous avons

¹⁾ Une étude sur les produits de condensation de la diméthylolurée avec des dérivés du benzène et du naphthalène est en préparation.

²⁾ B. 41, 24 (1908).

constaté autrefois. En effet, par saponification alcaline du produit de condensation de l'acide 2-oxy-anthraquinone-3-carbonique avec la méthylol-trichloro-acétamide nous avons constaté la présence de l'amine, mais cette amine perdait son azote très rapidement, même en solution acide. Il en faut déduire que dans ce dernier cas l'amine est à l'état de radical peu stable se prêtant à des transformations subséquentes.

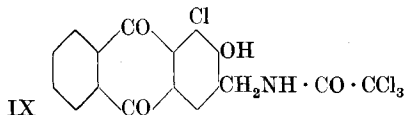
CONCLUSION.

Des essais décrits dans nos trois publications on peut conclure:

1. Que les aminométhyl-oxy-anthraquinones peuvent exister sous deux formes, soit à l'état de radicaux stables, soit dans la forme normale.
2. Que c'est sous la forme de radicaux qu'elles sont en mesure de donner sous l'action des oxydants des dérivés du dianthraquinonyl-éthylène ayant le caractère d'un colorant.
3. Que les substituants qui se trouvent dans le noyau anthraquinonique peuvent rendre difficile la formation du radical, même l'empêcher complètement. Dans ce cas, l'amine subira, suivant la nature des substituants, une transformation plus ou moins complète, mais ne donnera en aucun cas le dérivé éthylénique (colorant).

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

1. Condensation de la 1-chloro-2-oxy-anthraquinone avec la méthylol-trichloro-acétamide.



a) *Préparation de la 1-chloro-2-oxy-anthraquinone.* Ce produit se prépare en général par l'action de l'hypochlorite de sodium à chaud sur une solution alcaline de 2-oxy-anthraquinone¹⁾. Cette méthode ne donne pas un produit assez pur pour les condensations ultérieures. Nous avons chloruré la 2-acétyl-amino-anthraquinone en solution acétique. Le chlore entre en position 1²⁾. Le produit de réaction, après avoir été cristallisé dans l'acide acétique, a été transformé par saponification dans l'acide sulfurique concentré au bain-marie en l'amine correspondante. Pour remplacer le groupe aminogène par le groupe hydroxyle on opère de préférence de façon suivante:

On dissout la 1-chloro-2-amino-anthraquinone dans 10 parties d'une solution de sulfate de nitrosyle (préparée en dissolvant 70 gr. de nitrite de sodium dans 1 l. d'acide sulfurique concentré) et on chauffe rapidement cette solution à 180—200° où on la maintient pendant

¹⁾ H. Decker et E. Laube, B. **39**, 113 (1906).

²⁾ Junghans, A. **399**, 319 (1913).

quelques minutes, jusqu'à ce que le dégagement d'azote ait cessé. On coule sur de la glace pilée et on cristallise dans l'alcool. Le produit obtenu est pur et fond à 224°.

b) *Condensation.* On dissout à froid dans 20 cm³ d'acide sulfurique concentré 2 gr. de 1-chloro-2-oxy-anthraquinone. A cette solution on ajoute lentement 3 gr. de méthylol-trichloro-acétamide en agitant énergiquement. Après trois jours on coule sur de la glace pilée, on essore le précipité jaune qui s'est formé, on le lave et on le sèche. Pour enlever les produits originels on extrait la substance pendant 4 heures au *Soxhlet* avec de l'alcool et on cristallise le résidu dans un mélange à parties égales d'acide acétique glacial et de cyclohexanol.

La 3-trichloro-acétyl-aminométhyl-1-chloro-2-oxy-anthraquinone forme des cristaux jaunes fondant à 204°. Elle est très peu soluble dans l'éther, l'alcool et le benzène et se dissout assez bien dans l'acide acétique et les dissolvants organiques de point d'ébullition élevé. Sa solution est orange dans l'acide sulfurique concentré et rouge dans les alcalis caustiques.

0,3090 gr. subst. ont donné 9,8 cm³ N₂ (20°, 710 mm.)
 C₁₇H₉O₄NCl₄ Calculé N 3,24 trouvé 3,33%

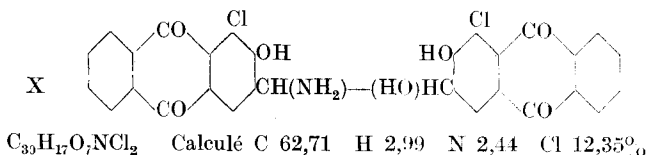
c) *Saponification.* On chauffe à l'ébullition pendant 15 minutes 1 partie du produit de condensation décrit plus haut dans 10 parties de soude caustique à 10%. La solution reste rouge et dégage de l'ammoniac. On acidule à chaud par un excès d'acide acétique et on essore le précipité brun qui s'est formé. Le produit de réaction est purifié par extraction au *Soxhlet* au moyen d'acide acétique glacial. Le résidu est cristallisé dans le nitrobenzène.

0,2916 gr. subst. ont donné 0,6773 gr. CO₂ et 0,0779 gr. H₂O
 0,1850 gr. subst. ont donné 5,0 cm³ N₂ (15°, 710 mm.)
 0,3176 gr. subst. ont donné 0,1411 gr. AgCl
 Trouvé C 63,35 H 2,99 N 2,95 Cl 10,99%

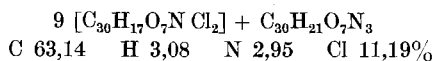
Dans l'acide acétique qui a servi à l'extraction cristallise également une certaine quantité de produit qui, après cristallisation dans le nitrobenzène, a donné à l'analyse les résultats suivants

0,2249 gr. subst. ont donné 8,0 cm³ N₂ (19°, 701 mm.)
 0,3291 gr. subst. ont donné 0,1363 gr. AgCl
 Trouvé N 3,76 Cl 10,25%

D'après ces résultats nous croyons être en présence de 3,3'-(2,2'-dioxo-1,1'-dichloro-dianthraquinonyl)- α -oxy- β -aminoéthane de formule



En comparant ces chiffres théoriques avec les résultats obtenus dans l'analyse on remarque que la quantité d'azote est plus forte et la quantité de chlore plus faible que ne le demande la formule établie, cette anomalie étant encore plus marquée dans la partie soluble dans l'acide acétique. On peut en conclure que l'atome de chlore, très labile a, dans la cuisson alcaline, a été éliminé en partie et remplacé par l'ammoniac qui se dégage dans l'opération. En supposant que le 10% seulement du produit de réaction ait subi cette transformation il se calcule pour un mélange



chiffres qui concordent bien avec ceux de la première analyse. Malheureusement les solubilités sont si peu différentes qu'il n'a pas été possible d'obtenir de meilleurs résultats. Le produit obtenu est une poudre brune fondant vers 250°, soluble dans l'acide sulfurique concentré en brun et dans les alcalis caustiques en brun-rouge. Sa cuve d'hydro-sulfite est rouge et ne teint pas le coton. Ce sont ces propriétés qui nous font supposer que l'attaque de la combinaison méthylolique a eu lieu en 3 et non en 4. En effet dans ce dernier cas la solution dans l'acide sulfurique concentré devrait être verte, bleue ou au moins violette comme le dérivé correspondant de l'hystazarine, la solution dans les alcalis devrait être bleue ou violette et la cuve verte ou violette. Une preuve absolue serait l'oxydation du produit en acide 1-chloro-2-oxy-anthraquinone-3-carbonique. Malheureusement les oxydants faibles n'ont aucune action sur le produit (un argument à l'appui de la position 3) et les oxydants énergiques ont détruit toute la molécule.

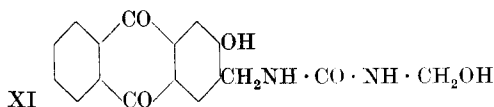
Dans la saponification que nous avons décrite, on devrait en premier lieu s'attendre à obtenir l'amine correspondante. Si l'on interrompt la saponification après avoir cuit seulement 2—3 minutes, on remarque que le produit de réaction est rouge et non pas brun et qu'il se dissout avec une couleur rouge dans l'acide acétique à 30%. Ces propriétés correspondent à celles d'une amine, mais le produit est peu stable et se transforme rapidement dans le dérivé éthanique décrit plus haut.

2. Condensation de l'alizarine avec les combinaisons méthyloliques des amides d'acides.

a) *Avec la diméthylolurée.* On dissout 2 gr. d'alizarine dans 20 cm³ d'acide sulfurique concentré et on ajoute peu à peu en agitant 2 gr. de diméthylolurée¹⁾. Après 2 jours on coule la solution sur de la glace pilée, on essore, on lave et on sèche sur de la porcelaine dégourdie le précipité jaune obtenu. La substance est ensuite cuite deux fois avec de l'alcool pour éliminer les produits originels, puis on la cristallise dans le nitro-

¹⁾ B. 41, 24 (1908).

benzène. On obtient ainsi l' α -[(1,2-dioxy-anthraquinonyl-3)-méthyl]- β -oxyméthylurée.



Elle forme des cristaux bruns fondant à 204°. Sa solution est jaune rouge dans l'acide sulfurique concentré et bleue dans les alcalis caustiques.

0,1600 gr. subst. ont donné 0,3486 gr. CO₂ et 0,0622 gr. H₂O

0,4424 gr. subst. ont donné 34,8 cm³ N₂ (19°, 708 mm.)

C ₁₇ H ₁₄ O ₆ N ₂	Calculé C 59,63	H 4,12	N 8,19%
	Trouvé „ 59,42	„ 4,35	„ 8,41%

b) Si l'on remplace dans l'exemple précédent la diméthylolurée par la *méthylol-phthalimide* on obtient la 3-phthaloyl-aminométhyl-1,2-dioxy-anthraquinone sous forme de cristaux bruns fondant à 310°.

0,2277 gr. subst. ont donné 0,5807 gr. CO₂ et 0,0675 gr. H₂O

0,1990 gr. subst. ont donné 7,0 cm³ N₂ (18°, 708 mm.)

C ₂₃ H ₁₃ O ₆ N	Calculé C 69,17	H 3,27	N 3,50%
	Trouvé „ 69,55	„ 3,32	„ 3,78%

c) *Saponification*. Suivant la méthode de saponification on peut obtenir des résultats différents.

On dissout 1 partie de α -[(1,2-dioxy-anthraquinonyl-3)-méthyl]- β -oxyméthylurée dans 10 parties d'acide sulfurique concentré à 60°. On ajoute ensuite prudemment de l'eau de façon à ce que la température monte à 160° et que l'acide soit alors à 65%. Il se dégage de l'aldéhyde formique et de l'anhydride sulfureux. Après quelques minutes on coule dans beaucoup d'eau, on filtre et on neutralise le liquide avec de la soude caustique jusqu'à ce que la couleur vire au bleu. On ajoute alors un peu d'acide acétique, la couleur disparaît et il se dépose des flocons bruns que l'on isole par filtration et lavage. Ce produit est la 3-amino-méthyl-1,2-dioxy-anthraquinone. Il ne peut être cristallisé, car il subit une décomposition. Il se dissout en jaune dans l'acide chlorhydrique ou sulfurique, en brun dans l'acide sulfurique concentré et en violet dans les alcalis caustiques. Il a des propriétés tinctorielles analogues à celles de l'alizarine.

0,1247 gr. subst. ont donné 6,4 cm³ N₂ (24°, 710 mm.)

C ₁₅ H ₁₁ O ₄ N	Calculé N 5,21	Trouvé 5,37%
--	----------------	--------------

On suspend 5 gr. de α -[(1,2-dioxy-anthraquinonyl-3)-méthyl]- β -oxyméthylurée dans 20 cm³ d'acide acétique glacial qui a été saturé à froid par l'acide chlorhydrique gazeux et on chauffe pendant 4 heures à 170° en tube scellé. On sépare par filtration un résidu noir de l'eau-mère acétique et on ajoute à cette solution de l'eau et un peu d'alcali dilué en prenant soin que la solution ne devienne pas alcaline. L'amine précipite alors sous forme d'un produit d'addition avec une molécule d'acide acétique qui peut être cristallisé dans le nitrobenzène.

0,1600 gr. subst. ont donné 0,3650 gr. CO ₂ et 0,0640 gr. H ₂ O			
0,1248 gr. subst. ont donné 4,8 cm ³ N ₂ (17°, 708 mm.)			
C ₁₅ H ₁₁ O ₄ N + CH ₃ COOH	Calculé C 61,99	H 4,59	N 4,25%
	Trouvé „ 62,22	„ 4,47	„ 4,15%

On obtient le même résultat en prenant comme produit originel la 3-phtaloyl-aminométhyl-1,2-dioxy-anthraquinone.

Dans les essais précédents on obtient toujours un produit secondaire insoluble, mais il est impur. Pour obtenir ce produit à l'état pur on procède de la façon suivante:

On chauffe pendant quelques minutes la 3-phtaloyl-aminométhyl-1,2-dioxy-anthraquinone avec une solution de soude caustique à 23%, on acidule la solution, on sépare et lave à fond le précipité qui s'est formé. Celui-ci est chauffé avec de l'acide acétique à 90% pendant 4 heures à 170°. Le produit de réaction est insoluble dans l'acide acétique. Il forme une poudre brune insoluble dans les dissolvants usuels, soluble en brun dans l'acide sulfurique concentré, en rouge dans les alcalis caustiques. Sa cuve d'hydrosulfite est brune. Il y a lieu d'admettre qu'on est en présence du 3,3'-(1,1',2,2'-tétraoxy-dianthraquinonyl)- α -oxy- β -aminoéthane de formule analogue à celle que nous avons donnée pour le dérivé chloré (X, page 1270).

0,2078 gr. subst. ont donné 5,2 cm ³ N ₂ (20,5°, 714 mm.)			
C ₃₀ H ₁₉ O ₉ N	Calculé 2,68	Trouvé 2,73%	

Autres condensations au moyen de diméthylurée.

1,1'-(2,2'-Dioxy-dianthraquinonyl)-diméthylurée.

Formule VI, page 1268.

On dissout 6 gr. de 2-oxy-anthraquinone dans 60 cm³ d'acide sulfurique concentré et l'on ajoute peu à peu 2,4 gr. de diméthylurée fraîchement préparée. Après 2 jours on coule sur de la glace pilée. On purifie le produit obtenu par extraction au Soxhlet des produits originels avec de l'alcool et cristallisation du résidu dans la pyridine.

Ce dérivé forme des cristaux vert jaune fondant à 250°. Il n'est soluble que dans les dissolvants de point d'ébullition élevé, mais il faut avoir soin en cristallisant qu'il n'y ait plus trace d'un acide quelconque.

0,2167 gr. subst. ont donné 0,5596 gr. CO ₂ et 0,0793 gr. H ₂ O			
0,1656 gr. subst. ont donné 7,8 cm ³ N ₂ (12°, 716 mm.)			
C ₃₁ H ₂₀ O ₇ N ₂	Calculé C 69,90	H 3,78	N 5,27%
	Trouvé „ 69,79	„ 4,05	„ 5,27%

Saponification. Le dérivé que nous venons de décrire résiste à la saponification alcaline. Il n'est pas changé par cuisson dans l'acide chlorhydrique concentré à l'ébullition, par contre il se transforme avec cet agent en tube scellé à 150°. On obtient alors le dérivé éthylène-diaminique (Formule IV, page 1265) sous forme de son produit de réduction (voir page 1267), mais il est mélangé à du dérivé glycolique correspondant. L'amine qui s'est formée d'abord a donc subi la transformation normale sous ces conditions.

1,1'-(2,2'-Dioxy-3,3'-dicarboxy-dianthraquinonyl)-diméthylurée.

(Formule VI, page 1268).

On condense comme il a été indiqué dans l'exemple précédent 6 gr. d'acide 2-oxy-anthraquinone-3-carbonique et 2,6 gr. de diméthylurée dans 120 cm³ d'acide sulfurique concentré. On enlève les produits originels par extraction à l'alcool et on cristallise le résidu dans un mélange à parties égales de pyridine et d'acide acétique glacial. On obtient de la sorte le produit de réaction sous forme de son sel de pyridine qui se décompose à 318°. Par cuisson dans l'acide chlorhydrique très dilué on transforme ce sel en acide libre.

L'acide ainsi obtenu forme une poudre vert jaune, insoluble dans les dissolvants de point d'ébullition bas et se décomposant dans les dissolvants de point d'ébullition élevé. L'acide sulfurique concentré le dissout en jaune, les alcalis en rouge.

Analyse du sel de pyridine.

0,2104 gr. subst. ont donné 0,5132 gr. CO ₂ et 0,0670 gr. H ₂ O			
0,1405 gr. subst. ont donné 9,8 cm ³ N ₂ (22°, 711 mm.)			
C ₃₃ H ₂₀ O ₁₁ N ₂ + 2 C ₅ H ₅ N	Calculé C 66,31	H 3,88	N 7,20%
	Trouvé „ 66,52	„ 3,48	„ 7,37%

Saponification. On cuit le produit précédent avec de l'acide chlorhydrique concentré pendant 4 heures à l'ébullition au réfrigérant ascendant, on dilue avec de l'eau et on sépare le produit par filtration. On l'extrait ensuite au *Soxhlet* avec de l'alcool jusqu'à ce que celui-ci ne soit presque plus coloré. Le résidu forme une poudre noirâtre sans point de fusion caractéristique, insoluble dans les dissolvants organiques, soluble en brun dans l'acide sulfurique concentré et en rouge dans les alcalis. Sa cuve d'hydrosulfite est rouge. C'est le 2-oxy-3-carboxy-isopyrrol-anthrone (Formule VIII, page 1268).

0,1772 gr. subst. ont donné 8,6 cm³ N₂ (15,5°, 707 mm.)

C₁₆H₉O₄N Calculé N 5,02 Trouvé N 5,26%

Si l'on ajoute de l'eau légèrement acidulée à l'alcool qui a servi à l'extraction, il se dépose un produit rouge très soluble dans les dissolvants organiques et qui teint la laine en solution acide en rouge-brun. C'est l'amine correspondante (Formule VII, page 1268) qui se transforme, si on la chauffe, en dérivé isopyrrol-anthrannique.

0,1656 gr. subst. ont donné 7,4 cm³ N₂ (19°, 704 mm.)

C₁₆H₁₁O₃N Calculé N 4,72 Trouvé N 4,75%

Ces deux produits ne sont pas transformés en dérivé éthylénique par les oxydants comme l'acide nitreux, ni par barbotage d'oxygène dans leur solution alcaline. Il faut en conclure qu'ils ne sont pas sous la même forme que ceux que nous avons obtenus jusqu'ici. Par contre, si on les chauffe avec de l'acide chlorhydrique à 150° ou avec de l'acide acétique à 170° en tube scellé, il se forme par soudure de deux molécules accompagnée d'autoréduction le dérivé éthylène-dianiniqué mélangé de dérivé glycolique correspondant.

Laboratoire de chimie II de l'Université de Fribourg (Suisse).

Über Cumaryl-2-aldehyd¹⁾ und einige andere Cumaronderivate

von Tadeus und Ignaz Reichstein.

(23. X. 30.)

Von den verschiedenen Heteroringen verdienen diejenigen besonderes Interesse, die in der Natur angetroffen werden. Zu diesen gehört auch das Cumaron. Am Ausbau der Cumarongruppe sind *Stoermer* und Mitarbeiter in hervorragender Weise beteiligt gewesen, doch haben diese Forscher vergeblich versucht, den Cumaryl-aldehyd (V) herzustellen²⁾.

Wie kürzlich mitgeteilt wurde³⁾, lässt sich die Aldehydgruppe in Furane mit freier α -Stelle nach der Blausäuremethode einführen. Das Cumaron, als Furanabkömmling, hätte auf diese Art den gesuchten Aldehyd ergeben sollen. Wie bereits dort erwähnt, versagt jedoch die Reaktion, die bei den eigentlichen Furanen relativ leicht und ohne Kondensationsmittel erfolgt, in diesem Falle vollkommen. Wie inzwischen gefunden wurde, gelingt es beim Cumaron auch durch Kondensationsmittel nicht, die Reaktion zu erzwingen, da es entweder unverändert bleibt (Zinkchlorid in Äther) oder lediglich polymerisiert wird (Aluminiumchlorid in Benzol), ohne dass Aldehydbildung eintritt.

Ebensowenig wie die Formylgruppe lassen sich in diesen Kern höhere Acylreste einführen, da auch hier entweder keine Reaktion oder lediglich Polymerisation, ohne Bildung von Ketonen erfolgt.

Es erscheint uns in diesem Zusammenhange nicht zufällig, dass das Cumaron die Fichtenspanreaktion der Furane nicht zeigt. Diese beruht nach *Erdmann*⁴⁾ auf einer Reaktion mit den aldehydischen Bestandteilen des Holzes, für die sich das Cumaron offenbar ebenfalls als zu träge erweist.

Um nun den Cumarylaldehyd trotzdem kennen zu lernen, blieb der Weg der Kernsynthese⁵⁾ oder der Umwandlung einer vorhandenen Seitenkette. Wir wählten den letzteren, der besonders aussichtsreich schien, weil von *Stoermer* und *Calov* bereits eine Substanz, die Cumaroyl-ameisensäure (IV) beschrieben⁶⁾ wurde, von welcher nach Analogien⁷⁾ zu erwarten war, dass sie sich, z. B. durch Kochen mit Anilin, leicht in den

¹⁾ Zur Nomenklatur vgl. *Meyer-Jacobson* Lehrbuch 2. Band, III. Teil S. 34 und 82. In der Literatur finden sich für Cumaron auch andere Bezifferungsarten, die uns jedoch weniger zweckmässig scheinen, da sie für analoge Verbindungen verschiedener Heteroringe keine einheitlichestellungsbezeichnung ergeben.

²⁾ *Stoermer, Schäfer*, B. **36**, 2866 (1903).

³⁾ *Helv.* **13**, 345 (1930). Es soll hier nachgetragen werden, dass der dort genannte Difuryläthan-5,5'-dialdehyd von *Fenton* und *Gostling* (*Soc.* **79**, 812 (1901)) auf anderem Wege erhalten worden war, worauf mich *W. R. Kirner* freundlich aufmerksam machte.

⁴⁾ B. **32**, 1218 (1899); **35**, 1859 (1902).

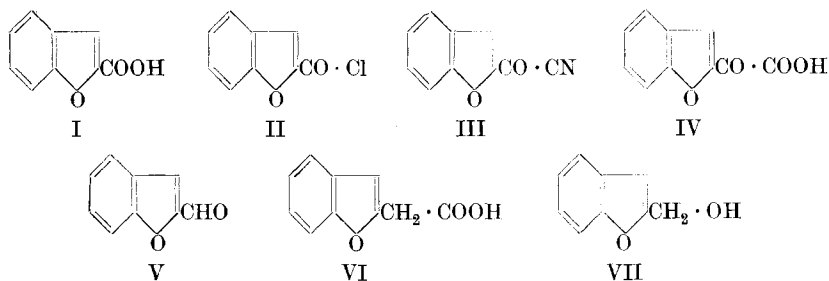
⁵⁾ Von *Stoermer* angekündigt, B. **30**, 1712 (1897), aber offenbar nicht ausgeführt.

⁶⁾ A. **312**, 332 (1900).

⁷⁾ *Bouveault*, Bl. [3] **15**, 1014 (1896); **17**, 363, 940 (1897).

Aldehyd überführen lassen würde. Dies ist in der Tat der Fall, womit dieser Körper nun zugänglich geworden ist.

Die Cumaroyl-ameisensäure (IV) wurde von den genannten Autoren aus 2-Acetyl-cumaron durch Oxydation mit Permanganat nach *Glückmann*¹⁾ bereitet, eine Methode, die in diesem Fall sehr wenig ergiebig ist. Besser gelingt die Herstellung nach dem Verfahren von *Claisen*²⁾ aus Cumarilsäure über das Chlorid und Cyanid. Es ergibt sich somit insgesamt der durch Formel I—V erläuterte Weg.



Ausserdem kann der Aldehyd vorteilhaft auch direkt aus dem Säurecyanid (III) durch Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure erhalten werden, wobei sich offenbar als Zwischenprodukt das Cyanhydrin bildet, das durch Einwirkung von kohlensauren Alkalien in der Wärme in Aldehyd und Blausäure gespalten wird. Auf analogem Weg hat *Kolbe*³⁾ bereits im Jahre 1856 das Benzoyl-cyanid in Benzaldehyd übergeführt. Die Ausbeuten waren in unserem Falle beim ersten kleinen Versuch recht gute. Es dürfte diese Abkürzung der Säurecyanidmethode zur Überführung einer Säure in den zugehörigen Aldehyd möglicherweise auch in anderen Fällen mit Vorteil zu versuchen sein.

Der so erhaltene Aldehyd besitzt die seiner Formel (V) zukommenden Eigenschaften und gibt die erwarteten Derivate. — Insbesondere wird mit Silberoxyd und verdünnter Natronlauge sofort reine Cumarilsäure gebildet, wodurch seine Konstitution sichergestellt ist. Mit starkem Alkali tritt sehr leicht die für „aromatische“ Aldehyde besonders charakteristische *Cannizzaro*'sche Reaktion ein, wodurch der entsprechende primäre Alkohol, das Cumaryl-carbinol (VII), zugänglich wird.

Auf einen charakteristischen Unterschied gegenüber Furfurol und substituierten Furfurolen soll noch hingewiesen werden. Diese Körper geben mit Anilin-acetat meist eine mehr oder weniger intensive Rotfärbung (orange bis blaurot), die zum analytischen Nachweis benutzt werden kann und die eine Spaltung des Furankernes anzeigt. Cumarylaldehyd gibt mit Anilin-acetat nur Gelbfärbung wie andere Aldehyde, es scheint keine wesentliche Spaltung des Kerns einzutreten, sonst hätte die oben beschriebene Umsetzung IV—V (das Anilid muss mit Säure zerlegt werden) auch nicht durchgeführt werden können.

Aus der Cumaroyl-ameisensäure konnte ferner durch Reduktion nach *Wolff-Kishner* leicht die Cumaryl-essigsäure (VI) gewonnen werden.

¹⁾ M. **10**, 664 (1889); **11**, 248 (1890).

²⁾ B. **31**, 1023 (1898); vergl. auch *Mautner*, B. **42**, 188 (1909).

³⁾ A. **98**, 347 (1856).

Experimenteller Teil.

Cumarilsäure-cyanid (III) (Cumaroyl-ameisensäure-nitril).

50 g Cumarilsäure (Smp. korr. 193—194°), mit überschüssigem Thionylchlorid unter Rückfluss gekocht und im Vakuum destilliert, gaben: 54 g Chlorid, Sdp.₁₄ mm ca. 130°, das sofort erstarrte. Es wurde in absolutem Äther gelöst, mit 23 g wasserfreier Blausäure versetzt und unter Kühlung mit Kältemischung und lebhaftem Schwenken eine Lösung von 27 g wasserfreiem Pyridin in absolutem Äther zufließen gelassen.

Nach zweistündigem Stehen wurde die Ätherlösung abgegossen und die feste Ausscheidung gründlich mit Äther ausgewaschen (neben Pyridinchlorhydrat ist darin ein schwerlösliches Nebenprodukt enthalten, das bei 155° unter lebhafter Zersetzung und Schwarzfärbung schmilzt). Die vereinigten Ätherlösungen wurden zunächst mehrmals mit verdünnter Salzsäure, dann mit verdünnter Natronlauge unter ständigem Eiszusatz gewaschen, dann gut getrocknet. Sie hinterliessen beim Abdestillieren 42 g rohes Cyanid als feste Masse, die noch viel Nebenprodukte enthielt.

Zur Reinigung wurde im Wurstkolben destilliert. Sdp.₁ mm ca. 115°. Es blieb viel schwarzer Rückstand. Erhalten wurden 23 g destilliertes Cyanid als gelbe Masse, das jetzt nur noch mit etwas Cumarilsäure verunreinigt war (durch Zersetzung, event. aus Nebenprodukten, bei der Destillation entstanden). Es wurde in Äther gelöst, mit eisgekühlter verdünnter Natronlauge ausgewaschen, gut getrocknet und der Äther abdestilliert. Die zurückbleibende gelbe Krystallmasse war schon sehr rein und diente zur weiteren Verarbeitung. Zur Analyse wurde aus Benzin umkrystallisiert.

Hellgelbe Nadeln; Smp. korr. 100—101°.

5,054 mg Subst. gaben 12,915 mg CO₂ und 1,41 mg H₂O

2,991 mg Subst. gaben 0,213 cm³ N₂ (23,5°, 756 mm)

C₁₀H₅O₂N (171,05) Ber. C 70,15 H 2,95 N 8,19%

Gef. „ 69,82 „ 3,11 „ 8,16%

Trocken ist der Körper recht haltbar. Wasser spaltet langsam in Cumarilsäure und Blausäure, Alkali beschleunigt diese Spaltung. Durch Kochen mit Alkohol wird Cumarilsäure-äthylester gebildet (Smp. 29—30°, Mischprobe).

*Cumaroyl-ameisensäure*¹⁾ (IV) (Cumaryl-glyoxylsäure).

20 g fein verriebenes Cyanid wurden in einer Glasstöpselflasche von ca. 1/2 Liter Inhalt mit 120 cm³ konz. Salzsäure übergossen, über Nacht auf der Maschine geschüttelt und dann eine Woche stehen gelassen. Der Inhalt war darauf zu einer festen Masse erstarrt, die nach Zugabe von 200 cm³ Wasser verrieben, abgesaugt und mit wenig Wasser gewaschen wurde.

¹⁾ A. 312, 332 (1900).

Diese feste Masse ist ein Gemisch von Cumaroyl-ameisensäure und ihrem Amid. Eine kleine Probe wurde getrennt. Ca. 2 g wurden in viel Äther gelöst und mit viel stark verdünnter (wegen schwer löslichem Natrium-Salz) Sodalösung ausgeschüttelt. Aus den vereinigten Sodalösungen wurden ca. 0,8 g Cumaroyl-ameisensäure gewonnen, Smp. ca. 153°. Der verbleibenden Ätherlösung konnte das Amid durch mehrmaliges Ausschütteln mit verdünnter Natronlauge entzogen und daraus durch verdünnte Säure unverändert wieder abgeschieden werden. Erhalten ca. 1,1 g Cumaroyl-ameisensäure-amid.

Aus Wasser gelbliche Nadelchen. Smp. korr. 187—188°.

4,400 mg Subst. gaben	10,220 mg CO ₂	und	1,50 mg H ₂ O
3,016 mg Subst. gaben	0,195 cm ³ N ₂	(24°, 759 mm)	
C ₁₀ H ₇ O ₃ N (189,06)	Ber. C 63,47	H 3,73	N 7,41%
	Gef. „ 63,35	„ 3,79	„ 7,42%

Das Amid lässt sich im Gegensatz zum Nitril leicht mit Alkali zu Cumaroyl-ameisensäure verseifen. Die verbliebene Hauptmenge des obigen Gemisches wurde daher mit überschüssiger wässriger Kalilauge (ca. 25 g KOH enthaltend) heiss gelöst und ca. 1/4 Stunde gekocht, bis kein Ammoniak mehr entwich. Die heisse, orange gefärbte Lösung wurde mit überschüssiger Salzsäure versetzt. Beim Abkühlen erstarrte alles zu einem Brei hellbrauner Krystallblättchen, die abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Exsikkator getrocknet wurden. 17,5 g Smp. korr. 150—152°, also schon sehr rein und für die weiteren Umsetzungen ausreichend.

Zur völligen Reinigung destilliert man im Hochvakuum, wobei die Hauptmenge unter 1 mm Druck unzersetzt bei ca. 150° übergeht. Ein beträchtlicher Teil sublimiert schon vorher. Das gelbe Destillat erstarrt sofort. Dann wird aus absolutem Toluol umkrystallisiert. Blassgelbe Blättchen, Smp. korr. 157—158°. Die gelbe Farbe ist sicher Eigenfarbe und beruht nicht auf Verunreinigungen. Aus Wasser werden ebenfalls blassgelbe Blättchen erhalten. Das Natriumsalz ist sehr schwer löslich und kann zur Trennung z. B. von Cumarilsäure sehr gut verwendet werden.

Cumaryl-aldehyd (V).

10 g Cumaroyl-ameisensäure wurden in einem geräumigen Rundkolben mit 25 g Anilin versetzt und im Ölbade 10 Minuten zum Sieden erhitzt (schäumt anfangs sehr stark). Nach dem Abkühlen wurde mit Äther gelöst und mit einer Mischung von 60 cm³ konz. Salzsäure mit 200 cm³ Wasser sehr kräftig durchgeschüttelt. Es tritt Rotfärbung und Abscheidung von etwas dunklem Harz ein. Die abgelassene Säure wird noch einmal mit frischem Äther erschöpft und die Auszüge der Reihe nach mit verdünnter Salzsäure und dann mit verdünnter Natronlauge gewaschen etc.

Die Hochvakuumdestillation gab 3,5 g Aldehyd, Sdp._{1 mm} 90—100° (45,6% der Theorie). Es blieb ein geringer gelber Kolbenrückstand.

Der Körper war bereits praktisch rein; dies zeigte sich bei der Reinigung über die Bisulfitverbindung.

Durch kräftiges Schütteln mit überschüssigem konz. Bisulfit bildet sich unter spontaner Erwärmung die schwerlösliche feste Verbindung. Sie wurde abgesaugt, mit Bisulfitlösung, dann mit Alkohol und Äther gut ausgewaschen und mit wässriger Pottasche durch gelindes Erwärmen zerlegt (nach mehrmaligem Ausziehen mit Äther gibt man zweckmässig etwas Kalilauge zu und äthert vollständig aus ohne wieder zu erwärmen).

Erhalten wurden 3,4 g fast farbloser Aldehyd, Sdp._{13 mm} 130—131°.

Erstarrt beim Kühlen. Smp. 9—9,5°.

Der Körper riecht bittermandelartig. Anilin-acetat wird nur gelb gefärbt.

Semicarbazon. Gelbliche Nadeln aus Alkohol. Smp. korr. 245—246° (Zersetzung.)

4,750 mg Subst. gaben 10,280 mg CO₂ und 1,90 mg H₂O

C₁₀H₉O₂N₃ (203,10) Ber. C 59,08 H 4,46%

Gef. „ 59,02 „ 4,44%

Phenylhydrazon. Blassgelbe Krystalle aus Alkohol. Smp. 136—138°. Färbt sich im Dunkeln äusserlich bald rosa, wird am Licht wieder gelb.

β-Naphtylamid. Hellgelbe Blättchen aus Alkohol. Smp. korr. 116,5—118°.

Cyanhydrin. Etwas reine Bisulfitverbindung wurde durch gelindes Erwärmen in ziemlich viel Wasser gelöst und mit geringem Überschuss von Kaliumcyanid in etwas Wasser versetzt. Das sofort ausfallende Öl wurde mit Äther gesammelt, getrocknet und der Äther abgesaugt. Der ganz ätherfreie Rückstand krystallisierte allmählich, die gelbe etwas klebrige Krystallmasse wurde mit Pentan gewaschen, dann aus Benzol-Benzin umkrystallisiert. Farblose Blättchen. Smp. 66,5—68°. Zur Analyse wurde nur kurz im Hochvakuum getrocknet.

4,739 mg Subst. gaben 12,060 mg CO₂ und 1,78 mg H₂O

3,102 mg Subst. gaben 0,212 cm³ N₂ (18°, 769 mm)

C₁₀H₇O₂N (173,07) Ber. C 69,34 H 4,08 N 8,10%

Gef. „ 69,41 „ 4,17 „ 8,11%

Der Körper ist ziemlich zersetzlich, besonders durch Alkali.

Direkte Herstellung des Aldehyds durch Reduktion des Säure-cyanides.

0,2 g Cumarilsäure-cyanid wurden in etwas Eisessig gelöst, mit 0,12 g Zinkstaub versetzt, einige Minuten erwärmt, nach Zusatz von etwas Wasser kurz gekocht, mit überschüssiger Pottaschelösung versetzt und

mit Wasserdampf destilliert (zur Spaltung des erwarteten Cyanhydrins). Das Destillat wurde mit Äther ausgezogen. Aus dem Ätherrückstand wurde 0,1 g reines Semicarbazon erhalten (= 42% der Theorie).

Die Reduktion darf nicht in alkoholischer Lösung vorgenommen werden, da aus dem Cyanid sonst einfach Cumarilsäure-ester entsteht.

Oxydation.

Einige Tropfen Aldehyd wurden in etwas Alkohol gelöst, überschüssiges, frisch gefälltes, zuletzt mit Alkohol gewaschenes Silberoxyd zugegeben und unter Umrühren so lange verdünnte Natronlauge zugetropft, bis die alkalische Reaktion dauernd bestehen blieb. Nach Zugabe eines weiteren geringen Überschusses an Lauge wurde 10 Minuten stehen gelassen, filtriert und das blanke Filtrat mit Salzsäure angesäuert. Es fiel sofort reine Cumarilsäure aus. Smp. korr., Mischprobe: 197—198°.

Cumaryl-carbinol (VII). Cannizzaro'sche Reaktion.

2 g Cumaryl-aldehyd wurden in einer Glasstöpselflasche mit einer erkalteten Lösung von 1,5 g Kaliumhydroxyd in 2 cm³ Wasser durchgeschüttelt. Unter spontaner Erwärmung erstarrte die Mischung fast sofort, sodass noch mehr starke Kalilauge zugegeben werden musste, um eine gründliche Durchmischung zu erreichen. Dann wurde 2 Stunden auf der Maschine geschüttelt. Es wurde mit viel Wasser gelöst, mit Kohlendioxyd fast gesättigt und mit Äther ausgezogen. Die Ätherauszüge wurden zunächst mit Soda gewaschen, dann mit 20 cm³ konz. Natriumbisulfit-Lösung auf der Maschine 2 Stunden geschüttelt, mit Wasser, dann mit Sodalösung gut ausgewaschen, getrocknet etc.

Die Hochvakuumdestillation gab: 1,0 g dickes Öl, Sdp._{1 mm} 105 bis 110°. Krystallisiert allmählich. Nach dem Abschleudern in der Zentrifuge farblose Nadeln, Smp. ca. 26°, an der Luft leicht zerfliesslich.

p-Nitro-benzoat, blassgelbe wollige Nadeln aus Benzin, mit Äther gewaschen, darin ziemlich schwer löslich. Smp. korr. 145—146°.

4,898 mg Subst. gaben	11,560 mg CO ₂	und	1,63 mg H ₂ O
3,118 mg Subst. gaben	0,132 cm ³ N ₂	(23°, 750 mm)	
C ₁₆ H ₁₁ O ₅ N (297,10)	Ber. C 64,63	H 3,73	N 4,72%
	Gef. „ 64,37	„ 3,70	„ 4,82%

Cumaryl-essigsäure (VI).

In einem kleinen Rundkolben wurden 2 g Cumaroyl-ameisensäure in absolutem Alkohol gelöst, 2 cm³ wasserfreies Hydrazin-hydrat zugesetzt, und hierauf eine Lösung von 1,5 g Natrium in 20 cm³ absolutem Alkohol. Dann wurde im Ölbad langsam eingedampft. Die Mischung schäumt anfangs stark, dann lässt das Schäumen nach, es destilliert Alkohol, Wasser und Hydrazin ab, durch Absaugen der Dämpfe wird das Eintrocknen beschleunigt. Die trockene Salzmasse wurde zur Sicherheit noch 10 Minuten im Ölbad von 200° belassen.

Nach dem Abkühlen wurde in Wasser gelöst, mit Salzsäure ausgefällt und die schwach braune Fällung unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Zur völligen Reinigung wurde im Hochvakuum destilliert. Sdp._{1 mm} ca. 145°. Aus wenig Benzol wurden dann sofort farblose Krystalle erhalten. Smp. 98—99° korr.

4,219 mg Subst. gaben 10,510 mg CO₂ und 1,71 mg H₂O

C ₁₀ H ₈ O ₃ (176,07)	Ber. C 68,15	H 4,58%
	Gef. „ 67,94	„ 4,51%

Zürich-Albisrieden, Chem. Labor. Dr. Ing. *Tadeus Reichstein*.

Die Konfiguration des Nor-valins

von P. Karrer und H. Schneider.

(24. X. 30.)

Zu den wenigen konfiguratив noch nicht abgeklärten Aminosäuren gehört das Nor-valin, dessen rechtsdrehende Form *Abderhalden*¹⁾ kürzlich aus Proteinen in reinem Zustand dargestellt hat.

Die Konfiguration dieser Aminosäure liess sich eindeutig auf folgendem Wege bestimmen:

Wir haben die optisch aktive, linksdrehende Allyl-hippursäure einerseits durch Oxydation mit Kaliumpermanganat zur d-(—)-Benzoyl-asparaginsäure abgebaut, die auch aus der d-Asparaginsäure durch Benzoylierung erhalten wird; andererseits wurde dieselbe (—)-Allyl-hippursäure durch Reduktion in linksdrehendes Benzoyl-nor-valin übergeführt, das mit derselben optischen Aktivität auch aus dem (—)-Nor-valin dargestellt werden kann. Dadurch wird bewiesen, dass das rechtsdrehende Nor-valin des Eiweisses dieselbe Konfiguration wie die natürliche l-Asparaginsäure besitzt, d. h. es gehört ebenfalls der l-Reihe an. (Vergl. das Schema S. 1282).

Die optisch aktive Allyl-hippursäure wurde im wesentlichen nach der Vorschrift von *Soerensen*²⁾ dargestellt, wobei allerdings in Einzelheiten gewisse Modifikationen der Methode Anwendung fanden. Für die Darstellungsvorschrift sowie für die Überlassung von Impfmateriel sind wir Herrn Prof. *Soerensen* zu bestem Dank verpflichtet.

¹⁾ *Abderhalden* und *Bahn*, B. **63**, 914 (1930). Vgl. auch *Abderhalden* und *Kürtens*, Fermentforschung IV, 327 (1921).

²⁾ C. r. Carlsberg **11**, 219 (1916), sowie private Mitteilungen.

l(-)-Histidin	[α] _D = - 39,7°	
l(+)-Arginin	„ = + 26,5°	
l(+)-Ornithin	„ = + 16,8°	(als salzs. Salz)
l(+)-Lysin	„ = + 15,3°	(als salzs. Salz)
l(-)-Asparaginsäure	„ = + 6°	(21,5°, bei höherer Temp. linksdrehend)
l(+)-Glutaminsäure	„ = + 12,0°	
l(+)-Oxy-glutaminsäure		rechtsdrehend
l(-)-Prolin	[α] _D = - 81,9°	
l(-)-Oxy-prolin	„ = - 80,0°	

Experimenteller Teil.

d,l-Allyl-hippursäure.

Die Säure stellten wir durch Umsatz des Natrium-phtalimid-malonesters mit Allylbromid, nachfolgender Abspaltung der Phtalsäure und darauffolgende Benzoylierung des so entstehenden Allylglycocolls nach *Soerensen* her¹⁾.

Als besonders wichtig erwies sich, dass der zur Herstellung des Natrium-phtalimid-malonesters verwendete Alkohol absolut wasserfrei ist, da schon ein sehr geringer Wassergehalt durch das dann entstehende Natriumhydroxyd verseifend auf den Phtalimid-malonester wirkt.

Zur Verwendung gelangte deshalb nur Alkohol, der durch Zufügen von metallischem Natrium und nachfolgende Destillation absolut wasserfrei gemacht war.

Bei der Umsetzung des Phtalimid-malonesters mit dem Natriumäthylat zeigte es sich vorteilhaft, einen Überschuss von Alkohol zum Auflösen des Phtalimid-malonesters zu verwenden, und die so bereitete Lösung zur warmen Lösung des Natriumäthylates zuzufügen. Unter kurzem Aufkochen des Alkohols vollzieht sich der Umsatz quantitativ. Diese Arbeitsweise bietet der von *Soerensen* angegebenen gegenüber den Vorteil, dass die Reaktion in Lösung, und darum quantitativ verläuft, wogegen das Einführen des festen Phtalimid-malonesters in die Lösung des Natriumäthylates unvermeidlich zur Bildung von Klumpen und dadurch zu unvollständiger Reaktion führt.

Zur Einführung des Allylrestes wurde mit gleichem Erfolg an Stelle von Allyljodid Allylbromid verwendet. Ausser der grösseren Billigkeit bringt die Verwendung des Bromides noch den Vorteil, dass der entstehende Allyl-phtalimid-malonester nicht durch Jod verunreinigt und dunkel gefärbt ist, was bei Verwendung von Allyljodid meist der Fall ist²⁾.

Die Krystallisation des gebildeten Allyl-phtalimid-malonesters geht augenblicklich und mit grosser Leichtigkeit vor sich, wenn an der Stelle des von *Soerensen* verwendeten wässrigen Alkohols, der oft

¹⁾ C. r. Carlsberg 11, 219 (1916).

²⁾ Für die Überlassung einer grösseren Menge Allylbromid sind wir der *Gesellschaft für Chemische Industrie (Ciba)* in Basel zu Dank verpflichtet.

ölige Abscheidungen veranlasst, absoluter Alkohol zum Aufnehmen des durch Destillation mit Wasserdampf von überschüssigem Allylbromid befreiten, mit Wasser gewaschenen, ausgefrorenen Reaktionsproduktes verwendet wird.

Das nach der Benzoylierung erhaltene Gemisch von Benzoesäure und Allyl-hippursäure wird zweckmässig ohne vorhergehende Reinigung einmal aus Benzol umkrystallisiert. Denn die so krystallinisch erhaltene Masse lässt sich durch Ausziehen mit Petroläther im kontinuierlichen Heiss-Extraktionsapparat viel leichter von Benzoesäure befreien, als die vor dem Umkrystallisieren meist klebrige und kompakte Substanz.

Ausbeute und physikalische Konstanten der von uns erhaltenen Allyl-hippursäure entsprachen vollkommen den Angaben *Soeren's*¹⁾.

d(-)-Allyl-hippursäures Brucin.

75,3 g Allyl-hippursäure (Smp. 107° uncorr.) lösten wir in 75,3 cm³ 5-n. Natronlauge. Eine gleichzeitig bereitete Lösung von 160,3 g Brucin (mit 4 Mol Krystallwasser) in 75,3 cm³ 5-n. Salzsäure und 250 cm³ Wasser, die unter schwachem Erwärmen am Wasserbad hergestellt war, filtrierte an der Saugpumpe in die Lösung des Natriumsalzes der Allyl-hippursäure ein. Die viskose Flüssigkeit wurde durch Umrühren gut gemischt und durch Einstellen in Eis auf 0° abgekühlt. Sodann impften wir die stark violett fluoreszierende Lösung mit etwas *d*(-)-allyl-hippursäurem Brucin, kratzten an den Gefässwänden und liessen über Nacht bei 0° stehen.

Der andern Tags reichlich abgeschiedene Krystallbrei wurde abgesogen und mit 30 cm³ eiskaltem Wasser nachgewaschen.

Die Ausbeute an schneeweissen, feine Nadeln bildenden Krystallen betrug lufttrocken 103 g. Die Drehung der im Vakuum über Phosphor-pentoxyd bei 50° getrockneten Substanz war $[\alpha]_D^{20} = -27,3^\circ$.

Zur Erreichung der maximalen Drehung krystallisierten wir das Brucinsalz neunmal aus je 50 cm³ Wasser um. Dabei zeigte die spezifische Drehung von der sechsten Krystallisation ab einen zwischen $[\alpha]_D^{20} = -41,5^\circ$ und $[\alpha]_D^{20} = -40,5^\circ$ schwankenden Wert. Die Ausbeute betrug zuletzt 32 g lufttrockenes Salz.

Als definitiven Drehwert bestimmten wir:

0,0668 g Subst., Gesamtgewicht der wässrigen Lösung 10,9294 g, Rohrlänge 1 dm

$$\alpha_D = -0,25^\circ \quad [\alpha]_D^{20} = -40,9^\circ$$

Das Brucinsalz der *d*(-)-Allyl-hippursäure konnte auch aus einem Gemisch von gleichen Teilen Benzol und Petroläther krystallisiert erhalten werden. Jedoch wurde dieser Weg nie zur Spaltung grösserer Mengen Säure benutzt.

¹⁾ I. c. S. 212.

l(+)-Allyl-hippursäures Brucin.

Die nach Abtrennung der Hauptmenge des *d*(-)-allyl-hippursäuren Brucins verbleibende Mutterlauge gab nach dem Eindampfen auf die Hälfte des Volumens noch eine kleine Menge von sehr unreinen *d*(-)-allyl-hippursäurem Salz ab.

Die nach Abtrennung dieses Restes verbleibende Mutterlauge, die auch bei stärkstem Eindampfen nicht zum Krystallisieren zu bringen war, wurde direkt zur Herstellung der (+)-Allyl-hippursäure verwendet.

d(-)-Allyl-hippursäure.

32 g (-)-allyl-hippursäures Brucin lösten wir in 50 cm³ Wasser und versetzten mit einem Überschuss konz. Salzsäure. Sodann schüttelten wir sofort dreimal mit je 50 cm³ Äther aus. Die Ätherextrakte wurden jedesmal mit je 5 cm³ Wasser gewaschen und dann zusammen über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Verjagen des Äthers im Vakuum blieb ein gelbes Öl, das bald krystallinisch erstarrte. Die Masse löste sich leicht in 20 cm³ kochendem Benzol. Aus der heiss filtrierte Lösung schieden sich beim Abkühlen schneeweisse Blättchen ab. Nach dem Absaugen und Trocknen an der Luft blieben 8 g reinste *d*(-)-Allyl-hippursäure. Aus der Benzol-Mutterlauge konnten noch weitere 1,6 g reine Säure isoliert werden.

Die *d*(-)-Allyl-hippursäure schmolz bei 89° (unkorr.). Sie ist in Benzol und Wasser viel leichter löslich als die racemische Verbindung. Beim Aufnehmen des Brucinsalzes in zu viel Wasser tritt deshalb beim Ansäuern mit Salzsäure keine Trübung durch sich abscheidende Allyl-hippursäure ein. Die Säure kann in diesem Fall aus der Lösung durch Extraktion mit Äther gewonnen werden.

0,01012 g Subst. gaben 0,62 cm³ N₂ (18°, 706 mm)
 C₁₂H₁₃O₃N Ber. N 6,39 Gef. N 6,59%

Zur Bestimmung der optischen Aktivität löste man die Substanz in Wasser und fügte pro Mol Allyl-hippursäure 1 Mol Kaliumhydroxyd hinzu.

0,1152 g Subst., 2,2018 g Gesamtgewicht der Lösung, Rohrlänge 2,5 cm
 $\alpha_D = -0,42^\circ$ $[\alpha]_D^{20} = -32,11^\circ$

Weitere, weniger stark drehende (-)-Allyl-hippursäurepräparate konnten aus den Mutterlaugen der verschiedenen Umkrystallisationen des (-)-allyl-hippursäuren Brucins gewonnen werden.

l(+)-Allyl-hippursäure.

Die nach zweimaliger Abtrennung von (-)-allyl-hippursäurem Brucin zurückbleibende, bis zur syrupösen Konsistenz eingedampfte Mutterlauge ergab nach der Aufarbeitung, die der bei der *d*(-)-Allyl-hippursäure beschriebenen entsprach, eine *l*(+)-Allyl-hippursäure vom

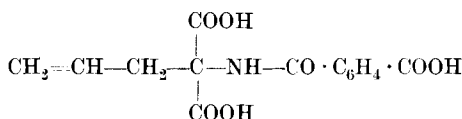
Smp. 90° (unkorr.). Die Löslichkeitsverhältnisse waren dieselben wie die der d(-)-Allyl-hippursäure.

Drehungsbestimmung:

0,0986 g Subst., 11,207 g Gesamtgewicht der Lösung (Wasser + 1 Mol KOH pro 1 Mol Säure), Rohrlänge 1 dm

$$\alpha_D = + 0,29^0 \quad [\alpha]_D^{18} = + 32,9^0$$

Allyl-phtalamid-malonsäure.



Dieser Körper, der nach *Soerensen's* Auffassung¹⁾ bei der Verseifung des Allyl-phtalimid-malonesters als Zwischenprodukt entsteht, konnte bei dieser Reaktionsstufe gefasst und durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol gereinigt werden. Smp. 156° (unkorr.) unter Zersetzung.

Titration mittels 0,1-n. Natronlauge. Indikator: Phenolphthalein.

0,0780 g in 10 cm³ Wasser mit 10 cm³ Alkohol gelöst verbrauchten 7,64 cm³

0,1-n. Natronlauge

Ber. 7,60 cm³ 0,1-n. Natronlauge für eine Tricarbonsäure obiger Zusammensetzung

0,0224 g Subst. gaben 0,88 cm³ N₂ (20°, 731 mm)

C₁₄H₁₃O₇N Ber. N 4,56 Gef. N 4,5%

l(+)-Benzoyl-asparaginsäure aus l(+)-Allyl-hippursäure.

Zu einer Lösung von 1,0228 g l(+)-Allyl-hippursäure ($[\alpha]_D^{18} = + 32,9^0$) in 9 cm³ n. Kalilauge gaben wir eine solche von 1,15 g Kaliumpermanganat in 40 cm³ Wasser, die mit 1,4 cm³ konz. Schwefelsäure angesäuert worden war. Die Mischung beider Lösungen erfolgte durch Eingiessen der Permanganatlösung in die Lösung des Kaliumsalzes in einem Zuge. Es trat augenblickliche Entfärbung des Permanganates ein. Die Lösung erwärmte sich schwach und schied nach kurzer Zeit reichlich Braunstein ab. Das Reaktionsgemisch blieb eine Stunde sich selbst überlassen und wurde dann durch Filtrieren vom Braunstein befreit. Den Filtrerrückstand wuschen wir mit 5 cm³ Wasser und dampften das schwach gelb gefärbte Filtrat bei 23 mm und 40° bis auf 10 cm³ ein. Die zurückbleibende Lösung stand über Nacht auf Eis und schied dabei reichlich Krystalle ab. Diese sogen wir ab und wuschen sie mit wenig eiskaltem Wasser nach.

Die Ausbeute betrug 0,36 g, was 78,5% der Theorie entspricht.

Das Umkrystallisieren der so erhaltenen Benzoyl-asparaginsäure bereitete insofern Schwierigkeiten, als leicht übersättigte Lösungen entstanden, die erst beim Eindunsten über Phosphorpentoxyd im Vakuum den Körper wieder auskrystallisieren liessen. Smp. 176° (unkorr.).

¹⁾ C. r. Carlsberg **11**, 219 (1916).

Drehungsbestimmung:

0,1028 g Subst., Gesamtgewicht der Lösung (Wasser + 2 Mol KOH pro Mol Säure)
10,4928 g, Rohrlänge 1 dm

$$\alpha_D = +0,22^\circ \quad [\alpha]_D^{19} = +22,4^\circ$$

0,007485 g Subst. gaben 0,01539 g CO₂ und 0,003065 g H₂O

C ₁₁ H ₁₁ O ₅ N	Ber. C 55,67	H 4,67%
	Gef. „ 56,08	„ 4,58%

Die von *E. Fischer*¹⁾ beschriebene (+)-Benzoyl-asparaginsäure zeigt einen Schmelzpunkt von 181⁰ (korr.) und eine spezifische Drehung von $[\alpha]_D^{20} = +37,4^\circ$.

Demnach scheint bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat eine schwache Racemisierung eingetreten zu sein.

d(-)-Benzoyl-asparaginsäure aus d(-)-Allyl-hippursäure.

Die Herstellung erfolgte genau gemäss den vorstehenden Angaben für den Antipoden.

Smp. 175⁰ (unkorr.).

0,005295 g Subst. gaben 0,010835 g CO₂ und 0,002470 g H₂O

C ₁₁ H ₁₁ O ₅ N	Ber. C 55,67	H 4,67%
	Gef. „ 56,1	„ 5,1%

Da nur 0,44 g d(-)-Allyl-hippursäure zur Verarbeitung gelangten, war die nach Ausführung der Analysen noch zur Verfügung stehende Substanzmenge so gering, dass eine quantitative Bestimmung des Drehwertes nicht mehr möglich war. Jedoch konnte an den Mutterlaugen die negative Drehung deutlich festgestellt werden.

d,l-Benzoyl-asparaginsäure aus d,l-Allyl-hippursäure.

Die racemische Benzoyl-asparaginsäure haben wir auf dem gleichen Wege, der für die optisch aktiven Verbindungen beschrieben wurde, erhalten.

Ausserdem gelang jedoch auch die Isolierung aus den Produkten eines mit 5 g d,l-Allyl-hippursäure vorgenommenen Ozonabbaus.

Die Ozonisierung wurde in Eisessig als Lösungsmittel ausgeführt und gemäss den beim Ozonabbau des Histidins gesammelten Erfahrungen²⁾ aufgearbeitet. Jedoch betrug die Menge der auf diesem Weg erhaltenen d,l-Benzoyl-asparaginsäure im besten Falle 50 mg aus 5 g Allyl-hippursäure.

Sowohl beim Permanganat- wie beim Ozonabbau erhielten wir die d,l-Benzoyl-asparaginsäure als ein Monohydrat, dessen Krystallwasser nur durch tagelang währendes Trocknen im Hochvakuum über Phosphorpentoxyd abgegeben wurde.

¹⁾ B. 32, 2459 (1899).

²⁾ W. Langenbeck, B. 58, 227 (1925).

Das stabile Monohydrat der d,l-Benzoyl-asparaginsäure zeigte den Schmelzpunkt von 119° (unkorr.), sinterte jedoch bei längerem Erwärmen schon merklich bei 70°.

0,007230 g Subst. gaben 0,01368 g CO₂ und 0,003385 g H₂O

0,01110 g Subst. gaben 0,57 cm³ N₂ (22°, 731 mm)

C ₁₁ H ₁₁ O ₅ N, H ₂ O	Ber. C 51,74	H 5,13	N 5,5%
	Gef. „ 51,60	„ 5,23	„ 5,5%

Titration der Carboxylgruppen: Indikator Phenolphthalein

I. 0,0246 g Subst. verbrauchten 19,1 cm³ 0,01-n. Natronlauge

II. 0,0250 g Subst. verbrauchten 20,1 cm³ 0,01-n. Natronlauge

Gef. COOH-Gruppen: I. 1,98 II. 2,08

l(+)-Benzoyl-nor-valin aus l(+)-Allyl-hippursäure.

0,6932 g l(+)-Allyl-hippursäure ($[\alpha]_D^{18} = +32,9^\circ$) lösten wir in n. Kalilauge zu genau neutraler Lösung. Sodann gaben wir 20 mg aus Platinoxid frisch reduziertes Platin hinzu und reduzierten in der üblichen Weise durch Schütteln in Wasserstoffatmosphäre.

Innerhalb von zwei Stunden hatte die Lösung 73 cm³ Wasserstoff aufgenommen. Die Absorption kam sodann von selbst zum Stillstand. (Menge des theoretisch aufzunehmenden Wasserstoffs: 70 cm³.)

Nach Abfiltrieren des Platins säuerten wir die Flüssigkeit mit konz. Salzsäure an und nahmen die sich bildende Abscheidung durch mehrfaches Ausschütteln in Äther auf. Der mit Natriumsulfat getrocknete Ätherextrakt hinterliess nach dem Verjagen des Äthers im Vakuum ein gelbes Öl, das auf gewöhnlichem Weg nicht zum Krystallisieren gebracht werden konnte. Deshalb nahmen wir es in wenig n. Kalilauge auf und versetzten die so erhaltene Lösung tropfenweise mit konz. Salzsäure, bis eine bleibende Trübung auftrat. Beim Stehen im Eisschrank über Nacht schied sich eine Substanz in Form eines aus verfilzten Nadeln bestehenden Krystallbreis ab. Wir sogen ab und wuschen mit wenig eiskaltem Wasser.

Das erhaltene Produkt, das sich nunmehr aus einem Gemisch von 20% Äthylalkohol und 80% Wasser umkrystallisieren liess, reinigten wir auf diesem Wege durch mehrmalige Umkrystallisation.

Der ausserordentlich niedrige Schmelzpunkt von 64° (unkorr.), sowie die Analysenwerte liessen auf ein Hydrat des Benzoyl-nor-valins schliessen.

0,00898 g Subst. gaben 0,49 cm³ N₂ (19°, 722 mm)

C ₁₂ H ₁₅ O ₃ N, H ₂ O	Ber. N 5,85%
	Gef. „ 6,06%

Da die Verbindung schon bei einer Temperatur von 40—50° merklich sinterte, konnte der Entzug des Krystallwassers nur bei gewöhnlicher Temperatur durchgeführt werden und nahm deshalb ziemlich lange Zeit in Anspruch.

Nach insgesamt 60-stündigem Trocknen über Phosphorpentoxyd im Hochvakuum bei einem Druck von etwa 0,001 mm bei Zimmertemperatur stieg der Schmelzpunkt auf 95° (unkorr.). Die Analysenwerte ergaben, dass nunmehr wasserfreies l(+)-Benzoyl-nor-valin vorlag.

0,00689 g Subst. gaben 0,01645 g CO₂ und 0,00417 g H₂O

0,00682 g Subst. gaben 0,40 cm³ N₂ (19°, 726 mm)

C ₁₂ H ₁₅ O ₃ N	Ber. C 65,12	H 6,83	N 6,33%
	Gef. „ 65,11	„ 6,77	„ 6,55%

Bestimmung der optischen Drehung:

0,0952 g Subst., Gesamtgewicht der Lösung (Wasser + 1 Mol KOH pro 1 Mol Säure) 10,8367 g, Rohrlänge 1 dm

$$\alpha_D = +0,123^\circ \quad [\alpha]_D^{20} = +14,0^\circ$$

d(-)-Benzoyl-nor-valin aus d(-)-Allyl-hippursäure.

Diese Verbindung wurde auf demselben Weg wie die vorstehende erhalten. Zur Verwendung kam eine (-)-Allyl-hippursäure mit $[\alpha]_D = -32,11^\circ$. Das d(-)-Benzoyl-nor-valin entstand zunächst ebenfalls als Monohydrat, das bei entsprechendem Trocknen in den wasserfreien Körper überging.

Smp. 97° (unkorr.).

0,01553 g Subst. gaben 0,95 cm³ N₂ (19°, 715 mm)

Ber. N 6,33 Gef. N 6,7%

Drehungsbestimmung:

0,0923 g Subst., Gesamtgewicht der Lösung (Wasser + 1 Mol KOH pro 1 Mol Benzoyl-nor-valin) 10,9470 g, Rohrlänge 1 dm

$$\alpha_D = -0,11^\circ \quad [\alpha]_D^{19} = -13,1^\circ$$

Die Hydrierung in Eisessig als Lösungsmittel führte zwar auch zu Benzoyl-nor-valin, jedoch trat überraschenderweise bei dieser Arbeitsmethode vollständige Racemisierung ein, so dass d,l-Benzoyl-nor-valin erhalten werden konnte, das die in der Literatur beschriebenen Eigenschaften zeigte.

d(-)-Benzoyl-nor-valin aus d(-)-Nor-valin.

1. d(-)-Nor-valin.

d(-)-Nor-valin erhielten wir in guter Ausbeute durch Spaltung der Formylverbindung des d,l-Nor-valins mittels der Brucinsalze.

Das d,l-Nor-valin stellten wir uns aus Normalvaleriansäure mit wässrigem Ammoniak bei Brutschranktemperatur nach der neuen, bequemen Methode von *Abderhalden* und *Bahn*¹⁾ her.

Die Zerlegung in die optisch aktiven Komponenten geschah über das Brucinsalz der Formylverbindung.

Für das Brucinsalz des *d* (-)-Formyl-nor-valins fanden wir folgenden Drehwert:

0,2364 g Subst., Gesamtgewicht der wässrigen Lösung 11,4054 g, Rohrlänge 1 dm

$$\alpha_D = -0,4^\circ \quad [\alpha]_D^{18} = -19,31^\circ$$

¹⁾ B. 63, 920 (1930).

Das nach Abspaltung des Formylrestes erhaltene d(—)-Nor-valin zeigte die in der Literatur beschriebenen Eigenschaften.

Drehwertbestimmung:

0,2398 g Subst., Gesamtgewicht der Lösung (Lösungsmittel 20%, Salzsäure) 12,0398 g, Rohrlänge 1 dm

$$\alpha_D = -0,435^0 \quad [\alpha]_D^{19} = -21,84^0$$

Der in der Literatur angegebene Wert von $-24,2^0$ ist etwas höher. Wahrscheinlich kann man durch oftmaliges Umkrystallisieren des Brucinsalzes des d(—)-Formyl-nor-valins, das aber mit grossen Verlusten verbunden ist, diesen höheren Drehwert erhalten.

2. d(—)-Nor-valin-äthylester.

5,2 g d(—)-Nor-valin ($[\alpha]_D^{19} = -21,84^0$) übergossen wir mit 50 cm³ absolutem Alkohol und leiteten in die Suspension ohne Kühlung trockenes Salzsäuregas bis zur vollständigen Lösung des Nor-valins ein. Zur Vervollständigung der Reaktion erwärmten wir am Wasserbad noch zwanzig Minuten und verjagten sodann im Vakuum bei höchstens 30⁰ den Alkohol möglichst vollständig.

Die verbleibende Krystallmasse nahmen wir in 3 cm³ Wasser auf, in dem sie sich nach einigem Umschwenken glatt löste. Bei Verwendung von mehr Wasser wird infolge der ausserordentlichen Löslichkeit des Esters in Wasser die Extraktion mit Äther bei der nachfolgenden Zersetzung des Esterchlorhydrates schwierig.

Die Zersetzung des Esterchlorhydrates geschah nach dem Überschichten mit Äther durch Einrühren von fester Soda bis zur stark alkalischen Reaktion. Während der Zersetzung wurde die Temperatur auf 0⁰ gehalten. Den am Boden des Gefässes sich bildenden Brei von Natriumchlorid und überschüssiger Soda schüttelten wir noch dreimal mit je 30 cm³ Äther aus. Die vereinigten Ätherextrakte trockneten wir mittels Natriumsulfat, verjagten den Äther im Vakuum und destillierten den gelb gefärbten Rückstand unter vermindertem Druck.

Bei 77,5⁰ (unkorr.) und 10 mm Druck ging der d(—)-Nor-valin-äthylester als eine farblose Flüssigkeit von unangenehmem Geruch über. Die Ausbeute betrug 3,8 g, was 59% der Theorie entspricht.

Die Substanz ist linksdrehend.

3. d(+)-Benzoyl-nor-valin-äthylester.

Die Benzoylierung wurde in Pyridin analog der Benzoylierung des Leucin-methylesters¹⁾ ausgeführt.

3 g d(—)-Nor-valin-äthylester mischten wir mit 7 g Pyridin und gaben dazu tropfenweise 5 g Benzoylchlorid.

Die Aufarbeitung geschah ebenfalls genau gemäss der loc. cit. angegebenen Vorschrift für den Benzoyl-leucin-methylester.

¹⁾ P. Karrer und W. Kehl, Helv. 13, 50 (1930).

Das nach dem Verjagen des mit Natriumsulfat getrockneten Ätherextraktes verbleibende gelbe Öl nahmen wir in der 10-fachen Menge kochenden Ligroins auf. Beim Erkalten krystallisierte der Ester in feinen, weissen Nadeln aus. Smp. 59° (unkorr.).

0,00813 g Subst. gaben 0,425 cm³ N₂ (19°, 724 mm)

Ber. N 5,62 Gef. N 5,82%

Drehungsbestimmung:

0,1554 g Subst. Gesamtgewicht der alkoholischen Lösung 9,0204 g, d = 0,8, Rohrlänge 1 dm

$$\alpha_D = + 0,11^\circ \quad [\alpha]_D^{19} = + 7,98^\circ$$

4. d(—)-Benzoyl-nor-valin.

1 g d(+)-Benzoyl-nor-valin-äthylester lösten wir in 2 cm³ Alkohol und gaben dazu 8 cm³ n. Natronlauge. Die schwach trübe Lösung stand bei Zimmertemperatur drei Stunden. Durch Zugabe eines kleinen Überschusses an konz. Salzsäure setzten wir die benzoyleerte Aminosäure in Freiheit und nahmen sie hierauf durch mehrfaches Ausschütteln in Äther auf. Dem Ätherextrakt entzogen wir die Säure durch Natriumbicarbonatlösung, und aus letzterer wurde sie durch Ansäuern und Ausschütteln in Äther gezogen. Nach dem Verjagen des Äthers blieb die Substanz in Form eines fast farblosen Öles zurück.

Das d(—)-Benzoyl-nor-valin konnte aus einem Gemisch von 20% Alkohol und 80% Wasser, das sich zum Umkrystallisieren als geeignet erwies, in Form feiner weisser Nadeln erhalten werden, die lufttrocken den Schmelzpunkt von 64° zeigten.

Durch 60 Stunden dauerndes Trocknen über Phosphorpentoxyd im Hochvakuum stieg der Schmelzpunkt auf 93° (unkorr.). Das d(—)-Benzoyl-nor-valin entstand also auch hier, wie das aus Allyl-hippursäure synthetisierte, primär als Monohydrat.

0,0924 g Subst., Gesamtgewicht der Lösung (Wasser + 1 Mol KOH für 1 Mol Benzoylverbindung) 10,706 g, Rohrlänge 1 dm.

$$\alpha_D = - 0,13^\circ \quad [\alpha]_D^{19} = - 15,0^\circ$$

Der Drehwert stimmt ebenfalls mit demjenigen recht gut überein, der an dem aus Allyl-hippursäure dargestellten Benzoyl-nor-valin gemessen worden war.

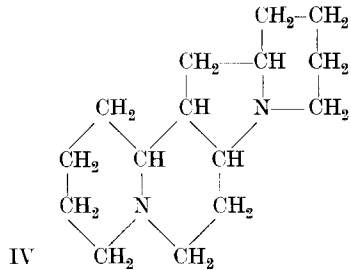
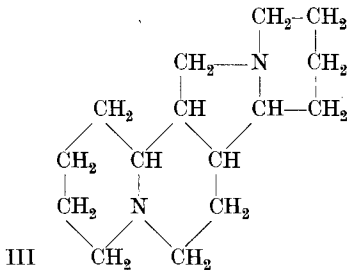
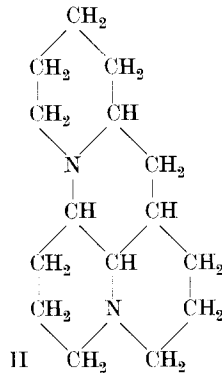
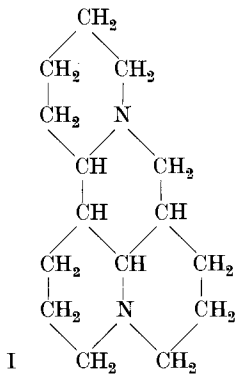
Zürich, Chemisches Institut der Universität.

Über Spartein

von P. Karrer, B. Shibata, A. Wettstein und L. Jacobowicz ¹⁾

(24. X. 30.)

Nach der weitgehenden Konstitutionsaufklärung des Lupinins²⁾ hat der eine von uns die Vermutung geäußert, dass das Spartein, das zweite Hauptalkaloid der Lupine, wahrscheinlich eine dem Lupinin ähnliche Struktur haben wird. Für dieses Alkaloid wurden daher vornehmlich die vier folgenden Formeln in Erwägung gezogen:



Einen Einblick in die Sparteinkonstitution hofften wir dadurch zu gewinnen, dass wir durch wiederholt angewandten *Hofmann'schen* Abbau, wobei die intermediär auftretenden ungesättigten Produkte jeweils katalytisch reduziert wurden, den Stickstoff aus dem Alkaloid vollständig entfernten und den dabei sich ergebenden Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{32}$ mit synthetischen Pentadecanen verschiedener Konstitution genau verglichen.

¹⁾ Die Synthese der im folgenden beschriebenen Kohlenwasserstoffe hat Herr A. Wettstein durchgeführt.

²⁾ P. Karrer, F. Canal, K. Zohner und R. Widmer, Helv. 11, 1062 (1928).

Der Vergleich der Siedepunkte, Dichten, Molekularrefraktionen und Molekulardispersionen der 4 Kohlenwasserstoffe ergab, dass 6-Propyl-dodecan und der Kohlenwasserstoff aus Spartein sowohl im Siedepunkt wie in der Molekularrefraktion und Molekulardispersion praktisch übereinstimmen. Auch das 6-Methyl-7-äthyl-dodecan besitzt denselben Siedepunkt, dagegen liegen die Werte der Molekularrefraktion und -dispersion um eine Kleinigkeit tiefer; das 4-Methyl-6-propyl-undecan stimmt in den optischen Daten (Dispersion, Refraktion) mit dem Kohlenwasserstoff aus Spartein innerhalb der Fehlergrenze überein, dagegen ist hier der Siedepunkt um ca. 6° erniedrigt. Obwohl sich also zwischen dem 6-Propyl-dodecan und dem Kohlenwasserstoff aus Spartein keinerlei Differenzen feststellen lassen, wollen wir nicht behaupten, dass die beiden Körper identisch seien, denn die Ähnlichkeit der Konstanten der andern beiden synthetischen Kohlenwasserstoffe mahnt in dieser Beziehung zur Vorsicht.

Diese Versuche scheinen uns indessen zu zeigen, dass die für Spartein in Erwägung gezogenen Formeln I bis IV nicht weit von der richtigen Formel abliegen werden, denn wäre die Kohlenstoffkette wesentlich stärker verzweigt, so müsste sich dies auch im Siedepunkt und in den optischen Daten des aus dem Alkaloid isolierten Kohlenwasserstoffs bemerkbar machen, d. h. diese würden aller Voraussicht nach stärker von denjenigen der synthetischen Kohlenwasserstoffe V bis VII abliegen.

	K.W. C ₁₅ H ₃₂ aus Spartein	6-Methyl- 7-äthyl- dodecan	6-Propyl- dodecan	4-Methyl-6- propyl-un- decan
Ablesung am Pulfrich-Refraktometer mit Prisma Id, 19,8—19,9° C				
Rot, C	48° 40,4'	48° 16,2'	48° 43,2'	48° 44,6'
Gelb Na, D	49° 13,7'	48° 49,7'	49° 16,4'	49° 17,9'
Blau, F	50° 38,3'	50° 15,0'	50° 41,9'	50° 42,9'
Violett, G'	51° 53,2'	51° 31,0'	51° 57,2'	51° 58,8'
<i>n</i> ^{20°}				
λ = 656 μμ	1,43086	1,43330	1,43058	1,43044
589	1,43304	1,43545	1,43277	1,43262
486	1,43850	1,44081	1,43814	1,43804
434	1,44299	1,44518	1,44261	1,44245
<i>Dispersion</i>				
D — C	0,00218	0,00215	0,00219	0,00218
F — D	0,00546	0,00536	0,00537	0,00542
G' — F	0,00449	0,00437	0,00447	0,00441
F — C	0,00764	0,00751	0,00756	0,00760
G' — C	0,01213	0,01188	0,01203	0,01201

<i>Mol. Refr.</i> Gef.	71,35 ¹⁾	71,24 ²⁾	71,41 ³⁾	71,36 ⁴⁾
Ber. für C ₁₅ H ₃₂			71,47	
Sdp. ca. 729 mm	242°	240—242°	241—243°	235—236°

1) $d_4^{18,7} = 0,7740$, $n_D = 1,43351$

2) $d_4^{21,9} = 0,7769$, $n_D = 1,43462$

3) $d_4^{18,6} = 0,7729$, $n_D = 1,43321$

4) $d_4^{18,6} = 0,7733$, $n_D = 1,43311$

Bei der Aufstellung irgend einer Konstitutionsformel für Spartein wird inskünftig der Nachweis zu leisten sein, dass der gesättigte Kohlenwasserstoff, welcher der angenommenen Alkaloidformel zu Grunde liegt, in seinen Konstanten mit dem gesättigten Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{32}$ übereinstimmt, den wir durch Sparteinabbau dargestellt haben.

Die Versuche werden fortgesetzt.

Synthese des 6-Methyl-7-äthyl-dodecans.
n-Amylbromid.

n-Amylbromid wurde durch Einwirkung von wässriger Bromwasserstoffsäure und Schwefelsäure auf n-Amylalkohol (The Sharpless Solvents Corporation) erhalten, analog den in „Organic Syntheses“¹⁾ beschriebenen Alkylbromiden:

In einen 150 cm³ fassenden Rundkolben gibt man 52,5 g 48-proz. Bromwasserstoffsäure und 15 g konz. Schwefelsäure, dann 22 g n-Amylalkohol und schliesslich 2,5 g konz. Schwefelsäure in der angeführten Reihenfolge. Die klare, homogene Lösung wird während drei Stunden am Rückfluss zum Sieden erhitzt. Schon beim ersten Erhitzen bemerkt man das Ausscheiden von Amylbromid, und nach einer Stunde scheint die Reaktion zu Ende zu sein. Jetzt wird das Produkt mit abwärts gerichtetem Kühler vom Reaktionsgemisch abdestilliert. Die wasserunlösliche untere Schicht wird abgetrennt, zuerst mit Wasser, dann mit wenig (5 g) kalter konz. Schwefelsäure und schliesslich mit 10-proz. Sodalösung gewaschen und mit wenig Calciumchlorid getrocknet. Bei der Fraktionierung erhält man zu ca. 80% der Theorie n-Amylbromid vom Sdp. 125^o bis 127^{o2}).

n-Amyl-malonester.

Diese sowie auch die folgenden Malonesterkondensationen wurden nach der *Conrad'schen* Methode, wie sie in „Organic Syntheses“³⁾ speziell ausgearbeitet vorliegt, durchgeführt.

Ein Kolben mit Rückfluss, Tropftrichter und mechanischer Rührung wird auf das Wasserbad montiert. In den Kolben sind 100 cm³ abs. Alkohol (käuflicher abs. Alkohol, vorher mit $\frac{1}{20}$ seines Gewichtes an Natrium erhitzt) direkt destilliert worden. Dann gibt man durch den Kühler, der sonst mit einem Calciumchloridrohr verschlossen ist, allmählich 3,83 g Natrium zu. Die Natriumalkoholatlösung wird gerührt, auf 50^o abgekühlt, und dann werden 28,0 g Malonester (im Vakuum redestilliert), was einem kleinen Überschuss entspricht, langsam zugegeben. Zur klaren Lösung (bei einigen Ansätzen krystallisierte der Natriummalonester aus) fügt man allmählich 25 g n-Amylbromid. Die Reaktion beginnt fast sofort, und die auftretende beträchtliche Selbst-erwärmung der Reaktionsmasse erfordert Kühlung. Das Reaktionsprodukt wird dann bis zur neutralen Reaktion am Rückfluss erhitzt, was mehrere Stunden erfordert. Darauf destillierten wir den Alkohol auf dem Wasserbad im Vakuum so weit als möglich ab, lösten den Rückstand mit der gerade nötigen Menge Wasser und trennten die Schichten. Die wässrigen Anteile werden noch mit Äther ausgezogen, die vereinigten Auszüge mit Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum destilliert. Zuerst erhält man eine tiefsiedende Fraktion von Alkohol, Wasser und Amylbromid, dann eine Zwischenfraktion von Malonester und zuletzt n-Amyl-malonester vom Sdp._{12 mm} 130–132^o. Die Ausbeute, die im günstigsten Fall 80% der Theorie beträgt, nimmt mit zunehmendem Wassergehalt

¹⁾ Organic Syntheses 1, 4, 5.

²⁾ A. 159, 73 (1871); Bl. [3] 35, 623 (1906).

³⁾ Organic Syntheses 4, 11.

des Alkohols stark ab. Die Analyse zeigte, dass eine geringe Beimengung, wahrscheinlich von Diamyl-malonester, durch Destillation nicht entfernt werden konnte.

0,008150 g Subst. gaben 0,018835 g CO₂ und 0,006975 g H₂O

C ₁₂ H ₂₂ O ₄	Ber. C 62,56	H 9,67%
(230,2)	Gef. „ 63,03	„ 9,58%

Methyl-n-amy-malonester.

Auch hier sind wir ganz entsprechend den vorstehenden Angaben verfahren, nur wurde die Alkylierung des n-Amylmalonesters mehrmals durchgeführt, d. h. wir haben, nachdem das Reaktionsprodukt neutral reagierte, frische Alkoholatlösung und Methyljodid zugegeben, worauf wieder bis zur neutralen Reaktion gekocht wurde. Die Ätherauszüge schüttelten wir zur Entfernung von sonst mitübergehendem Jod mit Thiosulfatlösung. Bei der Destillation im Vakuum wurden 80% der Theorie an Methyl-n-amy-malonester erhalten, dessen Siedepunkt sich praktisch ebensowenig von dem des Amy-malonesters unterscheidet, wie der des Methyl-malonesters vom Malonester.

0,008145 g Subst. gaben 0,019210 g CO₂ und 0,007260 g H₂O

0,007800 g Subst. gaben 0,018425 g CO₂ und 0,006895 g H₂O

C ₁₃ H ₂₄ O ₄	Ber. C 63,88	H 9,90%
(244,2)	Gef. „ 64,32; 64,42	„ 9,98; 9,89%

Methyl-n-amy-malonsäure.

Der Methyl-n-amy-malonester wurde mit ca. dem 4-fachen Überschuss 15-proz. äthylalkoholischer Kalilauge ca. 6 Stunden am Rückfluss auf dem Wasserbade erhitzt. Dann haben wir ein Viertel des Volumens Wasser zugegeben und den Alkohol im Vakuum vollständig abgedampft, die wässrige Lösung in der Kälte mit Salzsäure neutralisiert und mit höchst konz. Calciumchloridlösung das Calciumsalz der Säure gefällt, dieses abgenutscht und mit wenig Wasser nachgewaschen. Das Calciumsalz wurde mit verdünnter Salzsäure in der Hitze zerlegt, die beim Abkühlen erstarrende Säure in Äther aufgenommen, die Ätherlösung mit wenig Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Auch aus dem Filtrat des Calciumsalzes gewinnt man durch Ansäuern und Ausäthern geringe Mengen unreiner Säure. Die Ätherextrakte wurden dann abgedampft. Die Säure krystallisiert nach kurzem Stehen im Vakuumexsikkator und wird aus Benzol umkrystallisiert. Man löst in sehr wenig heissem Benzol und versetzt mit Petroläther bis zur schwachen Trübung. Schmelzpunkt der viermal umkrystallisierten Säure: 104°. Ausbeute: 99% rohe Säure.

0,009610 g Subst. gaben 0,020200 g CO₂ und 0,007390 g H₂O

C ₉ H ₁₆ O ₄	Ber. C 57,42	H 8,57%
(188,1)	Gef. „ 57,33	„ 8,60%

Methyl-n-amy-essigsäure

(α-Methyl-önanthsäure).

Reine Methyl-n-amy-malonsäure wurde in einem kleinen Destillierkolben allmählich im Ölbad auf 180° erhitzt und bei dieser Temperatur

gehalten, bis keine Kohlendioxydentwicklung mehr wahrnehmbar war, dann destilliert. Die Methyl-n-amyl-essigsäure ging von 221,5—226° (unkorr.) über (Badtemp. 250—265°). Bei der Redestillation im Vakuum siedete die Säure zwischen 121—122° (13 mm) (Bad 155°). Ausbeute: 82%.

0,007500 g Subst. gaben 0,018360 g CO₂ und 0,007515 g H₂O
 C₈H₁₆O₂ Ber. C 66,61 H 11,19%
 (144,1) Gef. „ 66,76 „ 11,21%

Methyl-n-amyl-essigsäure-chlorid
 (Chlorid der α -Methyl-önanthsäure).

23 g reine Methyl-n-amyl-essigsäure wurden mit 50 g (ca. 2,5-facher Überschuss) redestilliertem Thionylchlorid in einem Kolben mit eingeschliffenem Kühler auf dem Wasserbade erwärmt, bis keine Chlorwasserstoffentwicklung mehr eintrat. Das Reaktionsprodukt siedete bei 179,5—182° uncorr. (727 mm). Ausbeute: 22 g (= 84% der Theorie).

4-Methyl-nonanon-3.

Ein 250 cm³ fassender Rundkolben wird mittels eines vierfach durchbohrten Gummistopfens mit einem Rückflusskühler (mit aufgesetztem Calciumchloridrohr), einem Tropftrichter, einem Gaseinleitungsrohr und einem unten breitgeschmolzenen Glasstab, der sich in einem Stück Glasrohr bewegen lässt und mit einem Stück Gummischlauch luftdicht abgeschlossen ist, versehen. Die ganze Apparatur ist auf das sorgfältigste vorher getrocknet. Dann bringt man in den Kolben 6 g Zink-diäthyl in Glaskugeln eingeschmolzen, und leitet längere Zeit Stickstoff ein, worauf die Kugeln vorsichtig mit dem Glasstab zerstoßen werden. In das gekühlte Zinkdiäthyl gibt man nun allmählich durch den Tropftrichter 11 g Methyl-n-amyl-essigsäure-chlorid, wobei bei jedem Tropfen eine heftige Reaktion zu konstatieren ist. Man schwenkt gut um, kühlt gut, spült noch mit etwas über Natrium getrocknetem Benzol nach, und lässt das rötlichgelbe dickliche Öl ca. 10 Minuten stehen. Dann versetzten wir vorsichtig mit ca. 200 cm³ Wasser, säuerten mit Salzsäure an und ätherten aus. Der Äther wird mit ca. 2-n. Lauge eine halbe Stunde geschüttelt und mit der Lauge über Nacht stehen gelassen, da man sonst kein säurefreies Destillationsprodukt erhält, schliesslich getrocknet und destilliert. Wir erhielten 8,5 g Keton vom Sdp. 191—193° (unkorr., 728 mm), was einer Ausbeute von 80% der Theorie entspricht.

0,007410 g Subst. gaben 0,020845 g CO₂ und 0,008615 g H₂O
 C₁₀H₂₀O Ber. C 76,84 H 12,91%
 (156,2) Gef. „ 76,71 „ 13,01%

(1-Metho-n-hexyl)-n-amyl-äthyl-carbinol und Olefin aus diesem.

Die Bildung des tertiären Alkohols erfolgte in bekannter Reaktion nach *Grignard* durch Zugabe des 4-Methyl-nonanon-3 zu einer n-Amyl-magnesiumbromidlösung, von der wir ca. 20% Überschuss anwandten. Bei der ersten Destillation wurde die Fraktion Sdp. 146—150° (12 mm), bei der zweiten Destillation die bei 140—141° (10 mm) übergehende aufgefangen, und das Produkt durch Analyse als der erwartete tertiäre Alkohol identifiziert:

0,011495 g Subst. gaben	0,033310 g CO ₂	und	0,014330 g H ₂ O
C ₁₅ H ₃₂ O	Ber. C 78,86	H 14,13%	
	Gef. „ 79,03	„ 13,95%	

Aus diesem tertiären Carbinol könnte durch Wasserentzug, z. B. mit wasserfreier Oxalsäure, das Olefin dargestellt werden; es gelang jedoch dieses aus dem 4-Methyl-nonanon-3 direkt zu erhalten, indem man einen grösseren Überschuss von n-Amyl-magnesiumbromidlösung, die wasserentziehend wirkte, darauf zur Einwirkung brachte: 3,66 g Magnesium und 22,65 g n-Amylbromid (beide ca. zweifacher Überschuss) wurden mit 12 g Keton umgesetzt; nach Zugabe des Ketons destilliert man den grösseren Teil des Äthers ab, und erhitzt den Rückstand mindestens zwei Stunden auf dem Wasserbade. Das nach dem Zersetzen mit Wasser entstehende Öl, welches zur Hauptsache aus dem olefinischen Kohlenwasserstoff besteht, haben wir vor der Destillation unter gewöhnlichem Druck ca. eine Viertelstunde mit Natrium zum schwachen Sieden erhitzt. Siedepunkt des Olefins: 236—237° (unkorr.).

0,004730 g Subst. gaben	0,014860 g CO ₂	und	0,005950 g H ₂ O
C ₁₅ H ₃₀	Ber. C 85,65	H 14,35%	
	Gef. „ 85,69	„ 14,08%	
$d_4^{23,6} = 0,7889$	$n_D^{23,6} = 1,44195$		
Ber. Mol. Refr. 71,00	Gef. Mol. Ref. 70,75		

Das Olefin entfärbt Permanganatlösung momentan.

6-Methyl-7-äthyl-dodecan.

Das Olefin C₁₅H₃₀ hydrierten wir in Eisessig mit Wasserstoff und Platin bei etwas erhöhter Temperatur. Die Wasserstoffaufnahme entsprach einer Doppelbindung. Der gesättigte Kohlenwasserstoff wurde in Äther aufgenommen, mit Wasser, Sodalösung und wieder Wasser gewaschen, mit Permanganatlösung geschüttelt, getrocknet und bei gewöhnlichem Druck destilliert. Sdp. 240—242° (729 mm) (Siedepunkt des natürlichen, aus Spartein durch *Hofmann*'schen Abbau und Hydrierung erhaltenen Kohlenwasserstoffes unter gleichen Bedingungen: 242°). Korr. für herausragenden Faden: 5°. Permanganatlösung wird

durch den Kohlenwasserstoff nicht verändert, ebenso tritt mit Tetra-nitro-methan keine Gelbfärbung ein.

0,009765 g Subst. gaben 0,030410 g CO₂ und 0,013180 g H₂O
 0,009115 g Subst. gaben 0,028355 g CO₂ und 0,012230 g H₂O
 C₁₅H₃₂ Ber. C 84,80 H 15,20%
 Gef. „ 84,93; 84,84 „ 15,10; 15,01%

Optische Untersuchung sowie Dichte siehe im theoretischen Teil.

Synthese des 6-Propyl-dodecans.

Propyl-n-hexyl-carbinol.

Zur Darstellung dieses sekundären Alkohols wurden nach *Grignard* zu 15,54 g Magnesiumspänen 50 g Propylchlorid in Lösung zugegeben, und nach der Bildung des Alkyl-magnesiumhalogenids dieses mit 60 g Önanthol (redest. Sdp. 152—153°) umgesetzt. Bei der Aufarbeitung haben wir die ätherische Lösung des Reaktionsproduktes mit Bisulfit-lauge geschüttelt und das Carbinol bei gewöhnlichem Druck destilliert. Sdp. 206—207° (724 mm). Ausbeute: 74% der Theorie.

Dasselbe Decanol-4 hat, durch Einwirkung von Zinkpropyl auf Önanthol, schon *Wagner*¹⁾ dargestellt, der denselben Sdp. 210—211° (759 mm) angab.

Propyl-n-hexyl-keton.

Zu 30 g in einem Rundkolben in Eisessig gelöstem Propyl-n-hexyl-carbinol liessen wir unter leichter Kühlung und starkem Turbinieren 16 g Chromtrioxyd (20-proz. Überschuss), das in ganz wenig Wasser gelöst und mit 50 g Schwefelsäure und 150 g Eisessig versetzt war, langsam zutropfen. Dann wurde noch zwei Stunden turbiniert, das überschüssige Chromtrioxyd durch Einleiten von Schwefeldioxyd zerstört, die Flüssigkeit ausgeäthert, der Ätherextrakt mit Wasser, dann mit Sodalösung gewaschen, getrocknet und destilliert. Siedepunkt des Ketons 202—206° (721 mm), übereinstimmend mit *Wagner*²⁾, der für Decanon-4 den Sdp. 206—207° (753 mm) angab. Ausbeute: 22 g = 75% der Theorie.

Das Propyl-n-hexyl-keton haben wir über das Semicarbazon gereinigt, das analog den Angaben von *P. Karrer* und Mitarbeitern³⁾ dargestellt wurde. Schmelzpunkt des Semicarbazons 51—52°.

0,007370 g Subst. gaben 1,300 cm³ N₂ (21°, 723 mm)
 0,007910 g Subst. gaben 1,365 cm³ N₂ (18°, 731 mm)
 C₁₁H₂₃ON₃ Ber. N 19,71%
 (213,2) Gef. „ 19,48; 19,47%

Das Semicarbazon wurde durch zweistündiges Erhitzen mit 20-proz. Schwefelsäure zerlegt. Siedepunkt des über das Semicarbazon gereinigten Propyl-n-hexyl-ketons: 87—89° (11 mm), 201—203° (726 mm).

0,011770 g Subst. gaben 0,033140 g CO₂ und 0,013500 g H₂O
 C₁₀H₂₀O Ber. C 76,85 H 12,91%
 (156,16) Gef. „ 76,79 „ 12,84%

¹⁾ *J.* **16**, 329 (1884); *Beilstein*, I, 426.

²⁾ *J.* pr. [2] **44**, 271 (1891).

³⁾ *Helv.* **11**, 1033 (1928).

n-Hexyl-n-amyl-n-propyl-carbinol und Olefin aus diesem.

Die Wasserabspaltung aus dem nach *Grignard* erhaltenen tertiären Alkohol wurde auch hier, wie bei der Synthese des 6-Methyl-7-äthyl-dodecans, zur Hauptsache durch einen Überschuss des *Grignard*'schen Reagens bewirkt:

Das aus 3,5 g Magnesiumspänen und 22 g n-Amylbromid (s. vorn) dargestellte Alkyl-magnesiumbromid wurde mit 11 g Propyl-hexyl-ke-ton in bekannter Weise umgesetzt und eine halbe Stunde auf dem Wasser-bade erhitzt. Die Hauptmenge des Äthers wurde hierauf abgedampft, der Rückstand nochmals zwei Stunden auf dem Wasserbade erhitzt und aufgearbeitet. Wenn in dem beim Abdampfen des Äthers gewon-nenen Öl noch Carbinol nachgewiesen werden kann, so wird das Öl noch einige Zeit mit Essigsäure-anhydrid auf ca. 140° erwärmt und schliesslich nach der Abtrennung vom Essigsäure-anhydrid über Na-trium destilliert. Siedepunkt des Olefins 239—241° (unkorr.). Es ent-färbt Permanganatlösung momentan.

0,006440 g Subst. gaben 0,020225 g CO₂ und 0,008190 g H₂O

C₁₅H₃₀ Ber. C 85,65 H 14,35%

Gef. „ 85,65 „ 14,20%

d₄^{18,2} = 0,7825 n_D^{18,2} = 1,44336

Ber. Mol.-Refr. 71,00 Gef. Mol.-Refr. 71,28

6-Propyl-dodecan.

Die Hydrierung des Olefins C₁₅H₃₀ nahmen wir in Eisessig mit Wasserstoff und Platinkatalysator bei erhöhter Temperatur vor. Der gesättigte Kohlenwasserstoff wurde dann in Äther aufgenommen, der Ätherauszug mit Wasser, Sodalösung, Wasser gewaschen, mit Perman-ganatlösung geschüttelt, getrocknet und über Natrium destilliert. Siede-punkt des 6-Propyl-dodecans 241—243° (730 mm) (Siedepunkt des Kohlenwasserstoffes aus Spartein unter den gleichen Bedingungen 242°). Verdünnte Permanganatlösung wird durch den Kohlenwasserstoff nicht verändert; mit Tetranitro-methan tritt nur eine kaum wahrnehmbare Gelbfärbung wie beim natürlichen Kohlenwasserstoff ein.

0,006330 g Subst. gaben 0,019650 g CO₂ und 0,008570 g H₂O

C₁₅H₃₂ Ber. C 84,80 H 15,20%

Gef. „ 84,66 „ 15,15%

Optische Untersuchung sowie Dichte siehe vorn.

Synthese des 4-Methyl-6-propyl-undecans.

Methyl-n-propyl-carbinol.

Dieses Carbinol wurde durch Einwirkung von Acetaldehyd auf Propyl-magnesiumbromid nach *Grignard*¹⁾ dargestellt. Vom Acetalde-hyd, der vorher durch Calciumchlorid destilliert worden war, verwen-

¹⁾ *Pickard, Kenyon, Soc. 99, 56 (1911).*

deten wir einen zweifachen Überschuss. Die Ausbeute an Alkohol vom Sdp. 110—120° betrug 50% der Theorie.

2-Brompentan.

Das sekundäre Amylbromid wurde ganz analog dem n-Amylbromid erhalten (siehe vorn), nämlich durch Erhitzen von 119 g 48-proz. Bromwasserstoffsäure und 34 g konz. Schwefelsäure mit 50 g Methyl-n-propyl-carbinol nach Zugabe von nochmals 6 g konz. Schwefelsäure. Sdp. 113⁰¹).

2-Methyl-pentan-dicarbonsäure-(1)-diäthylester.

Den (1-Metho-butyl)-malonsäure-diäthylester stellte man analog dem n-Amylmalonester her, und zwar wurden verwendet 200 cm³ absoluter Alkohol, 8,68 g Natrium, 63 g redestillierter Malonester und 57 g 2-Brompropan. Zur Befreiung von Malonester wurde das Produkt ca. 3 Minuten mit 25-proz. Kalilauge geschüttelt. Es siedete unter 11 mm Druck bei 120—121°. Die Analyse zeigte auch hier, dass eine geringe Beimengung, wahrscheinlich von Diamyl-malonester, durch Destillation nicht abgetrennt werden konnte.

0,005410 g Subst. gaben 0,012805 g CO₂ und 0,004750 g H₂O

C ₁₂ H ₂₂ O ₄	Ber. C 62,56	H 9,67%
(230,2)	Gef. „ 63,08	„ 9,82%

2-Methyl-pentan-dicarbonsäure-1.

Auch diese Verseifung wurde wie die entsprechende Stufe in der Synthese des 6-Methyl-7-äthyl-dodecans (siehe vorn) ausgeführt. Die aus Benzol-Ligroin umkrystallisierte Säure schmolz bei 92—93°.

0,009280 g Subst. gaben 0,018785 g CO₂ und 0,006875 g H₂O

0,008040 g Subst. gaben 0,016310 g CO₂

C ₈ H ₁₄ O ₄	Ber. C 55,14	H 8,10%
(174,11)	Gef. „ 55,21; 55,32	„ 8,29%

β-Methyl-n-capronsäure.

Die Darstellung erfolgte ganz analog derjenigen der Methyl-n-amylessigsäure. Die Kohlendioxydabspaltung trat auch hier bei 180° ein. Sdp. 207—209° (unkorr.) bei 728 mm Druck.

0,006335 g Subst. gaben 0,014950 g CO₂ und 0,006145 g H₂O

C ₇ H ₁₄ O ₂	Ber. C 64,56	H 10,84%
(130,11)	Gef. „ 64,36	„ 10,85%

(Diese Säure wurde bereits von *Ciamician* und *Silber*²⁾ durch Hydrolyse und Autoxydation beim Belichten von 1-Methyl-cyclohexanon-3 erhalten. Sie geben den Sdp. zu 215—216° an; wahrscheinlich destillierten sie bei höherem Druck wie wir. Ebenso erhielt *Sernagiotto*³⁾ β-Methyl-n-capronsäure aus Citronellal beim Belichten in Gegenwart von Sauerstoff und Wasser.)

¹⁾ *Wurtz*, A. **125**, 118 (1863).

²⁾ B. **41**, 1077 (1908); B. **46**, 3080 (1913).

³⁾ G. **45**, II, 81 (1915).

β -Methyl-n-capronsäure-chlorid.

Das Säurechlorid stellten wir aus der Säure mittels Thionylchlorid mit 87-proz. Ausbeute her. Es siedete unter 733 mm bei 159—161° (unkorr.).

6-Methyl-nonanon-4.

Dieses Keton wurde durch Kondensation von β -Methyl-n-capronsäure-chlorid und Propyl-zinkjodid¹⁾ dargestellt.

Darstellung von aktivem Zink (Zink-Kupfer-Paar):

In einem Rundkolben wurden 26 g zerriebenes Zink (*Kahlbaum*) und 3 g feines Kupferpulver gemischt, der Kolben mit Gummistopfen und ausgezogenem Glasrohr versehen und ständig in mässig heisser Flamme geschüttelt. Als die Späne gerade ihre Gestalt zu verlieren begannen und eine gelbliche Färbung annahmen, wurde rascher geschüttelt, erst in der Flamme, dann ausserhalb, und die Kapillare zugeschmolzen. Nur wenn eine körnige Masse erhalten wird, ist diese brauchbar.

Darstellung von Propyl-zinkjodid²⁾:

34 g n-Propyljodid, die mit konz. Schwefelsäure geschüttelt, destilliert und so absolut alkoholfrei gemacht waren, 6 g abs. Essigester, den wir mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, über Calciumchlorid getrocknet und destilliert hatten, 12 g über Natrium destilliertes Toluol sowie das Doppelte der theoretischen Menge an Zink-Kupfer-Paar wurden im Rundkolben unter Rückfluss auf 100° erhitzt. Die Reaktion ging, nach Zugabe von etwas Jod, ruhig vor sich. Später wurde unter öfterem Umschütteln, zweckmässig in einem Calciumchloridbad, auf 110° erwärmt und, als nichts mehr vom Rückflusskühler abfloss, noch einmal 12 g trockenes Toluol zugegeben, umgeschüttelt und erkalten gelassen. Die Flüssigkeit dekantierte man in einen ganz trockenen Rundkolben, wusch mit wenig Toluol nach und verschloss den Kolben, der die Lösung des an der Luft stark rauchenden Propyl-zinkjodides enthält, mit einem Gummistopfen, durch den ein Rückflusskühler mit aufgesetztem Calciumchloridrohr sowie ein Tropftrichter geführt war.

Zu dieser so dargestellten Lösung von Propyl-zinkjodid wurden unter Kühlung 17,1 g β -Methyl-n-capronsäure-chlorid, mit 20 g trockenem Toluol verdünnt, zutropfen gelassen, was bei einer Ausbeute von 80% an Propyl-zinkjodid einem Überschuss von ca. 35% an Zinkverbindung entspricht. Dann liess man die Flüssigkeit unter Umschütteln sich langsam auf Zimmertemperatur erwärmen und wartete, bis kein Geruch nach Säurechlorid mehr auftrat. Hierauf versetzten wir die mit Eis gekühlte Reaktionsmasse anfangs vorsichtig mit Wasser und lösten durch Schwefelsäurezusatz das Zinkhydroxyd. Die obere Toluol-schicht, vereinigt mit einem Ätherauszug aus der unteren wässrigen Lösung, wurde dann dreimal mit gesättigter Ammoniumsulfatlösung ausgeschüttelt, wobei alles in Lösung befindliche Zinksalz als Doppelsulfat ausfiel. Nach dem Waschen mit verdünnter Schwefelsäure, Bicarbonat- und Natriumthiosulfatlösung trockneten wir die Flüssigkeit und destillierten das Lösungsmittel ab. Bei der Redestillation ging das 6-Methyl-nonanon-4 bei 192—193° (715 mm) über. Die Ausbeute betrug ca. 70% der Theorie.

¹⁾ *Schlenk*, Metallorg. Verbindungen in *Houben-Weyl*, Methoden der organ. Chemie.

²⁾ *Blaise*, Bl. [4] 9, 1 (1911).

0,005165 g Subst.	gaben 0,014550 g CO ₂ und 0,005705 g H ₂ O	
0,006075 g Subst.	gaben 0,017100 g CO ₂ und 0,006945 g H ₂ O	
C ₁₀ H ₂₀ O	Ber. C 76,84	H 12,91%
(156,16)	Gef. „ 76,83; 76,77	„ 12,33; 12,79%

4-Methyl-6-n-propyl-undecanol-6 und Olefin aus diesem.

Auch hier haben wir versucht, die Wasserabspaltung aus dem nach *Grignard* erhaltenen tertiären Alkohol wie bei den entsprechenden Stufen der beiden vorigen Synthesen durch einen Überschuss der *Grignard*-schen Verbindung zu bewirken. Zu diesem Zwecke wurde das aus 3,5 g Magnesiumspänen und 22 g n-Amylbromid in wenig Äther erhaltene n-Amyl-magnesiumbromid (ca. zweifacher Überschuss) mit 8 g 6-Methyl-nonanon-4 umgesetzt. Trotz zweistündigem Erhitzen auf dem Wasserbade zeigte sich bei der Destillation, dass fast nur tertiäres Carbinol (Sdp. ca. 260°) vorhanden war.

Während also bei der 1. Synthese die Wasserabspaltung durch den grossen Überschuss an *Grignard*-Verbindung quantitativ, bei der 2. Synthese fast quantitativ erfolgt war, war sie hier nicht eingetreten. Auch bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck (Badtemp. gegen 300°) war keine Wasserabspaltung bemerkbar. Ebenso führte die Behandlung mit Essigsäure-anhydrid nicht zur quantitativen Anhydrierung. Erst nach zweistündigem Erhitzen mit Kaliumbisulfat auf ca. 200° siedete das gesamte Produkt zwischen 230 und 240°. Es scheint also hier ein Fall eines gegen wasserabspaltende Reagentien relativ stabilen tertiären Alkohols vorzuliegen. Siedepunkt des Olefins C₁₅H₃₀ 231—233° (729 mm), bei der Redestillation 236° (725 mm). Es entfärbt Permanganatlösung momentan.

0,009470 g Subst. gaben 0,029700 g CO₂ und 0,012125 g H₂O

C ₁₅ H ₃₀	Ber. C 85,65	H 14,35%
	Gef. „ 85,53	„ 14,33%

$$d_4^{19,5} = 0,7805 \quad n_D^{19,5} = 1,44215$$

Ber. Mol.-Refr. 71,00 Gef. Mol.-Refr. 71,29

4-Methyl-6-propyl-undecan.

Die Hydrierung des Olefins C₁₅H₃₀ wurde, wie diejenige der beiden Isomeren, mit Wasserstoff und Platinkatalysator in Eisessig vorgenommen. Der gesättigte Kohlenwasserstoff wurde dann in Äther aufgenommen, mit Wasser, Sodalösung, Wasser gewaschen, mit Permanganatlösung geschüttelt, getrocknet und über Natrium destilliert. Sdp. 235—236° (727 mm) bei einer Badtemperatur von 270°. (Siedepunkt des natürlichen Kohlenwasserstoffes 240—242° (727 mm) bei einer Badtemperatur von 280°.) Der Siedepunkt des 4-Methyl-6-propyl-undecans liegt nach mehreren Bestimmungen tiefer als derjenige des natürlichen Kohlenwasserstoffes. Permanganatlösung wird durch den Kohlenwasserstoff nicht verändert; mit Tetrannitro-methan tritt nur

eine kaum wahrnehmbare Gelbfärbung wie beim natürlichen Kohlenwasserstoff ein.

0,007620 g Subst. gaben 0,023700 g CO₂ und 0,010205 g H₂O

C ₁₅ H ₃₂	Ber. C 84,80	H 15,20%
	Gef. „ 84,83	„ 14,99%

Optische Untersuchung sowie Dichte siehe theoretischer Teil.

Hofmann'scher Abbau des Sparteins.

1. Dihydro-methyl-sparteïn.

Aus gleichen Gewichtsmengen von Sparteïn, Methyljodid und absolutem Methylalkohol stellten wir rohes Sparteïn-jodmethylat dar und führten dieses nach der Methode von *Amad. Dützmann*¹⁾ über die Krystallchloroform-Verbindung in reines Sparteïn- α -jodmethylat über. Dieses wurde in wenig Wasser gelöst und mit einem ca. 25-proz. Überschuss von frisch gefälltem Silberoxyd 10 Stunden geschüttelt, d. h. bis in der Flüssigkeit kein Jodion mehr nachweisbar war. Nach dem Filtrieren und sorgfältigen Digerieren des Niederschlages mit Wasser wurde im Vakuum eingedampft und schliesslich durch höheres Erwärmen Wasser aus der quartären Base abgespalten. Das Destillat dampften wir nach dem Ansäuern ebenfalls ein, machten den Rückstand alkalisch, ätherten ihn aus und gaben den Ätherextrakt zur Hauptmenge, die hierauf destilliert wurde. Dabei ging das Des-methyl-sparteïn C₁₅H₂₅N₂ · CH₃, ein schwach gelblich fluoreszierendes Öl, unter 11 mm bei 170—172° über, ebenso bei der Rektifikation. Auf eine Trennung der Isomeren wurde von dieser Stufe an verzichtet, da sie ja alle das gleiche Endprodukt liefern müssen.

Das Des-methyl-sparteïn hydrierten wir nach Zusatz von 3-n. Salzsäure, die so bemessen war, dass die Lösung eben sauer gegen Lackmus reagierte, mit Platinkatalysator aus Platinoxid, wobei 92% der berechneten Menge Wasserstoff aufgenommen wurden. Nachher machten wir die Flüssigkeit stark alkalisch und ätherten aus. Nach dem Abdestillieren des Äthers siedete das Dihydro-methyl-sparteïn bei 176—181° (9 mm). Es entfärbt Kaliumpermanganatlösung erst allmählich.

0,007380 g Subst. gaben 0,020790 g CO₂ und 0,008025 g H₂O

C ₁₆ H ₃₀ N ₂	Ber. C 76,73	H 12,08%
(250,2)	Gef. „ 76,83	„ 12,17%

2. Dimethyl-tetrahydro-sparteïn.

Das Dihydro-methyl-sparteïn erwärmten wir mit der gleichen Gewichtsmenge Benzol und Methyljodid 8 Stunden im Autoklaven auf 100° und krystallisierten das erhaltene Produkt nach dem Abnutschen aus wässrigem Alkohol um. Die Jodbestimmung ergab Werte, die auf ein Di-jodmethylat stimmen konnten, die Bestimmung der Methylgruppen am Stickstoff hingegen zeigte, dass es sich um ein Mono-jod-

¹⁾ C. 1926, I, 2250; D. R. P. 421 387.

methylat handelte. Der hohe Jodgehalt und die niederen Werte der Methylimidbestimmung führten uns zu der Annahme eines Jodmethylat-jodhydrates, mit einer Molekel Krystallwasser, worauf die Analysenwerte recht gut stimmen. Diese Ergebnisse stehen im Widerspruch mit denjenigen von K. Winterfeld¹⁾, der zwar den gleichen Jodgehalt angibt, aus einer Methylimidbestimmung, die in der Mitte zwischen Mono- und Di-jodmethylat liegt, aber auf ein Di-jodmethylat schliesst.

	0,009870 g Subst. gaben	0,008560 g AgJ	(Carius)	
	0,007055 g Subst. gaben	0,006015 g AgJ	(NCH ₃ -Bestimmung)	
C ₁₇ H ₃₃ N ₂ J	Monojodmethylat	Ber. J	32,36%	
C ₁₈ H ₃₆ N ₂ J ₂	Dijodmethylat	Ber. „	47,53%	NCH ₃ 16,31%
C ₁₇ H ₃₄ N ₂ J ₂	Jodmethylat-jodhydrat	Ber. „	48,8%	„ 11,16%
	Jodmethylat-jodhydrat + H ₂ O	Ber. „	47,17%	„ 10,79%
		Gef. „	46,88%	„ 10,54%

Nach zehnstündigem Schütteln dieses Jodmethylat-jodhydrates mit Silberoxyd, ganz analog der vorhergehenden Stufe, wurde eine von 174—182° (8,5 mm) übergehende Base erhalten, die sich bei der Methylimidbestimmung tatsächlich als Des-dimethyl-dihydro-sparteïn, nicht als ein Trimethyl-körper erwies.

	0,009315 g Subst. gaben	0,016800 g AgJ	(Sdp. 176°)
	0,007150 g Subst. gaben	0,012925 g AgJ	
C ₁₅ H ₂₅ N ₂ (CH ₃) ₃	Ber. NCH ₃	31,29%	
C ₁₅ H ₂₆ N ₂ (CH ₃) ₂	Ber. „	21,97%	
	Gef. „	22,30; 22,35%	

Demgemäss wurde auch bei der nachfolgenden Hydrierung zum Dimethyl-tetrahydro-sparteïn C₁₇H₃₄N₂ ein Mol Wasserstoff aufgenommen. Sdp. 182—192° (12 mm).

3. Ungesättigte und gesättigte Base.

Das Dimethyl-tetrahydro-sparteïn reagiert heftig mit Methyljodid. Nach dem Erhitzen im Autoklaven, wobei wir, wie früher beschrieben, arbeiteten, nahmen wir das Jodmethylat direkt in Wasser auf, dampften die organischen Lösungsmittel im Vakuum ab und schüttelten die wässrige Lösung mit Silberoxyd. Bei der Destillation der quartären Base zeigte sich starke Trimethylamin-Abspaltung. Siedepunkt der dritten ungesättigten Base 158—178° (9 mm). Bei der Hydrierung erfolgte Aufnahme von einer Molekel Wasserstoff und die hydrierte Base bzw. das hydrierte Basengemisch siedete von 155—180° (10 mm). Eine Probe vom Sdp. 162° gab bei der Analyse folgende Werte:

0,007955 g Subst. gaben	0,023350 g CO ₂	und 0,008280 g H ₂ O
0,008560 g Subst. gaben	0,60 cm ³ N ₂	(18°, 726 mm)
0,005630 g Subst. gaben	0,005555 g AgJ	
Gef. C	80,05	H 11,65 N 8,01 NCH ₃ 12,20%

Daraus ergibt sich das Atomverhältnis C_{6,67}H_{11,6}N_{0,572} (NCH₃ 0,42).

¹⁾ Arch. Pharm. **266**, 299 (1928).

Die Anlagerung von Methyljodid hat sich also bei den früheren Methylierungen nicht ausschliesslich am gleichen Stickstoffatom vollzogen, obschon jeweils ungefähr nur eine Molekel addiert worden ist. Bei einem Teil der Base ist das eine Stickstoffringsystem abgebaut, das zweite noch unversehrt, bei einem andern Teil aber auch dieses zweite angegriffen.

4. Ungesättigte Base.

In ganz analoger Weise wie früher wurde aus dem vorerwähnten Basengemisch das Jodmethylat dargestellt, letzteres mit Silberoxyd in die Base verwandelt und diese destilliert. Auch hier erfolgte bei der Destillation nochmals Trimethylamin-Abspaltung und die Analyse zeigte, dass auf dieser Stufe durchschnittlich noch 1 Atom Stickstoff pro Molekel in dem Verbindungsgemisch enthalten war. Siedepunkt dieser Basenmischung 135—170° (10 mm).

0,012845 g Subst. gaben 0,66 cm³ N₂ (20°, 729 mm) (Sdp. 155°)
 C₁₆H₃₁N (237,3) Ber. N 5,90 Gef. N 5,86%

Nach der Hydrierung dieser ungesättigten Base folgte die:

5. Stufe des Hofmann'schen Abbaus.

Zu diesem Zweck wurde ein Gewichtsteil des Amins in einem Gewichtsteil Benzol gelöst, zwei Gewichtsteile Methyljodid hinzugegeben und die Mischung im geschlossenen Rohr während 6 Stunden auf 98° erhitzt. Nach dem Erkalten des Rohrinhaltes rieb man diesen mit Äther an, und nutschte den Niederschlag vom entstandenen Jodmethylat ab. Dieses zersetzten wir in üblicher Weise mit Silberoxyd und spalteten aus der Ammoniumbase durch Destillation das Wasser ab. Bei der Destillation gingen zwei Fraktionen über; der Vorlauf enthielt bereits eine kleine Menge eines ungesättigten Kohlenwasserstoffes, der mit dem in der nächsten Reaktionsstufe erhaltenen Kohlenwasserstoff weiter zur Verarbeitung gelangte. Die Hauptfraktion des ungesättigten Amins wurde hydriert, hierauf in wiederholt beschriebener Weise einem

6. Hofmann'schen Abbau

unterworfen. Methylierung und Zersetzung des Jodmethylates geschahen in üblicher Weise. Bei der Destillation der quartären Ammoniumbase ging die Hauptmenge des Destillates unter 12 mm Druck bei 126—130° über. Es bestand im wesentlichen aus dem ungesättigten Kohlenwasserstoff oder einer Mischung ungesättigter Kohlenwasserstoffe C₁₅H₃₀. Zur Reinigung lösten wir dieses Destillat in Äther, schüttelten noch vorhandene basische Anteile durch verdünnte Schwefelsäure aus, trockneten den ätherischen Extrakt und destillierten den Äther ab. Der Rückstand destillierte unter 10 mm Druck zwischen 117 und 120°; er war ein farbloses Öl, das begierig Brom aufnahm und Kaliumpermanganat momentan entfärbte.

Zur Überführung dieses ungesättigten Kohlenwasserstoffes in die gesättigte Verbindung haben wir 5 g desselben in 15 cm³ absolutem Alkohol gelöst und nach Zufügen von 1 g Platinschwarz mit Wasserstoff reduziert. Nach 2 Stunden war die für eine Doppelbindung berechnete Wasserstoffmenge (540 cm³, 0°, 760 mm) aufgenommen. Nach dem Abfiltrieren des Lösungsmittels fraktionierten wir den gesättigten Kohlenwasserstoff bei gewöhnlichem Druck und fingen dabei folgende Fraktionen auf:

Sdp. 716	241—242°	0,3 g
Sdp. 716	242—244°	3,0 g
Sdp. 716	244—245°	0,2 g

Die Mittelfraktion wurde hierauf einer nochmaligen Destillation über Natrium unterworfen und siedete dann konstant bei 242° (729 mm).

4,520 mg Subst. gaben 14,02 mg CO₂ und 6,01 mg H₂O

C ₁₅ H ₃₂	Ber. C 84,80	H 15,18%
	Gef. „ 84,59	„ 14,88%

Betreffs der übrigen Konstanten vergleiche die Einleitung.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

Über die Verwendung von Titantrichlorid zur Reduktion von Kohlenstoffdoppelbindungen, Flavonen und Flavanonen

von P. Karrer, Y. Yen und I. Reichstein.

(24. X. 30.)

Über die Reduktion von Kohlenstoffdoppelbindungen mittelst Titantrichlorid liegen bisher nur wenige vereinzelte Beobachtungen vor. *Knecht*¹⁾ teilte mit, dass *Neville* Fumarsäure und Citraconsäure in saurer Lösung durch Titantrichlorid zu den entsprechenden gesättigten Säuren reduzieren konnte, ferner war die Reduktion von *Bixin*²⁾, *Nor-bixin*³⁾ und α -*Crocetin*⁴⁾ zu den Dihydroverbindungen geglückt. In den letzteren Fällen erfolgte die Addition des Wasserstoffs an den beiden Enden des ganzen Systems konjugierter Doppelbindungen. Durch Anwendung eines Überschusses von Titantrichlorid war es möglich, die Reduktion über die Dihydrostufe hinaus zu führen und so die Reduktionsprodukte des *Bixins* und *Crocetins* zu erhalten, die 4 oder 6 Wasserstoffatome mehr als das Ausgangsmaterial besaßen. Da sich diese nur in amorpher Form gewinnen liessen, konnte ihre Reinigung bis zu einheitlichen Produkten nicht durchgeführt werden.

¹⁾ *Knecht*, B. **36**, 166 (1903).

²⁾ *Van Hasselt*, Chem. Weekblad **13**, 429 (1916). — *P. Karrer*, *A. Helfenstein*, *R. Widmer* und *van Itallie*, Helv. **12**, 742 (1929).

³⁾ *Karrer*, *Helfenstein*, *Widmer* und *van Itallie*, Helv. **12**, 742 (1929).

⁴⁾ *Karrer*, *Helfenstein* und *Widmer*, Helv. **11**, 1202 (1928).

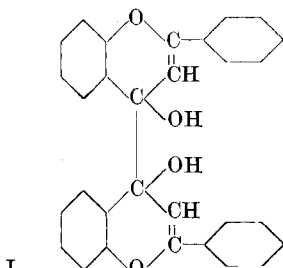
Wir haben nun versucht, das Reduktionsverfahren mit Titantrichlorid auf einfachere ungesättigte Kohlenstoffverbindungen anzuwenden, um so über seine Leistungsfähigkeit und seinen Umfang Anhaltspunkte zu gewinnen. Dabei hat sich ergeben, dass nur solche Äthylendoppelbindungen durch Titantrichlorid in ammoniakalischer Lösung hydriert werden, welche Carbonylgruppen benachbart liegen. Stilben, *as.*-Diphenyläthylen und Diphenyl-acetylen widerstanden der Hydrierung. Dagegen wurde Zimtsäure zu Phenyl-propionsäure, Zimtsäure-amid zu Dihydro-zimtsäure-amid, und Benzal-aceton zu Benzyl-aceton reduziert. Auch die Cinnamal-essigsäure fiel der Reduktion anheim; das Hydrierungsprodukt bestand zum kleineren Teil aus γ -Benzal-buttersäure, zur Hauptmenge aus Δ^3 -5-Phenyl-pentensäure (γ -Benzyl-vinylessigsäure). Im letzteren Falle war also teilweise die der Carboxylgruppe benachbarte Doppelbindung der Cinnamal-essigsäure reduziert worden, in der Hauptsache jedoch hatten sich die beiden Wasserstoffatome an den Enden des Systems konjugierter Doppelbindungen der Seitenkette angegliedert.

Merkwürdigerweise geht die Reduktion unter den gewählten Versuchsbedingungen nicht bei allen Verbindungen, welche eine Äthylenlücke mit einer Carbonyllücke konjugiert enthalten, vor sich. So versagte der Reduktionsversuch beim Zimtsäure-ester und bei der Δ^2 -Hexensäure.

Das bisherige Versuchsmaterial scheint darauf hinzuweisen, dass besonders solche Äthylenlücken, die zwischen zwei Carbonylen oder einem Phenylrest und einem Carbonyl eingeschlossen sind, durch Titantrichlorid in ammoniakalischer Lösung leicht angegriffen werden.

Da sich die Menge des Titantrichlorids genau dosieren lässt, kann diese Methode für stufenweise Reduktion in gewissen Fällen vor andern Verfahren Vorteile bieten, wie die Beispiele des Bixins und Crocetins zeigen.

In der Gruppe des Flavons nimmt die Reduktion mit Titantrichlorid merkwürdigerweise einen Verlauf, der mit dem an einfacheren ungesättigten Verbindungen beobachteten kontrastiert. So konnten wir durch Reduktion des Flavons selbst nicht, wie erwartet, Flavanon erhalten, sondern, in allerdings sehr kleiner Ausbeute, ein bimolekulares Pinakon der Formel I.

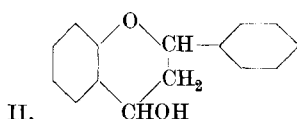


Die Doppelbindung bleibt also unversehrt, während das Carbonyl der Reduktion anheim fällt. Daneben entsteht nun allerdings als Hauptprodukt eine äther- und benzinlösliche Substanz, die aber nicht krystallisierte und daher nicht gereinigt werden konnte, so dass wir über ihre Natur vorläufig nichts auszusagen vermögen.

Obwohl die Reduktion des 4'-Methoxy-flavons mit Titantrichlorid in genau gleicher Weise wie diejenige des Flavons selbst ausgeführt wurde, war die Ausbeute an dem entsprechenden Pinakonreduktionsprodukt noch wesentlich kleiner als in dem vorerwähnten Fall.

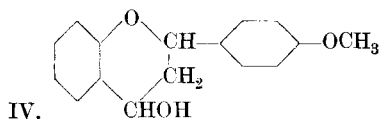
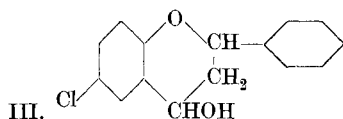
Überraschend gute Resultate ergab andererseits die Reduktion verschiedener Flavanone.

Flavanon selbst liefert in guter Ausbeute 4-Oxy-flavan:



und zwar entstehen gleichzeitig die beiden möglichen stereo-isomeren Formen. Das sogenannte β -4-Oxy-flavan schmolz bei 148—149°, die α -Form bei 120—120,5°. Daneben bildeten sich Spuren des von *Freudenberg* bereits beschriebenen Pinakons¹⁾. Bei der Reduktion des Flavanons mit amalgamiertem Aluminium hatte derselbe Autor nur die tiefschmelzende Form des 4-Oxy-flavans erhalten können.

Durch Reduktion des 6-Chlor-flavanons und des 4'-Methoxy-flavanons mit Titantrichlorid bildeten sich die entsprechenden 4-Oxy-flavane (Formel III und IV):



nur wurde in diesen beiden Fällen bloss das eine der beiden möglichen Isomeren isoliert. Endlich konnte durch Reduktion des Quercetin-penta-methyläthers ein weiterer neuartiger Reduktionsverlauf bei einer Titantrichloridbehandlung festgestellt werden, indem dabei in kleiner Menge Pentamethyl-cyanidin auftritt, welches schon von *Robinson*²⁾, sowie von *Asahina* und Mitarbeitern³⁾ auf synthetischem Wege hergestellt worden war.

Die Synthesen der benutzten Flavone wurden meist nach schon bekannten Vorschriften ausgeführt, wobei immerhin einige neue Erfahrungen gesammelt werden konnten, besonders was die Bevorzugung der einen oder der andern, von verschiedenen Forschern angegebenen Darstellungsmethoden betrifft.

¹⁾ B. 55, 748 (1922).

²⁾ Soc. 127, 171 (1925).

³⁾ B. 62, 3016 (1929).

Bei der Synthese des Flavons erwies sich die Methode nach *Löwenbein*¹⁾ günstiger als diejenige nach *Feuerstein* und *Kostanecki*²⁾, indem Reinheit und Ausbeute des Produktes im ersteren Falle besser waren.

Auch bei der Synthese des Flavanons und Methoxy-flavanons konnten wir mit der neueren *Löwenbein*'schen Methode bessere Ausbeuten erzielen als mit den älteren, wogegen sich die Vorschrift von *Kostanecki* und *Szabrański*³⁾ für die Herstellung des 6-Chlor-flavanons als sehr günstig erwies.

Experimenteller Teil.

1. Die Reduktion von Zimtsäure.

1,5 g Zimtsäure wurden mit 100 cm³ 20-proz. Alkohol und 30 cm³ 20-proz. wässrigem Ammoniak unter Erwärmung gelöst. Dazu gab man 30 cm³ (2½ Mol.) 15-proz. wässriges Titantrichlorid, erwärmte das Gemisch eine Viertelstunde auf dem Wasserbad, nutschte den Niederschlag ab, säuerte das Filtrat mit verdünnter Salzsäure an und ätherte dasselbe aus. Den ätherischen Extrakt trockneten wir nach dem Waschen mit Wasser über Calciumchlorid, verdampften den Äther und krystallisierten den Rückstand zweimal aus Ligroin um. Das erhaltene Produkt schmolz bei 48⁰ und erwies sich identisch mit β -Phenylpropionsäure.

2. Die Reduktion von Zimtsäure-amid.

Zu 3 g Zimtsäure-amid, gelöst in verdünntem Alkohol, wurden unter Erwärmen nach und nach 50 cm³ 20-proz. Ammoniak und 25 cm³ 15-proz. Titantrichlorid gegeben. Nach halbstündigem Kochen am Rückflusskühler auf dem Wasserbad nutschten wir die ausgefallene Titansäure ab und verdampften das Filtrat zur Trockene. Der Rückstand konnte aus Wasser umkrystallisiert, und auf diese Weise in farblosen Krystallen vom Smp. 105⁰ gewonnen werden. Die Verbindung erwies sich identisch mit Hydro-zimtsäure-amid.

3. Die Reduktion von Benzal-aceton.

10 g Benzal-aceton werden in 100 cm³ Alkohol gelöst, hiezu 250 cm³ 20-proz. wässriges Ammoniak gegeben. Beim Erwärmen der Lösung auf dem Wasserbad trat teilweise Entmischung unter Ausscheidung öligler Tropfen ein. Nun gaben wir unter ständigem Erwärmen nach und nach 220 cm³ 15-proz. Titantrichloridlösung hinzu, deren rasche Entfärbung die eintretende Reduktion anzeigte. Nach halbstündigem Erwärmen wurde der Titansäureniederschlag abgenutscht, das Filtrat mit Wasser verdünnt und ausgeäthert. Auch der Titansäureniederschlag enthielt grössere Mengen des Reduktionsproduktes, welches sich durch wiederholtes Ausziehen mit Äther daraus gewinnen liess. Die

¹⁾ B. 57, 1515 (1924).

²⁾ B. 31, 1757 (1898).

³⁾ B. 37, 2634 (1904).

vereinigten Ätherextrakte haben wir mit Natriumsulfat getrocknet und den nach dem Abdampfen des Äthers zurückbleibenden Rückstand im Vakuum fraktioniert. Die Hauptmenge destillierte unter 17 mm Druck zwischen 118—120°. Der Siedepunkt stimmt mit demjenigen des Benzyl-acetons überein. Zur Identifizierung wurde das Semicarbazon dargestellt.

Zu diesem Zweck erhitzen wir 1 g des erhaltenen Benzyl-acetons mit 1 g Semicarbazid-chlorhydrat und 1,5 g Natriumacetat in 20 cm³ 50-proz. Alkohol 2 Stunden auf dem Wasserbad. Der ausgefallene Niederschlag besass nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den Smp. 142—144°, welcher mit dem für Benzyl-aceton-semicarbazon angegebenen übereinstimmt.

5,800 mg Subst. gaben 1,05 cm³ N₂ (20°, 729 mm).

C₁₁H₁₃ON₃ Ber. N 20,69 Gef. N 20,82%

4. Die Reduktion von Cinnamal-essigsäure.

Man löst 8 g Cinnamal-essigsäure in 250 cm³ 3-proz. Ammoniak und gibt zu dieser heissen Lösung unter Umschütteln 240 cm³ Titantrichlorid (4¹/₂ Mol.), gleichzeitig die zur Neutralisation der Flüssigkeit notwendige Menge an 20-proz. Ammoniak. Nach einstündigem Kochen der Mischung wird der Titansäureniederschlag abfiltriert, mit heissem, verdünntem Ammoniak ausgewaschen, das Filtrat angesäuert, ausgeäthert und der Ätherextrakt mit geschmolzenem Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels destilliert man den Rückstand im Vakuum. Die Hauptmenge geht unter 13 mm bei 185—187° über. Beim Erkalten erstarrt das Destillat teilweise krystallin. Wir trennten die Krystalle von dem anhaftenden Öl durch Abnutschen ab und krystallisierten sie aus Petroläther um. Die mehrmals krystallisierte Substanz schmolz bei 90° und stimmte darin mit der γ -Benzal-buttersäure überein. Die Ausbeute an dieser Verbindung war jedoch sehr gering. Der Hauptanteil des Reduktionsproduktes der Cinnamal-essigsäure besteht aus dem erwähnten Öl, welches nach mehrwöchigem Stehen im Eisschrank zu einer Krystallmasse erstarrte. Diesen Krystallbrei nutschten wir ab und wuschen ihn mehrmals mit eiskaltem Petroläther aus, wobei sich allerdings ein grosser Teil bereits wieder auflöste. Der zurückbleibende feste, krystallisierte Körper schmolz bei 28—30°, und scheint somit die Δ^3 -5-Phenyl-pentensäure (γ -Benzyl-vinylessigsäure) zu sein, deren Schmelzpunkt bei 31° liegt.

Reduktion von Flavon.

Die Darstellung des Flavons erfolgte zuerst nach der Methode von *Feuerstein-Kostanecki*¹⁾ über Benzal-o-oxy-acetophenon, welches acetyliert, hierauf bromiert wird, worauf man mit alkoholischem Kali den Ringschluss zum Flavon durchführt. Das Benzal-o-oxy-acetophenon

¹⁾ B. 31, 1757 (1898).

haben wir mit Benzaldehyd und Natronlauge aus o-Oxy-acetophenon dargestellt, letzteres aus Phenyl-acetat durch *Fries'sche* Verschiebung nach *Rosenmund* und *Schnurr*¹⁾ mit Aluminiumchlorid.

In einem zweiten Versuch wurde nach der Methode *Löwenbein* gearbeitet²⁾, bei der die Überführung des Flavanons in Flavon durch Phosphorpentachlorid geschieht.

Das Flavon bildete, aus Benzin oder Alkohol krystallisiert, weisse, federbuschartige Nadeln vom Smp. 96—97°. Das aus der Mutterlauge ausgeätherte Präparat wurde durch Destillation im Hochvakuum (Sdp._{1 mm} 180—185°) vorgereinigt und hierauf durch Umkrystallisation aus Benzin rein erhalten.

Die Reduktion des Flavons mit Titantrichlorid in der Hitze lieferte ein amorphes Produkt, welches wir nicht genügend reinigen konnten, und über dessen Natur daher nichts Bestimmtes bekannt ist.

Ein etwas besseres Ergebnis zeitigte die Reduktion bei Zimmer-temperatur. Zu diesem Zweck wurden 2 g Flavon in Alkohol von gewöhnlicher Temperatur gelöst, hiezu 50 cm³ 15-proz. Titantrichloridlösung und 25 cm³ wässriges Ammoniak gegeben, worauf man das Flüssigkeitsgemisch in einer verschlossenen Flasche während 3 Stunden auf der Schüttelmaschine schüttelte. Hierauf haben wir den Niederschlag der Titanverbindungen abgenutscht, mit Alkohol ausgekocht und die vereinigten Filtrate im Vakuum vom Alkohol völlig befreit. Zum Rückstand setzten wir etwas Wasser und Äther. Dabei blieb ein in Wasser und Äther nahezu unlöslicher Körper zurück, der abgenutscht und aus Alkohol bis zur Konstanz des Schmelzpunktes umkrystallisiert wurde. Er bildet weisse Nadeln, die den Smp. 220—220,5° (korr.) besitzen. Zur Analyse haben wir ihn im Vakuum bei 100° über Calciumchlorid getrocknet.

5,086 mg gaben beim Trocknen im Vakuum über P₂O₅ bei 130° keinen Gewichtsverlust.

5,086 mg Subst.	gaben 15,050 mg CO ₂ und 2,33 mg H ₂ O	
0,234 mg Subst.,	3,065 mg Campher, Smp.-Depression 7,2°	
0,261 mg Subst.,	1,930 mg Campher, Smp.-Depression 12,0°	
C ₃₀ H ₂₂ O ₄	Ber. C 80,69	H 4,96%
	Gef. „ 80,70	„ 5,09%
		Mol.-Gew. 446,1
		„ 424; 450

Demnach liegt in der Verbindung das dem Flavon entsprechende Pinakon (Formel I) vor.

Reduktion von Flavanon.

Die Herstellung des Flavanons erfolgte nach der Methode von *Löwenbein*³⁾ aus Benzal-o-oxy-acetophenon, welches man in alkoholischer Lösung mit 1,5-proz. Natronlauge versetzt, worauf sich nach längerem Stehen das Flavanon ausscheidet. Ausbeute nach dem Umkrystallisieren aus Benzin ca. 80% der Theorie. Smp. 75—76° (korr.).

¹⁾ A. 469, 56/98 (1929).

²⁾ B. 57, 1515 (1924).

³⁾ B. 57, 1515 (1924).

Zur Reduktion des Flavanons lösten wir 1 g Substanz in ca. 150 cm³ Alkohol, setzten 12 cm³ 15-proz. Titantrichloridlösung und hierauf bis zur alkalischen Reaktion konz. Ammoniakflüssigkeit hinzu, von welcher ca. 9 cm³ erforderlich waren. Nun wurde die Flüssigkeit unter Luftabschluss während 2 Stunden auf der Maschine geschüttelt, hierauf der farblos gewordene Niederschlag abgenutscht, mit Alkohol ausgekocht, aus den Filtraten der Alkohol im Vakuum vollständig verdunstet und der zurückbleibende farblose Rückstand mit Wasser angerührt und abgenutscht. Wir krystallisierten ihn zuerst aus Benzin, nachher zweimal aus Alkohol um, worauf der Schmelzpunkt schliesslich bei 148—149^o (korr.) konstant wurde.

Das im Vakuum bei 100^o über Calciumchlorid getrocknete Präparat gab folgende Analysenzahlen:

4,659 mg Subst.	gaben 13,600 mg CO ₂ und 2,61 mg H ₂ O	
0,200 mg Subst.,	2,330 mg Campher, Smp.-Depression 15,5 ^o	
0,138 mg Subst.,	2,100 mg Campher, Smp.-Depression 11,7 ^o	
C ₁₅ H ₁₄ O ₂	Ber. C 79,61	H 6,24% Mol.-Gew. 226,1
	Gef. „ 79,61	„ 6,23% „ 222; 224

Darnach handelt es sich um ein 4-Oxy-flavan, welches wir zum Unterschied von dem schon bekannten Isomeren β -Form nennen. In Übereinstimmung damit liefert die Verbindung ein Mono-acetat. Zu diesem Zweck haben wir 0,5 g 4-Oxy-flavan mit Essigsäure-anhydrid und 0,5 g wasserfreiem Natriumacetat auf dem Wasserbad erhitzt, hierauf mit Wasser verdünnt und das nach der Zerstörung des Essigsäure-anhydrids ausgefallene Acetat abgesaugt, getrocknet und aus Benzin umkrystallisiert. In diesem Lösungsmittel löst es sich in der Hitze leicht und krystallisiert beim Erkalten gut aus. Smp. 97—98^o (korr.).

Zur Analyse wurde die Substanz während 3 Stunden bei 60—70^o im Vakuum getrocknet.

4,809 mg Subst.	gaben 13,430 mg CO ₂ und 2,61 mg H ₂ O	
0,185 mg Subst.,	2,020 mg Campher, Smp.-Depression 14,1 ^o	
0,295 mg Subst.,	2,400 mg Campher, Smp.-Depression 17,8 ^o	
C ₁₇ H ₁₆ O ₂	Ber. C 76,09	H 6,01 Mol.-Gew. 268,1
	Gef. „ 76,16	„ 6,03 „ 261; 276

Zur Verseifung des Acetates wurden 0,1 g in alkoholischer Kalilauge 15 Minuten auf dem Wasserbad erhitzt. Die mit Wasser ausgefällte, abgenutschte, ausgewaschene und umkrystallisierte Verbindung schmolz bei 147—148^o und ergab in der Mischprobe mit β -4-Oxy-flavan keine Schmelzpunkts-Depression.

In den bei der Darstellung des β -4-Oxy-flavans abfallenden alkoholischen und verdünnt alkoholischen Mutterlaugen ist die α -Form des 4-Oxy-flavans enthalten. Wenn man dieselben eindampft, fällt ein Niederschlag aus, der grossenteils bei ca. 115—116^o zusammenfällt, jedoch erst bei 180^o vollständig verflüssigt ist, was auf ein Gemisch

schliessen lässt. Eine teilweise Trennung erfolgt, wenn man die Masse in Alkohol löst und sehr langsam auskristallisieren lässt. Zuerst fallen nur wenige nadelige Krystalle aus, die man sogleich abnutscht; sie zeigen einen Schmelzpunkt von ca. 223° (korr.). Die Verbindung dürfte mit dem von *Freudenberg* beschriebenen Pinakon¹⁾ identisch sein. Nach längerem Stehen setzen sich aus dem Filtrat grobe Krystalle ab, von denen einige, mit der Pinzette herausgesucht, den Smp. 119—120° ergaben und mit der α -Form des 4-Oxy-flavans identisch sind.

Da sich dieses α -4-Oxy-flavan als ein im Vakuum destillierbarer Körper erwies, reinigten wir die Mutterlaugen der Darstellung des β -4-Oxy-flavans bei weiteren Versuchen derart, dass wir sie zur Trockene verdampften und den Rückstand einer Destillation im Hochvakuum unterwarfen. Das Destillat wurde aus Benzin und hierauf aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Dabei gewannen wir das α -4-Oxy-flavan in strahlenförmigen Nadeln vom Smp. 120—120,5° (korr.). Sdp._{1 mm} ca. 150°.

4,742 mg Subst. gaben 13,830 mg CO₂ und 2,64 mg H₂O
 $C_{15}H_{14}O_2$ Ber. C 79,61 H 6,24%
 Gef. „ 79,54 „ 6,19%

Das Acetat des α -4-Oxy-flavans, nach *Freudenberg*²⁾ hergestellt, wurde nach öfterem Umkrystallisieren aus Alkohol und schliesslich aus Eisessig durch Abdunsten des Lösungsmittels in farblosen Prismen vom Smp. 83—84° (korr.) erhalten.

6-Chlor-flavanon.

Zur Herstellung des 6-Chlor-flavanons wurde von 21,5 g p-Chlor-phenol ausgegangen, welches über das p-Chlor-phenol-acetat und 2-Oxy-5-chlor-acetophenon auf Benzal-2-oxy-5-chlor-acetophenon verarbeitet wurde. Die Ausbeute an p-Chlor-phenol-acetat (Sdp._{15 mm} 100—102°) war 27 g, diejenige an 2-Oxy-5-chlor-acetophenon (Smp. 52—54°) 27 g und jene an Benzal-2-oxy-5-chlor-acetophenon (Smp. 109—110°) 44 g. Die Umwandlung der letztgenannten Verbindung in 6-Chlor-flavanon geschah ungefähr nach der Vorschrift, die bei der Synthese des einfachsten Flavanons befolgt wird, wobei indessen gewisse Abänderungen innegehalten wurden.

Wir haben 8 g Benzal-2-oxy-5-chlor-acetophenon in 400 cm³ Alkohol gelöst, 40 g konz. Salzsäure und 50 cm³ Wasser zugegeben und die Mischung vier Tage auf dem Wasserbad unter Rückfluss gekocht. Beim Erkalten schied sich ein grosser Teil des 6-Chlor-flavanons in Form weisser Nadeln ab; durch Eindampfen der alkoholischen Mutterlauge lässt sich eine zweite Fraktion gewinnen. Die Gesamtausbeute betrug 6 g. Aus der Mutterlauge konnten nach dem Ansäuern 2 g des Ausgangsmaterials zurückgewonnen werden.

¹⁾ B. 55, 1748 (1922).

²⁾ B. 55, 1750 (1922).

Ein Versuch, den Ringschluss des Benzal-2-oxy-5-chlor-acetophenons zum 6-Chlor-flavanon mit alkoholischer Natronlauge durchzuführen, ähnlich wie dies beim Flavanon möglich ist, ergab hier eine sehr geringe Ausbeute.

4-Oxy-6-chlor-flavan.

Zu einer Lösung von 1 g 6-Chlor-flavanon in 250 cm³ Alkohol setzten wir 21 cm³ 15-proz. Titantrichloridlösung und hierauf bis zur alkalischen Reaktion, d. h. ca. 20 cm³, konz. Ammoniak, verschlossen die Flüssigkeit in einer Schüttelflasche und schüttelten sie während 2 Stunden auf der Maschine. Nachdem sich die Titanverbindungen etwas abgesetzt hatten, nutschten wir den Niederschlag ab, kochten ihn mit Alkohol aus, vereinigten die Filtrate und destillierten im Vakuum den grössten Teil des Alkohols ab. Bei Wasserzusatz fiel aus dem Rückstand nach einiger Zeit ein weisser, krystalliner Niederschlag neben geringen Mengen harziger Bestandteile aus. Diesen Niederschlag haben wir abfiltriert und zuerst aus Alkohol, nachher aus Benzin umkrystallisiert. Die Verbindung, 4-Oxy-6-chlor-flavan, die in einer Ausbeute von 0,9 g erhalten wurde, schmilzt bei 114—115° (korr.).

Im Vakuum bei 100° über Calciumchlorid getrocknet, besass sie folgende Zusammensetzung:

4,994 mg Subst. gaben	12,650 mg CO ₂ und	2,15 mg H ₂ O	
3,207 mg Subst. gaben	0,432 mg Cl		
C ₁₅ H ₁₃ O ₂ Cl	Ber. C 69,07	H 5,03	Cl 13,61%
	Gef. „ 68,72	„ 4,78	„ 13,47%

4'-Methoxy-flavanon.

Für die Bereitung des [p'-Methoxy-benzal]-o-oxy-acetophenons wurden 6,3 g o-Oxy-acetophenon mit 7,5 g Anisaldehyd in 70 cm³ Alkohol gelöst und dazu 12,6 g 50-proz. Natronlauge gegeben. Nach einigen Stunden erstarrte die Flüssigkeit zu einem orange farbigen Brei des Natriumsalzes des [p'-Methoxy-benzal]-o-oxy-acetophenons. Durch Zugabe von verdünnter Salzsäure schied man daraus das freie Keton ab, das abgesaugt und getrocknet den Smp. 89—91° besass. Dieser stieg durch Umkrystallisieren aus Alkohol auf 94°. Ausbeute 10,7 g.

Zwecks Darstellung des 4'-Methoxy-flavanons wurden 3 g des vor genannten Ketons in 9 cm³ Alkohol gelöst und 45 cm³ 1,5-proz. Natronlauge zugesetzt. Die Flüssigkeit blieb über Nacht stehen, während welcher Zeit sich ein Niederschlag bildete, den wir abfiltrierten und mit verdünnter Natronlauge auswuschen. Der Schmelzpunkt dieses noch gelblich gefärbten 4'-Methoxy-flavanons lag zunächst unscharf bei 83°. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol, dem etwas Salzsäure zugesetzt war, konnte er auf 90—91° (korr.) gebracht werden.

Wir erhielten an reinem weissen Produkt 1,5 g.

5,069 mg Subst. gaben	14,050 mg CO ₂	und	2,57 mg H ₂ O
3,037 mg Subst. gaben	2,800 mg AgJ	(Methoxybest.)	
C ₁₆ H ₁₄ O ₃	Ber. C 75,56	H 5,55	CH ₃ O 12,20%
	Gef. „ 75,59	„ 5,63	„ 12,16%

4-Oxy-4'-methoxy-flavan.

Zu einer Lösung von 1 g 4'-Methoxy-flavanon in 250 cm³ Alkohol fügten wir 24 cm³ 15-proz. Titantrichloridlösung und 14 cm³ konz. wässriges Ammoniak, wodurch die Reaktion alkalisch wurde. Die Lösung schüttelte man in einer verschlossenen Flasche während zwei Stunden auf der Maschine und liess sie hierauf über Nacht stehen, wobei sich auf dem abgenutzten Titansäureschlamm bereits weisse Krystalle gebildet hatten. Der Schlamm wurde abfiltriert und mit viel Alkohol bis zur völligen Erschöpfung ausgekocht. Nachdem im Filtrat der Alkohol durch Verdampfen, zuletzt im Vakuum, vertrieben war, gaben wir zum Rückstand Wasser, nutschten den ausgefallenen Niederschlag ab und wuschen ihn mit viel Wasser. Hierauf wurde er mehrere Male aus Alkohol und verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Das 4-Oxy-4'-methoxy-flavan entstand so in einer Ausbeute von 0,7 g und bildete rein weisse Krystalle vom Smp. 144—145° (korr.).

Die 2 Stunden bei 100° im Vakuum über Calciumchlorid getrocknete Substanz ergab folgende Analysenwerte:

4,981 mg Subst. gaben	13,705 mg CO ₂	und	2,78 mg H ₂ O
3,659 mg Subst. gaben	3,110 mg AgJ	(Methoxybestimmung)	
C ₁₆ H ₁₆ O ₃	Ber. C 74,96	H 6,29	CH ₃ O 12,10%
	Gef. „ 75,04	„ 6,20	„ 11,22%

4'-Methoxy-flavan.

10 g 4'-Methoxy-flavanon werden in 50 cm³ absolutem Benzol gelöst, hierzu 30 g Phosphorpentachlorid zugefügt und die Mischung erwärmt. In heftiger Reaktion entweicht Chlorwasserstoffgas. Während des Erhitzens, welches wir ca. 15 Minuten ausgedehnt haben, entstand ein dicker orangefarbiger Brei. Nun wurde die Reaktionsmasse vorsichtig mit Alkohol zersetzt, nachher erkalten gelassen, wobei sie grossenteils zu einem Krystallbrei erstarrte. Diesen haben wir abgenutzt und aus Alkohol umkrystallisiert, wobei das 4'-Methoxy-flavan in einer Ausbeute von 6 g in Form weisser Nadeln erhalten wurde; 1/2 g liess sich durch Aufarbeiten der Mutterlaugen noch gewinnen. Smp. 160—161° (korr.). Zur Analyse wurde die Substanz bei 100° im Vakuum getrocknet.

5,099 mg Subst. gaben	14,240 mg CO ₂	und	2,20 mg H ₂ O
3,330 mg Subst. gaben	3,140 mg AgJ	(Methoxybestimmung)	
C ₁₆ H ₁₂ O ₃	Ber. C 76,16	H 4,79	CH ₃ O 12,29%
	Gef. „ 76,16	„ 4,82	„ 12,46%

Reduktion des 4'-Methoxy-flavons.

Für die Reduktion des 4'-Methoxy-flavons lösten wir 1 g in 250 cm³ heissem Alkohol, kühlten die Flüssigkeit ab und setzten hierauf 24 cm³ 15-proz. Titantrichloridlösung und 14 cm³ konz. wässriges Ammoniak (d. h. bis zur alkalischen Reaktion) hinzu. Hierauf wurde die Mischung während 2 Stunden auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Nachdem sich durch längeres Stehenlassen der Schlamm der Titanverbindungen in der Flüssigkeit abgesetzt hatte, wurde dieser abgesaugt und hernach mit Alkohol nochmals ausgekocht. Aus den vereinigten Filtraten destillierten wir den Alkohol im Vakuum ab und setzten zum Rückstand Wasser, wodurch sich ein orangefarbiger Niederschlag bildete, der abfiltriert und getrocknet wurde. Durch Behandlung mit Äther ging ein Teil des Niederschlages in Lösung. Den unlöslichen gelben Niederschlag krystallisierten wir mehrmals aus Alkohol bis zur Schmelzpunktskonstanz um. Die Ausbeute an diesem Reduktionsprodukt betrug nur 16 mg. Der Schmelzpunkt lag bei 147—148° unter Zusetzung. Die Substanz wurde nur an der Luft getrocknet, um den Gehalt an Krystall-Alkohol resp. Krystallwasser bestimmen zu können.

4,421 mg Subst. gaben 11,955 mg CO ₂ und 2,35 mg H ₂ O	
3,299 mg Subst. gaben 4,045 mg AgJ (Methoxybestimmung)	
4,559 mg Subst. verloren, ½ Stunde bei 110° im Hochvakuum über P ₂ O ₅	
getrocknet, 0,070 mg an Gewicht	
4,489 mg Subst. verloren, 10 Minuten bei 150° im Hochvakuum über P ₂ O ₅	
getrocknet, 0,441 mg an Gewicht	
4,048 mg der so getrockneten Subst. gaben 11,170 mg CO ₂ und 1,83 mg H ₂ O,	
0,019 mg Rekst.	
C ₃₂ H ₂₆ O ₆ + C ₂ H ₅ OH	Ber. C 73,88 H 5,84 CH ₃ O 16,84%
	Gef. „ 73,75 „ 5,91 „ 16,19%
C ₃₂ H ₂₆ O ₆	Ber. C 75,86 H 5,18%
	Gef. „ 75,61 „ 5,05%

Auch die Molekulargewichtsbestimmung wies auf die Formel C₃₂H₂₆O₆ hin. Demnach liegt das aus dem 4'-Methoxy-flavon entstandene Pinakon vor, das in lufttrockenem Zustande 1 Molekel Krystallalkohol enthält.

Reduktion des Quercetin-penta-methyläthers.

Die Darstellung des Quercetin-penta-methyläthers erfolgte im wesentlichen nach den Angaben von *Waliaschko*¹⁾.

Zur Reduktion wurden 3 g dieses Penta-methyläthers in 300 cm³ Methylalkohol warm gelöst, dazu 54 cm³ methylalkoholische 15-proz. Titantrichloridlösung warm hinzugegeben und schliesslich ca. 22 cm³ Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion zugefügt. Die noch warme Lösung haben wir, gut verschlossen, auf der Schüttelmaschine 3 Stunden geschüttelt. Hierauf wurde der Niederschlag der Titanverbindungen

¹⁾ B. 42, 726 (1909).

abgenutscht, mit Methylalkohol ausgekocht und das vereinigte Filtrat im Vakuum grösstenteils vom Methylalkohol befreit. Nach der Zugabe von Wasser und Äther bildete sich eine Emulsion, die sich nur allmählich trennte; ein Teil der festen Substanz war ätherunlöslich und wurde durch Abnutschen isoliert. Er erwies sich nach Schmelzpunkt und Mischprobe als unverändertes Ausgangsmaterial.

Aus den ätherischen Extrakten fiel nach Zugabe von ätherischer Salzsäure ein rotes, krystallines Farbsalz aus. Dieses wurde abfiltriert, mit absolutem Äther nachgewaschen und zur Reinigung nochmals in die Pseudobase übergeführt, indem man das Salz mit etwas Sodalösung behandelte, bis Entfärbung eingetreten war. Sodann schüttelten wir erneut mit Äther aus, wobei sich allerdings wieder lästige Emulsionen bildeten. Nachdem diese verschwunden, und eine klare Ätherlösung erzielt worden war, wurde durch Zusatz von ätherischer Salzsäure erneut das Farbstoffchlorhydrat ausgefällt. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Methylalkohol, dem entweder eine kleine Menge Äther oder Wasser zugesetzt war, konnte es schliesslich in hübschen Krystallen gewonnen werden. Die Ausbeute an dem häufig gereinigten Salz betrug 0,2 g. Es stellt ein dunkelbraunes grün-schimmerndes Pulver dar, welches bei 154—155° unter Zersetzung schmilzt.

Nach seinem ganzen Verhalten liegt in ihm ein Anthocyanidin-farbstoff vor, und zwar der Penta-methyläther des Cyanidins.

Beim Trocknen verliert das Chlorhydrat leicht einen Teil des gebundenen Chlors, ausserdem scheint es Wasser zu enthalten, so dass die Analysen, wie es bei Anthocyanidin-chlorhydraten häufig der Fall ist, schlecht stimmende Resultate ergeben. Bereits die Analysen, welche *Robinson* einerseits und *Asahina* andererseits für den Cyanidin-penta-methyläther mitteilten, waren unter sich abweichend, und die unsrigen ergaben nochmals andere Werte. Wir führen das auf den wechselnden Gehalt an Chlorwasserstoff und Wasser zurück.

	Gef. C	52,47	H	6,25	Cl	9,15	OCH ₃	35,10%
2. Präp.	Gef. „	51,76	„	5,96	„	9,82%		

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

Die Nuera-Viskose-Seide

von Hans Eduard Fierz-David und Albert Brunner.

(24. X. 30.)

E. Geiger macht auf S. 1114 einige Bemerkungen über unsere Mitteilung über die *Lilienfeld*-Kunstseide, die offenbare Missverständnisse enthalten.

Er ist der Ansicht, wir seien im Glauben, die „Micellen der Cellulose“ photographiert zu haben. Wir haben diese unmögliche Behauptung nicht aufgestellt. Ich (*F.*) habe im Gegenteil in den „Naturwissenschaften“ (1929) ausdrücklich darauf hingewiesen, dass es schon aus theoretischen Gründen unmöglich sei, die Krystallite im Dunkelfeld zu sehen. Meine dortige Mitteilung bezweckte ja gerade die Feststellung dieser Unmöglichkeit.

Wieso *Geiger* dazu kommt, uns diese Behauptung unterzuschieben, ist nicht verständlich.

Wir haben ferner behauptet, dass der sich bildende Faden eine Zeitlang plastisch sei, und zum Belege eine fehlerhafte Stelle der Viskose gezeigt, die diese Annahme beweist. *Geiger* meint nun, dass wir das als normal betrachten. Das haben wir nicht getan, sondern die andern Bilder decken sich weitgehend mit jenen *Geiger*'s. Ob man die Eigenschaft eines weichen plastischen Fadens durch eine andere Oberflächenspannung charakterisiert, die vielleicht gar nicht sicher beweisbar ist, oder ob man diese Eigenschaft eben als Plastizität bezeichnet, betrachten wir als ein Spiel mit Worten.

Die von uns gezeigte *Lilienfeld*-Seide wurde durch ein kaltes starkes Schwefelsäurebad gefällt. Es handelte sich aber gar nicht darum, ob die Säure kalt oder warm war, sondern ob die grosse Festigkeit der Nuera-Seide durch Pergamentisierung oder durch Streckung entsteht. Darüber war, soviel wir wissen, nichts Sicheres in der Literatur zu finden.

Dass feine Viskose auch etwas gestreckt ist, war uns, wie jedem Fachmann, bekannt. Die *Lilienfeld*-Seide aber ist die erste sehr stark gestreckte Viskose, was ihre grosse Festigkeit erklärt.

Nach dem von *E. Geiger* angegebenen Dünnschnittverfahren war es uns nicht möglich, gute Schnitte zu erzeugen. Vielleicht mangelte uns die Übung¹⁾.

Merced, California, U. S. A., 15. November 1930.

¹⁾ Die Redaktion erklärt die Diskussion damit für geschlossen.

Über Isopren und Kautschuk.

24. Mitteilung ¹⁾.

Über die Reduktion des Kautschuks mit Jodwasserstoffsäure

von H. Staudinger und James R. Senior ²⁾.

(25. X. 30.)

Die Reduktion des Kautschuks besass früher besonderes Interesse, da *Harries*³⁾ auf Grund seiner Vorstellungen über die Konstitution des Kautschuks der Ansicht war, der Hydrokautschuk sei möglicherweise im Vakuum unzersetzt destillierbar, und so könnte seine Darstellung für die Ermittlung der Konstitution des Kautschuks von Bedeutung sein.

Bei der katalytischen Reduktion erhielten *H. Staudinger* und *J. Fritsch*⁴⁾ einen Hydrokautschuk, den sie als hochmolekularen Paraffinkohlenwasserstoff ansahen: bei der Destillation verkrackte derselbe und lieferte niedermolekulare Spaltprodukte. Daraus wurde geschlossen, dass auch der Kautschuk ein hochmolekularer Kohlenwasserstoff sei. Gegen diese Ansicht schien zu sprechen, dass der Hydrokautschuk das Aussehen von Kautschuk besitzt und sich in Lösungsmitteln, wie z. B. in Äther, leicht löst, also wesentliche Unterschiede von hochmolekularen Paraffinen bekannter Konstitution, wie z. B. dem Dimyricyl, zeigt. Da Hydrokautschuk eine verzweigte Kette besitzt, so konnte man denken, dass darauf der Unterschied von Dimyricyl beruht.

Es war aber auffallend, dass das bei der Reduktion des Butadienkautschuks erhaltene Hydrierungsprodukt⁵⁾ ebenfalls nicht die physikalischen Eigenschaften eines hochmolekularen Paraffinkohlenwasserstoffs besitzt, obwohl man hier ganz analoge Eigenschaften mit den hochmolekularen Paraffinen erwarten sollte, da bei der Reduktion des Butadienkautschuks eine normale Paraffinkette entstehen sollte. Diese Fragen gaben Anlass, Hydrokautschuk auch noch auf andere Weise darzustellen⁶⁾. Schon *Berthelot*⁷⁾ hatte vor vielen Jahren Kautschuk mit Jodwasserstoffsäure bei höherer Temperatur in Paraffinkohlenwasserstoffe übergeführt, die oberhalb 350° unzersetzt destillieren. So

¹⁾ 21. Mitt. Kautschuk 1930, 153; 22. und 23. Mitt. Ber. 63, 2888, 2900 (1930).

²⁾ Diese Arbeit wurde im Jahre 1923 ausgeführt.

³⁾ *C. Harries*, Untersuchungen über die natürlichen und künstlichen Kautschukarten, S. 48.

⁴⁾ *H. Staudinger* und *J. Fritsch*, Helv. 5, 785 (1922).

⁵⁾ Vgl. *H. Staudinger*, B. 57, 1203 (1924); vgl. Dissertationen *E. Geiger* und *E. Huber*, Zürich 1926.

⁶⁾ Vgl. *H. Staudinger* und *W. Widmer*, Helv. 9, 529 (1926).

⁷⁾ *Berthelot*, Bl. [2] 10, 436 (1868); Bl. [2] 11, 33 (1869).

konnte man denken, dass in diesem Stoff vielleicht das von *Harries* gesuchte eigentliche Hydrierungsprodukt des Kautschuks vorliegt, während bei der katalytischen Hydrierung die von *Harries* angenommene Micelle des Kautschuks nicht vollständig aufgespalten wird¹⁾.

So war vor einigen Jahren die Sachlage, und es ist von Interesse gerade jetzt, wo die Konstitution des Kautschuks aufgeklärt ist²⁾, auf die anfänglichen Schwierigkeiten hinzuweisen, die darin bestanden, unter Berücksichtigung aller experimenteller Erfahrungen ein einheitliches Bild über die Konstitution des Kautschuks zu schaffen.

Bei der Wiederholung des *Berthelot*'schen Versuches erhielten wir in der Tat einen gesättigten Kohlenwasserstoff von wachsartigem Aussehen, also ein Produkt, das im Aussehen einem Paraffin eher zu vergleichen ist, als der durch Reduktion erhaltene Hydrokautschuk. Der Kohlenwasserstoff ist gegen Brom und gegen konz. Salpetersäure beständig, wie die Hydrokautschuke. Zum Unterschied von *Berthelot*'s Angaben war unser Produkt nicht unzersetzt destillierbar, sondern es zersetzt sich unter Bildung flüchtiger Produkte und eines beträchtlichen Rückstandes. Nach den Analysen hat das Produkt ca. 1% mehr Kohlenstoff und 1% weniger Wasserstoff, wie man für ein hochmolekulares Paraffin erwarten sollte, während der Hydrokautschuk Analysenwerte liefert, die auf C_5H_{10} stimmen. Das Durchschnittsmolekulargewicht des Kohlenwasserstoffes ist 1200, wenn die Reduktion bei 280° vorgenommen wurde; es beträgt dagegen 1700, wenn er bei 250° dargestellt wurde. Es entstehen also nicht identische Produkte, sondern bei höherer Temperatur ein niederermolekularer Kohlenwasserstoff als bei tiefer³⁾.

Mittlerweile ist durch die Arbeiten von *W. Widmer* und *E. Geiger* bewiesen, dass der eukolloide Kautschuk leicht in hemikolloide Cyclo-kautschuke übergeführt werden kann⁴⁾. Weiter weiss man, dass die Kautschukmolekel sehr empfindlich ist, beim Erhitzen leicht verkrackt und dabei in umso kleinere Molekeln zerfällt, je höher die Verkrackungstemperatur ist⁵⁾. Endlich ist durch Viskositätsuntersuchungen bekannt, dass die Kautschukmolekel durch starke Säuren, wie die Halogenwasserstoffsäuren leicht gespalten wird⁶⁾.

So ist jetzt die Einwirkung von Jodwasserstoff auf Kautschuk bei höherer Temperatur leicht zu verstehen. Beim Erhitzen mit Jod-

¹⁾ Man vergleiche die damaligen Auffassungen über die Konstitution von Kautschuk, z. B. von *F. Kirchhof*, Koll.-Z. **14**, 38 (1914).

²⁾ Vgl. die vorstehend erwähnten Mitteilungen über Isopren und Kautschuk, vor allem Kautschuk, **1930**, 154.

³⁾ Vgl. den Abbau des Kautschuks bei verschiedenen Temperaturen, *H. Staudinger* und *H. F. Bondy*, A. **468**, 1 (1929).

⁴⁾ 9. und 10. Mitteilung Helv. **9**, 530, 549 (1926).

⁵⁾ *H. Staudinger* und *E. Geiger*, Helv. **9**, 549 (1926); *H. Staudinger* und *H. F. Bondy*, A. **468**, 1 (1929).

⁶⁾ A. **468**, 13 (1929); vgl. ferner B. **63**, 2888 (1930).

wasserstoffsäure tritt primär ein Abbau der Kautschukmolekel ein, und es entstehen umso kleinere Bruchstücke, bei je höherer Temperatur die Reaktion vorgenommen wird. Diese Bruchstücke werden durch den Einfluss der Säure teilweise cyclisiert, und dadurch werden Doppelbindungen aufgehoben. Das Cycloprodukt wird dann reduziert. Darum hat das Reduktionsprodukt einen höheren Kohlenstoff- und geringeren Wasserstoffgehalt als der für $(C_5H_{10})_x$ berechnete. Es hat auch als Hydro-cyclokautschuk etwas anderes Aussehen wie die Hydrokautschuke¹⁾. Die Viskosität seiner Lösungen ist im Vergleich zu der des Kautschuks sehr gering, und dies ist nach den heutigen Erfahrungen über die Hemikolloide verständlich²⁾.

Der Kohlenwasserstoff *Berthelot's* ist also kein hochmolekulares Paraffin, sondern ein hemikolloides Hydrierungsprodukt eines Cyclo-kautschuks. Auf die Konstitution des Kautschuks ergeben sich aus dieser Reduktion keine Rückschlüsse³⁾.

Versuchsteil.

Reduktion des Kautschuks mit Jodwasserstoffsäure.

Die Versuche wurden entsprechend den Vorschriften von *Berthelot* vorgenommen. 3 g extrahierter Kautschuk wurden mit 30 g konz. Jodwasserstoffsäure, spez. Gewicht 1,96, unter Zusatz von 1,5 g rotem Phosphor erhitzt, und zwar wurde einmal bei einem Versuch 24 Stunden auf 245—250°, bei einem weiteren Versuch 24 Stunden auf 280° erhitzt. Dabei entstehen vollständig gesättigte Kohlenwasserstoffe. Bei tieferer Temperatur, bei 200°, ist die Reduktion nicht vollkommen. Bei höherer Temperatur springen in der Regel die Röhren. Zur Aufarbeitung wurde in Benzol aufgenommen, filtriert, mit Sodalösung und zur Entfernung des Jodes mit Natriumthiosulfat geschüttelt. Durch Ausfällen der konzentrierten Benzollösung werden die Produkte anfangs als schmierige Masse, nach wiederholtem Umfällen als wachsartige Masse erhalten. Die Kohlenwasserstoffe lösen sich leicht in Benzol, Chloroform, sind unlöslich in Alkohol und Aceton, zeigen also ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie Kautschuk und Cyclokautschuk. Die Lösungen sind sehr niederviskos, da ja hemikolloide Abbauprodukte vorliegen⁴⁾. Gegen Bromlösung sind die Reduktionsprodukte gesättigt, gegen Oxydations-

¹⁾ Über pulvrigen Hydro-cyclokautschuk vgl. *H. Staudinger* und *W. Widmer*, *Helv.* **9**, 544 (1926); *Diss. E. Geiger*, Zürich, 1926.

²⁾ Vgl. *H. Staudinger*, *B.* **59**, 3031 (1926); *Koll.-Z.* **51**, 71 (1930).

³⁾ Vgl. dann auch *Pickles*, *Soc.* **97**, 1085 (1910); ferner die Bemerkungen von *C. Harries*, *A.* **383**, 227 (1911).

⁴⁾ Leider wurde die Viskosität der bei verschiedener Temperatur hergestellten Präparate nicht verglichen, da zur Zeit, als die Versuche (1923) ausgeführt wurden, die Bedeutung der Viskositätsuntersuchungen zur Konstitutionsaufklärung hochmolekularer Verbindungen noch nicht bekannt war. Das bei 240° dargestellte Produkt müsste eine etwas höherviskose Lösung geben, als das bei 280° dargestellte.

mittel wie konz. Salpetersäure beständig, sie verhalten sich also wie Hydrokautschuk resp. hochmolekulare Paraffine.

Analyse des bei 280° dargestellten Produktes:

0,1334 g Subst. gaben	0,4224 g CO ₂	und	0,1584 g H ₂ O
0,0162 g Subst.,	0,2920 g Campher,	$\Delta = 1,82^\circ$	
(C ₅ H ₁₀) _x	Ber. C 85,71	H 14,28%	Mol.-gew. —
	Gef. „ 86,36	„ 13,29%	„ 1220

Analyse des bei 250° dargestellten Produktes:

0,1174 g Subst. gaben	0,3724 g CO ₂	und	0,1404 g H ₂ O
0,015 g Subst.,	0,2962 g Campher,	$\Delta = 1,15^\circ$	
(C ₅ H ₁₀) _x	Ber. C 85,72	H 14,28%	Mol.-gew. —
	Gef. „ 86,52	„ 13,38%	„ 1760

Zürich, Chem. Laboratorium der Eidg. Technischen Hochschule.

Über Isopren und Kautschuk.

25. Mitteilung ¹⁾.

Über die polymer-homologen Hydrokautschuke

von H. Staudinger.

(25. X. 30.)

C. Harries sagt in seinen Untersuchungen über die natürlichen und künstlichen Kautschukarten²⁾: „Es wäre sehr wichtig, die Reduktion (des Kautschuks) zu realisieren, weil der Hydrokautschuk sich wahrscheinlich unzersetzt im Hochvakuum destillieren und daraus seine Konstitution leicht einwandfrei beweisen lassen würde“.

Diese Reduktion wurde gleichzeitig von R. Pummerer, P. A. Burkard³⁾ und H. Staudinger, J. Fritsch⁴⁾ studiert. Es ist notwendig, auf diese Arbeiten nochmals zurückzukommen, um frühere Angaben auf Grund neuer experimenteller Erfahrungen berichtigen zu können⁵⁾.

1. Hydrierung von Staudinger und Fritsch.

In dieser Untersuchung wurde Kautschuk bei 270°, also in geschmolzenem Zustand bei Gegenwart von Platin vermittels komprimierten Wasserstoffs reduziert; der erhaltene Hydrokautschuk stellte entgegen der Vermutung von Harries einen hochmolekularen kolloid-

¹⁾ 24. Mitt. vorstehend. 22. und 23. Mitt. B. **63**, 2888 2900 (1930).

²⁾ Verlag Springer, 1919, S. 48.

³⁾ B. **55**, 3458 (1922).

⁴⁾ Helv. **5**, 785 (1922).

⁵⁾ Da die Ansichten über den Bau hochmolekularer Verbindungen bei den einzelnen Forschern ständig im Fluss sind, so halte ich dieses Vorgehen für zweckmässig.

löslichen Kohlenwasserstoff dar, der Paraffincharakter zeigte. Daraus wurde der Schluss gezogen, dass der Kautschuk sehr hochmolekular und aus Makromolekeln aufgebaut sei. In der ersten Mitteilung hierüber¹⁾ wird angegeben, dass die Teilchen des Hydrokautschuks ultramikroskopisch sichtbar seien. Dies ist nicht richtig: lange Kolloidmolekeln lassen sich ultramikroskopisch nicht erkennen²⁾, da sie nur in einer Dimension die Wellenlänge des sichtbaren Lichts erreichen, in den beiden anderen Dimensionen aber nur molekulare Ausdehnung besitzen — zum Unterschied von den Kolloidteilchen der Suspensoide. Die sichtbaren Teilchen rührten in obigem Fall vom Katalysator her, der in kolloider Verteilung sehr schwer zu entfernen ist. Anfangs nahmen wir gerade auf Grund der ultramikroskopischen Untersuchungen an, dass ein Kolloid vorläge, und dass die Molekulargewichtsbestimmungen, die auf ein Molekulargewicht von 3000—5000 hindeuteten, unrichtig seien³⁾. Wir glaubten, die beobachteten Gefrierpunktsdepressionen rührten von Verunreinigungen, von adsorbierter, niedermolekularer Substanz her. Der Sachverhalt ist aber gerade umgekehrt: die sichtbaren Teilchen rührten von Verunreinigungen her und die Molekulargewichtsbestimmungen sind richtig; denn der in der Hitze hergestellte Hydrokautschuk ist ein Hemikolloid, dessen verhältnismässig geringes Durchschnittsmolekulargewicht durch kryoskopische Bestimmungen noch ermittelt werden kann⁴⁾.

2. Hydrierung von Pummerer und Mitarbeitern.

Pummerer und *Burkard* führen die Reduktion in sehr verdünnter Hexahydro-toluollösung mit Platin als Katalysator aus. Sie beschreiben ihren Hydrokautschuk als eine Substanz, die durch Autoxydation in Isokautschuk II übergeht, die also Wasserstoff sehr labil gebunden enthält.

Diese Angaben konnten von *A. Peter*⁵⁾ nicht bestätigt werden; von diesem wurde nachgewiesen, dass der in Lösung gewonnene Hydrokautschuk dieselben chemischen⁶⁾ Eigenschaften besitzt, wie das von *Fritsch* bei 270° erhaltene Produkt.

Pummerer und *Koch*⁷⁾ reduzieren Kautschuk mit grossem Platinüberschuss und erhalten jetzt ebenfalls einen Hydrokautschuk, der Paraffincharakter besitzt. *Pummerer*, *Nielsen* und *Gündel* bestätigen dann, dass dieser Kohlenwasserstoff beständig ist, und dass keine Dehydrie-

¹⁾ Helv. 5, 800 (1922).

²⁾ Vgl. *H. Staudinger*, B. 62, 2906 (1929). Ferner Koll.-Z. 51, 71 (1930).

³⁾ Vgl. auch *H. Staudinger* und *A. A. Ashdown*, B. 63, 717 (1930).

⁴⁾ Vgl. nachfolgende Mitteilung.

⁵⁾ Vgl. *H. Staudinger*, B. 57, 1203 (1924).

⁶⁾ In den physikalischen Eigenschaften der Produkte, z. B. in der Zähigkeit der festen Hydrokautschuke, ebenso in der Viskosität der Lösungen derselben bestehen Unterschiede, auf die später eingegangen wird.

⁷⁾ *R. Pummerer* und *Koch*, A. 438, 303 (1924).

nung zu einem Isokautschuk stattfindet¹⁾. Aber auch dieses Produkt weicht von dem von *Staudinger*, *Fritsch* und *Peter* hergestellten in einer wesentlichen Eigenschaft ab: es ist nach den Autoren zum Teil unzersetzbar destillierbar, und zwar soll das Destillat die Zusammensetzung $(C_5H_{10})_{10}$ besitzen; dieser Befund bildete eine wesentliche Stütze für die *Pummerer*'sche Auffassung, nach der der Kautschuk niedermolekular ist. Diese Angaben konnten aber nach mehrfacher Wiederholung durch Versuche von *E. Huber*²⁾ und *W. Schaal*³⁾ nicht bestätigt werden⁴⁾.

*Krystallisierter Hydrokautschuk von R. Pummerer und H. Koch*⁵⁾.

Gut gereinigten Kautschuk erhielten *R. Pummerer* und *Koch* krystallisiert; aus solchen gut gereinigten Produkten hergestellter Hydrokautschuk krystallisierte ebenfalls. Dies schien nach der damaligen Kenntnis über die Krystallisation organischer Verbindungen für einen niedermolekularen Bau sowohl des Kautschuks wie des Hydrokautschuks zu sprechen, da man früher vielfach glaubte, hochmolekulare organische Verbindungen könnten nicht krystallisieren. Die Krystallisation des Kautschuks beim Dehnen, die *R. Katz*⁶⁾ durch Röntgenuntersuchungen nachwies, wurde ebenfalls in dieser Richtung gedeutet⁷⁾. Diese Auffassungen sind aber nicht richtig. Wie am Beispiel der Polyoxy-methylene⁸⁾, der Guttapercha⁹⁾ und anderen nachgewiesen wurde, können sich die Atome auch ungleich langer, aber symmetrisch gebauter Makromolekeln gittermässig anordnen¹⁰⁾, und zwar sind letztere im Krystallit wie ein Bündel ungleich langer Stäbe parallel gelagert. Die Beobachtungen von *Pummerer* und *Koch* zeigen nur, dass die Autoren einen reinen, also polymer-einheitlichen Kautschuk resp. Hydrokautschuk in der Hand hatten.

Reiner Kautschuk ist zum Unterschied von der Balata und Guttapercha¹¹⁾ nur schwierig darzustellen¹²⁾; das hängt damit zusammen, dass ersterer Kohlenwasserstoff viel höher molekular ist als letztere¹³⁾. Balata

1) *R. Pummerer, H. Nielsen, W. Gündel*, B. **60**, 2175 (1927).

2) *E. Huber*, Diss. Zürich, 1926.

3) *W. Schaal*, Diss. Freiburg i. Br., 1930.

4) Vgl. nachfolgende 26. Mitteilung.

5) *R. Pummerer und Koch*, A. **438**, 294 (1924).

6) *R. Katz und Brag*, Z. angew. Ch. **38**, 439 (1925).

7) Vgl. z. B. *E. Ott*, Naturwissenschaften **14**, 320 (1926).

8) *H. Staudinger, H. Johner, R. Signer, G. Mie und J. Hengstenberg*, Z. physikal. Ch. **126**, 435 (1927); vgl. *H. Staudinger und R. Signer*, A. **474**, 169 (1929). Vgl. vor allem auch die Krystallisation der Poly-äthylenoxyde, *H. Staudinger und O. Schweitzer*, B. **62**, 2395 (1929).

9) *H. Staudinger*, B. **63**, 927 (1930).

10) *H. Staudinger und R. Signer*, Z. Kryst. **70**, 193, (1930).

11) *H. Staudinger und H. F. Bondy*, B. **63**, 724 (1930).

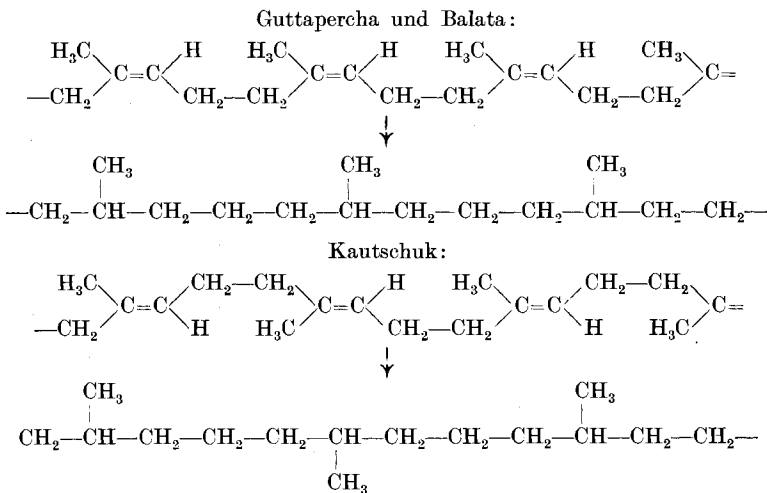
12) Vgl. die Arbeiten von *R. Pummerer* und Mitarbeitern.

13) *H. Staudinger*, B. **63**, 921 (1930).

und Guttapercha haben ein Durchschnittsmolekulargewicht von 50,000, unveränderter Kautschuk ein solches von ca. 200,000¹⁾. 0,1-n. (0,68-proz.) Lösungen des ersteren sind noch Sol-Lösungen, gleichkonzentrierte Kautschuklösungen dagegen schon Gel-Lösungen. Aus verdünnten Balatalösungen lässt sich durch Ausfällen mit Alkohol der Kohlenwasserstoff rein erhalten, da dort normal gelöste Molekeln vorliegen. Bei Kautschuklösungen wird noch Eiweiss mitgefällt; denn in den Gel-Lösungen sind die Molekeln nicht frei beweglich und darum ist es kaum möglich, das Eiweiss daraus zu entfernen²⁾.

Die Schwierigkeit, Kautschuk krystallisiert zu erhalten, kann also nicht nur im Bau der Molekeln begründet sein, sondern auch darin liegen, dass es schwer ist, reinen, d. h. polymer-einheitlichen Kautschuk herzustellen. Bei der Hydrierung erfolgt leicht auch eine mehr oder weniger starke Cyclisierung³⁾ des Kautschuks; so entstehen Unregelmässigkeiten in den Ketten, die die Krystallisation verhindern.

Weiter sind diastereoisomere Modifikationen des Hydrokautschuks möglich: Kautschuk einerseits, Guttapercha und Balata andererseits sind Cis-Trans-Isomere⁴⁾, wobei Kautschuk die Trans-, Balata und Guttapercha die Cisform zukommt. Bei der Reduktion sollten sich also Diastereoisomere bilden.



Es ist möglich, dass nur ein Hydrokautschuk krystallisieren kann, der einheitlich aus der Trans-Form besteht. Wahrscheinlich ist weiter, dass bei der Reduktion vor allem bei höherer Temperatur Umlage-

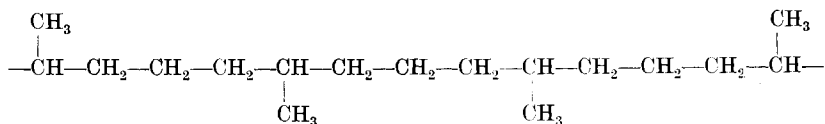
¹⁾ Unveröffentlichte Versuche von *H. F. Bondy*.

²⁾ Abgebaute Kautschuk ist viel leichter zu reinigen, da seine Molekeln weniger lang sind.

³⁾ Vgl. folgende Arbeit.

⁴⁾ *H. Staudinger* und *H. F. Bondy*, *A.* **468**, 30 (1929); *H. Staudinger*, *B.* **63**, 927 (1930); *H. Fikentscher* und *H. Mark*, *Kautschuk*, **6**, 1 (1930).

rungen in der Kette stattfinden, und unsymmetrisch gebaute Molekeln entstehen, z. B.:



Bei derartigen unregelmässig gebauten Molekeln können sich die Atome nicht mehr gittermässig anordnen, so dass die Krystallisation ausbleibt.

Aus der Krystallisationsfähigkeit einer hochmolekularen Substanz können also nur Schlüsse auf eine gleiche Bauart der Molekeln gezogen werden, aber keine Rückschlüsse auf deren Länge.

3. Hydrierung von Harries.

Die Hydrierung des Kautschuks wurde endlich auch von *C. Harries*¹⁾ beschrieben, der Lösungen von mastiziertem Kautschuk reduziert und angibt, dass sich Kautschuk in dieser Form besonders leicht reduzieren lässt, so dass man nicht nur, wie nach dem Verfahren von *Pummerer* und *Burkard*, in sehr verdünnter Lösung zu arbeiten braucht. *C. Harries* begründet dieses Verfahren folgendermassen: „Später kam ich auf die Idee, dass die Wasserstoffaufnahme des Kautschuks lediglich eine Folge seiner Dispersion oder Aggregation sei. Deshalb liess ich den Rohkautschuk direkt stark auf der Walze plastizieren. Von solchem plastiziertem Kautschuk kann nach Viskositätsmessungen²⁾ angenommen werden, dass er nicht mehr die ursprünglich disperse Phase oder das Aggregat darstellt, sondern desaggregiert ist. Wahrscheinlich stört die mechanische Plastizierung die gegenseitige Absorption zweier oder mehrerer disperser Phasen, die nach *Wo. Ostwald* im gewöhnlichen Natur-Kautschuk vorliegen, oder hebt sie auf. Die mechanische Plastizierung führt hier also zu einem ähnlichen Endeffekt, wie die peptisierende Wirkung einer organischen Säure³⁾. Mag diese Überlegung theoretisch richtig sein oder nicht, jedenfalls hat sie sich als praktisch erfolgreich erwiesen“.

Die Beobachtungen von *C. Harries* lassen sich heute in ganz anderer Weise erklären. Beim Mastizieren werden die Makromolekeln des Kautschuks gespalten, das Molekulargewicht sinkt sehr bedeutend, und zwar von ca. 200,000, dem Molekulargewicht des unveränderten Kautschuks, auf 10,000 bis 30,000, dem des mastizierten⁴⁾. 1-proz. Lösungen des unveränderten Kautschuks sind hochviskose Gel-Lösungen,

¹⁾ B. 56, 1050 (1923).

²⁾ *van Rossem*, Koll. Beihefte 10, 83 (1918).

³⁾ Die Wirkung der Säure beruht auf einer Spaltung der Makromolekeln, vgl. *H. Staudinger* und *J. Joseph*, B. 63, 2888 (1930).

⁴⁾ *H. Staudinger*, B. 63, 921 (1930); Kautschuk 6, 153 (1930).

1-proz. Lösungen des mastizierten Kautschuks sind dagegen niederviskose Sol-Lösungen. Da in diesen die Molekeln frei beweglich sind, zum Unterschied von den Gel-Lösungen, so geht die Reduktion viel leichter vor sich.

Polymer-homologe Reihen der Hydrokautschuke.

Schon die ersten Untersuchungen zeigten¹⁾, dass die nach den verschiedenen Verfahren erhaltenen Hydrokautschuke nicht völlig identisch sind. Die chemischen Eigenschaften der verschiedenen Produkte sind zwar völlig gleich²⁾; so sind sie alle beständig gegen Brom, sie werden von Oxydationsmitteln wie konzentrierter Salpetersäure, Kaliumpermanganat nicht angegriffen und geben mit Tetranitro-methan³⁾ keine Färbung. Sie verhalten sich also wie gesättigte Paraffinkohlenwasserstoffe.

Im Aussehen und im physikalischen Verhalten zeigen aber die nach den verschiedenen Methoden erhaltenen Produkte grosse Unterschiede. Die bei 270° nach dem Verfahren von *J. Fritsch* dargestellten Hydrokautschuke sind sirupöse Substanzen, von honigähnlicher Konsistenz. Sie lösen sich schnell in organischen Lösungsmitteln und geben niederviskose Lösungen. Die bei tiefer Temperatur in Lösung nach den *Pummerer*'schen Verfahren erhaltenen Produkte haben das Aussehen von gereinigtem Kautschuk; sie sind also fest und noch etwas elastisch. Sie lösen sich in organischen Lösungsmitteln langsam, quellen etwas vor dem Lösen und die Lösungen sind hochviskos.

Nachdem man jetzt in den polymer-homologen Reihen⁴⁾ der Poly-pren⁵⁾ und Poly-styrol⁶⁾ analoge Änderungen der physikalischen Eigenschaften mit zunehmender Kettenlänge verfolgen konnte, lassen sich auch die Unterschiede in den verschiedenen Hydrokautschuken in sehr einfacher Weise erklären. Die bei höherer Temperatur ohne Lösungsmittel hergestellten Hydrokautschuke sind relativ niedermolekular. Sie besitzen ein Durchschnittsmolekulargewicht von 2000—10,000 und haben hemikolloiden Charakter: Sie geben also niederviskose Lösungen, die dem *Hagen-Poiseuille*'schen Gesetz gehorchen. Der Wirkungsbereich ihrer Molekeln ist relativ gering, so dass 3—5-proz. Lösungen noch normale Lösungen, Sol-Lösungen⁷⁾, darstellen. Die bei tieferer

¹⁾ Vgl. *H. Staudinger*, B. **57**, 1207 (1924).

²⁾ Es bestehen wahrscheinlich Unterschiede in der Beständigkeit. Nach den Erfahrungen bei den polymer-homologen Poly-prenen und Kautschuken zu schliessen, müssen die hochmolekularen Verbindungen leichter verkrackt werden als die niedermolekularen.

³⁾ Vgl. *R. Pummerer* und *Pahl*, B. **60**, 2159 (1927).

⁴⁾ Über den Begriff „Polymer-homologe Reihen“ siehe *H. Staudinger*, Z. angew. Ch. **42**, 69 (1929).

⁵⁾ *H. Staudinger* und *H. F. Bondy*, A. **468**, 1 (1929).

⁶⁾ *H. Staudinger*, B. **59**, 3032 (1926) und folgende Arbeiten.

⁷⁾ Über Sol-Lösungen und Gel-Lösungen vgl. *H. Staudinger*, B. **63**, 929 (1930); Kautschuk **6**, 153 (1930).

Temperatur in Lösung gewonnenen Produkte sind viel höhermolekular, sie haben ein Durchschnittsmolekulargewicht von 20,000—30,000. Diese höhermolekularen Hydrokautschuke geben hochviskose Lösungen; 3—5-proz. Lösungen sind bereits Gel-Lösungen, welche geringe Abweichungen vom *Hagen-Poiseuille*'schen Gesetz zeigen, was bei Molekelkolloiden, wie früher nachgewiesen worden ist¹⁾, mit der Länge der Molekeln im Zusammenhang steht.

Wie bei anderen hochpolymeren Verbindungen, sind auch in der Reihe der Hydrokautschuke die physikalischen Eigenschaften durch die Kettenlänge bedingt; sie hängen von der Grösse der zwischenmolekularen Kräfte ab²⁾. Um charakteristische Eigenschaften der Hochpolymeren zu erklären, bedarf es deshalb keiner speziellen Annahmen, wie z. B. derjenigen besonderer Assoziationskräfte und eines micellaren Baues der Kolloidteilchen, wie sie bisher üblich waren.

Wie man den Kautschuk resp. die Guttapercha und ihre Abbauprodukte als Vertreter von polymer-homologen Reihen von Poly-prenen auffassen kann, so kann man auch die Hydrokautschuke als eine polymer-homologe Reihe von Poly-prenen auffassen, obwohl sie keine eigentlichen Polymerisationsprodukte sind. Die verschiedenen Vertreter der Poly-pren- und Poly-pranreihe lassen sich dann ganz gleichartig durch den Durchschnittspolymerisationsgrad, auf die Gruppe C_5 berechnet, charakterisieren. Dass in der Poly-pranreihe, gerade so wie in der Poly-prenreihe und bei den Poly-styrolen die physikalischen Eigenschaften in ziemlich gleicher Weise mit dem Durchschnittspolymerisationsgrad sich ändern, zeigt folgende Tabelle, S. 1331. Dabei sind natürlich die Gruppen der Hemikolloide und Eukolloide nicht streng getrennt, sondern durch Übergänge verbunden.

Zu der nachstehenden Tabelle ist zu bemerken, dass in der Poly-pranreihe nur die Anfangsglieder der Eukolloide bekannt sind, also Produkte mit einem Durchschnittsmolekulargewicht von 20,000 bis 30,000. Bei Kohlenwasserstoffen von diesem Durchschnittsmolekulargewicht treten die charakteristischen Eigenschaften der Eukolloide, — z. B. die Unbeständigkeit der Makromolekeln in Lösung, die hohe Viskosität der Lösung, das starke Quellungsvermögen — noch nicht stark hervor, da der Wirkungsbereich der Molekeln noch nicht sehr gross ist. Nur in der Poly-pren- und Poly-styrolreihe sind Eukolloide mit sehr hohem Durchschnittsmolekulargewicht, deren Lösungen die charakteristischen kolloiden Eigenschaften zeigen, bekannt. Hydrokautschuke von gleichem Durchschnittsmolekulargewicht wie gereinigter Kautschuk, also Produkte vom Durchschnittsmolekulargewicht 80,000 bis 100,000 waren bisher nicht herzustellen, denn die langen Kautschukmolekeln

¹⁾ *H. Staudinger* und *H. Machemer*, *B.* **62**, 2922 (1929); *H. Staudinger*, *Koll.-Z.* **51**, 87 (1930).

²⁾ Vgl. *H. Staudinger* und *R. Signer*, *A.* **474**, 180 (1930); *H. Staudinger* und *M. Lüthy*, *Helv.* **8**, 41 und 65 (1925).

sind so empfindlich, dass sie auch bei der Reduktion in der Kälte teilweise zerfallen¹⁾. Erst bei diesen sehr hochmolekularen Hydrokautschuken sollte man gleiche Eigenschaften wie beim Kautschuk und den Poly-styrolen erwarten.

Tabelle.

Polymer-homologe Reihe der Poly-prane, Poly-prene und Poly-styrole.

Bezeichnung	Hemikolloid	Eukolloid
Durchschnittsmolekulargewicht	1000—10 000	> 10 000 bis ca. 200 000
Durchschnittspolymerisationsgrad	10—100	> 100—2000
Aussehen der Produkte:		
Poly-pran:		
(Kautschuk- und Guttaperchareihe)	Dünn- bis dickviskose Sirupe	Wie gereinigter Kautschuk, aber viel weniger zäh und elastisch
Poly-pren:		
(Kautschukreihe)	Sirupös schmierig	Zäh und elastisch
(Guttaperchareihe)	Pulvrig	Faserig
Poly-styrole	Pulvrig	Zähes Glas, in der Wärme elastisch.
Löslichkeit in Benzol, Tetrachlorkohlenstoff	Leicht löslich ohne zu quellen	Langsam löslich unter Quellung
Löslichkeit in Aceton und Alkohol	Unlöslich	Unlöslich
Verhalten einer 5-proz. Lösung in Tetrachlorkohlenstoff . .	Dünnviskos	Hochviskos
Charakter dieser Lösung . .	Sol-Lösung	Gel-Lösung
$\frac{\eta_{sp}^2}{c}$	0,3—3	3—60
Hagen-Poiseuille'sches Gesetz .	Keine Abweichungen	Um so grössere Abweichung, je höher das Molekulargewicht

Elastizität der Hydrokautschuke.

In der ersten Mitteilung über Hydrokautschuk wird die Vermutung ausgesprochen, dass die besonderen elastischen Eigenschaften des Kautschuks mit der ungesättigten Natur der Kolloidmolekel in Zu-

¹⁾ Unveröffentlichte Versuche von *H. F. Bondy*.

²⁾ Diese Werte sind berechnet aus η_{sp} -Werten 0,1—0,2, also bei einer solchen Verdünnung, dass das *Einstein'sche* Gesetz noch gilt.

sammenhang stehen können. Diese Vermutung stützte sich damals auf die Beobachtung, dass gesättigte hochpolymere Stoffe, wie z. B. der Hydrokautschuk und das Poly-vinylbromid, nicht elastisch sind¹⁾. Auch geht bei der Umwandlung von Kautschuk in Cyclokautschuk²⁾ durch Einwirkung von konz. Schwefelsäure oder Zink und Chlorwasserstoffsäure beim Erhitzen³⁾ die Elastizität verloren. Die Cyclokautschuke sind pulverige Substanzen und haben hemikolloiden Charakter.

*F. Kirchhof*⁴⁾ hatte früher die Vermutung ausgesprochen, dass die Elastizität des Kautschuks mit den Nebervalenzen der Doppelbindungen in Zusammenhang steht. Neuerdings kommen *H. Fikentscher* und *H. Mark*⁵⁾ zu ähnlichen Anschauungen und begründen sie ebenfalls mit der Veränderung der Eigenschaften beim Übergang von Kautschuk in Hydrokautschuk.

Nach neueren Erfahrungen hängt die Elastizität von hochmolekularen Stoffen mit ihrer Molekellänge zusammen: der von *Fritsch* erhaltene Hydrokautschuk ist, wie oben gesagt, ein Hemikolloid und besitzt wie die hemikolloiden Poly-prene und alle anderen Hemikolloide, keine elastischen Eigenschaften. Ein Hydrokautschuk vom Molekulargewicht ca. 30,000 ist dagegen fest und weist schwache Elastizität auf, allerdings geringere als mastizierter Kautschuk, der ungefähr das gleiche Durchschnittsmolekulargewicht hat. Das gesättigte eukolloide Polystyrol wird beim Erwärmen elastisch⁶⁾; in der Kälte stellt es gewissermassen gefrorenen Kautschuk dar. Somit kann die Elastizität des Kautschuks nicht auf seine Doppelbindungen zurückgeführt werden. Die Elastizität tritt bei diesen Verbindungen, die aus Fadenmolekeln aufgebaut sind, dann ein, wenn letztere sehr lang werden; sie ist eine Eigenschaft vieler makromolekularer Verbindungen. Aber diese eine Bedingung, das Vorhandensein sehr langer Molekeln, ist für das Hervorbringen elastischer Eigenschaften nicht ausreichend, sondern diese hängen wahrscheinlich auch damit zusammen, dass in den elastischen Stoffen Gemische Polymer-homologer vorliegen⁷⁾, ohne dass dabei ein jedes solches Gemisch elastische Eigenschaften haben muss.

Löslichkeit des Hydrokautschuks.

Gegen die Auffassung, dass in kolloiden Lösungen von Hydrokautschuk wie in solchen von Kautschuk Makromolekeln gelöst sind, und letztere die kolloiden Eigenschaften hervorrufen, könnte die grosse Lös-

¹⁾ *H. Staudinger* und *J. Fritsch*, *Helv.* **5**, 789 (1922), Anm. 5.

²⁾ *H. Staudinger* und *W. Widmer*, *Helv.* **9**, 529 (1926).

³⁾ *H. Staudinger* und *E. Geiger*, *Helv.* **9**, 549 (1926).

⁴⁾ *F. Kirchhof*, *Koll.-Z.* **30**, 176 (1922); *Kautschuk* **6**, 31 (1930).

⁵⁾ *Kautschuk* **6**, 5 (1930).

⁶⁾ *Vgl. B.* **62**, 242 (1929).

⁷⁾ *Vgl. dazu H. Staudinger* und *H. Machemer*, *B.* **62**, 2922 (1929). Ferner *H. Staudinger*, *B.* **63**, 929 (1930).

lichkeit dieser Verbindungen sprechen. Denn bei sehr vielen organischen Verbindungen machte man die Erfahrung, dass mit wachsendem Molekulargewicht die Löslichkeit sehr stark abnimmt. So ist in der Reihe der Paraffine z. B. das Di-myricyl mit 60 Kohlenstoffatomen in der Kette schon sehr schwer löslich, Paraffine mit 100 und mehr Kohlenstoffatomen sind nur in der Hitze und auch da nur in geringem Masse löslich¹⁾. Hydrokautschuke mit 100 bis 1000 Kohlenstoffatomen in der Kette sind dagegen noch leicht löslich und beim Kautschuk sollten Molekeln, die 5000 bis 10,000 Kohlenstoffatome in der langen Kette gebunden haben, noch in Lösung gehen. Dies schien, nach der Löslichkeit der Paraffine zu schliessen, sehr unwahrscheinlich, und es haben gerade solche Bedenken mit dazu beigetragen, für die Kolloidteilchen dieser Produkte einen besonderen micellaren Bau anzunehmen.

Die Löslichkeit der organischen Verbindungen hängt aber sehr von der Gestalt der Molekeln ab. Auch relativ hochmolekulare Stoffe mit verzweigten Ketten sind noch leicht löslich. Der Unterschied in der Löslichkeit der normalen Paraffine und der Hydrokautschuke beruht darauf, dass bei ersteren die Molekeln symmetrisch gebaut sind, letztere verzweigte Ketten enthalten. Deshalb sind die zwischenmolekularen Kräfte bei den normalen Paraffinen viel stärker als bei den Hydrokautschuken, und darauf ist der Unterschied in der Löslichkeit zurückzuführen. Entsprechend haben auch die normalen Paraffine infolge der dichteren Lagerung der Kohlenstoffketten ein höheres spezifisches Gewicht als der Hydrokautschuk.

Paraffin C ₃₅ H ₇₂	D = 0,942 ²⁾
Hydrokautschuk	D = 0,858–0,864

Die Erfahrung, dass mit asymmetrischem Bau der Molekel das spezifische Gewicht abnimmt und die Löslichkeit steigt, macht man vielfach.

Ungeklärt bleibt dabei aber eine Beobachtung, die gleich zu Beginn dieser Arbeiten gemacht wurde und die im Widerspruch zu den obigen Anschauungen stand. Der Hydro-butadien-kautschuk³⁾ besitzt die gleichen Eigenschaften wie der Hydrokautschuk. Das bei 270° dargestellte Produkt ist eine amorphe, leicht lösliche, sirupöse Masse. Wir erwarteten als Reduktionsprodukt des Butadien-kautschuks ein festes, krystallisiertes, schwerlösliches Paraffin. Dieser Widerspruch wurde um so grösser, als es gelang, die Poly-vinylhaloide⁴⁾ und Poly-vinylacetate⁵⁾ in hochmolekulare Paraffine überzuführen und so nachzuweisen, dass

¹⁾ Vgl. *H. Fischer* und *H. Tropsch*, B. **60**, 1330 (1927); ferner *H. Staudinger*, *M. Brunner*, *W. Feisst*, *Helv.* **13**, 805 (1930).

²⁾ *J. Hengstenberg*, *Z. Kryst.* **67**, 587 (1928).

³⁾ *H. Staudinger*, *M. Brunner* und *W. Feisst*, *Helv.* **13**, 805 (1930).

⁴⁾ Nach Versuchen von *A. Schwalbach*, vgl. dessen Diss. Freiburg i. B. 1930; ferner *H. Staudinger*, *Kautschuk* **5**, Juniheft (1929).

⁵⁾ Vgl. Diss. *M. Brunner*, Zürich, 1926. Vgl. *Helv.* **13**, 805 (1930).

in diesen Produkten substituierte Paraffinketten vorliegen. Der Hydrobutadien-kautschuk ist daher kein hochmolekulares Paraffin. Seine Molekeln stellen verzweigte Ketten vor; dies liegt daran, dass schon der synthetische Butadien-kautschuk selbst keine normale Kettenmolekeln hat wie der natürliche Kautschuk, sondern komplizierter gebaut ist.

Diese verschiedenen Befunde hinderten uns daran, diese zum Teil schon weit zurückliegenden experimentellen Erfahrungen zu veröffentlichen, weil früher ihre widerspruchsfreie Deutung nicht möglich schien.

Zürich, Chem. Laboratorium der Eidg. Techn. Hochschule.
Freiburg i/Br., Chem. Universitätslaboratorium.

Über Isopren und Kautschuk.

26. Mitteilung¹⁾.

Über hemikolloide Hydrokautschuke

von H. Staudinger, E. Geiger²⁾, E. Huber³⁾, W. Schaal⁴⁾ und A. Schwalbach.
(25. X. 30.)

Die Reduktion des Kautschuks ohne Lösungsmittel findet nach den Versuchen von *J. Fritsch*⁵⁾ erst bei 270° statt. Unterhalb dieser Temperatur wird Kautschuk nur schwer und unvollständig reduziert. In gelöstem Zustand kann dagegen Kautschuk, wie *Pummerer* und *Burkard*⁶⁾ zeigten, schon bei gewöhnlicher Temperatur reduziert werden. In einer früheren Mitteilung⁷⁾ wurde deshalb angenommen, dass beim Erhitzen eine Spaltung sekundärer Kolloidteilchen in primäre, in die Makromolekeln erfolge, dass also Erhitzen ungefähr den gleichen Erfolg habe wie starkes Verdünnen. Es wurde also ein Unterschied zwischen primären und sekundären Kolloidteilchen gemacht⁸⁾ und angenommen, dass die starke Viskositätsverminderung, die man beim Verdünnen

¹⁾ 25. Mitteilung vorstehend.

²⁾ Vgl. Diss. *E. Geiger*, Zürich 1926. Über die Ergebnisse der Arbeit ist schon zusammenfassend Kautschuk **1**, 9 (1925) referiert worden. Da dieser Jahrgang der Zeitschrift wenig verbreitet und vergriffen ist, so wird nochmals über denselben Gegenstand berichtet. Dabei können einige Vorstellungen, die sich durch die Arbeiten der letzten fünf Jahre geändert haben, berichtigt werden.

³⁾ *E. Huber*, Diss. Zürich, 1926.

⁴⁾ *W. Schaal*, Diss. Freiburg i. Br., 1930.

⁵⁾ *H. Staudinger* und *J. Fritsch*, *Helv.* **5**, 785 (1922); *J. Fritsch*, „Die Konstitution des Kautschuks und das Wesen der Vulkanisation“, Seldwyla-Verlag, Zürich, 1923.

⁶⁾ *R. Pummerer* und *Burkard*, *B.* **55**, 3458 (1922).

⁷⁾ *H. Staudinger*, *B.* **57**, 1207, Anmerk. 11 (1924).

⁸⁾ Vgl. dazu die spätere Micellauffassung von *K. H. Meyer*, *Z. angew. Ch.* **41**, 935 (1928).

einer Kautschuklösung beobachtet, auf einer Spaltung der sekundären Kolloidteilchen beruhe, gerade so, wie die Viskositätsverminderungen, die Kautschuk nach dem Erhitzen erleidet, und die man allgemein als Depolymerisation bezeichnete.

Diese unsere früheren Anschauungen sind aber unrichtig. Beim Erhitzen findet ein weitgehendes Verkracken der Kautschukmolekeln statt, welches von *E. Geiger*¹⁾ und weiter von *H. F. Bondy*²⁾ genauer untersucht wurde. Dadurch wird die Reduktion erleichtert. Durch starkes Verdünnen geht dagegen die Kautschuklösung vom Gel-Zustand in den Sol-Zustand über³⁾, es tritt normale Lösung des Kautschuks ein, und deshalb kann die Reduktion in verdünnter Lösung leichter stattfinden als in der konzentrierteren. Bei der Reduktion in der Hitze kann man deshalb nie ein Derivat des unveränderten Kautschuks erwarten, sondern die so erhaltenen Hydrokautschuke, z. B. die zuerst von *J. Fritsch* hergestellten, sind keine Reduktionsprodukte des Kautschuks selbst, sondern hemikolloide Abbauprodukte desselben. Nur bei vorsichtiger Reduktion in Lösung in der Kälte kann es event. gelingen, einen Hydrokautschuk zu erhalten, bei dem die Molekeln des Kautschuks unverändert geblieben sind⁴⁾.

Dass Kautschuk ohne Lösungsmittel unter 270° nicht oder nur schwer reduziert wird, liegt daran, dass in dem festen Produkt die langen Molekeln parallel gelagert und so gewissermassen starr angeordnet sind. Der feste Kautschuk ist also eher mit einem krystallisierten festen Stoff zu vergleichen, obwohl noch keine gittermässige Anordnung der einzelnen Atome stattgefunden hat, als mit einer Flüssigkeit, in der die Molekeln regellos gelagert sind⁵⁾. Solange diese Parallellagerung der Kautschukmolekeln vorhanden ist, tritt keine Reduktion ein. Beim Erhitzen auf 200° wird der Kautschuk flüssig; dies beruht auf einem Verkracken der Makromolekeln in Hemikolloid-Molekeln; diese können viel leichter reduziert werden⁶⁾.

Hydrierungsverlauf bei 270°.

Erhitzt man Kautschuk ohne Lösungsmittel auf 270°, so wird er infolge der Labilität der Kautschukmolekeln sehr weitgehend abge-

1) *H. Staudinger* und *E. Geiger*, *Helv.* **9**, 549 (1926).

2) *H. Staudinger* und *H. F. Bondy*, *A.* **468**, 1 (1929).

3) Vgl. *H. Staudinger*, *B.* **63**, 929 (1930); *H. Staudinger*, *Kautschuk* **6**, 153 (1930).

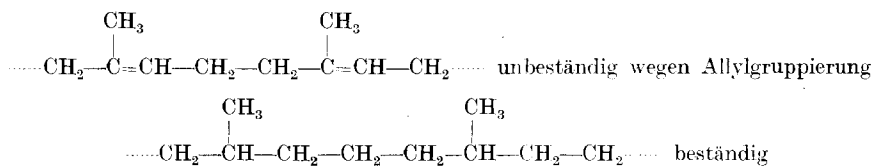
4) Vgl. nachfolgende 29. Mitteilung von *H. Staudinger* und *W. Feisst*.

5) Vgl. dazu *H. Staudinger*, *B.* **62**, 2901 (1929).

6) Bei längerem Erhitzen auf 150–200° unter Sauerstoffausschluss wird der Kautschuk unlöslich. Es tritt hier wohl eine Verkettung der einzelnen, parallel gelagerten Fäden unter Bildung von dreidimensionalen Molekeln ein, ein Vorgang, der mit der Vulkanisation verglichen werden kann. Dieses unlösliche Produkt wird beim Erhitzen auf 270° verkrackt und in lösliche Bruchstücke übergeführt, so dass die Verkrackungsprodukte bei 270° auch Zerfallsprodukte solcher dreidimensionaler Molekeln enthalten können. Da bei der Hydrierung bei 270° sehr rasch gearbeitet wird, so ist diese Nebenreaktion von geringer Bedeutung und kann vernachlässigt werden.

baut. Die Spaltstücke, hemikolloide Poly-prene von einem Durchschnittsmolekulargewicht 2000—3000, sind unbeständig und werden cyclisiert. Der Kautschuk wird also durch Erhitzen auf 270° in einen hemikolloiden Poly-cyclokautschuk übergeführt. Dieser Poly-cyclokautschuk ist nicht völlig gesättigt. Durch Reduktion mit Nickel bei 270° wird er in einen gesättigten Hydro-poly-cyclokautschuk übergeführt, der sich in chemischer Hinsicht wie ein Paraffinkohlenwasserstoff verhält, also z. B. von konz. Salpetersäure zum Unterschied von Polycyclokautschuk nicht angegriffen wird. Nachdem dieser Sachverhalt¹⁾ aufgeklärt war, ergab sich ein Verständnis für die mannigfaltigen Erscheinungen, die bei der Reduktion des Kautschuks zu Hydrokautschuk bei 270° beobachtet wurden. Geht diese Reduktion rasch vor sich, verwendet man also grosse Mengen eines gut wirksamen Katalysators, z. B. eines Nickelkatalysators, dann werden die primären Spaltprodukte, die aus dem Kautschuk entstehen, also die hemikolloiden Poly-prene sofort reduziert, ohne dass eine Cyclisierung erfolgt. Nur in diesem Fall kann man reine, also polymer-einheitliche²⁾ hemikolloide Hydrokautschuke erwarten.

Zur Beurteilung des Reduktionsverlaufs ist weiter sehr wesentlich, dass die Molekeln des Hydrokautschuks weit beständiger sind als die des Kautschuks. Letztere werden, worauf schon früher hingewiesen wurde³⁾, sehr leicht gespalten, da infolge der benachbarten Doppelbindungen die Bindung zwischen den zwei CH₂-Gruppen stark gelockert ist.



Da der Zusammenhalt der Kohlenstoffatome in der Hydrokautschukette stärker ist als der in der Kautschukette, so wird ein Hydrokautschuk von einem bestimmten Durchschnittsmolekulargewicht erst bei viel höherer Temperatur pyrogen gespalten, als ein Kautschuk von demselben Durchschnittsmolekulargewicht. So wird z. B. ein 200-Poly-pran bei dreistündigem Erhitzen auf 270° nicht verändert, während ein 200-Poly-pren, wie oben gesagt, zu einer ca. 30-Poly-prenkette abgebaut wird. Reduziert man also sehr rasch, mit grossen Mengen eines gut wirksamen Katalysators, so werden relativ hochmolekulare Spaltstücke der Kautschukmolekel in die beständigen Molekeln des

¹⁾ *H. Staudinger und E. Geiger, Helv. 9, 549 (1926).*

²⁾ Über den Begriff der Polymer-einheitlichkeit vgl. *H. Staudinger, A. 474, 154 (1929).*

³⁾ *H. Staudinger, B. 57, 1203 (1924).* Ferner *H. Staudinger und Rheiner, Helv. 7, 25 (1923).*

Hydrokautschuks übergeführt, da die Reduktion rascher geht als die Spaltung. Man erhält deshalb ein Produkt von viel höherer Viskosität als bei einer Reduktion mit schlechtem Katalysator. Da aber die Art der Durchmischung des Katalysators mit festem Kautschuk nie vollständig gleich ist, da weiter auch starke Unterschiede zwischen den Katalysatoren vorhanden sind, so zeigen die Hydrokautschuke, die scheinbar unter gleichen Bedingungen hergestellt sind, doch Unterschiede im Verhalten, die auf Unterschiede in der Molekelgrösse zurückzuführen sind. Diese lassen sich durch Viskositätsuntersuchungen besonders leicht feststellen. So wurden mit Nickel als Katalysator Hydrokautschuke erhalten, deren $\frac{\eta_{sp}}{c}$ -Werte zwischen 0,9 und 3 schwankten. Dieses entspricht Molekulargewichten von 3000 und 10,000. Bei langsamer Reduktion mit wenig Katalysator werden dagegen niedermolekulare Produkte erhalten, und dies ist der Fall, wenn man nach *J. Fritsch*i mit wenig Platin hydriert. Diese Kautschuke zeigen $\frac{\eta_{sp}}{c}$ -Werte von ca. 0,5 und haben entsprechend ein Durchschnittsmolekulargewicht von 1700.

Besonders günstige Reduktionsbedingungen hat man, wenn man Kautschuk zuerst aufquillt, in diesem Zustand in demselben grosse Mengen von Nickelkatalysator verteilt und dann reduziert. So wurde von *W. Schaal* ein Produkt erhalten, das einen $\frac{\eta_{sp}}{c}$ -Wert von 5,0 hatte, entsprechend einem Molekulargewicht von ca. 17,000. In diesem gequollenen Zustand sind die Kautschukmolekeln schon weitgehend gelockert, so dass eine Reduktion eintreten kann, bevor dieselben verkrackt sind. Es ist sehr merkwürdig, dass ein Hydrokautschuk von diesem hohen Durchschnittsmolekulargewicht noch längere Zeit bei 270° beständig ist. Es sind danach noch sehr grosse Molekeln bei relativ extremen Bedingungen existenzfähig; ein solcher Versuch zeigt, dass bei tiefer Temperatur Makromolekeln von ganz anderen Dimensionen existieren können, also von solchen, wie wir sie dem Kautschuk zuschreiben¹⁾ — mit einem Molekelgewicht von 100,000 und mehr.

Der grosse Unterschied in der Beständigkeit der Paraffinkette der Hydrokautschuke und des Kautschuks selbst wird noch durch folgenden Versuch demonstriert: Erhitzt man Kautschuk zuerst auf 270°, baut also primär ab und reduziert dann, so ist der Abbau ein viel weitergehender, als wenn man gleichzeitig beim Verkracken reduziert; man erhält einen Hydro-poly-cyclokautschuk, der nur ein Molekulargewicht von ca. 2300 besitzt, also viel niedriger molekular ist als die Produkte, die durch reduzierende Verkrackung erhalten werden.

¹⁾ Ein weiteres Interesse dürften solche Versuche über die Beständigkeit hochmolekularer Paraffinkohlenwasserstoffe für die Frage nach der Herstellung hochviskoser, also hochmolekularer Schmieröle bieten. Vgl. auch folgende Arbeit.

Nachstehende Zusammenstellung zeigt nochmals die Unterschiede in den verschiedenen Kautschuksorten je nach den Reduktionsbedingungen. Gleichzeitig lässt sich auch beurteilen, ein wie weitgehender Abbau des Kautschuks bei seiner Reduktion erfolgt. Der Unterschied wird besonders deutlich, wenn man die $\frac{\eta_{sp}}{c}$ -Werte vergleicht. Man misst also die Viskosität der Lösungen der verschiedenen Molekelkolloide in so verdünntem Zustand, dass die spezifische Viskosität proportional der Konzentration steigt (im Gebiet der Sol-Lösungen). Aus dem Grade der Verdünnung ergeben sich dann die $\frac{\eta_{sp}}{c}$ -Werte für eine grundmolare Lösung, berechnet auf eine C_5H_8 resp. C_5H_{10} -Gruppe¹⁾.

Tabelle 1.

Produkt	$\frac{\eta_{sp}}{c}$	Durchschnittsmolekulargewicht	Polymerisationsgrad
Krepp-Kautschuk	50—60	170,000	2500
Kautschuk nach <i>Pummerer</i> gereinigt	15—22	50,000—70,000	800—1000
Mastizierter Kautschuk . . .	7,6	27,000	400
Hydrokautschuk in Lösung bei 150—200° reduziert	6—9	20,000—30,000	300—400
Hydrokautschuk in gequollenem Zustand bei 270° reduziert	5,1	16,000	240
Hydrokautschuk bei 270° aus festem Kautschuk mit viel Nickel	0,9—3	3000—10,000	45—140
Hydrokautschuk bei 270° aus festem Kautschuk mit wenig Platin	0,5—1	1700—3000	25—45
Poly-cyclokautschuk	0,4 ²⁾	2300 ³⁾	34
Hydro-poly-cyclokautschuk . .	0,36	2050	30

Anormale Hydrierung.

Nach den Versuchen von *E. Geiger*³⁾ tritt, wie oben erwähnt, beim Erhitzen des Kautschuks eine Cyclisierung der hemikolloiden Poly-prenketten ein, so dass Poly-cyclokautschuk resultiert. Reduziert man

¹⁾ *H. Staudinger*, Koll.-Z. **51**, 71 (1930).

²⁾ Demnach $K_m = \frac{\eta_{sp}}{c \cdot M} = 1,7$; bei Cyclokautschuken ist K_m kleiner als in der Poly-prenreihe, wo $K_m = 3 \times 10^{-4}$ ist, vgl. Kautschuk **6**, 155 (1930).

³⁾ Vgl. *H. Staudinger* und *E. Geiger*, Helv. **9**, 554 (1926).

Kautschuk mit wenig Katalysator, also unter ungünstigen Bedingungen, so tritt einmal, wie oben ausgeführt, eine sehr weitgehende Spaltung des Kautschuks ein. Aber nebenher erfolgt auch eine mehr oder weniger starke Cyclisierung, und zwar tritt diese um so stärker ein, je langsamer die Hydrierung von statten geht. Man erhält so einen Hydrokautschuk, der mehr oder weniger Cyclokautschukgruppierungen enthält. Dabei lässt sich nicht entscheiden, ob einzelne Molekeln des Kautschuks stark cyclisiert und wenig reduziert, andere dagegen vollständig reduziert werden, oder ob die Cyclogruppierungen ziemlich gleichmässig in den langen Fadenmolekeln auftreten. Eine Trennung der Produkte ist nicht möglich. Diese Nebenreaktion kann man daran erkennen, dass gesättigte Reduktionsprodukte erhalten werden, die aber einen höheren Kohlenstoff- und geringeren Wasserstoffgehalt haben als der Hydrokautschuk.

Solche Cyclisierungen treten auch bei der Hydrierung in der Kälte ein. *Pummerer* und *Koch*¹⁾ bezeichnen derartige Hydrierungen, die gesättigte Verbindungen mit grösserem Kohlenstoffgehalt liefern, als anormale Hydrierungen, und *Pummerer* und *Nielsen*²⁾ geben dann dafür dieselbe Erklärung, wie sie früher von *E. Geiger* für die anormale Hydrierung bei höherer Temperatur aufgestellt worden ist³⁾.

Diese anormale Hydrierung lässt sich viel besser als durch die Elementaranalyse an Unterschieden in der Refraktion und in der Dichte der Präparate nachweisen. Das spezifische Gewicht und die Refraktion des Hydro-poly-cyclokautschuks sind wesentlich höher als die des Hydrokautschuks, gerade so wie auch der Poly-cyclokautschuk eine höhere Dichte und ein höheres Brechungsvermögen hat wie der Kautschuk selbst⁴⁾.

Der Hydro-poly-cyclokautschuk, der durch Reduktion des Poly-cyclokautschuks erhalten wurde, hat auch andere physikalische Eigenschaften. Er ist, wie der Cyclokautschuk, pulvrig zum Unterschied von Hydrokautschuken, die sirupös sind. Aus der nachstehenden Tabelle geht hervor, dass bei rascher Reduktion mit grossen Mengen Katalysator reiner Hydrokautschuk erhalten wird. *J. Fritsch* hatte, da er nur wenig Platin bei der Reduktion anwandte, schwach cyclisierten Hydrokautschuk erhalten. Mit Kupfer als Katalysator erhält man dagegen einen stark cyclisierten Hydrokautschuk, welcher das Aussehen eines Hydro-cyclokautschuks, der durch Reduktion eines Cyclokautschuks gewonnen ist, hat, weil hier die Hydrierung im Vergleich zur Cyclisierung sehr langsam verläuft. Dieses Produkt ist entsprechend sehr weit abgebaut.

¹⁾ *R. Pummerer* und *Koch*, A. **438**, 310 (1924).

²⁾ *R. Pummerer* und *Nielsen*, B. **60**, 2171 (1927); Handbuch der Kautschukwissenschaften, S. 256.

³⁾ *E. Geiger*, Diss. Zürich, 1926. Ferner *H. Staudinger*, Kautschuk **1**, 9 (1925).

⁴⁾ *H. Staudinger* und *E. Geiger*, Helv. **9**, 555 (1926).

Tabelle 2.
Dichte und Molekularrefraktion von Kautschuk¹⁾.

Produkt	Dichte	n_D^{16}	M_D gef. für 1 Grund- molekel	M_D berechnet für 1 Grund- molekel
Kautschuk nach Geiger .	$D_4^{16} = 0,920$	1,5222	22,57	22,56
Kautschuk nach Macal- lam und Whitby ²⁾ . .	$D_4^{20} = 0,9237$	1,5219	22,46	22,56
Hydrokautschuk nach Geiger mit Kobalt re- duziert	$D_4^{16} = 0,8585$	1,4768	23,06	23,01
Hydrokautschuk mit Nickel reduziert . . .	$D_4^{16} = 0,8610$	1,4770	23,00	23,01
Hydrokautschuk nach Pummerer und Bur- kard	—	1,4755 1,4840	—	—
Hydrokautschuk nach Frütschi mit Platin, etwas cyclisiert . . .	—	1,4820	—	—
Hydrokautschuk mit Kupfer-oxyd, weitge- hend cyclisiert	—	1,5130	—	—
Hydro-cyclokautschuk, reduz. Cyclokautschuk $C_{20}H_{34}$	$D_4^{16} = 0,986$	1,5263	—	—
Cyclokautschuk	$D_4^{17} = 0,992$	1,5387	21,48	—

Rückschlüsse auf die Konstitution des Kautschuks.

Die Molekularrefraktionen des Kautschuks und des Hydrokautschuks lassen erkennen, dass beide wie entsprechende niedermolekulare Verbindungen konstituiert sind. Der Kautschuk besitzt pro Isoprenrest eine Doppelbindung, welche sich wie eine gewöhnliche Doppelbindung verhält, wie die Molekularrefraktion und zahlreiche chemische Reaktionen zeigen. Wenn die Doppelbindungen des Kautschuks durch Micellarkräfte in Anspruch genommen worden wären, wenn also für den Aufbau der Kolloidteilchen des Kautschuks Vorstellungen, wie sie Harries, Kirchhof, Pummerer, L. Hock, K. H. Meyer, H. Mark und andere Forscher äusserten, in Betracht kämen, so müsste diese Inanspruchnahme der Doppelbindungen sich in einer Änderung der Molekularrefraktion zeigen.

¹⁾ Vgl. Kautschuk **I**, 9 (1925).

²⁾ A. Douglas Macallam und G. Stafford Whitby, Trans. Roy. Soc. Canada **19**, III, 191 (1924).

Der aus dem Kautschuk gewonnene Hydrokautschuk besitzt die für eine gesättigte C_5H_{10} -Gruppe errechnete Molekularrefraktion, also gibt den Wert, den man für einen Paraffinkohlenwasserstoff erwarten sollte. Auf Grund dieser Bestimmungen, weiter auf Grund der Tatsache, dass der Hydrokautschuk noch kolloide Eigenschaften hat, wurde der Schluss gezogen, dass der Kautschuk sehr hochmolekular ist. Dieser Schluss stützt sich auch auf die Tatsache der Überführung eines Molekelkolloids in ein anderes.

Hemikolloide Hydro-guttapercha und Hydro-balata.

Nach dem gleichen Verfahren, nach dem polymer-einheitliche Hydrokautschuke erhalten wurden, also mit Nickel als Katalysator bei 270° unter hohem Wasserstoffdruck, wurde auch Guttapercha und Balata reduziert und dabei Produkte erhalten, die in Aussehen und Eigenschaften mit dem Hydrokautschuk identisch sind.

	Dichte	n_D^{16}	Molgewicht in Benzol
Hydrokautschuk .	0,8585	1,4768	4500
Hydro-guttapercha	0,8595	1,4770	5300
Hydro-balata . .	—	1,4762	—

Aus diesen Resultaten wurde geschlossen, dass Kautschuk und Guttapercha sich als Cis-Trans-Isomere unterscheiden müssen, da nach dem Aufheben der Doppelbindungen die Unterschiede zwischen beiden Produkten verschwinden¹⁾. Eigentlich sollten, wie in der vorstehenden Arbeit gezeigt wird, diastereoisomere Hydroprodukte erhalten werden müssen. Wahrscheinlich sind bei der hohen Temperatur Umlagerungen eingetreten, so dass sich deshalb die Hydroprodukte nicht mehr unterscheiden.

Geringe Unterschiede treten bei scheinbar gleichem Reduktionsverfahren in der Zähigkeit der festen Produkte und der Viskosität der Lösung auf. Rückschlüsse auf Unterschiede in der Konstitution der Ausgangsmaterialien lassen sich natürlich daraus nicht ziehen; denn nach dem oben Gesagten sind die bei 270° gewonnenen Produkte aus der ursprünglichen Molekel unter Spaltung entstanden, und die Grösse der Spaltstücke und damit auch die Viskosität der Lösung wechselt mit den Versuchsbedingungen, die nie völlig gleich zu gestalten sind. So ist es z. B. in dem angewandten Rotierautoklaven schwer, bei völlig gleicher Temperatur die Reduktion durchzuführen. Interessant ist es, dass aus Guttapercha und Balata bei der Reduktion im festen Zustand viel stärker abgebaute Produkte erhalten werden, als wenn man die Reduktion in gequollenem Zustand vornimmt, man macht also hier die gleichen Erfahrungen, wie beim Kautschuk.

¹⁾ H. Staudinger und H. F. Bondy, A. 468, 30 (1929).

	Unreduzierte Produkte		Hydroprodukte durch Reduktion fester Substanz bei 270° mit Nickel		Hydroprodukte durch Reduktion gequollener Substanz bei 270° mit Nickel	
	$\frac{\eta_{sp}}{c}$	Durchschn.-molekulargewicht	$\frac{\eta_{sp}}{c}$	Durchschn.-molekulargewicht	$\frac{\eta_{sp}}{c}$	Durchschn.-molekulargewicht
Kautschuk	20—50	70,000 bis 200,000	1—3	3000—10,000	5,1	16,000
Guttapercha	25	80,000	1,64	5500	4,2	14,000
Balata . .	15	50,000	—	—	6,7	22,000

Versuchsteil.

Durchführung der Hydrierung von Kautschuk.

Die Reduktion des Kautschuks wurde, wie bei den ersten Versuchen von *H. Staudinger* und *J. Fritsch*, in einem *Fierz*'schen Rotierautoklaven¹⁾ vorgenommen, und zwar wurden 10 g durch Extraktion mit Aceton gereinigten Krepp-Kautschuks bei 270—280° reduziert. Um den Katalysator im Kautschuk möglichst fein zu verteilen, wurde derselbe in eine hochviskose Lösung des Kautschuks in Benzol eingestreut, dann der Kautschuk samt Katalysator durch Zusatz von Alkohol ausgefällt, und die Masse im Vakuum getrocknet. Die Hydrokautschuke lassen sich durch Lösen in Äther und Ausfällen mit Alkohol und Aceton reinigen. Verunreinigungen, die in dem nicht völlig gereinigten Kautschuk noch vorhanden sind, werden so entfernt²⁾. Ebenso lässt sich der Katalysator bei diesen hemikolloiden Produkten leicht abtrennen. Die leichte Reinigung dieser Abbauprodukte beruht darauf, dass auch ziemlich konzentrierte Lösungen derselben, 3—5-proz., noch Sol-Lösungen sind, also Lösungen, in denen die Molekeln normal gelöst sind, während aus Gel-Lösungen sowohl Katalysator wie Verunreinigungen schwer zu entfernen sind.

Zur Bestimmung der Refraktion wurden die Präparate in Lösung in Nöpfchen des *Pulfrich*'schen Refraktometers gebracht, das Lösungsmittel im Vakuum verdampft, und der Rückstand im Hochvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. So können auf dem Prisma dünne Überzüge der Produkte erhalten werden. Die Dichtebestimmungen wurden in einem Pyknometer ausgeführt; im Hochvakuum getrocknete Präparate wurden vorher erwärmt, damit sie dünnflüssiger werden, und dann eingefüllt. Die Resultate der verschiedenen Versuche, die in Tabelle 3 zusammengestellt sind, führten zu folgenden Ergebnissen:

¹⁾ Vgl. *H. E. Fierz*, *Farbenchemie*, 2. Auflage, Verlag Springer, Berlin, 1922, Abb. 37, S. 215.

²⁾ Der hemikolloide Hydrokautschuk lässt sich viel besser reinigen, als der makromolekulare Kautschuk, vgl. vorstehende Arbeit.

Tabelle 3.

Katalyt suspendiert i. Kautschuk Kautschuk : Katalyt	Katalyt	T.	Reduk- tions- dauer St.	Anfangs- druck ¹⁾ Atm.	Dichte ²⁾ D_4^{16}	Refrak- tion n_D^{16}
1:0,03	Platinmohr .	275—280°	24	105	—	1,4840
1:0,5	Nickel auf Bimsstein 25% Ni . .	275—280°	2	100	—	1,4810
1:1	Nickel auf Bimsstein 25% Ni . .	275—280°	2	95	0,8638	1,4776
1:1	Nickel auf Bimsstein 25% Ni . .	275—280°	2	30	—	1,4814
1:1,5	Nickel auf Bimsstein 25% Ni . .	275—280°	10	100	0,8610	1,4770
1:1	Nickel . . .	275—280°	4	95	—	1,4804
1:1	Nickeloxyd- Carbonat . .	275—280°	4	98	—	1,4822
1:1	Nickeloxyd- Carbonat auf Bimsstein 25%	275—280°	2	95	—	1,4805
1:1	Kobalt auf Bimsstein . .	275—280°	2	107	0,8585	1,4768
1:1	Kobaltoxyd auf Bimsstein	275—280°	2	102	—	1,4805
1:1	Pyrophores Eisen . . .	275—285°	4	105	—	1,4792
1:1	Kupferoxyd auf Bimsstein 25% CuO	275—285°	4	103	—	1,5130

Es wurden ferner eine Reihe Vergleichsversuche mit Platinmohr und mit nach *Kelber* hergestelltem Nickelkatalysator ausgeführt.

Tabelle 4.

Kautschuk	Katalysator	Dauer in Stunden	n_D^{16}
34 g	1,5 g Pt	3	1,4833
33 g	1,6 g Pt	3	1,4828
35 g	1,6 g Pt	5	1,4825
30 g	2,5 g Pt	4	1,4821
39 g	2,4 g Pt	5	1,4823
13 g	13 g Ni	2	1,4771
10 g	12 g Ni	2	1,4770
12 g	12 g Ni	2	1,4722

¹⁾ Der Enddruck ist um 10 Atm. geringer als der Anfangsdruck.

²⁾ Wegen der schwierigen Bestimmung nur in wenigen Fällen bestimmt.

Die Versuche lassen folgende Schlüsse zu:

1. Gute Katalysatoren sind Kobalt und Nickel, weniger gut wirkt das pyrophore Eisen und das Platin. Sehr wenig reduziert das Kupfer. Die relativ schlechte Reduktion mit Platin beruht wohl darauf, dass hier wenig Katalysator angewandt wurde und derselbe bei der Reduktion zu Boden sinkt, so dass grössere Anteile des Kautschuks nicht mit ihm in Berührung kommen. Das mit Kupfer erhaltene Produkt ist im wesentlichen Hydro-poly-cyclokautschuk, wie ein Vergleich der Brechungsexponenten zeigt:

$$\text{Hydro-poly-cyclokautschuk } n_D^{16} = 1,5263$$

$$\text{Hydro-poly-cyclokautschuk} \\ \text{mit Kupfer hergestellt } n_D^{16} = 1,5130$$

Die physikalischen Eigenschaften des Produktes gleichen auch hier mehr denjenigen des Cyclokautschuks, als denen des Hydrokautschuks. Das Produkt stellt einen festen Körper dar, der bei 50° sich verflüssigt und niederviskose Lösungen gibt.

2. Die auf Träger niedergeschlagenen Katalysatoren¹⁾ haben höhere Wirksamkeit wie die Metalle selbst. Von den aus Nickelhydroxyd, Nickelcyanid, Nickelcarbonat hergestellten Nickelkatalysatoren erwies sich der aus Nickelhydroxyd hergestellte als der wirksamste.

3. Für eine rasche Hydrierung ist die Katalysatormenge von wesentlicher Bedeutung. Bei einem Verhältnis von 1:1 zwischen Katalysator und Kautschuk ist bereits das maximale Reduktionsvermögen erreicht, wie folgende Refraktionswerte zeigen:

	n_D^{16}
1 Teil Kautschuk + 0,5 Teile Ni-Katalysator	1,4810
1 „ „ + 1,0 „ „	1,4776
1 „ „ + 1,5 „ „	1,4770

Analyse von Hydrokautschuken.

1. Das mit Kobalt reduzierte Produkt, welches den besten Refraktionswert besitzt, wurde durch wiederholtes Umfällen aus Äther-Alkohol und Äther-Aceton gereinigt und analysiert. Der Hydrokautschuk ist zähflüssig, farblos, beständig gegen heisse Salpetersäure, Kaliumpermanganat, addiert kein Brom und zersetzt sich über 330°.

0,1856 g Subst. gaben 0,5825 g CO₂ und 0,2380 g H₂O

0,1623 g Subst. gaben 0,5091 g CO₂ und 0,2091 g H₂O

C₁₀H₂₀ Ber. C 85,62 H 14,38%

Gef. „ 85,60; 85,55 „ 14,35; 14,42%

$D_4^{15} = 0,8585$ $n_D^{16} = 1,4768$ M_D Ber. 23,01 Gef. 23,06

0,3210 g Subst., 13,2 g Benzol, $\Delta = 0,021^0$, Mol.-Gew. 4280

0,4290 g Subst., 13,2 g Benzol, $\Delta = 0,034^0$, Mol.-Gew. 4870

¹⁾ Über die Herstellung von Nickelkatalysatoren vgl. C. Kelber, B. 49, 55 (1916); B. 57, 142 (1924); Lietz, J. pr. [2] 108, 52 (1924); W. Normann, B. 55, 2193 (1922); Willstätter und Waldschmidt-Leitz, B. 54, 132 (1921).

Viskositäten in Tetralinlösung ¹⁾
bestimmt im Ostwald'schen Viskosimeter bei 20°

Molarität	η_r	$\frac{\eta_{sp}}{c}$	K_c	Mol.-Gew. ber. aus K_m ²⁾	Mol.-Gew. ber. aus K_c ³⁾
0,1 mol	1,12	1,20	0,49	4000	4900
0,25 „	1,31	1,24	0,47		
0,5 „	1,72	1,44	0,47		

2. Hochviskoser⁴⁾ Hydrokautschuk, mit Nickel erhalten.

Gef. C 85,62 H 14,38%

0,1252 g, 17,4 g Benzol, Δ sehr gering, Mol.-Gew. > 10,000

0,1773 g, 17,4 g Benzol, $\Delta = 0,002$, Mol.-Gew. > 10,000

$n_D^{16} = 1,4772$ η_r in 0,5-mol. Benzollösung 2,5

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = 3,0 \quad \text{Mol.-Gew. ber. aus } \frac{\eta_{sp}}{c \cdot K_m} = 10,000 \quad (K_m = 3 \times 10^{-4})$$

3. Niederviskoser⁴⁾ Hydrokautschuk, mit Nickel erhalten.

Gef. C 85,34 H 14,43%

0,0452 g Subst., 17,6 g Benzol, $\Delta = 0,005$, Mol.-Gew. 2600

0,1962 g Subst., 17,6 g Benzol, $\Delta = 0,020$, Mol.-Gew. 2850

$n_D^{16} = 1,4771$ η_r in 0,5-mol. Benzollösung 1,46

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = 0,92 \quad \text{Mol.-Gew. ber. aus } \frac{\eta_{sp}}{c \cdot K_m} = 3000$$

4. Hydrokautschuk mit Pt-Katalysator hergestellt.

Gef. C 85,62 H 14,45%

0,2240 g Subst., 17,6 g Benzol, $\Delta = 0,040$, Mol.-Gew. 1620

0,1992 g Subst., 17,6 g Benzol, $\Delta = 0,036$, Mol.-Gew. 1600

$n_D^{16} = 1,4821$ η_r in 0,5-mol. Benzollösung 1,24

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = 0,48 \quad \text{Mol.-gew. ber. aus } \frac{\eta_{sp}}{c \cdot K_m} = 1600$$

¹⁾ Die Viskosität dieses Produktes wurde nachträglich von A. Schwalbach bestimmt.

²⁾ Vgl. die Zusammenstellung der folgenden Arbeit.

³⁾ Vgl. B. **63**, 921 (1930).

⁴⁾ Die Viskosität und somit die Molekelgröße der Hydrokautschuke schwanken bei scheinbar gleicher Darstellung sehr stark. Die obigen Angaben beziehen sich auf zwei Hydrokautschuke, die ganz besonders stark voneinander abweichen. Die Molekelgewichtsbestimmung ist nicht genau, da in zu konz. Lösung die Viskosität gemessen wurde. Wahrscheinlich war bei der Darstellung des Produkts (2) noch etwas Lösungsmittel zugegen, so dass gequollener Kautschuk reduziert wurde.

Nachträgliche Viskositätsmessungen der Produkte
von J. Fritsch¹⁾ (mit Pt dargestellt).

Versuche von A. Schwalbach.

Ausgangsmaterial	η_r	$\frac{\eta_{sp}}{c}$	Molgewicht
	in 0,5-mol. Tetralin- lösung		berechnet aus $\frac{\eta_{sp}}{c \cdot K_m}$
Plantagenkautschuk mit Aceton extrahiert . .	1,53	1,06	3000
Latexkautschuk mit Ace- ton extrahiert	1,26	0,52	1700
Synthetischer Kautschuk	1,26	0,52	1700

Hydrokautschuk aus gequollenem Kautschuk bei 270°.

Versuche von H. Joseph und W. Schaal²⁾

Es wurde zu diesen Versuchen ein nach *Pummerer* gereinigter Kautschuk benutzt, der nach Viskositätsuntersuchungen ein Durchschnittsmolekulargewicht von ca. 70,000³⁾ besitzt. Zur Reduktion wurden grosse Mengen eines sehr aktiven Nickel-Katalysators⁴⁾ verwandt, und zwar wurden 5 g Kautschuk mit 2,5 g Nickel-Katalysator dadurch innig vermischt, dass vorher der Kautschuk in Cyclohexan aufgequollen, dann der Nickelkatalysator zugesetzt wurde. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum teilweise wieder entfernt, so dass der Kautschuk im gequollenen Zustand reduziert wurde. Die Reduktion wurde im *Fierz'schen* Drehautoklaven 3 Stunden auf 270° unter 55 Atmosphären Wasserstoffdruck vorgenommen. Die so dargestellten Produkte waren gegen Tetranitro-methan völlig gesättigt. Bei 250° wurden auch unter diesen günstigeren Bedingungen ohne Lösungsmittel keine völlig gesättigten Produkte erhalten. Der so dargestellte Hydrokautschuk ist sehr hochmolekular, da so rasch reduziert wurde, dass nur eine relativ geringe Verkrackung eintrat.

Analysen: Gef. C 85,62; 85,40; 85,47 H 14,09; 14,59; 14,25%

Molarität	η_r in CCl ₄ Lösung	$\frac{\eta_{sp}}{c}$	Abweichungen	
			von $\frac{\eta_{sp}}{c}$ Anfangswert in ‰	vom K_c
$\frac{1}{32}$	1,16	5,12	—	2,1
$\frac{1}{16}$	1,31	4,96	—	1,9
$\frac{1}{8}$	1,62	4,96	—	1,7
$\frac{1}{4}$	2,77	7,08	35‰	1,8
$\frac{1}{2}$	6,03	10,06	95‰	1,6

¹⁾ H. Staudinger und J. Fritsch, *Helv.* **5**, 785 (1922); J. Fritsch, Die Konstitution des Kautschuks, Verlag Seldwyla, Zürich, 1923.

²⁾ Vgl. W. Schaal, Diss. Freiburg i. Br., 1930.

³⁾ H. Staudinger, *B.* **63**, 921 (1930).

⁴⁾ Dieser Nickelkatalysator wurde durch Reduktion von Nickeloxyd hergestellt nach Angaben, die ich W. Hüchel verdanke. Staudinger.

Wie bei anderen Hemikolloiden steigt in sehr verdünnten Lösungen die Viskosität proportional der Konzentration; in konzentrierteren treten dagegen Abweichungen¹⁾ auf.

Aus den niedrigsten $\frac{\eta_{sp}}{c}$ -Werten berechnet sich ein Molekulargewicht

$$\frac{\eta_{sp}}{c \cdot K_m} = 16,000 \quad (K_m = 3 \times 10^{-4}),$$

aus dem Durchschnitt der K_c -Werte nach der Formel $K_c \cdot K_{cm}$ ein solches von 18,000 ($K_{cm} = 10^4$). Es ist sehr auffallend, dass ein so hochmolekularer Hydrokautschuk noch bei dreistündigem Erhitzen auf 270° beständig ist. Mit diesem Produkt wurden Molekulargewichtsbestimmungen nach der kryoskopischen Methode in Cyclohexanlösung, weiter nach der *Rast*'schen Methode in Campher ausgeführt. Die Werte variieren untereinander sehr stark. Eine Anzahl von ihnen liegt zwischen 3000 bis 6000, stimmen also mit den durch Viskositätsmessungen ermittelten nicht überein²⁾.

Hydro-guttapercha.

1. *Reinigung der Guttapercha*³⁾.

Zur Reinigung der käuflichen Guttapercha wird dieselbe in Tetrachlorkohlenstoff gelöst und die Lösung in einem Scheidetrichter stehen gelassen, bis die unlöslichen, sehr schwer filtrierbaren Fremdstoffe an die Oberfläche gewandert sind. Aus der untenstehenden klaren Flüssigkeit scheidet sich die Guttapercha durch Eintropfen in bewegten Alkohol als weisser, lockerer Faden ab.

0,1693 g Subst.	gaben	0,5460 g CO ₂	und	0,1798 g H ₂ O
0,1862 g Subst.	gaben	0,6016 g CO ₂	und	0,1968 g H ₂ O
C ₁₀ H ₁₆	Ber.	C 88,15		H 11,85%
	Gef. „	87,96; 88,12	„	11,89; 11,83%

2. *Reduktion der Guttapercha.*

Die Reduktion wurde wie die des Kautschuks vorgenommen. Als Katalysator wurde Nickel auf Bimsstein und auf 10 g Guttapercha ebenfalls 10 g Katalysator angewandt. Die Reduktion beginnt bei 260° und ist so heftig, dass die Temperatur vorübergehend bis gegen 300° steigt, während gleichzeitig der Druck abnimmt. Man belässt noch während 2 Stunden auf 270° und lässt dann erkalten. Das Reaktionsprodukt wird in Äther gelöst, vom Katalysator abfiltriert und aus der Lösung die Hydro-guttapercha durch Alkohol abgeschieden. Sie ist

¹⁾ Vgl. *H. Staudinger*, Koll.-Z. **51**, 71 (1930).

²⁾ Vgl. folgende Arbeit; es ist nicht ausgeschlossen, dass infolge des grossen Überschusses hochaktiven Katalysators eine anormale Hydrierung erfolgt ist.

³⁾ Vgl. auch *H. Staudinger* und *H. F. Bondy*, B. **63**, 724 (1930); über die Reinigung der Balata.

löslich in Kohlenwasserstoffen, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Äther und unlöslich in Aceton und Alkohol. Durch Umfällen aus Äther-Aceton und Äther-Alkohol wird sie gereinigt. Sie stellt eine zähflüssige, farblose, nicht unzersetz destillierbare Masse dar, die sich gegen heisse Salpetersäure, Kaliumpermanganat und Brom in Schwefelkohlenstoff als ein gesättigter Paraffinkohlenwasserstoff erweist.

0,1940 g Subst. gaben 0,6086 g CO₂ und 0,2479 g H₂O

0,2000 g Subst. gaben 0,6277 g CO₂ und 0,2559 g H₂O

C₁₀H₂₀ Ber. C 85,62 H 14,38%

Gef. „ 85,56; 85,60 .. 14,30; 14,32%

D₄¹⁶ = 0,8595 n_D¹⁶ = 1,4770

0,3225 g Subst., 13,2 g Benzol, Δ = 0,024°, Mol.-Gew. 5300

0,2110 g Subst., 13,2 g Benzol, Δ = 0,015°, Mol.-Gew. 5400

Viskositätsmessungen im Ostwald'schen Viskosimeter in Tetralin
(Versuche von A. Schwalbach).

Molarität	η_r	$\frac{\eta_{sp}}{c}$	K_c	Molgew. berechnet aus K_m	Molgew. berechnet aus K_c
0,25	1,41	1,64	0,60	5500	5900
0,5	1,94	1,88	0,58		

Ein anderes Produkt ergab folgende Werte:

n_D¹⁶ = 1,4780 η_r in 0,5-mol. Tetralinlösung = 1,74

$\frac{\eta_{sp}}{c} = 1,5$ Mol.-Gew. aus $\frac{\eta_{sp}}{c \cdot K_m} = 5000$

Von H. Joseph und W. Schaal wurde dagegen, ähnlich wie beim Kautschuk, bei Reduktion von Guttapercha im gequollenen Zustand bei Gegenwart von etwas Cyclohexan mit einem grossen Überschuss von sehr aktivem Nickel als Katalysator eine relativ wenig abgebaute Hydro-guttapercha erhalten.

Viskosität von CCl₄-Lösungen im Ostwald'schen Viskosimeter.

Molarität	η_r	$\frac{\eta_{sp}}{c}$	Abweichungen von $\frac{\eta_{sp}}{c}$ vom Anfangswert in %	K_c
0,125	1,53	4,24	—	1,5
0,25	2,36	5,44	28%	1,5
0,5	4,57	7,14	68%	1,3

$$\text{Mol.-Gew. aus } \frac{\eta_{sp}}{c \cdot K_m} = 14,000$$

$$\text{Mol.-Gew. aus } K_m \cdot K_{cm} = 14,500$$

Mol.-Gew. der Guttapercha ca. 30,000.

Hydro-Balata.

Balata wurde wie Guttapercha aus käuflichem Material hergestellt. Sie lässt sich von der Guttapercha nicht unterscheiden und es sind nach unseren Untersuchungen beide Kohlenwasserstoffe identisch¹⁾. Es sind beides faserige, kristallisierte Produkte. Die Reduktion der Balata verläuft wie die der Guttapercha, die Hydroprodukte haben das gleiche Aussehen und Verhalten:

0,1564 g Subst. gaben 0,4906 g CO₂ und 0,2029 g H₂O

(C₅H₁₀) Ber. C 85,62 H 14,38%

Gef. „ 85,55 „ 14,52%

$$n_D^{16} = 1,4762$$

Die Lösungen dieser Hydro-balata sind niederviskos.

Mit einem grossen Überschuss von sehr aktivem Nickelkatalysator (5 g Balata, 12,5 g Katalysator) wurde von *W. Schaal* aus Balata in gequollenem Zustand bei Gegenwart von etwas Cyclohexan eine Hydro-balata erhalten, die sehr hochviskose Lösungen liefert, also hochmolekular ist.

Viskosität von CCl₄-Lösungen im Ostwald'schen Viskosimeter.

Molarität	η_r	$\frac{\eta_{sp}}{c}$	Abweichungen von $\frac{\eta_{sp}}{c}$ vom Anfangswert in %	K_c
0,125	1,84	6,7	—	2,1
0,25	3,35	9,4	40%	2,1
0,5	8,17	14,3	113%	1,8

$$\text{Molgewicht aus } \frac{\eta_{sp}}{c \cdot K_m} = 22,000$$

$$\text{Molgewicht aus } K_c \cdot K_{cm} = 20,000$$

$$\text{Molgewicht der Balata} = \text{ca. } 50,000^2).$$

Zürich, Chem. Laboratorium der Eidg. Techn. Hochschule.
Freiburg i/Br., Chem. Universitätslaboratorium.

¹⁾ *H. Staudinger*, B. **63**, 927 (1930).

²⁾ *H. Staudinger* und *H. F. Bondy*, B. **63**, 736 (1930).

Über Isopren und Kautschuk.

27. Mitteilung¹⁾.

Über Beziehungen zwischen Viskosität und Molekulargewicht bei Hydrokautschuken

von H. Staudinger und R. Nodzu.

(25. X. 30.)

In gleichkonzentrierten Lösungen homologer Paraffine nimmt die spezifische Viskosität, — der Viskositätszuwachs, den das Lösungsmittel durch den gelösten Stoff erhält — proportional der Molekellänge zu, wie in einer früheren Arbeit gezeigt wurde²⁾. Es ist dies der einfachste Fall, in dem dieser für die Konstitutionsaufklärung der Molekelkolloide so wichtige Nachweis geführt und die Gültigkeit des Gesetzes: $\frac{\eta_{sp}}{c \cdot M} = K_m$ gezeigt werden konnte³⁾.

Die Hydrokautschuke — die Poly-prane — stellen ebenfalls eine Reihe homologer Paraffinkohlenwasserstoffe dar; sie schienen besonders geeignet, die obige Gesetzmässigkeit weiter zu verfolgen, da hier zum Unterschied von den einfachen Paraffinen auch hochmolekulare Vertreter noch löslich sind.

Auf Grund des schon vorhandenen Materials⁴⁾ lässt sich eine Vorstellung über die Grösse der Konstante K_m in dieser Reihe erhalten. Bei Paraffinen mit normaler Kette wurde sie für eine grundmolare Lösung, also für eine Lösung, die eine CH_2 -Gruppe (14 g) gelöst enthält, zu $1,1 \times 10^{-4}$ bestimmt. Berechnet auf die $\text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2$ -Gruppe, wie sie im Hydrokautschuk vorkommt, beträgt die Konstante $K_m = 4,4 \times 10^{-4}$, wenn man den unbekanntem Einfluss der seiteständigen CH_3 -Gruppe unberücksichtigt lässt. Bei hemikolloiden Polyprenen wurde die Konstante für eine Grundmolekel C_5H_8 $K_m = 3 \times 10^{-4}$ gefunden⁵⁾.

Bei Abbauprodukten des Hydrokautschuks endlich wurde der Wert $= 3,5 \times 10^{-4}$ erhalten, er hat also die gleiche Grössenordnung⁶⁾. Dass die Konstante K_m in der Reihe der Hydrokautschuke nicht wesentlich verschieden sein kann von derjenigen in der Reihe der Poly-prane, sieht man endlich daran, dass bei der Reduktion von hemikolloiden Poly-styrolen⁷⁾ und Poly-indenen⁸⁾ sich weder das Molekulargewicht,

¹⁾ 26. Mitteilung vorstehend.

²⁾ H. Staudinger und R. Nodzu, B. **63**, 721 (1930).

³⁾ H. Staudinger und W. Heuer, B. **63**, 222 (1930).

⁴⁾ H. Staudinger, Koll. Z. **51**, 71 (1930).

⁵⁾ H. Staudinger und H. F. Bondy, B. **63**, 734 (1930).

⁶⁾ Vgl. nachfolgende Mitteilung.

⁷⁾ H. Staudinger und V. Wiedersheim, B. **62**, 2406 (1929).

⁸⁾ H. Staudinger, H. Johner, G. Schiemann und V. Wiedersheim, Helv. **12**, 962 (1929).

noch die Viskosität der Lösung ändert. Also in der Hexahydro-poly-styrol- und Hexahydro-poly-indenreihe müssen ungefähr dieselben Beziehungen zwischen Viskosität und Molekulargewicht gelten, wie in der Poly-styrol- und Poly-indenreihe.

Für die Hydrokautschuke sollte man also für die Konstante K_m den Wert 3×10^{-4} bis 4×10^{-4} erwarten.

Untersuchung technischer Hydrokautschuke.

Zu den ersten Untersuchungen dienten Hydrokautschuke, die durch Reduktion bei verschiedenen Temperaturen in der Technik hergestellt waren. Durch Reduktion bei 320—350° wird ein sehr weit abgebautes Produkt erhalten, das Schmieröl-Charakter besitzt¹⁾. Bei tieferer Temperatur, 250—300°, entstehen viel zähere, konsistentere Produkte, die aber auch noch hemikolloiden Charakter haben²⁾. Von einigen dieser Produkte wurde das Molekulargewicht nach der osmotischen Methode in Benzol festgestellt, und weiter die Viskosität im *Ostwald'schen* Viskosimeter bestimmt. Aus den Viskositätsmessungen wurde dann auch das Molekulargewicht berechnet, und zwar einmal aus den $\frac{\eta_{sp}}{c}$ -Werten, bei der geringsten Konzentration vermittels der Konstante $K_m = 3 \times 10^{-4}$, und weiter aus der Konstante K_c nach folgender Formel:

$$M = K_c \cdot K_{cm} \left(K_c = \frac{\log \eta_r}{c} \right)$$

wobei für K_{cm} derselbe Wert wie bei den Poly-prenen angenommen wurde, ca. 10^4 . Die $\frac{\eta_{sp}}{c}$ -Werte wurden weiter benutzt, um vermittels der nach kryoskopischen Bestimmungen in Benzol gefundenen Molekulargewichte die Konstante K_m zu berechnen³⁾.

Tabelle I.

Techn. Hydrokautschuk erhalten mit Nickel-Katalysator	Mol.-Gew. gef. in Benzol	$\frac{\eta_{sp}}{c}$	K_m (geschätzt 3×10^{-4})	K_c	Mol.-Gew. berechnet aus $\frac{\eta_{sp}}{c \cdot K_m}$	Mol.-Gew. berechnet aus $K_c \cdot K_{cm}$
Dickflüssiges Öl, hergestellt bei 300—340°	600	0,46	$7,5 \times 10^{-4}$	0,19	1500	1900
Konsistentes Öl, hergestellt bei 280—300°	1350	1,74	13×10^{-4}	0,60	5800	6000
Festes, klebriges Produkt, hergest. in konz. Tetralinlösung bei 240—245° . . .	2450	4,8	20×10^{-4}	1,38	16,000	14,000

¹⁾ Es wurden Versuche unternommen, solche Produkte als hochkonsistente Schmieröle einzuführen, und man erhoffte einen Vorteil davon, dass sie so ausserordentlich beständig sind. Doch werden solche Produkte, wie auch die zäheren Hydrokautschuke in der Technik bisher nicht verwandt.

²⁾ Die *Gesellschaft für chemische Industrie* in Basel hatte uns in entgegenkommender Weise die obigen Proben Hydrokautschuk zur Verfügung gestellt. Dafür möchten wir der Direktion der genannten Firma unsern verbindlichsten Dank aussprechen.

³⁾ Vgl. *H. Staudinger*, Koll.-Z. **51**, 71 (1930).

Nach den vorstehenden Messungen besteht auch in der Reihe der hemikolloiden Hydrokautschuke dieselbe Beziehung zwischen Viskosität und Molekulargewicht wie bei andern Hemikolloiden¹⁾; es besitzen auch hier die höherviskosen Produkte ein höheres Molekulargewicht. Die Konstante K_m weicht aber sehr stark von dem oben geschätzten Wert 3×10^{-4} ab, sie ist viel grösser und schwankt sehr stark. Bei diesen Produkten gilt daher nicht die Gesetzmässigkeit, die bei einer grösseren Reihe von anderen Hemikolloiden festgestellt wurde²⁾.

Untersuchung reiner Hydrokautschuke.

Bei einigen durch rasche Reduktion im kleinen Maßstab hergestellten Hydrokautschuken wurden von *E. Geiger* und *E. Huber* Molekulargewicht und Viskosität bestimmt; aus diesen Werten ergibt sich, dass bei diesen unter günstigeren Bedingungen hergestellten Poly-pranen dieselben Beziehungen zwischen Viskosität und Molekulargewicht gelten wie bei den Poly-prenen. Der Mittelwert der Konstante K_m aus vier verschiedenen Bestimmungen ist $3,0 \times 10^{-4}$, hat also dieselbe Grösse, wie sie sich früher bei den hemikolloiden Poly-prenen ergeben hatte. Ebenso hat die Konstante K_{cm} ungefähr die Grössenordnung 10^4 , ist also derjenigen der Poly-prenreihe gleich, denn wenn man mittels dieser Konstante aus den K_c -Werten das Molekulargewicht errechnet, so ist es ungefähr gleich dem nach der kryoskopischen Methode bestimmten.

Da die Konstante K_m in der Poly-pranreihe den gleichen Wert wie in der Poly-prenreihe besitzt, so kommt man zu dem interessanten Ergebnis, dass für die Viskosität der Lösung von homöopolaren Molekelkolloiden wesentlich die Länge der Molekel eine Rolle spielt; Unterschiede im Bau der Molekeln, die für das chemische Verhalten sehr wesentlich sind, also z. B. Äthylenslücken in der Kette, machen sich nicht bemerkbar. Nach früheren Vorstellungen³⁾ hätte man erwarten können, dass die ungesättigten Poly-pranketten stärker solvatisiert sind als die gesättigten Poly-pranketten, dass also Stoffe von gleichem Durchschnittsmolekulargewicht in der Poly-pren- und Poly-pranreihe verschieden viskose Lösungen geben sollten. Da dies nicht der Fall ist, so zeigt sich, dass die früheren Vorstellungen über die Solvatisierung der homöopolaren Kolloidmolekeln unrichtig sind. Sie haben keine Solvatschicht von wechselnder Grösse, sondern die Solvatschicht ist monomolekular und bei allen homöopolaren Kolloidmolekeln ungefähr dieselbe⁴⁾. Die Viskosität der Lösung von Molekelkolloiden rührt nicht, wie man früher allgemein annahm,

¹⁾ *H. Staudinger*, B. **59**, 3031 (1929).

²⁾ *H. Staudinger*, Koll.-Z. **51**, 71 (1930).

³⁾ Vgl. vor allem *H. Fikentscher* und *H. Mark*, Koll.-Z. **49**, 142 (1929).

⁴⁾ *H. Staudinger*, *W. Heuer*, B. **62**, 2933 (1929); B. **63**, 222 (1930).

von der Solvatisierung der Molekeln resp. Micellen¹⁾ her, sondern lediglich von der Länge der Molekeln.

Tabelle II.

Hersteller	Produkt	Mol.-Gew. gef. in Benzol	$\frac{\eta_{sp}}{c}$	K_m	K_c	Mol.-Gew. ber. aus	Mol.-Gew.
						$\frac{\eta_{sp}}{c \cdot K_m}$	ber. aus $K_c \cdot K_{cm}$
<i>E. Geiger</i>	Hydrokautschuk . .	4550	1,2	$2,6 \cdot 10^{-4}$	0,48	4000	4800
<i>E. Geiger</i>	Hydroguttapercha . .	5360	1,64	$3,0 \cdot 10^{-4}$	0,59	5500	5900
<i>E. Huber</i>	Hydrokautschuk . .	2700	0,92	$3,4 \cdot 10^{-4}$	0,33	3000	3300
<i>E. Huber</i>	Hydrokautschuk . .	1600	0,48	$3,0 \cdot 10^{-4}$	0,19	1600	1900

Weiter hatte *H. Stirnemann*²⁾ eine grössere Reihe Versuche mit Hydrokautschuken gemacht, um Beziehungen zwischen Viskosität und Molekulargewicht zu finden und kam dabei zum Ergebnis, dass gleichviskose Lösungen ein verschiedenes Durchschnittsmolekulargewicht haben können. Darauf ist schon früher hingewiesen und folgende Erklärung für diesen Befund gegeben worden³⁾: Bei Gemischen von Polymer-homologen, wie sie in allen Fällen vorliegen, beeinflussen die niederen Glieder besonders stark das Molekulargewicht, die höhermolekularen besonders die Viskosität der Lösung, so dass je nach der Zusammensetzung Gemische resultieren können, die bei gleichem Durchschnittsmolekulargewicht ganz verschiedene Viskosität aufweisen.

Bei der Herstellung der Hydrokautschuke kann man nur dann günstige Resultate erwarten⁴⁾, wenn sehr grosse Mengen Katalysator angewandt werden, wenn also die Reaktion rasch und gleichmässig verläuft. Dies ist bei den in grösserem Maßstab mit wenig Katalysator hergestellten technischen Produkten nicht der Fall.

Eine einwandfreie Erklärung für die grossen Abweichungen der Konstante K_m bei den technischen Hydrokautschuken lässt sich heute noch nicht geben. Folgendes kommt aber in Betracht: *R. Nodzu* beobachtete, dass bei Molekulargewichtsbestimmungen mancher höhermolekularer Hydrokautschuke beim Abkühlen gallertartige Ausschei-

1) Vgl. vor allem *K. H. Meyer*, *Z. angew. Ch.* **41**, 935 (1928).

2) Unveröffentlichte Versuche von *H. Stirnemann* (1925).

3) *Helv.* **12**, 942 (1929).

4) *A.* **438**, 308 (1924).

dungen erfolgen, die leicht übersehen werden können. Dadurch werden natürlich Molekulargewichtsbestimmungen illusorisch¹⁾).

In siedendem Benzol treten nach den Versuchen von *R. Nodzu* ebenfalls Unregelmässigkeiten ein. So stieg z. B. der Siedepunkt beim Eintragen von geringen Mengen Hydrokautschuk, um nachher bei erneutem Zugeben zu fallen, ohne dass auch dafür eine Erklärung gegeben werden kann²⁾). Das Molekulargewicht lässt sich also auch nach der ebullioskopischen Methode nicht bestimmen.

Den Hauptgrund für die Unstimmigkeiten erblicken wir aber darin, dass in den technischen Produkten, die unter ungünstigen Reduktionsbedingungen hergestellt wurden, nicht Vertreter der polymer-homologen Reihe der Poly-prane vorliegen. Bei den in etwas grösserem Massstabe hergestellten Produkten wurde die Reduktion mit relativ wenig Katalysator vorgenommen und dabei können bedeutende Nebenreaktionen eintreten. So finden einmal, wie in der vorstehenden Arbeit auseinandergesetzt ist, Cyclisierungen statt; dann kann es auch infolge des länger andauernden Anheizens des Autoklaven primär zu einer Verkettung der einzelnen Fadenmolekeln unter sich und so zu einer Bildung von dreidimensionalen³⁾ Molekeln kommen. Deren Verkrackungsprodukte sind dann keine Fadenmolekeln mehr, sondern komplizierter gebaut. Es sind Paraffinkohlenwasserstoffe mit verzweigten Ketten.

So ist es bei den polymer-homologen Hydrokautschuken, die wir anfangs für besonders geeignet ansahen, um die Beziehungen zwischen Viskosität und Molekulargewicht zu erforschen, wegen der Schwierigkeit der Darstellung reiner, also polymer-einheitlicher Produkte ganz besonders schwer, Gesetzmässigkeiten aufzufinden. Es sind dazu die in der Kälte hergestellten polymer-homologen Poly-styrole weit geeigneter⁴⁾).

Zürich, Chem. Laboratorium der Eidg. Techn. Hochschule.
Freiburg i/Br., Chem. Universitätslaboratorium.

¹⁾ Die Ausscheidung höhermolekularer Hydrokautschuke hängt mit ihrer geringen Löslichkeit zusammen. Wie es scheint, sind die reinen Hydrokautschuke viel leichter löslich als die anormalen Hydrierungsprodukte. Auf Unstimmigkeiten bei Molekulargewichtsbestimmungen haben neuerdings *R. Pummerer*, *A. Andriessen* und *W. Gündel*, B. **62**, 2628 (1928) aufmerksam gemacht. Diese beruhen aber darauf, dass Messungen im Gebiet der Gel-Lösung vorgenommen wurden. Vgl. 23. Mitt. über Isopren und Kautschuk. B. **63**, 2900 (1930).

²⁾ Die Oberflächenspannung von Hydrokautschuklösungen ist nach Beobachtung von *H. F. Bondy* eine andere, wie die einer Kautschuklösung.

³⁾ Eine Verkettung der Fadenmolekeln unter Bildung unlöslicher Produkte findet bei vorsichtigem Erhitzen von Kautschuk statt. Vgl. Anm. 6 der vorigen Arbeit, S. 1335.

⁴⁾ *H. Staudinger* und *W. Heuer*, B. **63**, 222 (1930).

Über Isopren und Kautschuk.

28. Mitteilung¹⁾.

Über die Fraktionierung und Verkrackung von Hydrokautschuk

von H. Staudinger und W. Schaal.

(25. X. 30.)

Fraktionierung des Hydrokautschuks.

Nach den Untersuchungen von *E. Geiger*²⁾ tritt beim Behandeln des Kautschuks mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 270° eine Reduktion unter gleichzeitiger Verkrackung der Makromolekeln des Kautschuks ein. Der so entstandene hemikolloide Hydrokautschuk sollte nicht aus einheitlich langen Molekeln bestehen, sondern aus einem Gemisch von Polymer-homologen; denn auch in anderen ähnlichen Fällen wurden Gemische von Polymer-homologen erhalten, wenn makromolekulare Stoffe einem Abbau unterworfen wurden; so z. B. beim acetolytischen Abbau der Poly-oxymethylene³⁾ und der Cellulose⁴⁾. Wenn dagegen Kautschuk entsprechend den Anschauungen von *R. Pummerer* aus relativ kleinen Molekeln bestünde, so würde bei der Reduktion keine verkrackende Spaltung eintreten, sondern lediglich eine Absättigung der einzelnen Hauptvalenzketten unter Auflösung des micellaren Baus erfolgen, und dann könnte ein Hydrokautschuk resultieren, dessen Molekeln einheitlich lang sind. Einen solchen glaubten *Pummerer* und *Koch*⁵⁾ dargestellt zu haben.

Um festzustellen, ob Hydrokautschuk aus einem Gemisch von Polymer-homologen besteht, wurde derselbe durch fraktioniertes Ausfällen der ätherischen Lösung mit Alkohol in fünf Fraktionen zerlegt und die Viskosität der einzelnen Fraktionen in 0,5-molarer Tetrachlorkohlenstofflösung bestimmt (Tabelle 1, S. 1356).

Als Resultat ergibt sich, dass der Hydrokautschuk tatsächlich aus einem Gemisch von Polymer-homologen besteht, das durch Fraktionierung zu zerlegen ist. Die leichter löslichen Teile geben weniger viskose Lösungen als die schwerer löslichen Teile. Wie sich aus dem Zusammenhang zwischen Viskosität und Molekulargewicht ergibt, hat man also durch diese fraktionierte Fällung des

¹⁾ 27. Mitteilung siehe vorstehend.

²⁾ Vgl. Diss. *E. Geiger*, Zürich 1926; ferner vorstehende Mitteilung.

³⁾ *H. Staudinger* und *M. Lüthy*, *Helv.* **8**, 41 (1925); *H. Staudinger* und *R. Signer*, *A.* **474**, 172 (1929).

⁴⁾ *H. Staudinger* und *H. Freudenberg*, *B.* **63**, S. 2331 (1930).

⁵⁾ *Pummerer* und *Koch*, *A.* **438**, 303 (1924).

Hydrokautschuks eine Trennung in nieder- und höhermolekulare Produkte erreicht. Um ein ungefähres Bild über die Molekulargewichte der einzelnen Fraktionen zu geben, wurde aus den η_r -Werten die Konstante K_c berechnet und weiter angenommen, dass das Molekulargewicht geradeso wie beim Kautschuk $K_c \times 10^4$ ist¹⁾. Die schwerstlösliche Fraktion hat nach dieser Berechnung ein Durchschnittsmolekulargewicht von ca. 20,000; danach sind darin infolge rascher Reduktion relativ grosse Bruchstücke des Kautschuks erhalten geblieben. Gereinigter Kautschuk selbst, der ein Durchschnittsmolekulargewicht von ca. 70,000¹⁾ hat, würde beim Erhitzen auf 270°, wie in einer vorstehenden Mitteilung²⁾ auseinandergesetzt, in weit kleinere Bruchstücke zerfallen, in Hemikolloide vom Molekulargewicht 2000—3000.

Tabelle 1.
Fraktionierung des Hydrokautschuks.

Fraktion	Löslichkeit	Mengen in %	η_r in 0,5-mol. Lösung	$K_c = \frac{\log \eta_r}{c}$	Molekulargewicht geschätzt $K_{cm} = 10^4$
Gemisch . .	mittel	100	4,90	1,38	14000
Frakt. I . .	Regel-	9,1	1,80	0,51	5000
Frakt. II . .	mässige	18,5	2,47	0,79	8000
Frakt. III . .	Abnahme	49,1	3,84	1,17	12000
Frakt. IV . .	der Lösl. ↓	10,3	6,46	1,62	16000
Frakt. V . .	in Äther-Alkoholgem.	12,9	11,86	2,15	21000

Verkrackende Destillation des Hydrokautschuks.

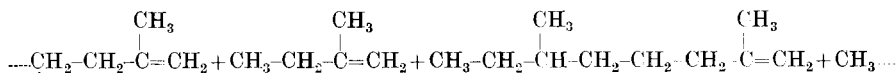
Nach *R. Pummerer* und *Koch*³⁾ lässt sich der Hydrokautschuk zum Teil unzersetzt im Hochvakuum destillieren. Als Destillat wurde von den Autoren ein gesättigter Kohlenwasserstoff (C₃H₁₀)₁₀ erhalten und dieses Ergebnis als ein Beweis für einen micellaren Aufbau des Kautschuks aus kleinen Grundmolekeln betrachtet. Nach *J. Fritsch*⁴⁾ wird der hochmolekulare Hydrokautschuk bei der Destillation verkrackt. Das Destillat besteht aus niedermolekularen Zersetzungsprodukten, die ungesättigt sind. Dass die Annahme von *Pummerer* und *Koch*, Hydrokautschuk könne unzersetzt destillieren, nicht zutreffend ist, geht ohne weiteres aus Viskositätsbestimmungen des unverkrackten und verkrackten Hydrokautschuks hervor. Destilliert man z. B. einen in der Kälte hergestellten hochmolekularen Hydrokautschuk im absoluten

¹⁾ *H. Staudinger*, B. **63**, 921 (1930); Kautschuk **6**, 153 (1930), vgl. ferner vorstehende Mitteilung.

²⁾ Vgl. vorstehende Mitteilung; ferner *H. Staudinger* und *E. Geiger*, Helv. **9**, 549 (1924).

³⁾ A. **438**, 303 (1924); vgl. auch Handbuch der Kautschukwissenschaften S. 253.

⁴⁾ *H. Staudinger* und *J. Fritsch*, Helv. **5**, 785 (1922).



Das niederstmolekulare Spaltstück ist also ein Methyl-äthyl-äthylen, das in geringer Menge von *E. Huber*¹⁾ nachgewiesen wurde. Erfolgt die Spaltung der Hydrokautschukkette gleichartig, so sollte ein Gemisch von homologen Äthylenderivaten entstehen. Bei ungleichartiger Wanderung der Wasserstoffatome könnten natürlich gesättigte Spaltstücke resultieren neben solchen, die zwei Doppelbindungen am Ende der Molekel haben. Da aber ein Gemisch solcher Produkte nicht zu trennen ist, wird man auch hier bei der Analyse pro Mol im Durchschnitt eine Doppelbindung feststellen können. Dieses Resultat wurde auch erneut wieder erhalten. Das Destillat des Hydrokautschuks ist ungesättigt; ein gesättigtes Destillationsprodukt konnten wir im Gegensatz zu *Pummerer* und *Koch* nicht beobachten²⁾. Fraktioniert man das Destillat und bestimmt von den einzelnen Fraktionen das Molekulargewicht nach der *Rast*'schen Methode, so erhält man ungefähr dieselben Werte, als wenn man das Molekulargewicht durch Titration mit Brom bestimmt, also unter der Annahme, dass pro Mol eine Doppelbindung vorhanden ist. Dadurch, dass die Fraktionierung hier besonders sorgfältig vorgenommen wurde, konnte als höchstmolekulares Spaltprodukt ein Kohlenwasserstoff erhalten werden, der 12 Isoprenreste in der Molekel enthält, während das höchstmolekulare von *J. Fritsch*i erhaltene Spaltprodukt 10 Isoprenreste in der Kette hatte. Da dieses Produkt sehr niederviskose Lösungen gibt, so muss der Hydrokautschuk, dessen Lösungen sehr viel höherviskos sind, weit höhermolekular sein³⁾.

Wenn die Spaltprodukte eine homologe Reihe von Äthylenkohlenwasserstoffen darstellen, so sollten sich auch hier Beziehungen zwischen Viskosität und Molekellänge ergeben, ähnlich wie bei den Paraffinen⁴⁾.

Berechnet man aus den $\frac{\eta_{sp}}{c}$ -Werten die Konstante K_m nach folgender Formel:

$$K_m = \frac{\eta_{sp}}{c \cdot M}$$

¹⁾ *E. Huber*, Diss. Zürich 1926.

²⁾ Allerdings wurde von einem in Lösung dargestellten Hydrokautschuk nur 0,6 g (wie *Pummerer* und *Koch*) destilliert, dabei die oben erwähnten Resultate erhalten. In grösserem Maßstabe wurde nur ein bei 270° in gequollenem Zustand reduzierter Hydrokautschuk vom Molgew. 16,000 verkrackt. Zu beachten ist bei diesen Verkrackungen die schwierige Reinigung des Hydrokautschuks vom Katalysator hauptsächlich bei der Reduktion mit Platin. Durch kolloid verteilten Katalysator könnten natürlich tiefgreifende Zersetzungen eintreten.

³⁾ Vgl. *H. Staudinger*, *Kautschuk* **4**, 94 (1929).

⁴⁾ *H. Staudinger* und *R. Nodzu*, *B.* **63**, 721 (1930).

indem man einmal die nach *Rast* gefundenen Molekulargewichte zur Berechnung benutzt und dann die durch Titration bestimmten, so ergeben sich Werte, die bei den drei höchsten Fraktionen¹⁾ zwischen $3,0 \cdot 10^{-4}$ und $3,6 \cdot 10^{-4}$ pro Isoprenrest resp. C_5H_{10} -Rest liegen; die Konstante hat also ungefähr die gleiche Grössenordnung, wie sie in der Poly-pren-²⁾ und der Poly-pranreihe³⁾ gefunden wurde.

Tabelle II.

Hochvakuumdestillate von Hydrokautschuk.

Fraktionen	Mol.-Gew. nach <i>Rast</i>	Mol.-Gew. nach Titration	Anzahl Isoprane ⁴⁾ pro Δ	η_r in 0,5-mol. CCl ₄ - Lösung	$\frac{\eta_{sp}}{c}$	K_m aus Mol.-Gew. I	K_m aus Mol.-Gew. II
	I	II		I		II	
I. Sdp. unter 100° bei 0,1 mm	—	180	2,6	1,0			
II. Sdp. von 100—150° bei 0,1 mm . . .	310	310	4,4	1,02 ⁵⁾	0,04	$1,3 \times 10^{-4}$	$1,3 \times 10^{-4}$
III. Sdp. von 150—200° bei 0,1 mm . . .	400	370	5,3	1,06	0,12	$3,0 \times 10^{-4}$	$3,2 \times 10^{-4}$
IV. Sdp. von 250—265° bei 0,1 mm . . .	440	520	7,5	1,08	0,16	$3,6 \times 10^{-4}$	$3,1 \times 10^{-4}$
V. Sdp. über 300° bei 0,1 mm .	940	960	13,7	1,16	0,32	$3,4 \times 10^{-4}$	$3,3 \times 10^{-4}$
Undestillierter Hydrokautschuk bei 270° in ge- quollenem Zu- stand reduziert	ber. Mol.-Gew. aus $\frac{\eta_{sp}}{c}$ 16,000	—	—	6,01	4,9 ⁶⁾		

¹⁾ Die starke Abweichung bei dem niedermolekularen Stoff kann auf ungenauen Messungen beruhen.

²⁾ *H. Staudinger* und *H. F. Bondy*, B. **63**, 734 (1930).

³⁾ *H. Staudinger* und *R. Nodzu*, vorstehende Mitteilung.

⁴⁾ Isopranrest C_5H_{10} .

⁵⁾ Bei dieser sehr niederviskosen Lösung ist η_r schwer zu bestimmen, worauf möglicherweise die Abweichungen in den Konstanten zurückzuführen sind.

⁶⁾ Berechnet aus 0,1-m. Lösung; $\eta_{sp} = 0,49$.

Tabelle III.

Bestimmung der Doppelbindungen in den Hydrokautschukdestillaten durch Titration mit Chlor-Jod, nach der Methode von Mc. Ilhiney¹⁾.

Fraktionen	Substanz g	Verbrauchte Menge Jod g	cm ³ Thio- sulfatlösung ¹ / ₁₀ -n.	% Doppel- Bindg.	Anzahl der Isoprane pro Doppelbindg.
I. Sdp. unter 100° bei 0,1 mm . . .	0,0605	0,0857	6,75	37,9	2,6
II. Sdp. von 100—150° bei 0,1 mm .	0,1024	0,0867	6,83	22,7	4,4
III. Sdp. von 150—200° bei 0,1 mm . . .	0,1060	0,0744	5,86	18,8	5,3
IV. Sdp. von 250—265° bei 0,1 mm . . .	0,1002	0,0500	3,92	13,4	7,5
V. Sdp. über 300° bei 0,1 mm . . .	0,1012	0,0275	2,17	7,3	13,7
Undestillierter Hydrokautschuk	0,1010	—	—	—	—

Tabelle IV.

Molekulargewichtsbestimmungen der Fraktionen nach Rast in Campher.

Fraktionen	Lösungs- mittel g Campher	Substanz- menge	Depression			Molekulargewicht		
			Höchste	Mittel	Niederste	Niederstes	Mittel	Höchstes
II. Sdp. von 100—150° bei 0,1 mm . . .	0,2340	0,0205	11,4	11,2	10,9	307	313	322
III. Sdp. von 150—200° bei 0,1 mm . . .	0,2042	0,0209	10,4	10,2	9,9	394	400	414
IV. Sdp. von 250—265° bei 0,1 mm . . .	0,2084	0,0274	12,2	11,9	11,8	431	442	446
V. Sdp. über 300° bei 0,1 mm .	0,2682	0,0262	4,4	4,2	3,9	888	930	1002

Freiburg i/Br., Chem. Universitätslaboratorium.

¹⁾ Am. Soc. 21, 1087 (1899).

Über Isopren und Kautschuk.

29. Mitteilung¹⁾.

Über hochmolekulare Hydrokautschuke

von H. Staudinger und W. Feisst.

(25. X. 30.)

Der Molekelbegriff hat sich in der organischen Chemie dadurch herausgebildet, dass die Molekeln, deren Existenz durch Dampfdichtebestimmung nachgewiesen war, auch bei chemischen Reaktionen als die kleinsten Teile in Reaktion traten. Wenn nun angenommen wird, dass die organischen Molekelkolloide wie Kautschuk in verdünnter Lösung molekular gelöst sind, dann muss gezeigt werden, dass auch bei chemischen Umsetzungen der Makromolekeln keine Veränderung der Molekelgrösse eintritt. Für Hemikolloide, also für Molekelkolloide mit einem Durchschnittsmolekulargewicht von 1000—10,000 ist dieser Nachweis erbracht²⁾, und zwar durch die Reduktion der Poly-indene³⁾ und vor allem der Poly-styrole⁴⁾ zu Hydroprodukten mit gleichem Durchschnittsmolekulargewicht; ferner bei Cyclokautschuken⁵⁾ durch den Nachweis, dass sich bei ihrer Autoxydation das Molekulargewicht nicht ändert. Die Molekulargewichte der hemikolloiden Kohlenwasserstoffe sind danach feststehend.

Beim Kautschuk ist der gleiche Beweis viel schwerer zu führen, wenn auch der ungesättigte Kautschuk weit zahlreichere Umsetzungsmöglichkeiten bietet als die beständigen Poly-styrole, Poly-indene und Poly-cyclokautschuke. Bei den meisten Reaktionen des Kautschuks, so bei der Einwirkung von Nitrosobenzol, Oxydationsmitteln, Halogenwasserstoffsäuren, Halogenen, findet infolge der Labilität der Molekel ein tiefgreifender Abbau statt, worauf in einer andern Arbeit hingewiesen ist⁶⁾. Es entstehen so nicht Derivate des Kautschuks, sondern Derivate von hemikolloiden Abbauprodukten desselben. Die katalytische Reduktion des Kautschuks in der Kälte schien das geeignetste Verfahren, denselben ohne Veränderungen seiner Molekelgrösse in Reaktion zu bringen, um also den Nachweis zu führen, dass bei einer chemischen Umsetzung sein Molekulargewicht erhalten bleibt.

¹⁾ 28. Mitteilung siehe vorstehend.

²⁾ H. Staudinger, B. **59**, 3033 (1926); vgl. auch Untersuchungen über das Polyvinyl-acetat H. Staudinger, K. Frey und W. Starck, B. **60**, 1782 (1927).

³⁾ Vgl. H. Staudinger, H. Johner, G. Schiemann und V. Wiedersheim, Helv. **12**, 962 (1929).

⁴⁾ H. Staudinger und V. Wiedersheim, B. **62**, 2406 (1929).

⁵⁾ H. Staudinger und H. F. Bondy, B. **62**, 2411 (1929).

⁶⁾ Vgl. H. Staudinger und H. Joseph B. **63**, 2888 (1930).

Wir verwandten für die ersten Versuche einen nach dem Verfahren von *Pummerer* und *Koch* gereinigten Kautschuk, der in Äther sehr leicht löslich war und der nach Viskositätsmessungen ein relativ geringes Durchschnittsmolekulargewicht von ca. 45,000 besitzt. Die Grenzkonzentration eines solchen Kautschuks, also die Konzentration, bei der eine Sol-Lösung in eine Gel-Lösung übergeht, ist bei einer ca. 1-proz. Lösung erreicht; Lösungen unter 1% sind also Sol-Lösungen mit frei beweglichen Molekeln. Als Katalysator verwandten wir ein nach dem Verfahren von *Adams* und *Shriner*¹⁾ hergestelltes Platin-oxyd, das besonders wirksam ist. Der so dargestellte Hydrokautschuk hatte ein Molekulargewicht von ca. 30,000. Es ist also bei der Reduktion ein relativ geringfügiger Abbau eingetreten.

Die Reduktion von Kautschuk in der Kälte mit Platin oder Platin-oxyd als Katalysator misslingt sehr häufig. Es treten anormale Hydrierungen²⁾ ein, d. h. Cyclisierungen neben Hydrierungen³⁾. Es muss noch experimentell festgestellt werden, ob diese Cyclisierungen dann erfolgen, wenn man im Gebiet der Gel-Lösung reduziert⁴⁾.

Viel leichter gelangt man zu relativ hochmolekularem Hydrokautschuk bei der Reduktion von Kautschuk mit einem besonders aktiven Nickelkatalysator in Hexahydro-toluollösung bei 150—200⁰ unter hohem Wasserstoffdruck in einem Rotierautoklaven. Bei Gegenwart von grossen Mengen Katalysator kann man unter diesen Versuchsbedingungen die Reduktion so leiten, dass sehr rasch eine Hydrierung zu dem beständigen Hydrokautschuk erfolgt und der Abbau nicht tiefgreifend ist. Aus einem Kautschuk vom Durchschnittsmolekulargewicht ca. 70,000 wurde ein Hydrokautschuk vom Durchschnittsmolekulargewicht 30,000 erhalten.

Wenn also die Aufgabe noch nicht gelöst ist, die Kautschukmolekel derart umzusetzen, dass ihre Grösse erhalten bleibt, so können bei der Reduktion doch sehr hochmolekulare Hydrierungsprodukte aus derselben gewonnen werden. Diese Resultate bestätigen wiederum die Auffassung, dass Kautschuk sehr hochmolekular ist; sie zeigen auch, dass das Molekulargewicht desselben weit über 30,000 liegen muss. Ein Molekulargewicht von ca. 5000, wie es von einigen Forschern⁵⁾ angenommen wird, kommt auch nach diesen Versuchen

¹⁾ *Am. Soc.* **45**, 2171 (1923).

²⁾ Über abnorme Hydrierung, vgl. *R. Pummerer* und *Koch*, *A.* **438**, 303 (1924).

³⁾ Vgl. vorstehende 25. Mitteilung.

⁴⁾ Es ist nicht ausgeschlossen, dass die Cyclisierungen bei der Reduktion in der Kälte besonders leicht dann erfolgen, wenn die Molekeln nicht frei beweglich sind. Bei einem sehr hochmolekularen Kautschuk müsste man, wenn diese Anschauung zutreffend ist, in viel verdünnterer Lösung reduzieren, um noch im Gebiet der Sol-Lösung zu arbeiten, als wie bei einem niedermolekularen Kautschuk.

⁵⁾ Vgl. *H. Pummerer*, *Hdb. d. Kautschukwissenschaften*, 267, Verlag Hirzel; *K. H. Meyer* und *H. Mark*, *B.* **61**, 1939 (1928).

für Kautschuk nicht in Betracht¹⁾. Nachdem man jetzt genaue Kenntnis über die ausserordentlich leichte Veränderlichkeit der Kautschukmolekel hat²⁾, sollen die Versuche über die Reduktion von Kautschuk bei gewöhnlicher Temperatur erneut aufgenommen werden, um dieselbe so zu leiten, dass kein Abbau in der Molekel eintritt, also dass aus einem eukolloiden Kautschuk vom Molekulargewicht ca. 70,000 ein Hydrokautschuk vom gleichen Molekulargewicht resultiert. Ein solch hochmolekularer Hydrokautschuk wäre zur Beurteilung der physikalischen Eigenschaften des Kautschuks, besonders seiner Elastizität, von grossem Interesse, denn der Hydrokautschuk vom Molekulargewicht 30,000 hat schon schwach elastische Eigenschaften.

Darstellung von hochmolekularem Hydrokautschuk.

Reduziert man Kautschuk in Lösung zu hochmolekularem Hydrokautschuk, so zeigt sich, dass diese Hydrokautschuke ausserordentlich schwer vom Katalysator zu reinigen sind. Die Herstellung reiner Produkte ist dadurch sehr wesentlich erschwert, zum Unterschied von den bei 270° hergestellten hemikolloiden Hydrokautschuken, die sich durch öfteres Umfällen oder Zentrifugieren leicht vom Katalysator befreien lassen. Das unterschiedliche Verhalten beruht darauf, dass ca. 2—5-proz. Lösungen von hochmolekularem Hydrokautschuk Gel-Lösungen darstellen, während gleichkonzentrierte von niedermolekularen Hydrokautschuken Sol-Lösungen sind. Die Grenzkonzentration eines Hydrokautschuks vom Molekulargewicht 30,000, d. h. diejenige Konzentration, bei der der Wirkungsbereich der Molekeln so gross ist wie der zur Verfügung stehende Raum, ist bei 1,4%, bei einem hemikolloiden Hydrokautschuk vom Molekulargewicht 3400 bei ca. 10% erreicht. Zwischen den langen Molekeln des hochmolekularen Hydrokautschuks ist der Katalysator gewissermassen eingeschlossen; der hochmolekulare Hydrokautschuk ist ein besseres „Schutzkolloid“ für die kolloid verteilten Metalle als der niedermolekulare Kautschuk³⁾. Wir erreichten eine Reinigung des hochmolekularen Hydrokautschuks vom Katalysator dadurch, dass in ganz verdünnter, höchstens 1-proz. Lösung mit Magnesiumoxyd geschüttelt und so der Katalysator adsorbiert wurde⁴⁾.

¹⁾ Diese Annahme ist schon durch die Beobachtungen widerlegt, dass Kohlenwasserstoffe vom Molekulargewicht 5000, die in grösserer Zahl bekannt sind, hemikolloide Eigenschaften haben, vgl. *H. Staudinger*, B. **59**, 3031 (1926). Dieser Unterschied zwischen hemikolloiden und eukolloiden Kohlenwasserstoffen wird in den entsprechenden Arbeiten nicht beachtet. Vgl. Anm. 5, S. 1362.

²⁾ Unveröffentlichte Versuche von *H. F. Bondy*.

³⁾ Auf den Zusammenhang zwischen Molekellänge von hochmolekularen Substanzen und der Wirksamkeit einer Substanz als Schutzkolloid wird an anderer Stelle eingegangen.

⁴⁾ *Pummerer* und *Koch*, A. **438**, 306 (1924), schlagen Tonerde, Tierkohle und Kieselgur zur Klärung des Hydrokautschuks vor.

*Darstellung von hochmolekularem Hydrokautschuk mit Platinoxyd
in der Kälte.*

Verwandt wurde zur Reduktion ein ätherlöslicher Kautschuk, der nach *Pummerer* gereinigt war. Derselbe hatte nach Viskositätsbestimmungen ein Molekulargewicht von ca. 45.000. Die Grenzkonzentration der Lösung ist deshalb bei ca. 1% erreicht. Zur Reduktion wurde eine 0,9-proz. Lösung in gereinigtem Hexahydro-toluol, also eine Sol-Lösung, verwandt. In einer Schüttelbirne wurden 100 cm³ dieser Lösung mit 6 g Platinoxyd geschüttelt, das in Portionen von je 1 g nach je sechsständiger Reduktionsdauer zugesetzt wurde, und zwar wurde mit dem Zusatz so lange fortgefahren, bis die Lösung gegen Brom und Tetranitro-methan völlig gesättigt war. Zum Entfernen des kolloid verteilten Platins wurde nach starkem Verdünnen mehrmals mit Magnesiumoxyd geschüttelt. Eine völlige Entfernung des Katalysators konnte auch so nicht erreicht werden. Der nach dem Abdampfen erhaltene Hydrokautschuk ist etwas dunkel gefärbt. Zur Reinigung wurde in Hexahydro-toluol gelöst und mit Methylalkohol gefällt; dann im Hochvakuum ca. eine Woche bis zur Gewichtskonstanz bei ca. 50^o getrocknet.

5,749 mg Subst. gaben 18,07 mg CO₂ und 7,13 mg H₂O

5,322 mg Subst. gaben 16,70 mg CO₂ und 6,72 mg H₂O

(C₅H₁₀)_x Ber. C 85,62 H 14,38%
Gef. „ 85,72; 85,58 „ 13,88; 14,13%

Relative Viskosität η_r in 0,2-molarer Tetralinlösung im Ubbelohde'schen Viskosimeter, von Hydrokautschuk und dem zur Herstellung verwandten Kautschuk.

	20 ^o	40 ^o	60 ^o	Molgewicht ¹⁾ = $K_c \cdot K_{cm}$
Hydrokautschuk	4,22	4,20	4,25	31.000
Kautschuk	7,75	7,50	7,28	45.000

Da die Viskosität des Hydrokautschuks bei verschiedenen Temperaturen die gleiche ist, zeigt sich, dass Molekeln und nicht Micellen gelöst sind²⁾.

*Darstellung von hochmolekularem Hydrokautschuk mit Nickel
in der Wärme.*

Verwandt wurde ein in Äther schwer löslicher Kautschuk, der nach *Pummerer* gereinigt war; er besass ein höheres Durchschnittsmolekulargewicht (70.000). Die Grenzkonzentration von Lösungen dieses Kautschuks liegt bei 0,4%. Reduziert wurden 0,68-proz. Lösungen. 50 cm³ derselben wurden mit 1,5 g aktivem Nickelkatalysator nach *Hüchel* in

1) $K_c = \frac{\log \eta_r}{c}$; $K_{cm} = 10^4$.

2) Vgl. nachfolgenden Abschnitt.

einen Glaseinsatz in den *Fierz*'schen Drehautoklaven gebracht und bei ungefähr 100 Atmosphären Wasserstoffdruck bei 180—200° hydriert. Die Lösung ist nach zweistündiger Versuchsdauer gegen Brom und Tetranitro-methan völlig gesättigt. Der Nickelkatalysator lässt sich leichter entfernen als das Platin, und zwar ebenfalls durch Schütteln der verdünnten Hexahydro-toluollösung mit Magnesiumoxyd. Zum weiteren Reinigen wurde die verdünnte Hexahydro-toluollösung in auf 0° gekühlten Methylalkohol einfließen lassen und das Verfahren wiederholt. Auch bei diesem Produkt muss ca. zwei Wochen im Hochvakuum getrocknet werden, bis Gewichtskonstanz erreicht ist.

5,825 mg Subst. gaben 18,30 mg CO₂ und 7,32 mg H₂O

4,141 mg Subst. gaben 13,05 mg CO₂ und 5,38 mg H₂O

(C ₅ H ₁₀) _x	Ber. C 85,62	H 14,38%
	Gef. „ 85,68; 85,94	„ 14,06; 14,54%

Viskositätsbestimmungen.

Der nach obigem Verfahren hergestellte Hydrokautschuk ist das höchstmolekulare bisher gewonnene Produkt. Viskositätsmessungen an demselben sind von Interesse, weil sie den grossen Unterschied zwischen Kautschuk und Hydrokautschuk zeigen. Bei Viskositätsmessungen an Kautschuklösungen erhält man, wie in einer weiteren Arbeit¹⁾ gezeigt wird, sehr schwankende Werte. Beim Schütteln, beim Stehen an der Luft, hauptsächlich aber beim Erhitzen auf 60—100° nimmt die Viskosität einer Kautschuklösung ab und dies hängt nicht, wie man früher meinte, mit einem Abbau von Micellen oder einer Veränderung der Strukturierung der Flüssigkeit zusammen, sondern ist lediglich darauf zurückzuführen, dass die Makromolekeln des Kautschuks infolge der Doppelbindungen und der dadurch bedingten Labilität der Kohlenstoffbindungen ganz besonders empfindlich sind²⁾. Dies geht daraus hervor, dass Lösungen von hochmolekularen Kohlenwasserstoffen mit gesättigter Kette, die die gleichen kolloiden Eigenschaften wie Kautschuk haben, völlig beständig sind.

Lösungen von hemikolloidem Hydrokautschuk werden beim Schütteln, beim Erhitzen, ferner durch Luft nicht verändert. Sie verhalten sich also wie Poly-styrollösungen³⁾. Infolge ihrer Haltbarkeit sind Lösungen dieser gesättigten hochmolekularen Kohlenwasserstoffe zu Viskositätsuntersuchungen viel geeigneter als solche von Kautschuk, welche bisher fast ausschliesslich untersucht wurden.

Dass Hydrokautschuk molekular gelöst ist, wurde durch Viskositätsuntersuchungen bei verschiedenen Temperaturen nachgewiesen. In verdünnten Lösungen (0,1-molaren und noch verdünnteren) ändert sich

¹⁾ Unveröffentlichte Versuche von *H. F. Bondy*.

²⁾ Vgl. *H. Staudinger* und *Rheiner*, *Helv.* **7**, 25 (1924).

³⁾ Vgl. *H. Staudinger* und *K. Frey*, *B.* **62**, 2909 (1929); *H. Staudinger* und *W. Heuer*, *B.* **62**, 2933 (1929).

die spezifische Viskosität nicht, wenn man von 20° auf 60° erhitzt. Dasselbe Resultat wurde bei den Poly-styrolen gefunden¹⁾, während beim Erhitzen von Kautschuklösungen die spezifische Viskosität sinkt, da hier ein Abbau infolge der Empfindlichkeit der Molekel eintritt²⁾.

In einer 0,5-molaren Hydrokautschuklösung ist dagegen η_{sp} bei 60° geringer als bei 20°. Hier tritt also eine Veränderung in der Grösse der Kolloidteilchen ein, die auf Assoziationen in der konzentrierten Lösung zurückgeführt werden kann. Gleiches wurde auch bei den Poly-styrolen beobachtet.

η_{sp} von Hydrokautschuk in Tetralinlösung bei verschiedenen Temperaturen.

Molarität	20°	60°	
0,1	1,21	1,22	keine Assoziation
0,25	4,85	4,41	
0,5	14,35	11,53	starke Assoziation

Die Lösungen auch des höchstmolekularen Hydrokautschuks zeigen nur sehr geringe Abweichungen vom *Hagen-Poiseuille'schen* Gesetz. Nach Versuchen bei polymer-homologen Poly-styrolen und Poly-prenen treten diese Abweichungen erst bei viel höhermolekularen Verbindungen, erst bei solchen vom Molekulargewicht über 50,000 auf. Sehr stark sind diese Abweichungen nur bei den höchstmolekularen Verbindungen, also bei Poly-styrolen und Kautschuken vom Molekulargewicht 100,000 bis 200,000. Diese Abweichungen können also bei der Berechnung des Molekulargewichts aus Viskositätsmessungen infolge ihrer Geringfügigkeit bei Hydrokautschuken unberücksichtigt bleiben.

η_{sp} von Hydrokautschuk in Tetralinlösung bei verschiedenen Drucken im Ubbelohde'schen Viskosimeter.

Molarität	10 cm	30 cm	60 cm
0,5	14,35	13,95	13,60
0,25	4,85	4,87	4,87

In verdünnter Lösung nimmt die spezifische Viskosität proportional der Konzentration zu. $\frac{\eta_{sp}}{c}$ ist annähernd konstant. In konzentrierteren Lösungen treten dagegen starke Abweichungen ein, weil dann

¹⁾ H. Staudinger und W. Heuer, B. 62, 2933 (1929).

²⁾ Unveröffentlichte Versuche von H. F. Bondy. Vgl. weiter H. Staudinger und E. O. Leupold, B. 63, 730 (1930), Viskositätsuntersuchungen an Balata.

Gel-Lösungen vorliegen und schliesslich auch Assoziation erfolgt. Bei einem Molekulargewicht des Hydrokautschuks von ca. 30,000 bis 35,000 ist die Grenzkonzentration bei einer ca. 0,15-molaren Lösung. Nach früheren Erfahrungen steigt die Viskosität im Gebiet der Gel-Lösung ganz besonders stark. Dies ist auch hier der Fall. Nach untenstehender Tabelle erfolgt der starke Viskositätsanstieg zwischen einer 0,1- und 0,25-molaren Lösung, wie man aus den Abweichungen vom berechneten η_{sp} -Wert erkennen kann¹⁾.

Viskosität von Hydrokautschuk in Tetralinlösung bei 20°.

Molarität	η_r	$\frac{\eta_{sp}}{c}$	Abweichung von $\frac{\eta_{sp}}{c}$ vom Anfangswert	$K_c = \log \frac{\eta_r}{c}$
0,01	1,09	9,0		3,7
0,025	1,24	9,6	6,5%	3,7
0,05	1,50	10,0	11%	3,5
0,1	2,16	11,6	29%	3,3
0,25	5,85	19,4	116%	3,1
0,5	15,3	28,6	220%	2,4

Aus dem Durchschnitt der drei niedrigsten $\frac{\eta_{sp}}{c}$ -Werte berechnet sich mittels $K_m = 3 \cdot 10^{-4}$ ²⁾ ein Molekulargewicht $M = \frac{\eta_{sp}}{c \cdot K_m} = \text{ca. } 32,000$. Aus K_c ergibt sich nach der Formel $M = K_c \cdot K_{cm}$, wobei für $K_{cm} = 10^4$, wie in der Poly-prenreihe, angenommen wird, $M = \text{ca. } 35,000$.

Freiburg i/Br., Chem. Universitätslaboratorium.

¹⁾ Vgl. die analogen Untersuchungen beim Kautschuk von *H. Staudinger*, B. **63**, 933 (1930).

²⁾ Vgl. vorstehende 27. Mitteilung von *H. Staudinger* und *R. Nodzu*.

Über Isopren und Kautschuk.

30. Mitteilung ¹⁾.

Über Hydro-methyl-kautschuk

von **H. Staudinger**, **M. Brunner** ²⁾ und **E. Geiger** ³⁾.

(25. X. 30.)

Reduziert man Kautschuk bei 270° unter hohem Druck, so erhält man einen hemikolloiden Hydrokautschuk, und zwar ist dieser, wie *E. Geiger*³⁾ und *E. Huber*⁴⁾ nachwiesen, um so höhermolekular und um so weniger cyclisiert, wenn ein guter Katalysator in grossen Mengen, wie z. B. aktives nach *Kelber*⁵⁾ hergestelltes Nickel angewandt wird, während man nach dem ursprünglichen Verfahren von *J. Fritsch*, der bei Gegenwart von wenig Platin hydrierte, einen stärker abgebauten und etwas cyclisierten Hydrokautschuk erhält. Der gesättigte Hydrokautschuk ist nämlich viel beständiger als der ungesättigte Kautschuk⁶⁾, da die auflockernde Wirkung der Doppelbindungen fehlt. Ein Hydrokautschuk vom Durchschnittsmolekulargewicht 10,000 ist noch bei 270° relativ beständig, während ein hemikolloider Kautschuk mit diesem Molekulargewicht bei dieser Temperatur noch zu kleineren Bruchstücken verkrackt wird, wobei diese Bruchstücke dann noch durch Cyclisierung verändert werden⁷⁾.

Sehr deutlich lassen sich diese Verhältnisse beim Methyl-kautschuk⁸⁾ erkennen. Derselbe wird, nach den folgenden Reduktionsversuchen zu schliessen, noch leichter abgebaut als der Kautschuk selbst. Mit Nickel als Katalysator erhält *E. Geiger* daraus bei der Reduktion bei 270° unter 100 Atmosphären einen hemikolloiden Hydro-methyl-kautschuk, der ein Durchschnittsmolekulargewicht von 1600 zeigte, also einen Polymerisationsgrad von ca. 20 besitzt. Reduziert man Kautschuk unter den gleichen Bedingungen, so erhält man höhermolekulare Produkte, vom Durchschnittsmolekulargewicht 3000 bis

¹⁾ 29. Mitteilung siehe vorstehend.

²⁾ Vgl. Diss. *M. Brunner*, Zürich 1926.

³⁾ Vgl. Diss. *E. Geiger*, Zürich 1926.

⁴⁾ Vgl. Diss. *E. Huber*, Zürich 1926.

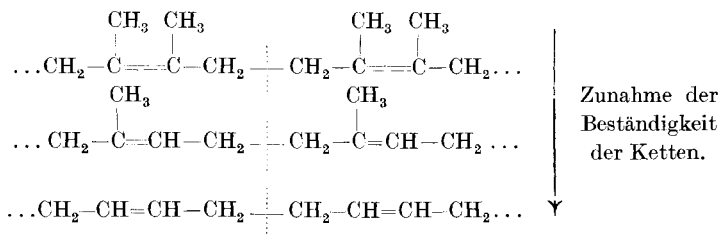
⁵⁾ B. **49**, 55 (1916); B. **57**, 142 (1924).

⁶⁾ Vgl. *H. Staudinger*, B. **57**, 1205 (1924).

⁷⁾ Vgl. *H. Staudinger*, *E. Geiger*, Helv. **9**, 549 (1926).

⁸⁾ Grössere Mengen Methyl-kautschuk standen uns zu diesen Untersuchungen dank des Entgegenkommens der Direktionen der *Elberfelder Farbwerke* und der *Badischen Anilin- und Sodafabrik* in Ludwigshafen zur Verfügung. Wir möchten auch an dieser Stelle den Direktionen der genannten Werke unsern verbindlichsten Dank für die liebenswürdige Unterstützung unserer Arbeiten aussprechen.

10,000. Noch beständiger ist, nach den Reduktionsversuchen zu schliessen, die Kette des Butadien-kautschuks, da der unter den gleichen Bedingungen hergestellte Hydro-butadien-kautschuk das höchste Durchschnitts-Molekulargewicht besitzt¹⁾. Die Spaltung der Ketten²⁾ im Sinne folgender Formel³⁾ wird also durch die Methylgruppen begünstigt:



Damit stimmt überein, dass nach den Versuchen von *J. von Braun*⁴⁾ die Haftfestigkeit der Allylgruppe durch Methylsubstitution verringert wird⁵⁾.

In chemischer Hinsicht verhält sich der Hydro-methyl-kautschuk wie der Hydrokautschuk. Beide sind beständig wie ein Paraffinkohlenwasserstoff. In physikalischer Hinsicht treten geringe Unterschiede auf, die mit den Unterschieden in der Kettenlänge beider Produkte in Zusammenhang stehen. So ist der Hydro-methyl-kautschuk etwas weniger zäh als der Hydrokautschuk. Er stellt einen hochviskosen, farblosen Sirup dar; die Viskosität der Lösung ist entsprechend dem niederen Polymerisationsgrad geringer als die von Hydrokautschuk und vor allem von Hydro-butadien-kautschuk.

Ein noch viel stärkerer Abbau des Hydro-methyl-kautschuks findet statt, wenn man nach dem Verfahren von *J. Fritsch*, also bei Gegenwart von wenig Platin bei 270° reduziert. Auch aus Kautschuk würde nach diesem Verfahren ein Hydrokautschuk erhalten werden, der stärker abgebaut ist, als der bei Gegenwart von Nickel als Katalysator

¹⁾ Vgl. *H. Staudinger, E. Geiger, E. Huber, W. Schaal*, vorstehende 26. Mitteilung (1930).

²⁾ Über die Unbeständigkeit der Kautschukette vgl. *H. Staudinger* und *A. Rheiner* *Helv.* **7**, 25 (1924); *H. Staudinger*, *B.* **57**, 1203 (1927); *H. Staudinger* und *H. F. Bondy*, *A.* **468**, 5 (1929); *H. Staudinger* und *J. Joseph*, *B.* **63**, 2888 (1930).

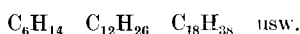
³⁾ Die Zusammensetzung der synthetischen Kautschuke entspricht nicht völlig der obigen Formel; einmal kann die Vereinigung der Butadienreste nicht nur in 1,4-Stellung, sondern auch in 1,2-Stellung eintreten; dann sind die synthetischen Kautschuke nicht aus einfachen Fadenmolekeln aufgebaut, sondern beim Polymerisationsprozess ist eine schwache Verkettung der Fäden zu dreidimensionalen Molekeln erfolgt, worauf die Unlöslichkeit derselben beruht. Stoffe mit dreidimensionalen Makromolekeln sind nicht mehr löslich, sondern können nur quellen; aber der Hauptteil der Molekeln der synthetischen Kautschuke dürfte nach obiger Formel konstituiert sein.

⁴⁾ Vgl. *J. von Braun*, *A.* **436**, 299 (1924); **445**, 201 (1925); **458**, 102 (1927).

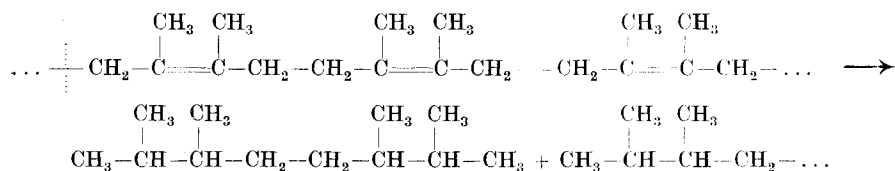
⁵⁾ Darnach ist der Butadien-kautschuk, das synthetische Produkt, beständiger als der Kautschuk selbst, das Naturprodukt.

gewonnene¹⁾. Hier entstehen zum Teil so stark abgebaute Produkte, dass sie sich unzersetzt destillieren lassen. Als niedrigstes Glied wurde so ein dimeres Produkt beobachtet. Bei Kautschuk tritt eine solche Reduktion unter derartig starker Verkrackung erst bei weit höherer Temperatur, bei 350° ein.

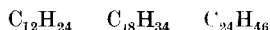
Als Reduktionsprodukte sollte man folgende Reihe von methylierten Paraffinen erwarten:



und zwar sollte der Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{26}$ folgendes Tetramethyloktan darstellen:



Denn wie schon oben gesagt, findet die Spaltung der langen Ketten zwischen den C—C-Bindungen statt, die infolge der Nachbarschaft der Doppelbindungen gelockert sind. Bei der Verkrackung unter gleichzeitiger Reduktion sollten die Enden der Kette primär mit Wasserstoff abgesättigt werden und dann eine weitere Reduktion der Doppelbindungen erfolgen, so dass also Paraffine resultieren sollten. Nach der Analyse besitzen aber diese Kohlenwasserstoffe einen grösseren Kohlenstoff- und einen geringeren Wasserstoffgehalt. Die erhaltenen völlig gesättigten Kohlenwasserstoffe haben die Zusammensetzung:



Es ist also in keinem Fall ein Paraffin entstanden, sondern es ist neben der Reduktion auch Cyclisierung erfolgt. Es lässt sich heute noch nicht entscheiden, welches die primär verlaufene Reaktion ist, die Cyclisierung oder die Reduktion, also ob nach der Spaltung der Kohlenstoffkette die freien Endgruppen sich zuerst durch Cyclisierung absättigen, oder durch Anlagerungen von Wasserstoff. Diese und ähnliche hydrierenden Spaltungen werden aber weiter verfolgt werden, weil sie Einblick in die Verkrackung langer Ketten liefern können.

Das höchstmolekulare Produkt, das mit Platin als Katalysator erhalten wurde, hatte den Polymerisationsgrad 12. Es ist in Alkohol und Aceton wie die Hydrokautschuke zum Unterschied von den niederen Gliedern unlöslich. Die Löslichkeit in Alkohol und Aceton nimmt in diesen Reihen homologer Kohlenwasserstoffe sehr rasch ab.

Um höhermolekulare Vertreter des Hydro-methyl-kautschuks zu erhalten, wurde versucht, denselben bei 100—150° unter hohem Wasserstoffdruck bei Gegenwart von Cyclohexan zu reduzieren. Die erhaltenen

¹⁾ Vgl. vorstehende 26. Mitteilung.

Reduktionsprodukte waren noch ungesättigt und wurden deshalb früher nicht untersucht. Ihre Bearbeitung soll erneut aufgenommen werden; denn bei der Hydrierung tritt Lösung des vorher nur gequollenen Methyl-kautschuks ein. So kann man hoffen, durch Viskositätsbestimmungen Einblicke in die Molekelgrösse dieser Hydrierungsprodukte und so auch des Methylkautschuks zu gewinnen¹⁾.

Versuchsteil.

Der uns zur Verfügung stehende Methyl-kautschuk war in Äther und Cyclohexan völlig unlöslich; in Benzol, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff quoll er auf, ohne dabei vollständig in Lösung zu gehen. Die Reinigung geschah durch Aufquellen in Benzol, Fällern mit Alkohol und Waschen mit Aceton.

Titration mit Brom.

0,300 g Methyl-kautschuk, in 20 cm³ CS₂ gelöst, verbrauchten 18,0–18,5 cm³ Br₂-Lösung.

C₆H₁₀ Ber. 18,3 cm³ 0,2-n. Br₂-Lösung.

Hydrierungen mit Platin in Lösung.

Das zu den Hydrierungen verwendete Platinmohr wurde nach *Feulgen*²⁾ hergestellt.

I. 0,5 g Methyl-kautschuk, in 80 cm³ gereinigtem Hexahydro-toluol aufgequollen, wurden mit 0,5 g Platinmohr bei einem Wasserstoffdruck von 50 Atm. im *Fierz*'schen Rotierautoklaven³⁾ 24 Std. auf 100° erhitzt.

II. 0,5 g Methyl-kautschuk in 50 cm³ Hexahydro-toluol, 0,5 g Pt.; bei 70 Atm. 65 Std. auf 140–155° erhitzt.

III. 0,5 g Methyl-kautschuk in 50 cm³ Hexahydro-toluol, 0,5 g Pt.; bei 70 Atm. 20 Stunden auf 180° erhitzt.

In keinem von den drei Versuchen trat vollständige Hydrierung ein; stets waren die Produkte stark ungesättigt und reagierten mit konz. Salpetersäure beim Erwärmen, wenn auch etwas weniger als der gewöhnliche Methyl-kautschuk. Durch das lange Erhitzen im Autoklaven war der Kautschuk vollständig löslich geworden, ein Zeichen, dass Depolymerisation, vielleicht auch teilweise Hydrierung erfolgt war.

Hydrierungen mit Platin ohne Lösungsmittel bei 270°.

Die Hydrierungen wurden wie beim Naturkautschuk durchgeführt. Methyl-kautschuk (40 g) wurde mit Platinmohr (1 g) bestreut und im Rotierautoklaven bei 80–100 Atm. Wasserstoffdruck auf 270–280° erhitzt. Das dickflüssige, gegen Brom gesättigte Reduktionsprodukt fluoresziert violett und ist gegen konz. Salpetersäure selbst beim Erwärmen sehr beständig. Darin unterscheidet sich das Hydrierungsprodukt vom nicht reduzierten Methyl-kautschuk, der durch warme

¹⁾ Vgl. vorstehende 29. Mitteilung.

²⁾ B. 54, 360 (1921).

³⁾ *Fierz-David*, Farbenchemie, S. 215 (1922).

konz. Salpetersäure unter heftiger Reaktion und Stickoxyd-Entwicklung gelöst wird.

Zur Aufarbeitung wurde das Reduktionsprodukt in Äther aufgenommen und mit Alkohol ausgefällt. Die niederen zum Teil destillierbaren Reduktionsprodukte verblieben im Äther-Alkoholgemisch; das höhermolekulare fiel als dicke, gelbliche Flüssigkeit aus. Die eingedampfte Äther-Alkohollösung wurde mit Aceton ausgezogen, das Aceton verdampft und der flüssige Rückstand einer Destillation im Hochvakuum unterworfen; eine Zersetzung trat dabei nicht, resp. erst ganz am Ende der Destillation auf.

Fraktion I. Sdp. 50—70° bei 0,12 mm, ca. 1,3 cm³,

Fraktion II. Sdp. 70—120° bei 0,12 mm, ca. 3 cm³,

Fraktion III. Sdp. 120—130° bei 0,12 mm, ca. 0,7 cm³.

Fraktion I.

Die farblose, dünnviskose Flüssigkeit ist gegen Brom vollständig gesättigt.

0,1421 g Subst. gaben 0,4479 g CO₂ und 0,1804 g H₂O

0,1747 g Subst., 18,19 g Benzol, Δ = 0,291°

0,3033 g Subst., 18,19 g Benzol, Δ = 0,506°

4,6-Dimethylhexahydrocymol C₁₂H₂₆ Ber. C 84,7 H 15,3 % Mol.-Gew. 170

C₁₂H₂₄ Ber. „ 85,61 „ 14,38% „ 168

Gef. „ 85,96 „ 14,21% „ 168; 168.

Dichte d₄¹⁵ = 0,8318 n_D²⁰ = 1,45747; M_D = 55,1.

Molekularrefraktion für C₁₂H₂₄ ber. M_D = 55,4.

Fraktion II, ein schwach gelbliches, etwas dickflüssiges Öl, wurde nochmals im Hochvakuum destilliert. Dabei wurden folgende Fraktionen erhalten und untersucht:

Fraktion IIa: Sdp. 115—135° bei 0,3 mm.

Farbloses Öl, gegen Brom gesättigt.

0,0734 g Subst. gaben 0,2325 g CO₂ und 0,0882 g H₂O

0,1254 g Subst., 20,01 g Benzol, Δ = 0,145°

0,2994 g Subst., 20,01 g Benzol, Δ = 0,323°

Hydriertes trimethyliertes Sesquiterpen

C₁₈H₃₈ Ber. C 85,0 H 15,0 %

C₁₈H₃₄ Ber. „ 86,40 „ 13,60% Mol.-Gew. 250

Gef. „ 86,39 „ 13,45% „ 220; 236.

Fraktion IIb, Sdp. 135—155° bei 0,3 mm.

Gelbliches, dickflüssiges Öl, gegen Brom gesättigt.

0,1239 g Subst. gaben 0,3930 g CO₂ und 0,1321 g H₂O

0,1484 g Subst., 20,14 g Benzol, Δ = 0,128°

0,3678 g Subst., 20,14 g Benzol, Δ = 0,319°

C₂₄H₅₀ Ber. C 85,2 H 14,8 %

C₂₄H₄₆ Ber. „ 86,23 „ 13,77% Mol.-Gew. 334

Gef. „ 86,51 „ 13,74% „ 294, 292.

Der Analyse und der Molekulargewichtsbestimmung zufolge stellt diese Fraktion ein Gemisch von hydrierten, methylierten Sesquiterpenen und Diterpenen dar.

Fraktion III wurde nicht näher untersucht.

Das mit Alkohol ausgefällte, in Aceton unlösliche, höhermolekulare Hydrierungsprodukt wurde zur Reinigung in wenig Äther aufgenommen, mit Aceton wieder ausgefällt und im Vakuum bei 100° auf Gewichtskonstanz getrocknet.

0,1561 g Subst. gaben	0,4916 g CO ₂ und	0,1910 g H ₂ O
0,1568 g Subst. gaben	0,4947 g CO ₂ und	0,1916 g H ₂ O
Hydro-methyl-kautschuk (C ₆ H ₁₂) _x	Ber. C 85,61	H 14,39%
	Gef. „ 85,89; 86,04	„ 13,69; 13,67%
0,0695 g Subst.,	18,46 g Benzol, $\Delta = 0,034^0$	
0,2131 g Subst.,	18,46 g Benzol, $\Delta = 0,107^0$	
(C ₆ H ₁₂) ₆	Ber. Mol.-Gew. 504	
	Gef. „ 565, 550	

Auch dieses aceton-unlösliche Hydrierungsprodukt ist ein Gemisch. Durch fraktioniertes Ausfällen (Aufnehmen in viel Äther und teilweises Ausfällen mit Aceton) gelingt es, ein Produkt mit höherem Durchschnittsmolekulargewicht zu isolieren.

0,1696 g Subst. gaben	0,5367 g CO ₂ und	0,2052 g H ₂ O
(C ₆ H ₁₂) _x	Ber. C 85,61	H 14,39%
	Gef. „ 86,30	„ 13,54%
0,3244 g Subst.,	19,61 g Benzol, $\Delta = 0,092^0$	
0,0860 g Subst.,	19,61 g Benzol, $\Delta = 0,024^0$	
(C ₆ H ₁₂) ₁₁	Ber. Mol.-Gew. 924	
	Gef. „ 920; 932	

Bei einem weiteren Reduktionsversuch mit Methyl-kautschuk wurden Produkte ähnlicher Zusammensetzung erhalten. Da mit weniger Substanz als beim ersten Versuch gearbeitet wurde, erfolgte die Hydrierung bedeutend schneller; die pyrogene Zersetzung und Cyclisierung traten dabei mehr zurück, so dass sofort, ohne dass das Reduktionsgemisch besonders fraktioniert wurde, höhermolekulare Produkte erhalten wurden, deren Analysen besser auf völlig hydrierten Methylkautschuk stimmen:

0,1744 g Subst. gaben	0,5485 g CO ₂ und	0,2228 g H ₂ O
0,1652 g Subst. gaben	0,5184 g CO ₂ und	0,2095 g H ₂ O
(C ₆ H ₁₂) _x	Ber. C 85,61	H 14,39%
	Gef. „ 85,77; 85,58	„ 14,29; 14,20%
0,1204 g Subst.,	16,38 g Benzol, $\Delta = 0,038^0$	
0,1666 g Subst.,	16,38 g Benzol, $\Delta = 0,052^0$	
(C ₆ H ₁₂) ₁₂	Ber. Mol.-Gew. 1000	
	Gef. „ 987, 998	

Alle diese höhermolekularen Hydrierungsprodukte gleichen in ihrem physikalischen und chemischen Verhalten dem Hydrokautschuk, nur

dass sie, entsprechend ihrer geringeren Durchschnitts-Molekulargrösse, etwas weniger viskos sind.

$$\eta_r \text{ in } 0,5 \text{ mol. Tetralinlösung} = 1,22^1), \text{ daraus } \frac{\eta_{sp}}{c} = 0,44$$

$$K_m = \frac{\eta_{sp}}{c \cdot M} = 4,4 \times 10^{-4}$$

Für Hydrokautschuk wurde ein K_m -Wert von 3×10^{-4} gefunden³⁾.

Hydrierung mit Nickel ohne Lösungsmittel.

10 g fein zerschnittener Methyl-kautschuk werden in die gleiche Menge Nickelkatalysator eingebettet und im Autoklaven bei 260—270° und 90 Atm. Wasserstoffdruck reduziert. Die bei 260° beginnende Reduktion ist sehr lebhaft und äussert sich durch einen raschen Temperaturanstieg auf 295°. Man belässt noch zwei Stunden bei 270° und lässt erkalten. Das Reaktionsprodukt wird in Äther aufgenommen, vom Katalysator abfiltriert und durch zweimaliges Umfällen aus Äther-Aceton und Äther-Alkohol rein gewonnen. Die Ausbeute beträgt nur ca. 50%, während sich der Rest aus den Fällungsflüssigkeiten durch Versetzen mit Wasser als destillierbare Öle abscheiden lässt. Der Hydromethyl-kautschuk ist leicht löslich in Kohlenwasserstoffen, Äther, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und unlöslich in Aceton und Alkohol. Er stellt eine zähflüssige, farblose, nicht unzersetzt destillierbare Flüssigkeit dar, die gegen heisse Salpetersäure, Kaliumpermanganat und Brom in Schwefelkohlenstoff beständig ist.

0,1578 g Subst. gaben 0,4956 g CO₂ und 0,2023 g H₂O

0,1290 g Subst. gaben 0,4050 g CO₂ und 0,1674 g H₂O

(C₆H₁₂)_x Ber. C 85,62 H 14,38%

Gef. „ 85,65; 85,62 „ 14,35; 14,52%

0,2460 g Subst., 13,20 g Benzol, $d = 0,062^0$

0,1564 g Subst., 13,20 g Benzol, $d = 0,038^0$

(C₆H₁₂)₂₀ Ber. Mol.-Gew. 1680

Gef. „ 1530, 1590

$d_4^{16} = 0,8770$, $n_D^{16} 1,4844$ M_D Ber. 27,71, Gef. 27,46.

Zürich, Chem. Institut der Eidg. Techn. Hochschule.

¹⁾ Nachträgliche Messungen von A. Schwalbach, Freiburg i. B.

²⁾ H. Staudinger, Koll.-Z. 51, 71 (1930).

³⁾ H. Staudinger und R. Nodzu, vorstehende 27. Mitteilung. In der Poly-prenreihe ist die Konstante $K_m = 3 \times 10^{-4}$. (Vgl. H. Staudinger und H. F. Bondy, B. 63, 734 (1930).

Über Isopren und Kautschuk.

31. Mitteilung¹⁾.

Über die Polymerisation des Isobutylen²⁾

von H. Staudinger und M. Brunner.

(25. X. 30.)

1. Löslichkeit und Krystallisation der Paraffine.

Es war auffallend, dass der amorphe Hydrokautschuk, der nach seinen chemischen Reaktionen ein hochmolekulares Paraffin darstellt, sich in seinen physikalischen Eigenschaften, vor allem durch seine grosse Löslichkeit, sehr stark von den höhermolekularen krystallisierten³⁾ Paraffinen, die sehr schwer löslich sind⁴⁾, unterscheidet. Es ist dieses verschiedene Verhalten darauf zurückzuführen, dass die Paraffine eine gerade, symmetrisch gebaute, normale Kohlenstoffkette haben; deshalb wirken die einzelnen Fadenmolekeln eines Paraffins mit starken zwischenmolekularen Kräften aufeinander ein, während die Hydrokautschukketten infolge der verzweigten Ketten weniger dicht gelagert sind und deshalb leichter gelöst werden können⁵⁾.

Um das physikalische Verhalten anderer hochmolekularer Paraffine mit verzweigten Ketten zu studieren, untersuchten wir die Polymerisation des Isobutylen, die durch Einwirkung von Floridin, wie *Lebedew* und *Filonenko*⁶⁾ angeben, leicht erfolgt. Neben niedermolekularen Produkten, die aus dem Polymerisationsprodukt durch Destillation und dann weiter durch Ausziehen mit heissem Alkohol leicht zu entfernen sind, wird ein höherpolymerer Kohlenwasserstoff erhalten, der das Durchschnittsmolekulargewicht 1460 besitzt. Es sind also ca. 26 Einzelmolekeln zu einer langen Kette vereinigt. Dieses Produkt gleicht in seinen physikalischen Eigenschaften völlig einem bei 270° hergestellten, stark abgebauten hemikolloiden Hydrokautschuk; es zeigt auch auffallende Unterschiede von den hochmolekularen, normalen Paraffinen. Es ist eine hochviskose, farblose amorphe Masse von salbenähnlicher Konsistenz. In Äther, Benzol, Chloroform ist der Kohlenwasserstoff wie die Hydrokautschuke leicht löslich. Gegen Reagentien

¹⁾ 30. Mitteilung vorstehend.

²⁾ Vgl. *M. Brunner*, Diss., Zürich 1926.

³⁾ Röntgenuntersuchungen an diesen Paraffinen vgl. *J. Hengstenberg*, Z. Kryst. **67**, 583 (1928).

⁴⁾ *F. Fischer* und *H. Tropsch*, B. **60**, 1330, (1927). *H. Staudinger*, *M. Brunner* und *W. Feisst*, Helv. **13**, 805 (1930).

⁵⁾ Vgl. die vorstehende 25. Mitteilung.

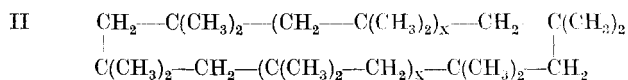
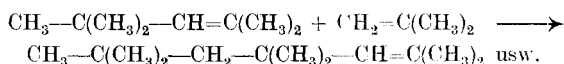
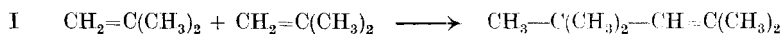
⁶⁾ *Lebedew* und *Filonenko*, B. **58**, 163 (1925).

wie Salpetersäure jedoch ist er beständig, entspricht also in seinem chemischen Verhalten den Paraffinen. Bei hohem Erhitzen zerfällt er, wie Hydrokautschuk, unter Verkracken.

Bei diesem Poly-isobutylen steht die Konstitution fest; denn es ist das Endglied einer polymer-homologen Reihe, bei der die einzelnen Zwischenglieder hergestellt werden können, und es kann so verfolgt werden, wie die physikalischen Eigenschaften sich mit zunehmendem Polymerisationsgrad verändern. Die niederen Glieder sind destillierbar, in Alkohol und in anderen organischen Lösungsmitteln löslich, während das höchste Glied sich zwar in Alkohol nicht mehr löst, wohl aber sehr leicht in anderen organischen Lösungsmitteln. So ist die grosse Löslichkeit auch eines relativ hochmolekularen Kohlenwasserstoffs nachgewiesen und es ist verständlich, dass auch weit höhermolekulare Produkte molekular in Lösung gehen können. So steht schliesslich der Annahme nichts im Wege, dass auch Molekeln, die ein Molekulargewicht von 10,000 und 100,000 haben wie der Kautschuk, noch in Lösung gehen können, also Molekeln, die in einer Dimension die Grösse von Kolloidteilchen haben¹⁾.

2. Polymer-homologe Poly-isobutylene.

Diese polymer-homologen Isobutylenen sollten weiter dazu dienen, um Aufklärung über den Polymerisationsprozess zu bringen; denn es war ungewiss, ob die Polymerisation derart verläuft, dass die Einzelmolekeln unter Wasserstoffwanderung derart aneinander lagern, so dass von Stufe zu Stufe ein kondensierender Polymerisationsprozess²⁾ erfolgt (Formel I), oder ob eine aktivierte Molekel in einer Kettenreaktion zahlreiche andere Molekeln anlagert, wobei schliesslich am Ende der Kette Absättigung der Reste erfolgt (Formel II³⁾).



Wir dachten, dass bei den Poly-isobutylenen ungesättigte Endgruppen besonders leicht und genau zu bestimmen seien, da ja sonst in der Molekel nur gesättigte Paraffingruppierungen vorhanden sind. Wir beobachteten aber bei der Einwirkung von Brom neben Addition auch starke Substitution und brachen deshalb weitere Versuche zur Konstitutionsaufklärung dieser polymer-homologen Kohlenwasserstoffe

¹⁾ H. Staudinger, Koll. Z. 53, 24 (1930).

²⁾ Über die Einteilung der Polymerisationsprozesse siehe H. Staudinger, B. 53, 1073 (1920).

³⁾ Über die Endvalenzen bei langen Ketten vgl. H. Staudinger, B. 59, 3035 (1926).

vorläufig ab, da der gewünschte Entscheid nicht zu erbringen war. Möglicherweise verläuft bei der Polymerisation ohne Katalysator der Polymerisationsprozess nach Formel II, und dieser Prozess führt zu hochpolymeren Produkten mit eukolloidem Charakter¹⁾. Mit Katalysatoren erfolgt eine kondensierende Polymerisation nach Formel I; hierbei werden nur relativ niedermolekulare Produkte von hemikolloidem Charakter erhalten. Letzterer Polymerisationsverlauf ist deshalb wahrscheinlich, weil *Lebedew* und *Kobliansky*²⁾ das pentamere Isobutylen aus dem di- und trimeren bei Gegenwart von Floridin darstellen konnten.

Zum Unterschied von Styrol polymerisiert sich das Isobutylen beim Stehen nicht, deshalb war ein Poly-isobutylen mit eukolloidem Charakter bisher nicht zu erhalten. Nur bei der Polymerisation ohne Katalysatoren in der Kälte sind nach den bisherigen Versuchen beim Styrol³⁾ die Bedingungen gegeben, dass eukolloide Produkte entstehen. Bei der raschen Polymerisation mit Katalysatoren entstehen hemikolloide Produkte. Ein Katalysator hat bei der Polymerisation dieselbe Wirkung wie hohes Erhitzen⁴⁾. Dass mit Katalysatoren, wie auch beim Erhitzen, eukolloide Produkte, also Produkte vom Molekulargewicht ca. 100,000 nicht entstehen können, ist bei der besonderen Labilität der Makromolekeln verständlich.

Die Veröffentlichung dieser noch nicht abgeschlossenen Versuche wurde veranlasst durch die Publikation von *Lebedew* und *Kobliansky*⁵⁾, die im wesentlichen zu denselben Resultaten kommen; aber die obenstehenden theoretischen Ausführungen berechtigen diese weitere Mitteilung.

Versuchsteil.

Polymerisation des Isobutylen mit Floridin.

Etwa 50 g reines trockenes Isobutylen wurden in eine auf -80° gekühlte Vorlage, die 60 g aktivierte Florida-Erde enthielt, destilliert, unter Kohlendioxyd drei Tage bei -80° (Quecksilbersverschluss), sodann noch einen Tag bei 5° stehen gelassen; der grösste Teil des Isobutylen war nach dieser Zeit zu einer farblosen, öligen Flüssigkeit polymerisiert. Durch zehnmaliges Ausziehen mit je 80 cm³ reinem Äther wurde das Polymere von dem Katalysator getrennt; nach dem Abdestillieren des Äthers wurden die leichtflüchtigen Anteile im Vakuum bei 300 mm, schliesslich bei 15 mm Hg abdestilliert, bis der Siedepunkt des Übergehenden auf 110° gestiegen war. Das gesamte Destillat, 34 g, wurde

¹⁾ *H. Staudinger*, B. **62**, 2893 (1929), ferner *H. Staudinger*, *A. A. Ashdown*, *M. Brunner*, *H. A. Bruson* und *S. Wehrli*, Helv. **12**, 934 (1929).

²⁾ B. **63**, 109 (1930).

³⁾ *H. Staudinger*, *M. Brunner*, *K. Frey*, *P. Garbsch*, *R. Signer* und *S. Wehrli*, B. **62**, 241 (1929).

⁴⁾ Vgl. die Ausführungen von *M. Brunner*, Diss., Zürich 1926, S. 22.

⁵⁾ B. **63**, 103 (1930).

nochmals in einem *Claisen*-Kolben mit *Widmer*-Fraktionieraufsatz destilliert und eine besonders einheitliche Fraktion vom Sdp. 110—111° bei 100 mm näher untersucht (ca. 3 g), die sich als Tri-isobutylen erwies. Der bei den Destillationen verbleibende Rückstand wurde viermal mit je 50 cm³ heissem Alkohol ausgezogen, die Alkoholauszüge vereinigt, der Alkohol im Vakuum abdestilliert und der Rückstand im Hochvakuum bei 0,15—0,20 mm fraktioniert. Es wurden erhalten:

Fraktion I Sdp. 90—100°, ca. 1,2 g farblos
 Fraktion II Sdp. 100—105°, ca. 1,5 g farblos
 Fraktion III Sdp. 105—140°, ca. 2,2 g gelblich

Rückstand ca. 3 g, gelblich, dickflüssig.

Fraktion II wurde untersucht und hat die Zusammensetzung eines Penta-isobutylen. Natürlich stellt diese Fraktion keinen vollständig einheitlichen Körper dar. Die bei diesen Bestimmungen erhaltenen Werte sind als Durchschnittswerte aufzufassen.

Das alkoholunlösliche Polymere wurde zweimal aus wenig Äther mit Alkohol umgefällt; ein grosser Teil von niederen Polymeren blieb dabei in Lösung. Das umgefällte Hochpolymere wurde im Vakuum von 10 mm von Lösungsmittelresten befreit und im Hochvakuum bei 100—110° ca. 30 Stunden getrocknet. So wurde der höchstpolymere Anteil isoliert.

Tri-isobutylen.

Die eigentümlich riechende, farblose Flüssigkeit ist in der Kälte beständig gegen konz. Salpetersäure; in der Wärme tritt Reaktion ein, ohne dass die Substanz dabei in Lösung geht.

5,018 mg Subst. gaben 15,760 mg CO₂ und 6,43 mg H₂O
 0,370 g Subst., 17,57 g Benzol, $\Delta = 0,648^{\circ}$
 (C₄H₈)₃ Tri-isobutylen Ber. C 85,61 H 14,38% Mol.-Gew. 168
 Gef. „ 85,66 „ 14,34% „ 166

$d_4^{17} = 0,7613$ $n_D^{17} = 1,43281$

C₁₂H₂₄ + 1 Δ Ber. M_D = 57,15 Gef. M_D = 57,33

Penta-isobutylen.

Die ölige Flüssigkeit ist gegen konz. Salpetersäure und gegen Kaliumpermanganat ziemlich beständig.

7,249 mg Subst. gaben 22,815 mg CO₂ und 9,25 mg H₂O
 (C₄H₈)₅ Ber. C 85,61 H 14,38%
 Gef. „ 85,84 „ 14,28%

0,2320 g Subst., 17,57 g Benzol, $\Delta = 0,245^{\circ}$
 Penta-isobutylen C₂₀H₄₀ Ber. Mol.-Gew. 280
 Gef. „ 272

$d_4^{17} = 0,8227$ $n_D^{17} = 1,46295$

C₂₀H₄₀ + 1 Δ Ber. M_D = 94,09 Gef. M_D = 93,74

Eine Titration mit Brom konnte nicht durchgeführt werden; schon bei -20° tritt beim Zufügen von Bromlösung nach wenigen Sekunden Bromwasserstoffentwicklung ein, ein Zeichen, dass starke Bromsubstitution stattfindet.

Hemikolloides Poly-isobutylene.

Die farb- und geruchlose, zähe Masse reagiert selbst in der Wärme nicht mit konz. Salpetersäure und Kaliumpermanganat.

0,2043 g Subst. gaben 0,6410 g CO_2 und 0,2636 g H_2O

0,493 g Subst., 17,57 g Benzol, $\Delta = 0,096^{\circ}$

$(\text{C}_4\text{H}_8)_x$ Ber. C 85,61 H 14,38% Mol.-Gew. —
 Gef. „ 85,57 „ 14,44% „ 1490

$d_4^{17} = 0,9007$ $n_4^{17} = 1,5022$.

C_4H_8 ohne Δ Ber. $M_D = 18,47$ Gef. $M_D = 18,36$

Titration mit Brom.

0,544 g Subst. in 20 cm³ CCl_4 wurden auf 0° abgekühlt, mit 10 cm³ Bromlösung versetzt, 2 Stunden bei 0° stehen gelassen und mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung titriert.

Überschüssiges Br_2 ... 3,9 cm³ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung ... 3,51 cm³ Br-Lösung

Substituiertes Br_2 4,0 „ „ „ ... 3,60 „ „

Addiertes Br_2 2,89 „ „

Für $(\text{C}_4\text{H}_8)_{26} + 1\Delta$ Ber. 6,8 cm³ Br_2 -Lösung

Das hochmolekulare Produkt enthält danach weniger Doppelbindungen als man erwarten sollte, wenn sich am Ende der Kette eine Äthylengruppe befände.

Viskositätsbestimmung im Ostwald'schen Viskosimeter in Tetralin-Lösung¹⁾.

0,5-molare Lösung, ber. auf C_4H_8 $\eta_r = 1,13$; $\frac{\eta_{sp}}{c} = 0,26$

Daraus berechnet sich ein Wert $K_m^2) = \frac{\eta_{sp}}{c \cdot M} = 1,78 \times 10^{-4}$.

Die Konstante K_m für eine C_4 -Kette ist darnach $3,5 \times 10^{-4}$. Sie hat also ungefähr dieselbe Grössenordnung wie sie für Poly-pren³⁾ und Hydrokautschuk⁴⁾, die ebenfalls eine C_4 -Kette als Grundmolekel enthalten, gefunden wurde; es liegt also eine erneute Bestätigung des gesetzmässigen Zusammenhangs zwischen Viskosität und Molekulargewicht vor.

Zürich, Chem. Institut der Eidg. Techn. Hochschule.

1) Spätere Versuche von A. Schwalbach, Freiburg i. B.

2) H. Staudinger und W. Heuer, B. **63**, 222 (1930), Koll.-Z. **51**, 71 (1930).

3) H. Staudinger und H. F. Bondy, B. **63**, 734 (1930).

4) H. Staudinger und R. Nodzu, 27. Mitteilung über Isopren und Kautschuk, Helv. **13**, 1350 (1930).

Röntgenographische Untersuchungen der basischen Chloride des Magnesiums.

Zur Kenntnis der Magnesiumoxyd-Zemente III.

von W. Feitknecht¹⁾.

(3. XI. 30.)

I. Einleitung.

Vor einiger Zeit wurde in dieser Zeitschrift von Versuchen über die Bildung und Zusammensetzung der basischen Magnesiumchloride und den Erhärtungsvorgang von Gemischen von Magnesiumoxyd-Magnesiumchloridlösungen, den sog. *Sorel-Zementen* berichtet²⁾. Dabei war festgestellt worden, dass die Zusammensetzung des basischen Chlorids je nach der Konzentration der Lösung, der Temperatur, dem Ausgangsmaterial und sonstigen Bildungsbedingungen eine sehr wechselnde sein kann. Der Hydroxydgehalt der verschiedenen Präparate schwankte dabei ungefähr zwischen 7 und 2,5 Mol $Mg(OH)_2$ pro 1 Mol $MgCl_2$.

Demgegenüber hatten *Young* und *Wagner*³⁾ und später *Maeda*⁴⁾ durch Anwendung der *Schreinemaker'schen* Restmethode gefunden, dass im Gleichgewicht auf ein Mol Magnesiumchlorid 3 Mole Hydroxyd kommen. Diese Bestimmungen des Gleichgewichtszustandes schliessen aber nicht aus, dass instabile Zwischenverbindungen mit wechselndem Hydroxydgehalt auftreten können, die auch bei der Bildung von *Sorel-Zement* von Bedeutung sind. Bei den inzwischen untersuchten basischen Chloriden des Zinks sind auch wirklich, allerdings nur in beschränktem Masse, instabile Verbindungen wechselnder Zusammensetzung, die sich röntgenographisch als feste Lösungen erwiesen, festgestellt worden⁵⁾.

Bei analytischer Untersuchung von *Sorel-Zement*proben nach Entfernung von überschüssiger Magnesiumchloridlösung durch Auswaschen mit absolutem Alkohol, also einer im wesentlichen der zur Isolierung der krystallisierten Oxychloride analogen Methode, war *Krieger*⁶⁾ schon früher ebenfalls zur Ansicht gelangt, dass die pro Mol $MgCl_2$ gebundene Menge $Mg(OH)_2$ je nach Alter und Bildungsbedingungen eine sehr wechselnde sein kann. Aber ebensowenig, wie dies bei den eigenen frühern Versuchen der Fall gewesen war, konnte *Krieger* feststellen, in welcher

¹⁾ Zur Zeit Austauschstudent an der University of Pittsburgh.

²⁾ Helv. **9**, 1018 (1926) und **10**, 140 (1927).

³⁾ J. Phys. Chem. **13**, 673 (1909).

⁴⁾ Sci. Pap. Inst. Tōkyō **4**, 85 (1926).

⁵⁾ Helv. **13**, 22 (1930).

⁶⁾ Ch. Z. **29**, 247 (1910), Tonind.-Ztg. **54**, 577 (1930).

Art das Hydroxyd gebunden wird, oder ob es nur, wie dies *Maeda* annimmt, mit dem basischen Salz als mechanische Mischung vorliegt.

Ein bequemes Mittel, dies zu entscheiden, haben wir in der *Debye-Scherrer*'schen Röntgen-Methode. Da der Frage nicht nur im Hinblick auf die Erhärtung der *Sorel-Zemente* einige Bedeutung zukommt, sondern weil dieses Beispiel zeigt, dass Untersuchungen über die Gleichgewichtsbedingungen sehr oft nicht die in Wirklichkeit eintretenden Zustände zu erfassen gestatten, wurde das Problem wieder aufgegriffen. Leider konnten die Versuche nicht mit der gewünschten Vollständigkeit beendet und können aus äussern Gründen einstweilen nicht fortgesetzt werden; da aber die bisherigen Resultate die Frage prinzipiell zu beantworten gestatten, sollen sie kurz mitgeteilt werden.

So viel mir bekannt, hat bis jetzt nur *Maeda*¹⁾ *Debye-Scherrer*-Aufnahmen von basischem Magnesiumchlorid und erhärtetem *Sorel-Zement* ausgeführt, doch beschränken sich seine Untersuchungen auf die Feststellung, dass kristallinische Produkte auftreten.

II. *Debye-Scherrer-Aufnahmen isolierter basischer Chloride.*

Zu diesen Aufnahmen wurden zum Teil Proben alter früher beschriebener und analysierter Präparate, soweit sie noch vorlagen, verwendet, nebst dem wurden noch neue Produkte hergestellt und nach der seinerzeit angegebenen Methode mit Alkohol und Aceton ausgewaschen und isoliert. Die Zusammensetzung wurde wie früher gravimetrisch, aber, da teilweise nur sehr kleine Mengen vorlagen, mikroanalytisch ermittelt. Die Proben wurden in *Mark-Röhrchen* eingefüllt und mit der auch bei frühern Untersuchungen benutzten Apparatur²⁾ *Debye-Scherrer*-Diagramme aufgenommen.

Die *Debye-Scherrer*-Diagramme wurden vermessen und sind in Fig. 1 in üblicher Weise schematisch dargestellt. Zum Vergleich sind auch die Diagramme von Magnesiumoxyd und -Hydroxyd angegeben.

In Tabelle 1 ist eine Zusammenstellung der Bildungsbedingungen und der Zusammensetzung der röntgenographisch untersuchten Präparate gegeben. Der Hydroxydgehalt, berechnet auf 1 Mol Chlorid, schwankt ungefähr in denselben Grenzen wie bei der frühern Untersuchung. Durch Erwärmen einer übersättigten 7-n. Chloridlösung wurde versucht, ein noch hydroxydreicherer Produkt zu erhalten, doch wurde keine wesentliche Erhöhung des Hydroxydhaltes erreicht. Im hydroxydärmsten untersuchten Produkt war das Verhältnis von $MgCl_2$ zu $Mg(OH)_2$ 1 : 2,3, doch erscheint es wahrscheinlich, dass noch oxydärmere Zusammensetzungen zu erhalten sind. Es steht demnach noch nicht fest, ob die angegebenen Grenzen, zwischen denen der Hydroxyd-

¹⁾ Sci. Pap. Inst. Tōkyō 5, 95 (1926).

²⁾ Helv. 13, 22 (1930).

gehalt schwanken kann, nämlich ca. 2,3 resp. 7 Mole $Mg(OH)_2$ auf 1 Mol $MgCl_2$, schon die endgültigen sind, oder ob sie, nach der einen oder nach beiden Seiten, noch weiter verschoben werden können.

Tabelle 1.
Zusammensetzung der untersuchten Oxychloride¹⁾.

Versuchs- Nummer	Darstellungsart und Beschaffenheit	Analysen- resultate		Mole $Mg(OH)_2$ auf 1 $MgCl_2$	<i>Debye- Scherrer- Diagr.</i>
		MgO	Cl'		
R. S. 9.2	Aus 7-n. $MgCl_2$ -Lösung heiss aus- geschieden	54,50	11,95	7,03	I.1
R. S. 9.1	Aus 8-n. $MgCl_2$ -Lösung heiss aus- geschieden	51,48	12,53	6,26	I.2
38.10	Aus 4-n. $MgCl_2$ -Lösung langsam ausgeschieden	49,08	15,81	4,46	II
38.9	Aus 8-n. $MgCl_2$ -Lösung heiss aus- geschieden, 7 Tage gestanden	41,98	20,50	2,61	III.1
R. S. 10.1	Aus 8-n. Lösung in der Kälte aus- geschieden nach 1 Tag . . .	39,57	16,42	3,24	sehr ähnl. III.1
R. S. 10.1	getrocknet	39,57	16,42	3,24	V
R. S. 10.2	Aus 8-n. Lösung in der Kälte aus- geschieden nach 4 Tagen . .	34,23	18,43	2,27	III.2
38,6	Aus MgO in 5-n. Lösung nach 3 Monaten	40,86	15,90	3,52	fast iden- tisch mit III. 2

Ein Vergleich der Diagramme der verschiedenen basischen Chloride mit denen von Oxyd, resp. Hydroxyd zeigt, dass in keinem der erstern die Linien der letztern zu beobachten sind.

Es ist allerdings bemerkenswert, dass die intensivste Linie der basischen Chloride (mit B bezeichnet) praktisch an derselben Stelle liegt, wie die intensivste des Hydroxyd-Diagramms. Sonst aber weisen die recht linienreichen Diagramme der basischen Chloride keine mit dem Hydroxyd identischen Linien auf. Ob das Zusammenfallen der einen Linie auf einem Zufall beruht, oder auf einen tiefern strukturellen Zusammenhang zurückzuführen ist (vgl. die basischen Salze des Zinks und α -Zinkhydroxyd²⁾), soll vorläufig dahingestellt werden.

Es sei an dieser Stelle noch beigefügt, dass das *Debye-Scherrer*-Diagramm des basischen Carbonats (*Magnesia carbonica pulvis*) keine

¹⁾ In der Tabelle sind nur die Analysenresultate und das Verhältnis von MgO zu $MgCl_2$ wiedergegeben, da der Wassergehalt, wie die früheren Versuche zeigten, je nach dem Trocknungsgrad ein sehr wechselnder sein kann.

²⁾ *Helv.* 13, 30 (1930).

Ähnlichkeit weder mit den Diagrammen der basischen Chloride, noch mit dem des Hydroxyds zeigt.

Da Magnesiumhydroxyd stets nur krystallisiert auftritt¹⁾, so ist zu schliessen, dass die basischen Chloride, auch die hydroxydreichsten, (das Gleiche gilt auch für das basische Carbonat des Handels) kein nur mechanisch beigemischt Hydroxyd enthalten, wie das nach *Maeda*²⁾ anzunehmen wäre, sondern dass alles Hydroxyd chemisch an das Chlorid gebunden ist.

Die Diagramme aller untersuchten Präparate zeigen neben deutlicher Ähnlichkeit z. T. auch wesentliche Unterschiede. Es lassen sich mehrere Typen abgrenzen, bei denen die Diagramme unter sich grosse Ähnlichkeit, teilweise auch vollkommene Identität trotz wechselnder Zusammensetzung aufweisen. Aber auch die einzelnen Typen haben sämtliche mehrere Linien, besonders die intensiven mit A, B, C bezeichneten in identischer Lage, und eine weitere, D, ist ebenfalls auf allen Diagrammen enthalten, nur wechselt sie stark an Intensität. Es müssen demnach die Krystalle aller untersuchten basischen Chloride des Magnesiums relativ dicht besetzte Ebenen mit fast identischem Gitterabstand besitzen, also sehr ähnliche Strukturelemente aufweisen, analog wie das bei den basischen Salzen des Zinks gefunden wurde.

Was aber Anzahl, Lage und Intensität der übrigen Linien anbelangt, so zeigen die Diagramme der einzelnen Typen recht grosse Unterschiede, die ihnen entsprechenden Krystalle besitzen also als Folge eines anderen Hydroxydgehaltes auch Netzebenen mit verschiedenem Abstand und anderer Besetzung.

Die verschiedenen Diagramme lassen deutlich erkennen, dass die Unterschiede in dem eben dargelegten Sinne zu deuten sind, und nicht etwa auf gewöhnliche physikalische Mischung zurückgeführt werden können, denn unter diesen Umständen müssten sich sämtliche Diagramme aus einigen wenigen einfachern zusammensetzen lassen, was nicht der Fall ist.

Der erste Typus, entsprechend den Diagrammen I.1 und I.2 kommt den oxydreichsten Präparaten zu, wie sie beim Erhitzen von mit Hydroxyd übersättigten konzentrierten Chloridlösungen auskrystallisieren. Diese Diagramme zeichnen sich durch relativ wenige, aber intensive Linien aus, und sind trotz relativ geringem Unterschied in der Zusammensetzung unter sich doch recht verschieden.

Der Typus II ist bei isoliertem Oxychlorid nur einmal beobachtet und zwar bei einer mittlern Zusammensetzung von ca. 4,5 Mol MgO auf 1 Mol MgCl₂. Dieses Diagramm tritt aber, wie später näher ausgeführt werden soll, bei der Bildung von *Sorel-Zement* verschiedener Zusammensetzung sehr häufig auf, und zwar sind die erhaltenen Dia-

¹⁾ Vgl. *Hüttig* und *Frankenstein*, Z. anorg. Ch. **185**, 403 (1930).

²⁾ Sci. Pap. Inst. Tôkyô **4**, 85 (1926).

gramme stets praktisch vollkommen identisch. Es scheinen demnach auch in Krystallen mit verschiedenem Hydroxydgehalt sehr ähnliche Gitteranordnungen vorliegen zu können.

Dagegen ist das Diagramm II wesentlich verschieden vom Typus I, es enthält weniger intensive, dafür aber sehr viele, schwächere Linien. Es konnte kein kontinuierlicher Übergang des Diagramms II zu I beobachtet werden. Diagramm IV, von einem sehr oxydreichen *Sorel-Zement* (vgl. Tabelle 2) kann vielleicht als Zwischenstufe betrachtet werden, doch weist dieses Linien auf, die weder bei I noch II vorhanden sind. Auch zwischen den Diagrammen II und III konnte kein kontinuierlicher Übergang beobachtet werden.

Die Diagramme des Typus III zeigen unter sich teilweise sehr geringe, aber doch charakteristische Unterschiede, indem z. B. die zwei recht intensiven Linien links von der Linie B in einigen Fällen (III.1) so nahe beieinanderliegen, dass sie fast zusammenfallen, häufiger aber (III.2) weiter von einander getrennt sind, so dass sie gut einzeln in Erscheinung treten. Dabei zeigen diese Unterschiede wenig Zusammenhang mit dem Hydroxydgehalt; nach Tabelle 1 ergeben Präparate mit ca. 3,2 resp. 2,6 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ auf 1 MgCl_2 ein Diagramm wie III.1, während bei entsprechendem Hydroxydgehalt von 3,5 resp. 2,2 ein Diagramm wie III.2 erhalten wurde.

Es können demnach auch bei dieser Krystallart, ganz analog wie bei derjenigen, die die Diagramme II gibt, Verbindungen mit recht verschiedenem Hydroxydgehalt fast identische Gitteranordnungen haben, indem wahrscheinlich das Cl' das OH' isomorph vertreten kann. Die Unterschiede des Gitters, die sich in der Verschiedenheit der Diagramme III.1 und III.2 äussern, sind, wie die Versuche zeigen, weniger durch die Zusammensetzung, als durch die Bildungsbedingungen verursacht, und es scheint III.2, wie sich auch aus den Diagrammen der *Sorel-Zemente* ergibt, dem Gleichgewichtszustand zu entsprechen, wobei je nach der Konzentration der Lösung der Hydroxydgehalt der festen Phase verschieden gross sein kann. Bei rascher Ausscheidung bildet sich zunächst eine Gitteranordnung, die vom Gleichgewicht ganz wenig abweicht.

Die Frage, ob bei den basischen Chloriden wechselnder Zusammensetzung, wie sie unter verschiedenen Bildungsbedingungen erhalten werden, gewöhnliche physikalische Gemische einzelner wohldefinierter Verbindungen vorliegen, oder ob Hydroxyd mit basischem Salz in den beobachteten Grenzen feste Lösungen beliebiger Zusammensetzung geben kann, lässt sich nun dahin beantworten, dass mehrere charakteristische Krystallarten existieren. Wenigstens zwei von diesen Krystallarten können nun ihrerseits wieder in bestimmten Grenzen Hydroxyd in fester Lösung aufnehmen, ohne dass dadurch die Gitteranordnung wesentlich geändert wird.

Nach dem vorliegenden Tatsachenmaterial scheint es nicht sehr wahrscheinlich, dass die einzelnen Krystallarten kontinuierlich in einander übergehen können, sondern der Übergang scheint ein sprunghafter zu sein, doch lässt sich hierüber noch nichts genaueres angeben.

Ebensowenig lassen sich die Grenzen angeben, innerhalb deren der Hydroxydgehalt der Krystallarten II und III schwanken kann; doch scheinen sich die beiden Gebiete bei mittlerem Hydroxydgehalt zu überschneiden. Dabei entspricht Krystallart III der stabileren Gitteranordnung.

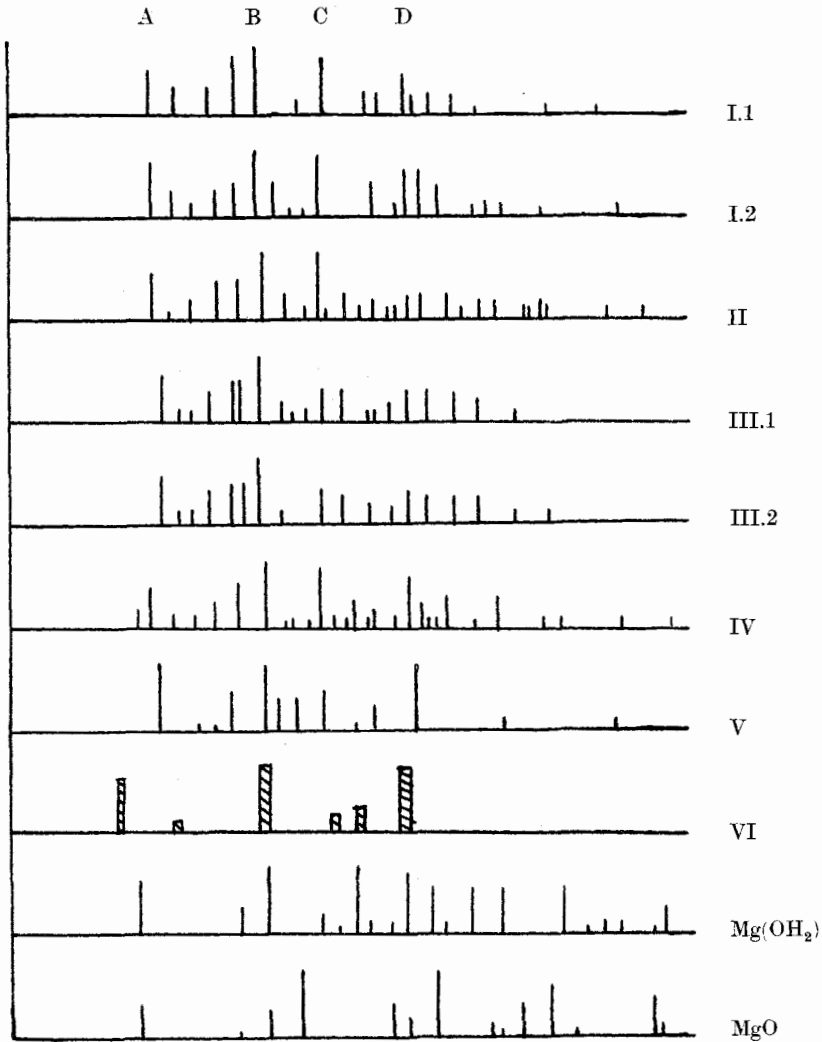


Fig. 1.

Die instabileren Krystallarten wandeln sich unter der Mutterlauge in die stabileren um. Aus den mikroskopischen Beobachtungen lässt sich schliessen, dass diese Umwandlung wenigstens teilweise über die Lösung geht, also auf einer Umkrystallisation beruht. Ob daneben auch eine Umsetzung in fester Phase vor sich geht, muss noch offen gelassen werden. Abgesehen von der Konzentration der Mutterlauge ist die Geschwindigkeit der Umwandlung auch stark abhängig von der Zusammensetzung und der Form des Bodenkörpers.

Die meisten *Debye-Scherrer*-Aufnahmen wurden mit lufttrockenen Präparaten aufgenommen. Die unter diesen Umständen notwendig auftretenden Schwankungen des Wassergehaltes hatten keine Veränderung der Diagramme zur Folge (vgl. das analoge Verhalten der basischen Salze des Zinks). Eine im Vakuumexsikkator über konz. Schwefelsäure intensiv getrocknete Probe von R. S. 10.1 ergab dagegen ein ganz anderes Diagramm (V, Fig. 1). Bei kräftiger Trocknung gehen also die basischen Chloride unter Wasserabgabe in eine neue Krystallart über. Lässt man sie an der Luft stehen, so wird, unter Rückbildung der ursprünglichen Struktur, wieder Wasser aufgenommen.

III. *Debye-Scherrer-Aufnahmen von erhärteten Magnesiumoxyd-Magnesiumchlorid-Gemischen.*

In ähnlicher Weise wie die durch Waschen mit Alkohol und Aceton isolierten basischen Chloride wurden auch mehrere erhärtete *Sorel*-Zementgemische röntgenographisch untersucht. Die zu den Röntgenaufnahmen verwendeten Proben wurden meistens so hergestellt, dass man die noch flüssige Mischung in *Mark*-Röhrchen aufsteigen und dort erstarren liess. Nebstdem wurden auch einige alte, aus dem Jahre 1924 stammende Proben pulverisiert und in *Mark*-Röhrchen eingefüllt der Untersuchung unterworfen.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Mit Ausnahme der Probe R. S. 3, einem sehr oxydreichen Gemisch (Diagramm IV) gaben alle übrigen Präparate Diagramme, die mit den oben beschriebenen vollkommen übereinstimmten. Diagramm IV der Probe R. S. 3 liegt, wie schon erwähnt, zwischen den Diagrammen I und II, ohne aber eine direkte Übergangsstufe darzustellen. Mit Diagramm I hat es gemeinsam, dass Linie D intensiv ist; die grosse Anzahl schwacher Linien erinnert mehr an Diagramm II, doch liegen diese schwachen Linien vielfach nicht an identischen Stellen solcher von Diagramm II.

Der Erhärtungsvorgang selber wurde verfolgt, indem die Proben in bestimmten Zeitintervallen im Röntgenapparat aufgenommen wurden. Jede Aufnahme dauerte 2,5 bis 3 Stunden, so dass beim schwach geglühten Oxyd (ca. 600°), bei dem die erste Aufnahme nach 3 Stunden angefangen wurde, die Umsetzung während dieser Zeit weiter fortschritt.

Die Diagramme dieser Proben zeigen noch ziemlich intensiv die Linien des Oxyds und daneben scharf und deutlich die Linien des Diagramms II, und zwar bei allen untersuchten Proben unabhängig von der Konzentration der Lösung und der Zusammensetzung des Gemisches. Nach einem Tag waren die Linien des Oxyds verschwunden und die erhaltenen Filme entsprachen vollkommen dem Diagramm II, ganz gleich, ob 5-n. oder 8-n. Lösung zum Anmachen der Proben verwendet worden war, und ob in der Mischung 2 oder 3 Mole $Mg(OH)_2$ auf 1 Mol $MgCl_2$ kamen. Nur bei der Probe R. S. 3 mit 6 $Mg(OH)_2$ auf 1 $MgCl_2$ wurde, wie schon erwähnt, Diagramm IV erhalten.

Tabelle 2.
Zusammenstellung der untersuchten *Sorel*-Zementproben.

Versuchs- Nummer	Ausgangsmaterial und Mischungsverhältnis	Mole $Mg(OH)_2$: 1 $MgCl_2$	Alter und Behandlungsart	<i>Debye- Scherrer-</i> Diagramm
R. S. 1	3 cm ³ 5-n. $MgCl_2$ 1 g $MgO_{CO_2,600^\circ}$	3	3–6 Stunden	II, neben Oxydlinien
„	„	3	1 Tag	II
„	„	3	14 Tage	II
„	„	3	2 Tage über P_2O_5 getrocknet	II
„	„	3	5 Stunden bei 120° getrocknet	VI
R. S. 2	2 cm ³ 8-n. $MgCl_2$ 1 g $MgO_{CO_2,600^\circ}$	3	3–6 Stunden	II, neben Oxydlinien
„	„	3	1 Tag	II
„	„	3	28 Tage	II
R. S. 3	2 cm ³ 5-n. $MgCl_2$ 1,2 g $MgO_{CO_2,600^\circ}$	6	1 Tag	IV
„	„	6	14 Tage	IV
R. S. 4	3 cm ³ 8-n. $MgCl_2$ 1 g $MgO_{CO_2,600^\circ}$	2	1 Tag	II
„	„	2	23 Tage	III
R. S. 5	3 cm ³ 5-n. $MgCl_2$ 1 g $MgO_{CO_2,1100^\circ}$	3	1 Tag	II, neben Oxydlinien
24.2	2 cm ³ 5-n. $MgCl_2$ 1 g $MgO_{OX,600^\circ}$	5	6 Jahre	II
24.5	4 cm ³ 5-n. $MgCl_2$ 1 g $MgO_{OX,600^\circ}$	2,5	6 Jahre	III

Bei stark geblühtem Oxyd verläuft die Umsetzung in ganz analoger Weise, nur viel langsamer. So war bei der Probe R. S. 5, die ein bei 1100° geblühtes Oxyd enthielt, nach einem Tag noch sehr viel unverändertes Oxyd vorhanden (vgl. Tabelle 2).

Die Diagramme wiesen weder Linienverbreiterung noch Auflösung der Linien in einzelne Punkte auf; die Kryställchen von basischem Chlorid, aus denen die erhärteten *Sorel-Zemente* aufgebaut sind, haben demnach eine lineare Ausdehnung von der Grössenordnung von ungefähr 10^{-5} cm, liegen also im Gebiet mittlerer bis größerer kolloider Teilchen.

Linien, die dem Hydroxyd hätten entsprechen können, wurden nie beobachtet. Der Erhärtungsvorgang erfolgt demnach, wie schon früher aus den rein chemischen Untersuchungen geschlossen, durch topochemische Umsetzung des Oxyds direkt in basisches Chlorid, ohne dass Hydroxyd, sei es als Zwischenstufe, sei es durch Nebenreaktion gebildet, auftritt. Dabei entsteht innerhalb relativ weiter Grenzen von Konzentration der Lösung und Zusammensetzung der Mischung die dem Diagramm II entsprechende Krystallart, die demnach auch einen wechselnden Betrag von Hydroxyd gebunden enthalten muss. Nur bei sehr hohem Hydroxydgehalt bildet sich eine andere Krystallart (vgl. R. S. 3, Diagramm IV).

Bei *Sorel-Zement*proben mit hohem Chloridgehalt kann sich die zuerst gebildete Krystallart in die dem Gleichgewicht entsprechende umwandeln, und man erhält dann Filme, die mit Diagramm III identisch sind. Aus Tabelle 2 (R. S. 4) ist ersichtlich, dass diese Umwandlung bei grossem Chloridgehalt recht rasch vor sich geht, nach drei Wochen beispielsweise schon beendet ist, bei geringerem Chloridgehalt dagegen, 3 Mole $\text{Mg}(\text{OH})_2$ auf 1 MgCl_2 , also einer Zusammensetzung, die nach den Erfahrungen mit den aus der Lösung isolierten basischen Chloriden im Gleichgewicht durchaus der Krystallart des Diagramm III entspricht, nach vier Wochen noch nicht angefangen hat (vgl. R. S. 2, Tabelle 2).

Aus den Aufnahmen von alten Präparaten ergibt sich, dass bei grossem Chloridgehalt auch mit 5-n. Lösung angemachte Proben sich mit der Zeit umwandeln, während die hydroxydreichen ihre Struktur beibehalten (vgl. Tabelle 2, 24.2 und 24.5).

Durch diese Ermittlung des chemischen Charakters der entstehenden Produkte werden die früher entwickelten Anschauungen¹⁾ über den Erhärtungsprozess der *Sorel-Zemente* ergänzt und weitgehend bestätigt. Die hier mitgeteilten weiteren Ergebnisse lassen sich ohne weiteres in das dort entwickelte Bild einordnen, sodass hier nicht noch einmal darauf eingegangen zu werden braucht.

Auch die früher über die Veränderung der Festigkeit beim Trocknen gemachten Erfahrungen finden durch die röntgenographische Untersuchung eine weitere Klärung. Es war gefunden worden, dass beim Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur die Festigkeit steigt, und erst bei weiterer Entwässerung beim Erhöhen der Temperatur wieder abnimmt.

¹⁾ Helv. 10, 161 (1927).

In Übereinstimmung hiermit ergab eine im Vakuumexsikkator über Phosphorpentoxyd getrocknete Probe von R. S. 1 ein mit Diagramm II vollkommen identisches Bild; nach 5-stündigem Erwärmen auf 120° über Phosphorpentoxyd wurde dagegen ein durchaus anderes Diagramm (VI) erhalten, mit wenigen, verbreiterten Linien. Es zeigt grosse Ähnlichkeit mit Diagramm V, der entwässerten Krystallart III, ist aber nicht damit identisch.

Die Abnahme der Festigkeit fällt also zusammen mit dem Übergang der ursprünglichen Krystallart in eine neue wasserärmere. Diese Umsetzung ist, wie aus der Verbreiterung der Linien folgt, mit einer Erhöhung des Dispersitätsgrades der die feste Masse aufbauenden Kryställchen verbunden, was zusammen mit der Volumverminderung der festen Phase für die Abnahme der Festigkeit verantwortlich ist.

IV. Zusammenfassung.

1. Es wurden mehrere aus der Lösung isolierte basische Chloride verschiedener Zusammensetzung und Darstellungsart, sowie verschiedene Proben von erhärtetem *Sorel-Zement* nach der *Debye-Scherrer*-Methode röntgenographisch untersucht.

2. Bei allen untersuchten Präparaten, bei denen der Hydroxyd-gehalt zwischen 2, 3 und 7 Mol $\text{Mg}(\text{OH})_2$ auf 1 Mol MgCl_2 schwankte, war das gesamte Hydroxyd chemisch gebunden, und nicht nur physikalisch beigemengt.

3. Dem verschiedenen Hydroxydgehalt entsprechen verschiedene, strukturell allerdings ähnliche Krystallarten. Einige dieser Krystallarten können, ohne Veränderung der Struktur, Magnesiumhydroxyd in wechselnder Menge enthalten.

4. Auch im erhärteten *Sorel-Zement* ist alles Magnesiumhydroxyd chemisch an das Chlorid gebunden.

5. Es können sich je nach dem Mischungsverhältnis verschiedene Krystallarten bilden, die mit den bei den isolierten basischen Chloriden beobachteten identisch sind.

6. Beim Erhärtungsprozess findet eine direkte Umsetzung des Oxyds zu basischem Salz statt, ohne dass Hydroxyd gebildet wird.

7. Bei grossem Chloridgehalt kann sich die zuerst gebildete Krystallart nachträglich in eine andere, dem Gleichgewicht entsprechende umwandeln.

8. Die durch Umsetzung mit Chloridlösung entstandenen basischen Chloride gehen bei intensiver Trocknung in eine neue wasserärmere Krystallart über. Bei erhärteten *Sorel-Zementen* ist diese Umsetzung mit einer Abnahme der Festigkeit verbunden.

9. Durch diese röntgenographischen Untersuchungen werden die früher entwickelten Anschauungen über den Mechanismus und die Ursachen der Erhärtung der *Sorel-Zemente* ergänzt und weitgehend bestätigt.

Chemistry Department of the University of Pittsburgh, und
Anorganisches Laboratorium der Universität Bern.

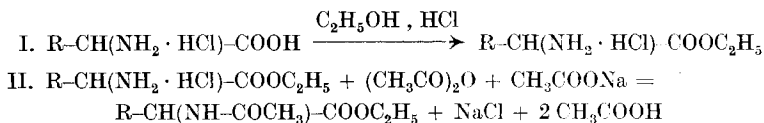
Sur le dosage des acides aminés formés par l'hydrolyse des protides.

III. Application du procédé d'éthérisation et d'acétylation aux produits d'hydrolyse de protides

par E. Cherbuliez, Pl. Plattner et S. Ariel.

(3. XI. 30.)

Les différents acides mono-aminés qui se forment au cours de l'hydrolyse des protides peuvent être transformés avec de très bons rendements en éthers acétylés distillables dans un vide poussé, comme nous l'avons montré précédemment¹⁾ pour dix représentants de cette classe de corps. Le processus opératoire préconisé est très simple: il suffit d'éthériser les amino-acides par traitement avec de l'alcool chlorhydrique et d'acétyler les chlorhydrates des éthers ainsi obtenus par de l'anhydride acétique en présence d'un excès d'acétate de sodium anhydre, selon les équations suivantes:



Nous allons montrer aujourd'hui que cette suite de réactions s'applique au mélange complexe que représentent les produits d'hydrolyse d'un protide aussi bien qu'aux différents acides mono-aminés pris individuellement. Dans la présente étude, nous nous occuperons uniquement de la transformation globale des acides aminés en éthers acétylés distillables, pour étudier plus tard le problème de la séparation des divers constituants.

Au cours de nos premiers essais, nous avons constaté que la présence de certains produits d'hydrolyse, notamment de l'ammoniac, de la cystine et de la tyrosine, pouvait être gênante.

¹⁾ II: *Cherbuliez et Plattner, Helv. 12, 317 (1929).*

Ainsi, s'il y a de l'ammoniac, présent sous forme de son chlorhydrate après l'hydrolyse chlorhydrique, il sera transformé en acétamide au cours de l'acétylation. Or, lors du fractionnement des éthers acétylés, la présence d'un corps qui cristallise par refroidissement dans le tube de dégagement est tout à fait désagréable; en outre, la présence même de petites quantités d'acétamide, avec sa teneur élevée en azote (23,73%), entrave le contrôle des progrès du fractionnement des premières fractions au moyen de dosages d'azote.

La cystine donne un éther diacétylé qui se décompose au cours de la distillation; dans le distillat on trouve un corps qui se polymérise en quelques jours et qui entrave le fractionnement, comme on le verra dans le paragraphe consacré à la sérumalbumine.

L'éther diacétylé de la tyrosine distille sans aucune décomposition lorsqu'il est pur (p. d'éb. 184° sous 2 mm.). Mais dès qu'il est souillé de résines, comme cela est inévitable lorsqu'il s'agit de produits d'hydrolyse de protides, cet éther diacétylé ne passe plus sans une décomposition appréciable.

L'élimination préalable de ces trois produits est donc à recommander toutes les fois qu'ils se trouvent en proportion appréciable dans les produits d'hydrolyse. Pour l'ammoniac, il suffit d'alcaliniser la liqueur d'hydrolyse et de faire une distillation dans le vide. La tyrosine peut être éliminée, en même temps que la majeure partie de la cystine, par une simple neutralisation de la liqueur d'hydrolyse. L'élimination de ces deux amino-acides est beaucoup plus complète, surtout en ce qui concerne la cystine, si on effectue l'hydrolyse par l'acide sulfurique; après précipitation de l'acide sulfurique par la baryte, il suffit de concentrer fortement la liqueur d'hydrolyse pour provoquer la cristallisation de ces deux corps très peu solubles dans l'eau. Mais on sait que, malheureusement, l'opération de précipitation de l'ion sulfurique et le lavage du sulfate de baryum sont très fastidieuses.

Les acides diaminés ne fournissent pas de produits distillables par l'éthérisation et l'acétylation. Mais la présence des dérivés des acides diaminés ne se montre guère gênante, et leur précipitation par l'acide phosphotungstique n'est pas indispensable. Cette opération, assez longue à exécuter lorsqu'il ne s'agit pas de toutes petites quantités, a cependant le double avantage d'éliminer complètement la cystine et d'améliorer légèrement les rendements en éthers acétylés distillables.

I. Processus opératoire.

On procédera comme suit: La liqueur d'hydrolyse est neutralisée par de la soude caustique lorsqu'il s'agit d'une hydrolyse chlorhydrique, ou par de la baryte lorsqu'il s'agit d'une hydrolyse sulfurique. Après cristallisation de la tyrosine et de la cystine, la liqueur filtrée est rendue

alcaline par addition d'un excès de soude caustique et concentrée dans le vide: l'ammoniac se trouve ainsi éliminé. On acidule au congo par l'acide chlorhydrique pour procéder ensuite à l'éthérisation selon le procédé classique de *E. Fischer*¹⁾. On obtiendra un sirop renfermant les chlorhydrates des éthers de tous les acides aminés. La teneur en azote et la quantité du protide mise en œuvre permettent de calculer une quantité minimum d'acétate de sodium anhydre nécessaire pour transformer l'acide chlorhydrique des chlorhydrates en chlorure, et de même une quantité minimum d'anhydride acétique pour l'acétylation des fonctions amino. Il y a une certaine quantité de dérivés hydroxylés acétylables dans le sirop, et ce dernier contient encore une quantité indéterminée d'alcool et d'acide chlorhydrique; on prendra dès lors le double ou le triple des quantités minimum calculées des deux réactifs. Dans le ballon dans lequel on a fait l'éthérisation, on introduit l'anhydride acétique et l'acétate de sodium par petites portions; car lorsqu'on fait cette addition en une grande quantité à la fois, la réaction peut devenir assez vive pour déterminer le débordement du contenu du ballon.

Le mélange s'échauffe, le sirop de chlorhydrates se dissout, le chlorure de sodium formé se précipite en très fine suspension. Après introduction complète des deux réactifs, on porte le mélange à l'ébullition à reflux dans un bain d'huile, pendant une heure, pour achever l'acétylation. Ensuite, on distille l'éther acétique et l'acide acétique formés, ainsi que l'excès d'anhydride, au bain-marie dans le vide de la trompe à eau. Il est bon de vérifier la présence d'un excès d'anhydride acétique dans les dernières fractions, par exemple par addition d'aniline à une prise. Si une réaction énergique d'acétylation ne mettait pas en évidence la présence d'anhydride dans le distillat, il faudrait répéter la chauffe après une nouvelle addition d'anhydride et d'acétate.

L'extraction des produits de réaction se fera le mieux par le chloroforme, qui dissout très facilement tous les produits formés ainsi que toutes les résines, pour ne laisser qu'un résidu à peu près incolore de chlorure et d'acétate de sodium. Pour se débarasser des résines, dont la présence entrave la distillation, surtout pour les fractions supérieures, on verse la solution chloroformée concentrée en un jet mince dans un très grand excès d'éther, en agitant bien. Les résines forment immédiatement un précipité pâteux qui se colle généralement aux parois du vase; une simple décantation fournira une solution éthérée colorée en jaune, qui ne renferme plus que peu de substances résineuses.

Une extraction directe à l'éther n'est pas à recommander: le sirop épais restant après la distillation de l'acide et de l'anhydride acétique se transforme au contact de l'éther en une pâte tellement visqueuse qu'elle ne se laisse extraire que très difficilement.

¹⁾ Z. physiol. Ch. 33, 151 (1901).

Le résidu précipité par le traitement à l'éther est quelque fois assez considérable. Un des avantages du nouveau procédé repose sur le fait que la répétition des opérations d'éthérisation et d'acétylation est extrêmement simple. Le résidu est repris dans de l'alcool absolu dans lequel il se dissout très facilement, et traité par le gaz chlorhydrique. La solution est concentrée dans le vide. L'éthérisation entraîne toujours une certaine désacétylation, il faut donc faire une nouvelle acétylation, par addition d'acétate de sodium et d'anhydride acétique au résidu de l'opération précédente et par une nouvelle chauffe. L'extraction des éthers acétylés se fait naturellement de la manière décrite plus haut. Les opérations peuvent se succéder immédiatement, grâce à l'absence complète d'eau.

Les solutions éthérées sont concentrées au bain-marie, puis distillées à la trompe à eau dans un bain dont on fait monter la température jusqu'à 120°. A ce moment, les dissolvants, l'éther acétique, l'acide et l'anhydride acétique sont à peu près complètement éliminés. On remplace alors la trompe à eau par un dispositif permettant d'obtenir un vide de 1 à 2 mm. Dans ce vide, qu'il est facile de maintenir dans ces limites, les éthers acétylés commencent à passer à partir d'une température des vapeurs d'environ 90°. La distillation est arrêtée lorsqu'il ne passe plus rien, ou lorsque par suite d'un commencement de décomposition, le vide baisse, ce que l'on constate quelquefois lorsque la température du bain dépasse 200°. Si à ce moment il reste encore un résidu considérable dans le ballon, on peut le soumettre à une nouvelle éthérisation (ces résidus sont facilement solubles dans l'alcool absolu) suivie d'une acétylation. La répétition de ces deux opérations donnera quelquefois encore une certaine quantité d'éthers. Lorsqu'on n'a pas éliminé les acides diamminés au début de l'opération, on les retrouve naturellement sous forme de leurs éthers acétylés non distillables dans ces résidus. La première distillation a pour but avant tout de séparer les produits distillables de tout ce qui ne distille pas (résines, dérivés des acides aminés). Il y a avantage à la conduire rapidement, en ne recueillant que deux ou trois fractions; lorsqu'il s'agit de grandes quantités (obtenues par exemple à partir de 500 gr. de matière protéique), il est indiqué de partager les éthers acétylés en deux ou trois portions et de les distiller séparément.

Les produits ainsi obtenus peuvent être soumis à un fractionnement systématique; grâce à la stabilité des éthers acétylés, le fractionnement n'entraîne que des pertes minimales. Les fractions obtenues peuvent être saponifiées par l'acide chlorhydrique à 20% au bain-marie. On obtiendra ainsi des solutions desquelles les amino-acides pourront être retirés par des procédés connus.

II. Comparaison des rendements de l'ancienne et de la nouvelle méthode.

Avant de décrire les résultats que nous avons obtenus dans quelques cas particuliers, comparons les rendements globaux en éthers

acétylés distillés selon notre méthode à ceux que l'on réalise avec le procédé d'éthérisation simple. Avec des amino-acides purs, nos rendements dépassent 80% et peuvent atteindre facilement 90%; les rendements obtenus avec les mélanges d'acides tels qu'ils résultent de l'hydrolyse d'un protide sont du même ordre de grandeur, comme le montrent quelques chiffres, tirés des expériences dont la description va suivre.

Sérumalbumine: En partant de la liqueur obtenue après l'élimination des acides diamminés et de la cystine par l'acide phosphotungstique, on retrouve 84,35% de son azote dans le distillat d'éthers acétylés. Dans une autre expérience, une liqueur d'hydrolyse du même protide a été éthérisée et acétylée directement, sans précipitation des acides diamminés. On retrouve dans le distillat d'éthers acétylés, qui ne contient que les dérivés des acides monoaminés, 59% de l'azote de la solution de départ. Comme 30% de l'azote total de la sérumalbumine appartiennent aux acides diamminés, le rendement en azote, rapporté à l'azote «distillable», est de 84%, donc pratiquement identique au rendement de l'opération précédente.

Fibroïne: On retrouve sous forme de chlorhydrate de l'éther glycollique, de tyrosine et d'éthers acétylés distillés, 93% de l'azote total; rapporté au seul azote «distillable», c'est-à-dire à celui qui reste après élimination du glycolle et de la tyrosine, le rendement est de 88,5%.

Caséine: 500 gr. de caséine ont donné (après trois fractionnements) 374 gr. d'éthers acétylés. La même quantité de caséine avait fourni à P. Karrer et ses collaborateurs¹⁾ par le procédé de E. Fischer des éthers qui par acétylation n'ont donné que 150 gr. d'éthers acétylés.

Rappelons encore les chiffres obtenus par *Abderhalden*²⁾, qui a déterminé les rendements en éthers obtenus d'après E. Fischer avec des amino-acides purs:

Les rendements en éthers distillés sont de 55 à 60% en moyenne pour le glycolle, de 60 à 65% pour les acides aspartique et glutamique, de 50 à 70% pour l'alanine, et de 75% pour la leucine. Mais en partant d'un mélange de glycolle, d'alanine, de leucine, et des acides aspartique et glutamique, cet auteur n'a pu retrouver dans le distillat que 50,56% de l'azote mis en œuvre.

On pourrait allonger cette énumération de chiffres en comparant nos résultats aux nombreuses données sur les rendements en éthers des amino-acides obtenus à partir de produits d'hydrolyse de protides.

Le nouveau procédé est donc très supérieur à l'ancien, non seulement par la facilité de son exécution, mais encore par l'excellence des

¹⁾ Helv. 4, 99 (1921).

²⁾ Z. physiol. Ch. 74, 445 (1911); 77, 59 (1912).

rendements. Dans notre précédente communication¹⁾, nous avons déjà rappelé que le procédé très intéressant et excellent de *Dakin*²⁾ comportait lui aussi la séparation de tout un groupe d'acides mono-aminés parmi les plus répandus, à l'aide du procédé d'éthérisation, de sorte que, là aussi, notre nouveau procédé semble pouvoir rendre des services.

Pour la séparation et l'identification des différents constituants du mélange complexe, on aura recours d'abord à la distillation fractionnée, ensuite à la saponification des éthers acétylés et purification des amino-acides régénérés par les méthodes qui ont déjà été appliquées aux mélanges complexes que fournit toujours le procédé classique de la simple éthérisation.

III. Sérumalbumine.

La sérumalbumine que nous avons employée était un produit commercial dont la teneur en azote n'était que de 12% (la sérumalbumine cristallisée contient 15,9% d'azote).

a) Ethérisation et acétylation des acides mono-aminés seuls.

100 gr. de sérumalbumine ont été hydrolysés par l'acide chlorhydrique concentré. Après précipitation des acides diaminés, de la cystine et de l'ammoniac par l'acide phosphotungstique, la liqueur filtrée a été débarrassée de l'excès d'acide phosphotungstique par l'ion baryum en milieu alcalin selon le procédé connu. La liqueur filtrée et acidulée par l'acide chlorhydrique a été concentrée par distillation dans le vide, et le résidu a été repris par de l'alcool et séparé des sels minéraux. Par évaporation de l'alcool, on obtient un sirop assez fluide. — Ces opérations sont assez longues à exécuter, puisque la précipitation des acides diaminés doit se faire en solution très diluée (environ 6 litres pour les 100 gr. de sérumalbumine).

3,5 gr. du sirop renfermant les chlorhydrates des acides mono-aminés sont dissous dans 25 cm³ d'alcool. On dose l'azote dans 2 cm³ de la solution, le reste est éthérisé deux fois, puis concentré; les chlorhydrates des éthers sont acétylés par 10 gr. d'anhydride acétique et 7 gr. d'acétate de sodium anhydre. Après deux heures de chauffe au bain-marie, on distille l'acide acétique et l'anhydride en excès au bain-marie dans le vide, on reprend au chloroforme, on distille le résidu chloroformé sous 3 mm. Dans un bain dont la température passe de 120 à 240°, les éthers acétylés passent à des températures de leurs vapeurs de 110 à 200°. L'azote du distillat est dosé dans une partie aliquote de ce dernier.

Azote des acides mono-aminés. Volume de la solution 25 cm³. 2 cm³ neutralisent 9,74 cm³ d'acide décimormal (*Kjeldahl*) et contiennent 0,0136 gr. N. Les 23 cm³ restant renferment donc 0,1564 gr. N = 100%.

¹⁾ loc. cit., p. 318.

²⁾ Biochem. J. 12, 290 (1918).

Azote des éthers acétylés distillés. Le distillat est porté à 25 cm³ par addition d'alcool. 5 cm³ de cette solution neutralisent 18,81 cm³ d'acide décinormal (*Kjeldahl*) et contiennent 0,02638 gr. N. Les 25 cm³ renferment donc **0,1319 gr. N = 84,35%**.

Le reste du sirop des chlorhydrates a été éthérifié trois fois, puis acétylé par 120 gr. d'anhydride et 60 gr. d'acétate, par une chauffe d'une heure au bain-marie (comme le montreront notamment les résultats obtenus avec la caséine, l'acétylation faite au bain-marie risque d'être incomplète; il est plus sûr de chauffer le mélange d'acétylation à reflux).

La distillation des éthers acétylés a donné 72 gr. de produits. Une très grande fraction a passé sous 2 mm. à 105—115°, ce qui correspond à peu près au point d'ébullition du dérivé de la leucine. Par saponification partielle à la baryte, nous en avons retiré en effet de l'acétyl-leucine active. 8 gr. de cette fraction qui passent lors d'une seconde distillation à 145—150° sous 15 mm. ont été portés à l'ébullition dans 200 cm³ d'eau de baryte saturée à froid. La solution refroidie est additionnée de la quantité exactement équivalente d'acide sulfurique dilué, filtrée et concentrée dans le vide. Le résidu sirupeux se solidifie rapidement et fond alors peu nettement à 165°. Après de fréquentes cristallisations dans de petites quantités d'eau chaude, le point de fusion se fixe à 181°. En même temps, les cristaux, d'abord très mal développés, finissent par former de belles aiguilles pouvant atteindre 1 cm. de longueur. Le rendement en ce produit a été de 1,5 gr. L'acétyl-leucine active, très soluble à chaud dans l'eau et l'alcool, a un point de fusion plus élevé que le racémate (p. de f. 161°¹). On trouve du reste un écart analogue entre les points de fusion des formyl-leucines active (p. de f. 144°) et racémique (p. de f. 116°).

0,1285 gr. de subst. ont donné 0,2603 gr. CO₂ et 0,0995 gr. H₂O

0,1862 gr. de subst. ont neutralisé 10,99 cm³ d'acide décinormal

(*Kjeldahl*).

Calculé pour C₈H₁₅O₃N C 55,46 H 8,73 N 8,09%

Trouvé „ 55,25 „ 8,67 „ 8,24%

Pouvoir rotatoire: pour $c = 3,244$ dans l'alcool, $l = 1$ dm, à 29°, $\alpha = -0,55^{\circ}$

$$[\alpha]_{\text{D}}^{29} = -16,99^{\circ}$$

L'acétyl-leucine a déjà été décrite par *Karrer* et ses collaborateurs²). Leur produit, obtenu par acétylation directe de la leucine, fondait mal, à partir de 155°, pour être complètement liquide vers 167°; il présentait un pouvoir rotatoire plus faible ($[\alpha]_{\text{D}} = -12,09^{\circ}$ au lieu de $-16,99^{\circ}$). Nos chiffres d'analyses n'excluent pas la présence d'une petite quantité d'un autre amino-acide acétylé dans notre corps, par exemple d'acétyl-valine ou d'acétyl-proline. Si nous considérons notre produit comme assez pur — sans avoir établi cette pureté d'une manière absolue — c'est qu'il présente un point de fusion tout à fait constant après avoir fondu d'abord comme l'acétyl-leucine active décrite, et qu'il est très bien cristallisé. Nous n'avons pas poussé plus loin l'étude de ce produit.

¹) B. 34, 449 (1901).

²) P. *Karrer*, K. *Escher*, R. *Widmer*, *Helv.* 9, 322 (1926).

b) Éthérisation et acétylation de la totalité des produits d'hydrolyse.

La simplification que représente la suppression du traitement phosphotungstique nous a fait entreprendre un examen de l'éthérisation et acétylation de la même séréalbumine sans aucun autre traitement que l'hydrolyse.

Un premier essai quantitatif a été fait avec 12 gr. de séréalbumine. La liqueur d'hydrolyse a été portée à 250 cm³, dont 2 × 10 ont servi au dosage de l'azote total, tandis que le résidu de la concentration des 230 cm³ restant a été éthérisé deux fois. Pour l'acétylation, on a ajouté aux chlorhydrates des éthers 20 gr. d'acétate et 30 gr. d'anhydride et on a chauffé le mélange à reflux pendant une demi-heure.

Les éthers acétylés extraits au chloroforme ont été distillés sous 2 mm. jusqu'à une température du bain de 250°; à ce moment, le résidu, renfermant les dérivés des acides diamminés, a commencé à se décomposer très nettement. Le distillat est porté à 50 cm³ par addition d'alcool.

Azote total. Volume 250 cm³. 10 cm³ neutralisent en moyenne (2 déterminations) 45,81 cm³ d'acide normal (*Kjeldahl*) et contiennent 0,0641 gr. N.

230 cm³ contiennent **1,474 gr. N = 100%**

Azote des éthers acétylés distillés. Volume total 50 cm³. 15 cm³ neutralisent 18,66 cm³ d'acide décinormal (*Kjeldahl*) et contiennent 0,2612 gr. N.

50 cm³ renferment **0,8707 gr. N = 59,05%**

Comme 30% de l'azote total de la séréalbumine sont représentés par des acides diamminés qui ne donnent pas de produits distillables, le rendement rapporté à l'azote qui reste après défalcation de cette fraction s'élève à 84%.

Comme l'étude des éthers acétylés distillés nous l'a montré dans ce cas particulier, la présence d'ammoniac et de cystine dans le produit soumis à l'éthérisation-acétylation présente des inconvénients.

Pour cette étude, nous sommes partis de 235 gr. de séréalbumine brute (équivalent à environ 200 gr. de produit pur). Après une triple éthérisation, on a acétylé au bain d'huile à 120° avec 500 gr. d'anhydride et 250 gr. d'acétate. Les produits extraits au chloroforme sont traités par l'éther, la solution éthérée est distillée en trois portions. On obtient de la sorte 206 gr. de distillat.

Lors du fractionnement, on constate que les fractions inférieures ont toujours des teneurs en azote plus élevées qu'on n'aurait pu le prévoir: le phénomène s'explique lorsqu'on finit par isoler une certaine quantité d'acétamide (23,73% N) qui cristallise déjà dans le tube de dégagement. La présence de ce corps entrave donc à la fois le contrôle analytique du progrès de fractionnement et l'exécution du fractionnement lui-même.

Les fractions inférieures, jusqu'à 140° environ sous 2 mm., ont ceci de particulier que, tout à fait fluides après la distillation, elles deviennent très épaisses après quelques jours. Elles ne se laissent alors plus distiller sans laisser un résidu appréciable qui finit par se décomposer. Cette modification de la consistance et de la distillabilité coïncide avec l'apparition d'un produit tout à fait insoluble dans l'éther, tandis que les fractions primitives s'y dissolvent facilement et intégralement. Lorsqu'on sépare ce corps insoluble en reprenant ces fractions dans l'éther, on constate que le résidu de distillation des solutions filtrées est parfaitement fluide, qu'il se laisse distiller normalement; mais après quelques jours de repos, tous les phénomènes décrits se sont reproduits, à un moindre degré toutefois. Après avoir éliminé ainsi trois ou quatre fois une certaine quantité de ce produit insoluble tout à fait imprévu, on finit par pouvoir distiller sans nouvelles difficultés la partie restée fluide et soluble dans l'éther.

L'étude de l'éther de la diacétyl-cystine nous a donné la clef de cette petite énigme. Lorsqu'on essaie de distiller ce corps, qui a été décrit dans la communication précédente¹⁾, il se décompose à partir d'une température du bain de 150° environ. Cette décomposition se trahit par un fort dégagement de gaz, pendant qu'il distille une huile jaune. La température des vapeurs ne dépasse pas 130°, tandis que celle du bain s'élève jusqu'à 200°. Le distillat est fluide et possède une odeur âcre très particulière. Après 24 heures déjà, ce liquide s'est transformé en une masse très épaisse; par addition d'éther, on obtient une gomme qui finit par durcir au contact de l'éther. 2,5 gr. de diacétylcystine éthérifiée ont donné 1 gr. de ce produit.

Ni la gomme retirée des produits de distillation obtenus à partir du produit d'hydrolyse totale de la sérumalbumine, ni celle qui s'est formée après la distillation du dérivé de la cystine, n'ont pu être cristallisées. L'identité de ces deux gommes est cependant hors de doute: elles ont la même teneur en azote, elles ont exactement les mêmes propriétés assez caractéristiques de solubilité, cette gomme ne se forme que lorsque les éthers acétylés contiennent le dérivé de la cystine, dès qu'on élimine cet amino-acide avant l'éthérification-acétylation, on ne l'obtient plus.

La substance est insoluble dans l'éther et la ligroïne, très soluble dans l'alcool, l'acétone et le chloroforme. La solution acétonique est précipitée par l'éther. Au contact de l'éther la masse gommeuse durcit peu à peu et se laisse alors pulvériser. Dans l'eau froide, elle gonfle d'abord, pour donner lentement une solution qui est colloïdale d'après ses propriétés; la solution aqueuse a une faible réaction acide, elle mousse fortement. Lorsqu'on la chauffe, elle se trouble, puis une partie

¹⁾ loc. cit., p. 327.

de la gomme est précipitée. La précipitation par la chaleur ne se fait plus en présence de soude caustique, les acides dilués ne modifient pas cette précipitation. La solution aqueuse est précipitée déjà à froid par le sulfate d'ammonium. Elle ne donne ni la réaction du biuret, ni celle de la ninhydrine. Elle ne réduit pas la liqueur de Fehling.

La gomme ne contient plus qu'une trace de soufre.

Pour les analyses, la gomme a été précipitée de sa solution acétique par l'éther et séchée à poids constant à 70°, sous 15 mm.

0,2958 gr. de subst. ont donné 0,0055 gr. BaSO₄.

0,2231 gr. de subst. (de cystine) ont neutralisé 12,50 cm³ d'acide 0,1-n. (*Kjeldahl*).

0,2925 gr. de subst. (de sérumalbumine) ont neutralisé 15,96 cm³ d'acide 0,1-n. (*Kjeldahl*).

0,1351 gr. de subst. ont donné 0,2617 gr. CO₂ et 0,0815 gr. H₂O.

Trouvé C 52,83 H 6,75 N 7,84; 7,64 S 0,29%

Nous n'avons pas étudié ce produit de plus près, mais nous avons tenu à bien établir l'identité des gommes obtenues, une fois à partir de la cystine, une fois à partir de la sérumalbumine, à cause des considérations suivantes. Les 235 gr. de sérumalbumine mis en œuvre correspondent d'après leur teneur en azote à 200 gr. de produit pur; ils ont donné 10 gr. de cette gomme. D'après le rapport pondéral entre la gomme et le dérivé de la cystine constaté directement, ces 10 gr. de gomme correspondent à 25 gr. d'éther diacétylé de la cystine, représentant 4 gr. de soufre. Comme la sérumalbumine du cheval contient à peu près 2% de soufre, on arrive ainsi à la conclusion que le soufre de ce protide se retrouve après l'hydrolyse entièrement sous forme de cystine. *Mörner*¹⁾ avait déjà exprimé cette opinion en se basant sur le rapport existant entre le soufre total et le soufre transformé en milieu alcalin en sulfure, rapport qui est le même pour la cystine et certains protides comme notamment la sérumalbumine.

Il est intéressant de voir que nos conclusions sont conformes à celles du savant suédois, basées comme les nôtres uniquement sur l'étude de produits de décomposition de la cystine.

IV. Caséine.

500 gr. de caséine «selon *Hammarsten*» de *Kahlbaum* ont été hydrolysés par l'acide chlorhydrique concentré. Après élimination de l'excès de l'acide dans le vide, on ajoute 400 cm³ de soude caustique à 33%. La solution rendue ainsi alcaline est débarrassée de l'ammoniac par distillation partielle dans le vide, ce qui supprime les inconvénients inhérents à la formation ultérieure d'acétamide. La solution est à nouveau acidulée par l'acide chlorhydrique, puis concentrée et éthérifiée deux fois. La première acétylation, avec 900 gr. d'anhydride et 600 gr.

¹⁾ Z. physiol. Ch. 34, 295 (1901–1902).

d'acétate a été faite au bain-marie et n'a fourni que 277 gr. d'éthers acétylés distillés.

Tous les résidus réunis sont éthérifiés, puis acétylés (500 gr. d'anhydride et 400 gr. d'acétate) une seconde fois. On obtient ainsi encore 136 gr. d'éthers acétylés distillés. Après deux fractionnements de l'ensemble des éthers acétylés, on obtient les fractions suivantes:

	pression	temp. des vapeurs	poids
1	15 mm.	jusqu'à—150°	71 gr.
2	4	jusqu'à—130°	197
3	4	130°—150°	36
4	4	150°—156°	25
5	4	156°—165°	34
6	4	165°—180°	9
7	4	180°—200°	2
			374 gr.

La diminution de poids lors de ces premiers fractionnements s'explique par la présence d'une certaine quantité d'anhydride acétique dans le premier distillat, qui est éliminé au cours des premiers fractionnements. Au cours de ces distillations, il n'y a pas de décomposition. On voit très bien le début d'une séparation qu'on pourra pousser encore plus loin à cause de la grande stabilité des éthers acétylés.

La caséine fournit 4,5% de tyrosine; il était intéressant de vérifier jusqu'à quel point la tyrosine se trouvait dans les distillats sous forme de son éther diacétylé, dont le point d'ébullition est très élevé (184° sous 2 mm.). Les fractions 6 et 7 donnent la réaction de *Millon* après ébullition en milieu alcalin, tandis que la fraction 5 ne la donne pas. Le rendement en dérivé de la tyrosine est par conséquent inférieur à 11 gr., tandis que les 4,5% de tyrosine de la caséine correspondent, pour 500 gr. de caséine, à 36,4 gr. d'éther diacétylé. Cette perte considérable en tyrosine s'explique par le fait que les résidus de la première distillation donnent une très forte coloration avec le réactif de *Millon*. En d'autres termes, le dérivé de cet amino-acide distille d'une manière satisfaisante seulement lorsqu'il est pur. Il y a avantage, par conséquent, à éliminer la tyrosine par neutralisation de la liqueur d'hydrolyse.

V. Fibroïne de la soie.

La fibroïne a été préparée par dégompage de soie brute de Syrie¹⁾, à l'eau, dans l'autoclave, à 120°. Mettant à profit les expériences faites

¹⁾ Nous tenons à renouveler ici l'expression de nos remerciements à l'adresse de la maison *Weidmann A. G.* à Thalwil, qui a bien voulu mettre gracieusement à notre disposition une certaine quantité de soie brute authentique.

avec d'autres protides, nous avons procédé comme suit: Après l'hydrolyse chlorhydrique, on concentre par distillation dans le vide; on neutralise avec de la soude caustique et on obtient ainsi une cristallisation de tyrosine. Le produit brut est purifié selon le procédé habituel, par dissolution dans de l'acide chlorhydrique dilué, et traitement par le noir animal. De la solution décolorée on cristallise la tyrosine par neutralisation à l'ammoniaque.

La liqueur débarrassée de tyrosine est concentrée et éthérifiée deux fois, puis abandonnée pendant 24 heures à la glacière; la presque totalité du glyco-colle cristallise alors comme chlorhydrate de son éther. Les amino-acides de la solution résiduelle sont alors acétylés selon notre technique. Après deux répétitions de l'éthérification-acétylation, il n'y a plus qu'un très faible résidu qui est précipité de l'extrait chloroformique par l'éther. Le fractionnement des éthers acétylés donne dès la première distillation nettement trois fractions principales: sous 1,1/2 mm., 94° à 96°, 96° à 104°, puis 135° à 150°.

Citons les chiffres d'une expérience:

35 gr. de fibroïne ont donné:	
chlorhydrate de l'éther glyco-collique	19,2 gr.
tyrosine	3,92 „
éthers acétylés, 94° à 96°	19,2 „
„ „ 96° à 104°	13,9 „
„ „ 135° à 150°	4,1 „

Pour le bilan de l'azote, on a déterminé la teneur en azote du produit originel, des trois fractions d'éthers acétylés distillés, et des matières humiques, filtrées après l'hydrolyse, réunies à tous les résidus (acétylation et distillation).

Voici les données analytiques pour les fractions distillées et l'ensemble des résidus.

Ethers p. d'éb. 94—96°; 0,4534 gr. de subst. ont neutralisé 26,38 cm³ d'acide 0,1-n. (*Kjeldahl*).

Ethers p. d'éb. 96—104°; 0,5044 gr. de subst. ont neutralisé 27,84 cm³ d'acide 0,1-n. (*Kjeldahl*).

Ethers p. d'éb. 135—150°; 0,5132 gr. de subst. ont neutralisé 25,67 cm³ d'acide 0,1-n. (*Kjeldahl*).

Ensemble des résidus et matières humiques portés à 200 cm³ par addition d'acide sulfurique concentré; 10 cm³ ont neutralisé 8,50 cm³ d'acide 0,1-n. (*Kjeldahl*).

Trouvé	éthers 94—96°	96—104°	135—150°	résidus
N %	8,11	7,67	6,97	—
N total	1,56 gr.	1,07 gr.	0,29 gr.	0,24 gr.

	N poids gr.	N %
35 gr. de fibroïne ont donné	5,58	100
glycocolle	1,98	35,5
tyrosine.	0,30	5,4
éthers acétylés	2,92	52,4
résidus mat. hum.	0,24	4,3
Total	5,44	97,6
Pertes	0,14	2,4

Ces données montrent une fois de plus que les pertes dans l'obtention des acides mono-aminés distillés sont très faibles.

Laboratoire de Chimie organique de l'Université, Genève.

Höhere Terpenverbindungen XLII¹⁾ Dehydrierung und Isomerisierung der Agathen-disäure

von L. Ruzicka und J. R. Hosking.

(4. XI. 30.)

In einer früheren Mitteilung²⁾ konnten wir zeigen, dass der kristallisierten Harzsäure des Manila- und des Kaurikopals vom Smp. 203—204° die Formel $C_{20}H_{30}O_4$ ³⁾ zukommt. Diese von uns als Agathen-disäure bezeichnete Harzsäure ist auf Grund der katalytischen Hydrierung zu einer Tetrahydrosäure und der Bestimmung der Molekularrefraktion verschiedener Derivate als bicyclische zweifach ungesättigte Verbindung zu betrachten. Die Untersuchung der Säure wurde in verschiedenen Richtungen fortgesetzt und wir teilen hier die bei der Cyclisierung und der Dehydrierung erhaltenen Resultate mit.

¹⁾ XLI. Mitteilung vgl. Helv. **13**, 1117 (1930).

²⁾ A. **469**, 147 (1929).

³⁾ Inzwischen kam die unter Leitung von P. Horrmann ausgeführte Diss. von Th. Koenig (Braunschweig 1928) in unsere Hände, wo anstatt der früher von P. Horrmann vorgeschlagenen Formel $C_{20}H_{32}O_4$ angeblich auf Grund der Analysenresultate die Formel $C_{20}H_{30}O_4$ vorgezogen wird. Nun sind auf S. 36 dieser Diss. als gefundene Werte für C 71,1 und 71,7%, für H 9,9 und 9,4% angegeben, während für die letztere Formel 71,81% und 9,04% und für die wasserstoffreichere 71,37% und 9,68% berechnet sind. Die an und für sich schon unbrauchbaren Analysendaten lassen natürlich keine Entscheidung zu. Im übrigen sei in diesem Zusammenhange auf unsere in der Anm. 2 zitierte Abhandlung verwiesen, wo auf Grund eines sehr umfangreichen analytischen Materials die Frage der Zusammensetzung der Agathen-disäure endgültig geklärt ist.

Wird die Agathen-disäure mit Ameisensäure gekocht, so erhält man unter Entstehung eines neuen Ringes und gleichzeitigem Verschwinden der einen Doppelbindung das tricyclische Isomere vom Smp. 287–288°¹⁾, das wir als Iso-agathen-disäure bezeichnen möchten. Letztere ist in den üblichen Lösungsmitteln wesentlich schwerer löslich als die Agathen-disäure und liefert einen krystallisierten Dimethyl- und Diäthylester. Von letzterem wurde bei 104° die Molekularrefraktion bestimmt, die für eine Doppelbindung eine $EM_D = -0,31$ zeigt²⁾. In Übereinstimmung damit steht das Resultat der katalytischen Hydrierung; sowohl in Eisessig- wie auch in Essigesterlösung wird in Gegenwart von Platinoxid nach Adams nur 1 Mol Wasserstoff aufgenommen unter Entstehung einer bei 308–310° schmelzenden Dihydro-säure, die noch schwerer löslich ist als die nicht hydrierte Säure. Vom krystallisierten Dimethyl-ester der Dihydro-iso-agathen-disäure wurde bei 120° die Molekularrefraktion bestimmt, die eine $EM_D = -0,78$ ergab²⁾.

Die Iso-agathen-disäure spaltet genau wie die Agathen-disäure beim Schmelzen Kohlendioxyd ab und liefert eine krystallisierte Monocarbonsäure, die Iso-nor-agathensäure, deren ebenfalls krystallisierter Methyl-ester bei 102° für eine Doppelbindung eine $EM_D = -0,34$ ergibt. Bei der katalytischen Hydrierung der Iso-nor-agathensäure wird 1 Mol Wasserstoff aufgenommen unter Entstehung eines amorphen Hydrierungsproduktes, woraus aber ein gut krystallisierender Methyl-ester erhalten werden konnte, der bei 102° eine $EM_D = -0,64$ zeigt.

Die Werte für EM_D liegen hier also ganz ähnlich wie bei den entsprechenden Derivaten der Agathen-disäure selbst³⁾, wo die hydrierten Verbindungen auch die tieferen Werte aufweisen, die mit Ausnahme desjenigen für den Dimethylester der Agathen-disäure⁴⁾ durchwegs negativ sind.

Ein gewisser Einblick in das Kohlenstoffgerüst der Agathen-disäure und der Iso-agathen-disäure konnte gewonnen werden bei der Dehydrierung.

Die Agathen-disäure liefert bei der Dehydrierung mit Schwefel dieselben Produkte, die wir seinerzeit⁵⁾ nach der gleichen Methode aus dem amorphen Harzsäuregemisch des Manilakopals erhalten hatten,

¹⁾ Die Schmelzpunkte dieser Arbeit sind nicht korrigiert.

²⁾ Es ist wohl nicht ganz richtig, die bei hoher Temperatur, besonders oberhalb 100°, gewonnenen Werte der Molekularrefraktion zu vergleichen mit den „berechneten Werten“, die aus Bestimmungen bei gewöhnlicher Temperatur abgeleitet sind. Wir haben daher begonnen, umfangreicheres experimentelles Material zu sammeln, um den Temperaturgang der Molekularrefraktion in der Mono- und Polyterpenreihe zu ermitteln. Vgl. auch Helv. **13**, 1163 (1930).

³⁾ A. **469**, 164 (1929).

⁴⁾ Derselbe zeigt $EM_D = 0,02$.

⁵⁾ Helv. **9**, 962 (1926).

nämlich Pimanthren¹⁾ C₁₆H₁₄, das aus der Dextro-pimarsäure zum ersten Mal gewonnene Dimethyl-phenanthren, und einen Naphtalin-kohlenwasserstoff C₁₃H₁₄, den wir damals für ein Methyl-äthyl-naphtalin hielten, während wir jetzt feststellen konnten (vgl. darüber weiter unten), dass es sich um das 1,2,5-Trimethyl-naphtalin handelt. Beim Dehydrieren mit Selen nach *Diels* werden diese beiden Kohlenwasserstoffe in wesentlich besserer Ausbeute gebildet und daneben wurden über die Pikrate noch 2 andere Kohlenwasserstoffe isoliert. Der eine, aus der höchstsiedenden Fraktion der Dehydrierungsprodukte konnte noch nicht in reiner Form erhalten werden. Sein bei 210° schmelzendes Pikrat scheint unbeständig zu sein. Der andere dagegen, der etwas tiefer als Pimanthren siedet, war durch Regenerieren aus dem Pikrat leicht zu reinigen. Er besitzt die Zusammensetzung C₁₇H₂₀. Nachdem wir die Eigenschaften dieses Kohlenwasserstoffs so kennen gelernt hatten, haben wir nochmals die beim Dehydrieren mit Schwefel entstehenden Produkte auf die Anwesenheit desselben geprüft, ohne aber auch nur eine Spur davon bemerken zu können.

Es wurde ferner die Tetrahydro-agathen-disäure mit Selen dehydriert. Dabei wird kein Pimanthren gewonnen, wohl aber die anderen aus der Agathen-disäure isolierten Produkte, wenn auch in schlechterer Ausbeute: das Trimethyl-naphtalin, der Kohlenwasserstoff C₁₇H₂₀ und der das Pikrat vom Smp. 210° liefernde Kohlenwasserstoff.

Schliesslich dehydrierten wir noch die Iso-agathen-disäure mit Selen. Das Trimethyl-naphtalin und der Kohlenwasserstoff C₁₇H₂₀ entstanden dabei auch nicht in Spuren. Die tiefstsiedende Fraktion des Dehydrierungsproduktes gab in guter Ausbeute Pimanthren-pikrat. Aus dem Nachlauf konnte in geringer Menge noch ein unbeständiges Pikrat vom Smp. 164° erhalten werden, das aber noch nicht in einwandfrei reiner Form vorlag.

Man sieht also, dass mit der Bildung des dritten Ringes der Iso-agathen-disäure wohl das hydrierte Pimanthrengerüst entsteht, das natürlich keine einfache Möglichkeit für die Dehydrierung zu Trimethyl-naphtalin bietet. Es müsste sonst beim Dehydrieren ein Sechsring aufgespalten werden, was aber noch nie beobachtet wurde.

Wir werden in einer demnächst erscheinenden Abhandlung in anderem Zusammenhange den Beweis erbringen, dass dem Pimanthren die Konstitution des 1,7-Dimethyl-phenanthrens zukommt. Hier sei, bevor auf die Diskussion der Dehydrierungsergebnisse weiter eingegangen wird, zunächst über das Ergebnis der Untersuchung der anderen beiden in reiner Form isolierten Dehydrierungsprodukte berichtet.

¹⁾ In der oben erwähnten Diss. von *Th. Koenig* wird Reten als Dehydrierungsprodukt der Agathen-disäure beschrieben. Da wir auch bei sorgfältigstem Arbeiten Reten nicht einmal in Spuren beobachten konnten, muss dem Befunde *Koenigs* wohl eine Verwechslung zugrunde liegen.

Es ist schon erwähnt, dass wir den Naphtalinkohlenwasserstoff $C_{13}H_{14}$ früher für ein Methyl-äthyl-naphtalin hielten. Der Grund für diese irriige Annahme liegt darin, dass sich beim Oxydieren mit Kaliumferricyanid in der bei Dimethyl-naphtalinen üblichen Weise, die dabei eine Naphtalin-dicarbonsäure liefern, aus unserem Kohlenwasserstoff unter unvollständiger Oxydation der Seitenketten in der Hauptsache wohl eine Methyl-naphtalin-dicarbonsäure (bzw. ein Gemisch von Isomeren) gebildet hatte, deren Analysenwerte nicht sehr von denen für eine Naphtalin-dicarbonsäure abwichen. Wir haben nun den Kohlenwasserstoff etwas energischer mit Kaliumferricyanid oxydiert und dann auf die Isolierung der schwer zu reinigenden freien Säure verzichtet. Beim Verestern der sauren Oxydationsprodukte erhielten wir den gut krystallisierten Trimethylester einer Naphtalin-tricarbonsäure. Inzwischen hat sich durch gegenseitigen Vergleich der Präparate (Pikrat und Styphnat) herausgestellt, dass unser Trimethyl-naphtalin identisch ist mit dem von *I. M. Heilbron* aus Squalen erhaltenen $C_{13}H_{14}$, das auch beim Oxydieren zum gleichen Trimethylester führte¹⁾. Die Konstitutionsaufklärung des Kohlenwasserstoffs durch Abbau wurde von *Heilbron* durchgeführt, der den Kohlenwasserstoff schon vor uns in den Händen hatte. Die Abbauversuche²⁾ führten schliesslich zu zwei Möglichkeiten für die Konstitution: die des 1,3,8- und des 1,2,5-Trimethyl-naphtalins. Wir haben diese beiden Kohlenwasserstoffe synthetisch hergestellt³⁾ und die Identität unseres Trimethyl-naphtalins mit dem letzteren durch Schmelzpunkt und Mischprobe des Pikrats und Styphnats nachgewiesen. Der Gang der Synthese ist durch die Formeln I—V angedeutet. Der β -(*o*-Tolyl)-äthylalkohol(I) wurde ins Bromid umgewandelt und dieses mit Methyl-malonester umgesetzt. Die durch Verseifung und Destillation des Kondensationsprodukts erhaltene α -Methyl- γ -(*o*-tolyl)-buttersäure (II) wurde ins Chlorid übergeführt und letzteres mit Aluminiumchlorid umgesetzt. Das entstandene Keton III gibt beim Einwirken von Methylmagnesiumjodid unter Wasserabspaltung den Kohlenwasserstoff IV, der dehydriert das gesuchte 1,2,5-Trimethyl-naphtalin (V) liefert (vgl. die Formeln S. 1406).

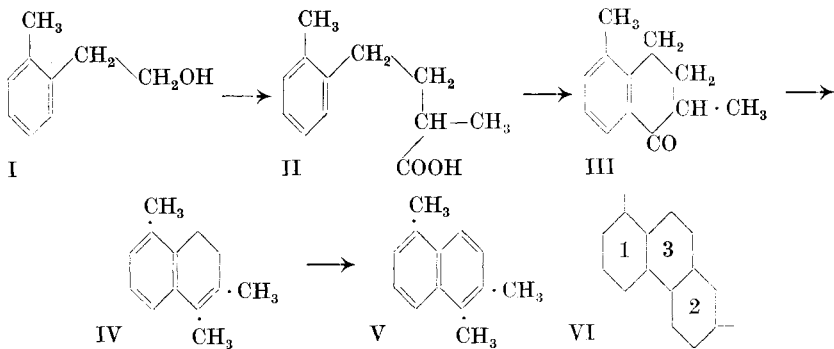
Weniger weit ist man bei der Erforschung des Kohlenwasserstoffs $C_{17}H_{20}$ gekommen. Die Formel ist durch die Analysen des Pikrats und Styphnats sichergestellt. Es scheint, dass in diesem Kohlenwasserstoff ein Naphtalinring enthalten ist, dem noch ein dritter hydrierter, gesättigter Ring angegliedert ist. Beim Erhitzen mit Selen bleibt der Kohlenwasserstoff unverändert. Auch mit Schwefel konnte kein gut charakterisiertes Produkt erhalten werden, es scheint lediglich Ver-

¹⁾ *L. Westenberg*, R. **48**, 580 (1929) erhielt den gleichen Kohlenwasserstoff aus dem Kongokopalöl. Die Identität konnten wir durch Mischproben des Pikrats und Styphnats nachweisen.

²⁾ Nach freundl. Privatmitteilungen von Kollegen *Heilbron*.

³⁾ Der erstere der beiden wurde auch von *Heilbron* synthetisiert.

schmierung unter Bildung nicht destillierbarer Produkte vor sich zu gehen. Bei der katalytischen Hydrierung mit Platinoxid in Eisessig werden 2 Mol Wasserstoff aufgenommen, während in Essigesterlösung keine Hydrierung stattfand. Die Molekularrefraktion des reinen bei 42° schmelzenden Kohlenwasserstoffs gibt bei 16¹⁾ eine $E\Sigma_D = +1,54$ und bei 70° eine solche von 1,74 für 5 Doppelbindungen, also von einer Höhe, wie sie bei einem komplizierten Naphthalinkohlenwasserstoff zu erwarten wäre. Der Tetrahydrokohlenwasserstoff gibt beim Dehydrieren wieder den Ausgangskohlenwasserstoff. Bei der Oxydation des $C_{17}H_{20}$ mit Kaliumferricyanid wird eine Keto-dicarbonsäure $C_{16}H_{12}O_5$ vom Smp. 304—305° erhalten, die einen Dimethylester vom Smp. 156° lieferte. Aus der Säure wurde auch ein Oxim hergestellt.



Vergleicht man nun das Gerüst des 1,2,5-Trimethyl-naphtalins (V) mit dem des Pimanthrens (VI), so kann man sich vorstellen, dass in der Agathen-disäure die Ringe 1 und 3 des Pimanthrens, die dem Naphthalinring entsprechen, vorhanden sind und dass sowohl bei der Cyclisierung mit Ameisensäure, wie auch beim Dehydrieren mit Selen oder Schwefel aus einer oder aus zwei Seitenketten der Ring 2 des Pimanthrens gebildet wird. Die Cyclisierung mit Ameisensäure lässt weiter in Analogie mit den Cyclisierungsvorgängen bei zahlreichen ungesättigten Verbindungen in der Terpenreihe vermuten, dass die zwei Doppelbindungen der Agathen-disäure bei dem Ringschluss beteiligt sein müssen und somit die eine Doppelbindung wohl in der Seitenkette und die andere im Ringe 3 sitzen muss, ausgehend von den beiden Kohlenstoffatomen zwischen denen der Ringschluss stattfindet.

Auf Grund dieser Annahmen könnte man sich verschiedene Kohlenstoffgerüste für die Agathen-disäure vorstellen, die in Isopentanreste zerlegbar wären. Schwierigkeiten bereitet nur die Ableitung eines Kohlenwasserstoffs $C_{17}H_{20}$, der beim Oxydieren in einfacher Weise eine Keto-dicarbonsäure $C_{16}H_{12}O_5$ ergibt. Es müssen noch die Resultate der weiteren Untersuchung der Agathen-disäure abgewartet werden, bevor über die Richtigkeit der obigen Annahmen geurteilt werden kann.

¹⁾ In unterkühltem Zustande.

Experimenteller Teil.

Dehydrierung der Agathen-disäure mit Selen.

100 g der aus Hartmanilakopal hergestellten ganz reinen Dicarbonsäure wurden mit 120 g Selen 42 Stunden im Metallbade auf 290—340° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Äther ausgezogen und der aufgelöste Teil im Hochvakuum destilliert. Bei 1 mm werden 42,4 g Destillat erhalten, die sich auf folgende Fraktionen verteilen: 1) 110 bis 140°, 14,2 g, 2) 140—155°, 22,7 g, 3) 155—180°, 5,5 g. Bei mehrfacher Wiederholung der Dehydrierung erhielt man fast genau das gleiche Resultat.

Um die verschiedenen Dehydrierungsprodukte besser voneinander trennen zu können, wurden die erhaltenen 3 Fraktionen einer zweimaligen systematischen Fraktionierung unterworfen und dabei folgende Anteile gesondert aufgefangen:

- | | | | |
|----|------|-------------------|--|
| a) | Sdp. | 95—120°, 0,4 mm, | 4,7 g farbloses, ziemlich dünnflüssiges Öl |
| b) | „ | 120—130°, 0,4 mm, | 3,6 g „ dünnflüssiges Öl |
| c) | „ | 130—140°, 0,4 mm, | 4,0 g gelbes, dickflüssiges Öl |
| d) | „ | 140—147°, 0,4 mm | 12,1 g „ „ „ |
| e) | „ | 147—150°, 0,1 mm, | 2,7 g „ zähes Öl |
| f) | „ | 150—160°, 0,1 mm, | 7,2 g „ „ „ |
| g) | „ | 160—180°, 0,1 mm, | 2,9 g rötliche, halb feste Masse |

Alle diese Fraktionen (mit Ausnahme von g) wurden direkt in Pikrate verwandelt durch Mischen mit heissen konzentrierten Lösungen der gleichen Gewichtsmenge Pikrinsäure. Zum Verdunsten des Alkohols wurden die Gemische in Porzellanschalen gegossen und die in fast allen Fällen festen Rückstände durch Aufstreichen auf Ton von beigemengtem Öl befreit. Die Krystalle wurden dann aus Methylalkohol umkrystallisiert, wobei es bei allen Fraktionen gelang, zu ganz reinen Pikraten zu kommen.

Fraktion a. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren erhält man ein orangerotes Pikrat, das nach Smp. und Mischprobe 138° identisch ist mit dem gleichschmelzenden Pikrat des von *Ruzicka* und *Steiger*¹⁾ bei der Dehydrierung des amorphen Säuregemisches aus Weich-manilakopal erhaltenen Naphtalinkohlenwasserstoffs C₁₃H₁₄. Der Kohlenwasserstoff wurde aus dem Pikrat regeneriert und ins Styphnat verwandelt. Die hell orangeroten Nadelchen schmelzen nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 131° und waren nach der Mischprobe identisch mit dem bei gleicher Temperatur schmelzenden Styphnat des von *Ruzicka* und *Steiger* hergestellten Kohlenwasserstoffs.

Fraktion b. Dieselbe besteht aus einem Gemisch zweier Kohlenwasserstoffe, die beide ein Pikrat geben. Durch mehrmalige fraktionierte Krystallisation kann die Hauptmenge in Form des bei 138°

¹⁾ Helv. 9, 975 (1926).

schmelzenden Pikrats des Trimethyl-naphtalins erhalten werden, das sich nach einer Mischprobe mit dem aus a gewonnenen Präparat als identisch erwies. Aus der Mutterlauge wurde eine kleine Menge des ebenfalls bei 138° schmelzenden, aber rot gefärbten Pikrats des Kohlenwasserstoffs $C_{17}H_{20}$ isoliert, die gemischt mit dem obigen orangefarbenen Pikrat eine Schmelzpunktsdepression auf etwa 110—115° erleidet, sich dagegen als identisch erweist mit dem Präparat, das in grösster Menge aus der Fraktion d erhalten wurde. Dieses zweite Pikrat unterscheidet sich vom ersteren in allen Fällen, wo es isoliert wurde, durch die tiefere rote Farbe.

Fraktion c. Hier wurde auch ein Gemisch der gleichen zwei Pikrate erhalten, wie aus Fraktion b mit dem Unterschiede, dass in diesem Falle das Mengenverhältnis der beiden umgekehrt war.

Fraktion d. Daraus war nur das rote Pikrat des $C_{17}H_{20}$ vom Smp. 138° zu isolieren, das schon nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol ganz rein war.

Fraktion e und f. Beide liefern ein Gemisch des Pikrats des $C_{17}H_{20}$ mit Pimanthren-pikrat, mit dem Unterschiede, dass letzteres in der höhersiedenden Fraktion in beträchtlicherem Prozentgehalte vorkommt. Die Arbeitsweise war in beiden Fällen annähernd die gleiche. Durch zweimalige Krystallisation des rohen Pikratgemisches wird das rote Pikrat vom Smp. 138° rein erhalten. Die Mutterlauge vom ersten Umkrystallisieren liefert nach mehrmaligem fraktioniertem Krystallisieren gelbe Nadelchen vom Smp. 132—133°, die mit dem gleich schmelzenden Pimanthren-pikrat gemischt keine Depression geben. Mit Reten-pikrat (Smp. 124°) gemischt tritt dagegen eine starke Schmelzpunktsdepression ein (auf etwa 112—115°). Zur völligen Sicherstellung des Vorliegens von Pimanthren wurde aus dem Pikrat durch Erwärmen mit Natronlauge der Kohlenwasserstoff regeneriert, der ganz fest ist, nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 85—86° schmilzt und mit Pimanthren aus Dextro-pimarsäure keine Schmelzpunktsdepression zeigt. Ferner wurde ein Teil dieses Pimanthrens ins Styphnat verwandelt (Smp. 159°) und ein anderer Teil mit Chromsäure in bekannter Weise¹⁾ ins Chinon verwandelt (Smp. 166°), woraus man noch das Chinoxalin¹⁾ herstellte (Smp. 194—195°). Alle diese Präparate geben mit den entsprechenden gleichschmelzenden ausgehend von Dextro-pimarsäure gewonnenen Derivaten des Pimanthrens gemischt keine Schmelzpunktsdepression.

Fraktion g. Dieselbe wurde nicht direkt ins Pikrat verwandelt, sondern nochmals destilliert und dabei in folgende 2 Anteile zerlegt: 1) 145—165° (0,6 mm), 2,8 g, gelbgefärbtes zähes Öl und 2) 175—190° (0,6 mm), 1,2 g, rote halb feste Masse. Aus dem Anteil 1 konnte reines

¹⁾ Helv. 6, 689 (1923).

Pimanthren-pikrat erhalten werden. Die Unterfraktion 2 wurde mit 1,5 g Pikrinsäure in konzentrierter heisser alkoholischer Lösung versetzt. Beim Erkalten schieden sich dunkel-rotbraune Krystalle, mit Öl vermengt, ab. Nachdem diese durch Abpressen auf Ton soweit möglich vom Öl befreit waren, wurden sie aus Methylalkohol umkrystallisiert. Das nach mehrmaligem Umlösen erhaltene fast reine Produkt bildet feine dunkel braunrote Nadelchen die bei 210° schmelzen.

Da die Analysen von Präparaten verschiedener Darstellung nicht gut übereinstimmen und somit die einheitliche Natur des Pikrats nicht feststeht, kann über die Zusammensetzung keine bestimmte Angabe gemacht werden (Gef. C 63,2—64,7, H ca. 4,2, N 9,6—10,1%).

Dehydrierung der Agathen-disäure mit Schwefel.

40 g reiner Säure (aus Hartmanilakopal) wurden mit der 5 Atomen entsprechenden Menge Schwefel während 10 Stunden von 180—250° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Äther ausgezogen und das Gelöste im Hochvakuum destilliert. Infolge starken Schäumens war die Destillation schwer durchführbar und es blieb ein grosser zäher Rückstand zurück, der nach Zusatz von Eisenpulver kein weiteres Destillat mehr liefert. Die erhaltenen 12,5 g eines rötlichen zähflüssigen Öls wurden mit Kalilauge in saure und neutrale Bestandteile zerlegt. Die sauren Anteile bilden eine braune Schmiere, die vorläufig nicht weiter untersucht wurde. Die neutralen Teile (5 g) wurden im Hochvakuum mit Eisenpulver destilliert und das Destillat nochmals fraktioniert. Es siedet kontinuierlich von 120—200° (0,5 mm). Aufgearbeitet wurde es zusammen mit den Produkten der folgenden Dehydrierungsoperation, die unter Benützung der von *G. Dupont* und *Liman Cheung*¹⁾ bei der Dehydrierung von Abieten mit Schwefel als sehr günstig befundenen²⁾ Modifikationen ausgeführt wurde, die darauf hinauslaufen, dass der Schwefel portionsweise zugefügt wird und das ganze Dehydrierungsgemisch schliesslich unter Zusatz von Eisenpulver destilliert wird. Bei der Dehydrierung der Agathen-disäure war aber das Resultat nach diesem Verfahren nicht wesentlich besser als beim Arbeiten nach der gewöhnlich üblichen Weise.

50 g Agathen-disäure wurden bei einer Temperatur zwischen 200 bis 210° im Laufe von 5 Stunden mit 22 g Schwefel (= 4 Atomen) in einigen Portionen versetzt. Die Temperatur wurde im Laufe weiterer 5 Stunden langsam auf 250° erhöht und dann 1½ Stunden auf dieser Höhe gehalten. Das Reaktionsprodukt bildet eine nach dem Erkalten schwarze und feste Masse, die in einigen Portionen unter Zusatz der doppelten Gewichtsmenge Eisenpulver im Hochvakuum destilliert wurde. Das gesamte

¹⁾ Bull. de l'Institut du Pin, 1929, 183.

²⁾ Unsere Erfahrungen mit dieser Vorschrift beim Dehydrieren von Abieten bestätigen die Angaben von *Dupont* und *Liman Cheung*.

Destillat beträgt 9 g. Das rotgelbe dickflüssige Öl wurde nochmals unter Eisenzusatz destilliert. Es siedet dann innerhalb des oben angegebenen Intervalls, wobei die einzelnen Fraktionen etwas grösser sind als beim Arbeiten nach der obigen Vorschrift.

Beim weiteren Verarbeiten des Destillats nach der bei der Dehydrierung mit Selen beschriebenen Methodik gelang es nur die Anwesenheit des Pikrats des Trimethyl-naphtalins und des Pimanthrens durch Schmelzpunkt und Mischprobe der Pikrate und Styphnate nachzuweisen. Der Kohlenwasserstoff $C_{17}H_{20}$ konnte dagegen nicht beobachtet werden.

Dehydrierung der Tetrahydro-agathen-disäure.

50 g roher Tetrahydrosäure, d. h. das gesamte Produkt von der katalytischen Hydrierung der Agathen-disäure, wurden mit 80 g Selen nach *Diels* dehydriert (43 Stunden, 250—340°). Das Reaktionsprodukt wurde mit Äther ausgezogen (=11 g). Beim Destillieren bleibt die Hälfte davon im Rückstand. Nach zweimaligem Fraktionieren wurden folgende Fraktionen abgetrennt (0,6 mm): 1) 110—120°, 1,8 g, 2) 120 bis 130°, 1,8 g, 3) 130—142°, 1,3 g, 4) oberhalb 142°, 0,4 g. Aus allen diesen Fraktionen wurden die Pikrate hergestellt, wobei ausschliesslich rote Nadelchen erhalten wurden. Das gelbe Pikrat des Pimanthrens konnte nicht beobachtet werden. Aus der Fraktion 1 wurde bei wiederholtem Umkrystallisieren das Pikrat des Trimethyl-naphtalins erhalten (Schmelzpunkt und Mischprobe). Auch das aus dem regenerierten Kohlenwasserstoff hergestellte Umsetzungsprodukt mit Trinitro-resorcin war identisch mit dem Styphnat des Trimethyl-naphtalins (Schmelzpunkt und Mischprobe).

Aus den Fraktionen 2 und 3 wurde das Pikrat und Styphnat des Kohlenwasserstoffs $C_{17}H_{20}$ gewonnen (Schmelzpunkt und Mischprobe).

Die Fraktion 4 ergab ein dunkelbraunes schmieriges Pikrat, woraus nach Aufstreichen auf Ton und Erhitzen mit Natronlauge der Grundkörper regeneriert wurde. Das daraus hergestellte Pikrat wurde mehrmals aus Methylalkohol umkrystallisiert, wobei dunkel-rötlich-braune, metallglänzende Nadelchen vom Smp. 209—210° gewonnen wurden, die mit dem bei der gleichen Temperatur schmelzenden Pikrat, das bei der analogen Dehydrierung der Agathen-disäure erhalten wurde, keine Depression des Schmelzpunktes zeigt. Das Präparat ist selenhaltig und konnte vorläufig wegen der geringen Menge nicht eingehender untersucht werden.

Gewinnung und Oxydation des Kohlenwasserstoffs $C_{13}H_{14}$ (1,2,5-Trimethyl-naphtalin).

Dieser Kohlenwasserstoff wird in grösserer Menge am zweckmässigsten bereitet durch Dehydrieren der amorphen Harzsäuren des

Manilakopals mit Selen nach der Methode von *Diels*. Durch Schmelzpunkt und Mischprobe des Pikrats und Styphnats mit den früher von *Ruzicka* und *Steiger* durch Dehydrierung mit Schwefel gewonnenen Präparaten konnte deren Identität nachgewiesen werden.

Aus reinstem Pikrat regenerierter Kohlenwasserstoff schmolz bei 31—32°.

3,936 mg Subst. gaben 13,24 mg CO₂ und 2,91 mg H₂O
 $C_{13}H_{14}$ Ber. C 91,71 H 2,91%
 Gef. „ 91,74 „ 8,27%

Die Oxydation des aus dem reinen Pikrat regenerierten Kohlenwasserstoffs wurde wie früher mit Kaliumferricyanid durchgeführt. Es wurden so aus 5 g des Kohlenwasserstoffs 2,2 g unverändert zurückgewonnen und beim Extrahieren der mit Salzsäure angesäuerten alkalischen Lösung erhielt man 2,2 g roher saurer Oxydationsprodukte als gelbes Pulver. Dieses wurde übers Silbersalz in den Methylester umgewandelt, der nach viermaligem Umkrystallisieren bei 90—91° schmilzt.

4,343 mg Subst. gaben 10,12 mg CO₂ und 1,90 mg H₂O
 3,963 mg Subst. gaben 9,225 mg CO₂ und 1,67 mg H₂O
 $C_{16}H_{14}O_6$ Ber. C 63,56 H 4,67%
 Gef. „ 63,55; 63,49 „ 4,90; 4,72%

Es liegt danach also der Trimethylester einer Naphtalin-tricarbonsäure vor.

Das alte Präparat von *Ruzicka* und *Steiger* (l. c. 976), das durch Umkrystallisieren des rohen sauren Oxydationsprodukts gewonnen war und bei ca. 310° schmolz, liessen wir seinerzeit von einem auswärtigen Mikroanalytiker analysieren, wobei annähernd auf eine Naphtalin-dicarbonsäure stimmende Werte erhalten wurden (unten unter a Gef. angegeben). Die Wiederholung der Analysen des gleichen Präparates durch Herrn Dr. *M. Furter* ergaben etwas höhere Analysenwerte, die zwischen denen für eine Naphtalindicarbonsäure und eine Methyl-naphtalin-dicarbonsäure liegen (unter b).

b) 3,782 mg Subst. gaben 9,305 mg CO₂ und 1,60 mg H₂O
 3,740 mg Subst. gaben 9,215 mg CO₂ und 1,43 mg H₂O
 $C_{12}H_8O_4$ (Dicarbonsäure) Ber. C 66,67 H 3,71%
 $C_{13}H_{10}O_4$ (Methyl-dicarbonsäure) Ber. „ 67,78 „ 4,35%
 a) Gef. „ 66,74 „ 4,10%
 b) Gef. „ 67,13; 67,22 „ 4,73; 4,28%

Es liegt also anscheinend nicht ganz reine Methyl-naphtalin-dicarbonsäure vor.

Synthese des 1,2,5-Trimethyl-naphtalins (bearbeitet von *L. Ehmman*,
P. Jensen und *O. T. Lien*).

β -(*o*-Tolyl)-äthylalkohol. Dieser Alkohol wurde gewonnen durch Reduktion des *o*-Tolyl-essigesters nach der Methode von *Bouveault*¹⁾ Der Sdp. lag bei 118° (11 mm). Durch Erhitzen mit der 4—5-fachen

¹⁾ *J. v. Braun* und *F. Zobel*, B. 56, 2147 (1923) haben den Alkohol wahrscheinlich nach dem gleichen Verfahren gewonnen.

Menge einer 33-proz. Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig während 20 Stunden auf 100° erhielt man das dem Alkohol entsprechende Bromid¹⁾, das bei 120° (20 mm) sott.

4,350 mg Subst. gaben 8,61 mg CO₂ und 2,16 mg H₂O

C ₉ H ₁₁ Br	Ber. C 54,26	H 5,58%
Gef. „	53,98	„ 5,56%

α -Methyl- γ -(*o*-tolyl)-buttersäure (II). Eine Benzollösung von 1 Mol Methyl-malonester wurde mit 1,1 Mol zerstäubtem Natrium 2 Tage stehen gelassen. Nachdem das Natrium gelöst war, wurde mit dem oben erhaltenen Bromid (1 Mol) 8 Stunden im Ölbad gekocht. Nach der Aufarbeitung und Destillation wurde in über 50-proz. Ausbeute das bei 192—193° (16 mm) siedende Kondensationsprodukt gewonnen.

4,239 mg Subst. gaben 10,875 mg CO₂ und 3,08 mg H₂O

C ₁₇ H ₂₄ O ₄	Ber. C 69,9	H 8,2%
Gef. „	69,97	„ 8,13%

Die nach Verseifung des Kondensationsproduktes und Destillation der erhaltenen sauren Anteile gewonnene Monocarbonsäure II siedet bei 179—180° (16 mm).

3,640 mg Subst. gaben 10,025 mg CO₂ und 2,80 mg H₂O

C ₁₂ H ₁₆ O ₂	Ber. C 75,0	H 8,3%
Gef. „	75,11	„ 8,61%

Durch Kochen mit Thionylchlorid in Petrolätherlösung wurde aus der Säure das Chlorid hergestellt, das bei 146—147° (16 mm) siedet.

1,6-Dimethyl-5-keto-5,6,7,8-tetrahydro-naphthalin (III). 6 g des Säurechlorids wurden in 40 cm³ Petroläther mit 5 g Aluminiumchlorid einige Stunden gekocht und dann durch Zersetzen mit Eis aufgearbeitet. Das Keton wurde in 90-proz. Ausbeute als farbloses Öl vom Sdp. 153—155° (16 mm) erhalten, das nach kurzem Stehen erstarrt und dann bei 41—42° schmilzt. Das Semicarbazon desselben schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 194—195°.

1,5,6-Trimethyl-7,8-dihydro-naphthalin (IV). Das Keton wurde mit Methyl-magnesiumjodid umgesetzt und zum Schlusse noch 1 Stunde gekocht. Das erhaltene Reaktionsprodukt sott bei 130—131° (11 mm) und bestand schon aus dem Wasserabspaltungsprodukt des ursprünglich gebildeten tertiären Alkohols. Nach nochmaliger Destillation über Natrium, wobei der Sdp. unverändert bleibt, wurden die Daten bestimmt:

$d_4^{20} = 0,9760$, $n_D^{20} = 1,5672$, M_D Ber. für C₁₃H₁₆ $d_4 = 55,97$, Gef. = 57,63,

EM_D also = 1,66

¹⁾ Von *J. B. Shoemith* und *R. J. Connor*, Soc. **1927**, 1769 aus dem Alkohol durch Behandeln mit Phosphorpentabromid oder wässrige Bromwasserstoffsäure erhalten.

Dehydrierung. Das Dihydroprodukt wurde mit der gleichen Gewichtsmenge Selen 48 Stunden von 280—340° erhitzt. Der durch Destillation des Reaktionsproduktes gewonnene Kohlenwasserstoff (V) wurde nochmals über Natrium destilliert, wonach er bei 147—148° (11 mm) siedet.

$d_4^{22} = 1,0103$, $n_D^{22} = 1,6093$, M_D Ber. für $C_{13}H_{14}$ $\bar{v}_5 = 55,50$, Gef. = 58,32 $EM_D = 2,83$

Das Pikrat des Kohlenwasserstoffs schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 137—138° und gibt mit dem bei gleicher Temperatur schmelzenden Pikrat des Trimethyl-naphtalins aus Agathendisäure keine Schmelzpunktsdepression.

4,109 mg Subst. gaben 8,58 mg CO_2 und 1,68 mg H_2O
 $C_{19}H_{17}O_7N_3$ Ber. C 57,12 H 4,28%
 Gef. „ 56,95 „ 4,57%

Das Styphnat schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 131° und gibt mit dem gleich schmelzenden Produkt aus Agathendisäure gemischt keine Schmelzpunktsdepression.

Über den Kohlenwasserstoff $C_{17}H_{20}$.

Der aus dem reinsten Pikrat vom Smp. 138—139° durch Erwärmen mit Natronlauge regenerierte Kohlenwasserstoff siedet als dickflüssiges farbloses Öl sehr scharf bei 138—139° (0,8 mm). $\alpha_D = 0$.

$d_4^{16} = 1,027$, $n_D^{16} = 1,6056$ M_D Ber. $C_{17}H_{20}$ $\bar{v}_6 = 73,50$, $C_{17}H_{20}$ $\bar{v}_5 = 71,77$, Gef. = 75,25

Danach ergibt sich für die Formel mit 6 Doppelbindungen $EM_D = + 1,75$ und für die mit 5 Doppelbindungen = + 3,48. $E\Sigma_D$ für die erstere Formel wäre = 0,78 und für die zweite = 1,54.

4,889 mg Subst. gaben 16,310 mg CO_2 und 3,90 mg H_2O
 4,890 mg Subst. gaben 16,320 mg CO_2 und 3,95 mg H_2O
 $C_{17}H_{20}$ Ber. C 91,01 H 8,99%
 $C_{16}H_{18}$ Ber. „ 91,37 „ 8,63%
 Gef. „ 91,03; 91,04 „ 8,95; 9,04%

Nach eintägigem Stehen war die ganze Substanz zu einer wachartigen Masse erstarrt. Flüssige Präparate des Kohlenwasserstoffs erstarren beim Impfen mit der festen Substanz fast momentan. Durch Aufstreichen auf eine Tonplatte wird der feste Anteil von einer geringen Menge flüssiger Beimengungen befreit. Er besitzt dann den Smp. von 35—36°. Dieses Präparat wurde nochmals destilliert und analysiert.

4,908 mg Subst. gaben 16,440 mg CO_2 und 3,91 mg H_2O
 5,196 mg Subst. gaben 17,380 mg CO_2 und 4,17 mg H_2O
 Gef. C 91,32; 91,22 H 8,91; 8,98%

Der Kohlenwasserstoff liess sich, wenn auch sehr mühsam, umkrystallisieren. Am besten gelang es durch sehr langsames Verdunsten

einer Lösung in einem Gemisch von Methyl- und Äthylalkohol. Man erhält so lange dünne farblose Nadelchen, die nach zweimaligem Umlösen bei 36—37°, also fast wie vor dem Umkrystallisieren, schmelzen. Die Analysenwerte zeigen wenig Änderung.

4,888 mg Subst. gaben 16,320 mg CO₂ und 3,98 mg H₂O
 5,112 mg Subst. gaben 17,050 mg CO₂ und 4,10 mg H₂O
 Gef. C 91,09; 91,00 H 9,11; 8,98%

Es gelang dann, ein Präparat des Kohlenwasserstoffs von noch höherem Schmelzpunkt zu gewinnen, indem das Pikrat nach Erreichung des Höchstschmelzpunktes noch zweimal unkrystallisiert wurde und nachdem man den regenerierten Kohlenwasserstoff noch einigemal über Natrium destillierte. Beim Umkrystallisieren erhielt man so bei 42° schmelzende gut ausgebildete Krystalle. $\alpha_D = 0$ (in 3-proz. Chloroformlösung).

3,614 mg Subst. gaben 12,08 mg CO und 2,87 mg H₂O
 3,478 mg Subst. gaben 11,61 mg CO₂ und 2,76 mg H₂O
 Gef. C 91,16; 91,04 H 8,89; 8,88%

Von diesem Präparat wurde nochmals, unter Benützung des *Eykman*'schen Refraktometers und Pyknometers, die Molekularrefraktion bestimmt.

$d_4^{70} = 0,992$, $n_D^{70} = 1,5847$, M_D Ber. C₁₇H₂₀ $\bar{v} = 71,77$, Gef. 75,67, $EM_D = + 3,90$,
 $E \Sigma_D = + 1,74$

Rechnet man aus den bei 70° bestimmten Werten unter Zugrundelegung eines Temperaturkoeffizienten von 0,0007 für die Dichte und 0,0004 für den Brechungsexponent die Daten für 16° aus, so erhält man Zahlen, die mit den oben für den flüssigen Kohlenwasserstoff angegebenen gut übereinstimmen, nämlich $d_4^{16} = 1,030$ und $n_D^{16} = 1,6063$.

Über die krystallographische Untersuchung berichtet Frl. *S. Nanninga* (Mineralog.-geol. Institut der Universität Utrecht):

Die Krystalle waren nicht besonders gut ausgebildet, so dass man grosse Abweichungen bei verschiedenen Individuen bekam. Die Prismazone war gebildet von (010), (110), (210). Die Pyramiden (211) reflektierten sehr gut. Die Krystalle zeigten rhombische Symmetrie. Aus den Normalwinkeln ergab sich für das Achsenverhältnis a:b:c = 0,613:1:0,186 (vgl. Figur 1).

Normalwinkel (010), (110) 57° 37' ($\pm 20'$)
 Normalwinkel (010), (210) 72° 31' ($\pm 5'$)
 Normalwinkel (210), (211) 57° 49' ($\pm 15'$)

Es sind hier die Mittelwerte von Messungen an vier verschiedenen Krystallen angegeben. Die maximalen Abweichungen vom Durchschnittswert sind in Klammern beigefügt.

Die Krystalle sind nach der c-Achse gestreckt. Verwechselt man a gegen b, dann wird das Achsenverhältnis a:b:c = 1,632:1:0,303.

Optische Messungen waren nicht möglich, da jede Imbibitionsflüssigkeit den Schmelzpunkt bis zur Zimmertemperatur herabsetzte.

Pikrat. Analysiert wurden 3 verschiedene Präparate, die annähernd den gleichen Smp. hatten (138—139°). Das Präparat c lieferte den bei 42° schmelzenden Kohlenwasserstoff.

- a) 5,142 mg Subst. gaben 11,470 mg CO₂ und 2,44 mg H₂O
5,160 mg Subst. gaben 11,530 mg CO₂ und 2,45 mg H₂O
- b) 4,694 mg Subst. gaben 10,490 mg CO₂ und 2,16 mg H₂O
4,870 mg Subst. gaben 10,860 mg CO₂ und 2,22 mg H₂O
2,518 mg Subst. gaben 0,205 cm³ N₂ (19°, 749 mm)
2,420 mg Subst. gaben 0,198 cm³ N₂ (20°, 749 mm)
- c) 4,112 mg Subst. gaben 9,16 mg CO₂ und 1,82 mg H₂O
3,772 mg Subst. gaben 8,415 mg CO₂ und 1,655 mg H₂O
2,627 mg Subst. gaben 0,207 cm³ N₂ (18°, 767 mm)

C ₁₇ H ₂₀ · C ₆ H ₃ O ₇ N ₃	Ber.	C 60,89	H 5,12	N 9,27%
C ₁₆ H ₁₈ · C ₆ H ₃ O ₇ N ₃	Ber.	„ 60,10	„ 4,83	„ 9,56%
	Gef. a)	„ 60,84; 60,95	„ 5,31; 5,31%	
	Gef. b)	„ 60,90; 60,84	„ 5,16; 5,10	„ 9,38; 9,40%
	Gef. c)	„ 60,76; 60,84	„ 4,96; 4,91	„ 9,33%

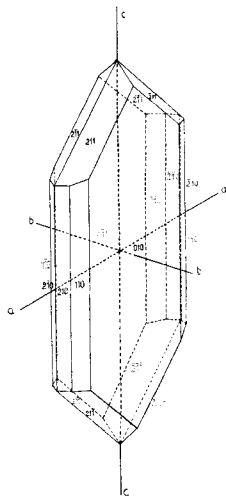


Fig. 1.

Kohlenwasserstoff C₁₇H₂₀

Titration des Pikrats¹⁾. Die abgewogene Substanzmenge wurde mit 5 cm³ absolutem Äther und 10 cm³ ausgekochtem Wasser gemischt und in Gegenwart von Phenolphthalein mit Barytwasser titriert.

0,0536 g Subst. verbr. 4,87 cm³ $\frac{1}{41,3}$ -n. Bariumhydroxyd

0,0575 g Subst. verbr. 5,23 cm³ $\frac{1}{41,3}$ -n. Bariumhydroxyd

C ₁₇ H ₂₀ · C ₆ H ₃ O ₇ N ₃	Ber. Mol.-Gew.	453,2
C ₁₆ H ₁₈ · C ₆ H ₃ O ₇ N ₃	Ber. „	439,2
	Gef. „	455; 454

¹⁾ Vgl. Helv. 6, 690 (1923).

Styphnat. Beim Mischen des Kohlenwasserstoffs in konzentrierter alkoholischer Lösung mit Trinitro-resorcin entsteht eine rote Lösung, die beim Erkalten orangefarbene Krystalle liefert. Der Smp. liegt bei 153—154° und wird nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol nicht geändert.

3,781 mg Subst. gaben	8,110 mg CO ₂	und	1,64 mg H ₂ O
4,348 mg Subst. gaben	9,320 mg CO ₂	und	1,93 mg H ₂ O
C ₁₇ H ₂₀ · C ₆ H ₃ O ₈ N ₃	Ber. C 58,82	H	4,94%
C ₁₆ H ₁₈ · C ₆ H ₃ O ₈ N ₃	Ber. „ 57,99	„	4,66%
	Gef. „ 58,50; 58,40	„	4,85; 4,97%

Titration des Styphnats. Diese wurde in der beim Pikrat beschriebenen Weise durchgeführt. Der Umschlag war hier nicht so scharf wie bei der Titration des Pikrats.

0,0215 g Subst. verbr. 3,71 cm³ $\frac{1}{41,3}$ -n. Bariumhydroxyd

0,0462 g Subst. verbr. 7,93 cm³ $\frac{1}{41,3}$ -n. Bariumhydroxyd

0,0409 g Subst. verbr. 7,05 cm³ $\frac{1}{41,3}$ -n. Bariumhydroxyd

C ₁₇ H ₂₀ · C ₆ H ₃ O ₈ N ₃	Ber. Mol.-Gew.	469,2
C ₁₆ H ₁₈ · C ₆ H ₃ O ₈ N ₃	Ber. „	455,2
Gef. „	„	479; 481; 479

Katalytische Hydrierung des Kohlenwasserstoffs C₁₇H₂₀.

1,0 g des reinen Kohlenwasserstoffs wurden in Essigesterlösung mit 0,1 g Platinoxid nach Adams zu hydrieren versucht, wobei jedoch keine Wasserstoffaufnahme (auch nicht bei etwa 60°) erzielt werden konnte. Der unverändert regenerierte Kohlenwasserstoff wurde dann in Eisessiglösung in Gegenwart von Platinoxid hydriert, wobei ziemlich leicht 2 Mol Wasserstoff aufgenommen wurden. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum wird der vollständig erstarrende Rückstand aus einem Gemisch von Äthyl- und Methylalkohol umkrystallisiert, wobei das Tetrahydroprodukt in Form langer farbloser Nadeln vom Smp. 70—72° erhalten wurde. $\alpha_D = 0$ (in etwa 5-proz. Chloroformlösung).

3,476 mg Subst. gaben	11,42 mg CO ₂	und	3,28 mg H ₂ O
C ₁₇ H ₂₄	Ber. C 89,39	H	10,60%
	Gef. „ 89,60	„	10,56%

Dehydrierung des hydrierten Kohlenwasserstoffs mit Selen. 0,1 g dieses Kohlenwasserstoffs wurden in der oben beschriebenen Weise mit dem gleichen Gewicht Selen dehydriert. Das Reaktionsgemisch wurde mit Äther ausgezogen und das erhaltene fluoreszierende Öl ins Pikrat verwandelt. Nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol erhält man rote Nadelchen, die bei 138° schmelzen und mit dem Pikrat des

$C_{17}H_{20}$ gemischt keine Depression geben. Der aus diesem Pikrat regenerierte Kohlenwasserstoff wurde noch ins Styphnat verwandelt, das sich auch nach Schmelzpunkt und Mischprobe mit dem Styphnat des $C_{17}H_{20}$ als identisch erwies.

Behandlung des Kohlenwasserstoffs $C_{17}H_{20}$ mit Selen oder Schwefel.

Nach dem Erhitzen von 0,5 g des Kohlenwasserstoffs mit dem gleichen Gewicht Selen während 48 Stunden auf 340° und Aufarbeiten in der üblichen Weise wurde aus dem Reaktionsprodukt das Pikrat hergestellt. Bei dessen fraktionierter Krystallisation wurde nur das rote bei 138° schmelzende Pikrat des unveränderten Kohlenwasserstoffs erhalten. Von anderen Pikraten konnte keine Spur beobachtet werden.

Der gleiche Kohlenwasserstoff wurde mit 2 Atom Schwefel 8 Stunden von 180° bis auf 250° erhitzt, wonach der Schwefel verbraucht war. Bei der nachfolgenden Destillation blieb ein beträchtlicher Teil des Produkts im Destillationsrückstand und das Destillat lieferte wieder das bei 138° schmelzende rote Pikrat, das mit dem des Ausgangskohlenwasserstoffs nach Mischprobe identisch war.

Oxydation des Kohlenwasserstoffs $C_{17}H_{20}$ mit Kaliumferricyanid.

5,6 g des Kohlenwasserstoffs wurden unter ständigem Rühren mit einer Lösung von 115 g Kaliumhydroxyd und 660 g Kaliumferricyanid in 1700 cm^3 Wasser während 50 Stunden bei 60° oxydiert. Nach Zusatz von weiteren 264 g Kaliumferricyanid und 46 g Kaliumhydroxyd wird die Operation noch 50 Stunden fortgeführt, dann schliesslich nochmals 132 bzw. 23 g der beiden Stoffe zugesetzt und noch 30 Stunden erwärmt. Durch Extraktion des Reaktionsgemisches mit Äther konnte fast 1 g des Kohlenwasserstoffs regeneriert werden. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure und Extrahieren mit Äther werden 2,1 g eines gelben Pulvers gewonnen. Eine lange fortgesetzte Extraktion ergab noch etwa 0,6 g eines dunkel gefärbten, schmierigen Produkts.

Methylester des Oxydationsprodukts. Das gelbe Pulver wurde in der oben angegebenen Weise über das Silbersalz in den Methylester umgewandelt. Dieser krystallisiert aus der konzentrierten ätherischen Lösung in Nadeln. Der Sdp. liegt bei $165\text{--}170^{\circ}$ (0,8 mm). Nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol schmelzen die schwach grünlich gefärbten Nadelchen bei $155\text{--}156^{\circ}$.

4,595 mg Subst. gaben 11,625 mg CO_2 und 2,06 mg H_2O

4,033 mg Subst. gaben 10,19 mg CO_2 und 1,80 mg H_2O

$C_{18}H_{16}O_5$	Ber. C 69,20	H 5,17%
	Gef. „ 69,02; 68,91	„ 5,02; 5,00%

Die Analyse stimmt also auf den Dimethylester der Dicarbonsäure $C_{16}H_{12}O_5$.

Verseifung des Esters mit Bromwasserstoff. Eine kleine Menge Substanz wurde 2 Stunden mit 50-proz. Bromwasserstoffsäure gekocht. Die Lösung extrahierte man nach dem Verdünnen mit Wasser mit Äther. Das Verseifungsprodukt war in warmem Methylalkohol leicht löslich und krystallisierte daraus in Form feiner Nadelchen, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren bei 300° schmelzen (unter Zersetzung). Es wurden zwei verschiedene Präparate analysiert.

	a)	4,062 mg Subst. gaben 10,08 mg CO ₂ und 1,555 mg H ₂ O
		3,939 mg Subst. gaben 9,77 mg CO ₂ und 1,485 mg H ₂ O
	b)	3,819 mg Subst. gaben 9,445 mg CO ₂ und 1,50 mg H ₂ O
		6,178 mg Subst. verbrauchten 4,292 cm ³ 0,01-n. Natronlauge
C ₁₆ H ₁₂ O ₅	Ber.	C 67,58 H 4,26% Äquiv.-Gew. 142
	Gef. a) „	67,68; 67,65 „ 4,28; 4,22%
	Gef. b) „	67,61 „ 4,40% „ 144

Verseifung des Esters mit Lauge. 0,2 g des Di-esters wurden 6 Stunden mit 20-proz. alkoholischer Kalilauge gekocht. Nach dem Entfernen des Alkohols mit Wasserdampf bleibt eine klare Lösung zurück, die beim Schütteln mit Äther keine Substanz abgibt. Nach dem Ansäuern wurde mit Äther extrahiert. Das so erhaltene gelbliche Pulver reinigte man durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Methylalkohol, wobei ein Smp. von 304—305° (unter Zersetzung) erreicht werden konnte. Es gelangten wieder 2 Präparate zur Analyse.

	a)	3,665 mg Subst. gaben 9,035 mg CO ₂ und 1,41 mg H ₂ O
		3,496 mg Subst. gaben 8,675 mg CO ₂ und 1,38 mg H ₂ O
	b)	4,088 mg Subst. gaben 10,125 mg CO ₂ und 1,53 mg H ₂ O
		11,262 mg Subst. verbrauchten 7,926 cm ³ 0,01-n. Natronlauge
	Ber.	siehe oben
	Gef. a) C	67,24; 67,68 H 4,30; 4,42%
	Gef. b) „	67,55 „ 4,19% Äquiv.-Gew. 142,1

Die Substanz wurde im Hochvakuum der Sublimation unterworfen und das Sublimat vom unveränderten Schmelzpunkt gelangte nochmals zur Analyse.

	2,362 mg Subst. gaben 5,86 mg CO ₂ und 0,90 mg H ₂ O
	11,104 mg Subst. verbrauchten 7,750 cm ³ 0,01-n. Natronlauge
	Gef. C 67,66 H 4,26% Äquiv.-Gew. 143,3

Oxim. 0,3 g der Säure vom Smp. 304° wurden in methylalkoholischer Lösung mit 0,2 g Hydroxylamin-chlorhydrat und 0,7 g Natriumbicarbonat 4 Stunden gekocht. Das erhaltene Oxim war schwach gefärbt und konnte nur schwierig durch Umkrystallisieren aus Alkohol, worin es ziemlich schwer löslich ist, gereinigt werden, so dass die erhaltenen Analysenwerte nicht ganz mit der Theorie übereinstimmen, aber doch deutlich zeigen, dass ein Monoxim vorliegt. Der Smp. lag bei 240°.

	4,250 mg Subst. gaben 10,06 mg CO ₂ und 1,76 mg H ₂ O
	3,950 mg Subst. gaben 0,178 cm ³ N ₂ (22,5°, 745 mm)
C ₁₆ H ₁₃ O ₅ N	Ber. C 64,19 H 4,38 N 4,68%
	Gef. „ 64,56 „ 4,63 „ 5,17%

Isomerisation der Agathen-disäure mit Ameisensäure.

Reine Agathen-disäure (gewonnen aus Hartmanilakopal) wurde mit der 2½-fachen Gewichtsmenge 95-proz. Ameisensäure 4 Stunden in einem Ölbad auf 120—130° erhitzt. Die Säure geht zunächst unter Dunkelfärbung in Lösung. Nach halbstündigem Kochen beginnt sich ein farbloser Niederschlag abzuscheiden, der sich schliesslich soweit vermehrt, dass die ganze Masse in eine dicke Paste verwandelt wird. Nach Zusatz von Wasser wird der feinkörnige Niederschlag filtriert und gewaschen. Die Masse schmilzt bei 260—265° und kann nur schwierig aus Alkohol umkrystallisiert werden, da die dabei sich abscheidenden feinen nadelförmigen Krystalle mit einer geringen Menge amorpher Substanz gemischt sind. Die Reinigung gelingt besser, wenn man die rohe Säure in einem geringen Überschusse Natronlauge löst und die reichlich verdünnte Lösung (177 g Säure auf 5 l Wasser) mit Kohlen-säure sättigt. Der dabei entstehende gelblich gefärbte Niederschlag (= 17 g) wird durch ein Filtertuch filtriert und konnte aus Lösungsmitteln nicht in krystallisierter Form erhalten werden. Das klare schwach gelbe Filtrat wurde mit Essigsäure angesäuert und der farblose flockige Niederschlag filtriert und gewaschen. Er konnte sofort in gut krystallisierter Form gewonnen werden beim Umlösen aus wässrigem Methylalkohol oder wässrigem Äthylalkohol. Die so entstehenden feinen Nadelchen sind in allen Lösungsmitteln wesentlich schwerer löslich als die Agathen-disäure. Nach einmaligem Umkrystallisieren liegt der Smp. bei 270—271° und steigt schliesslich bis auf 287—288° (unter heftigem Aufschäumen aber ohne Verfärbung). Bei der Elementaranalyse werden ebenso wie von der Agathen-disäure richtige Werte nur erhalten, wenn die Verbrennung langsam geleitet wird.

$[\alpha]_D = + 12,84^\circ$ (in 2,18-proz. alkoholischer Lösung)

4,172 mg Subst. gaben 11,01 mg CO₂ und 3,38 mg H₂O

3,676 mg Subst. gaben 9,685 mg CO₂ und 2,895 mg H₂O

C ₂₀ H ₃₀ O ₄	Ber. C 71,81	H 9,04%
	Gef. „ 71,97; 71,85	„ 9,06; 8,84%

Dimethylester. Die fein gepulverte Substanz wird bei 60° in Wasser suspendiert und unter Benützung von Phenolphthalein als Indikator durch heftiges Schütteln mit 5-proz. Kalilauge neutralisiert. Die klare Lösung des Kaliumsalzes wird bei derselben Temperatur mit Silbernitrat gefällt. Das Silbersalz wird in ätherischer Suspension 14 Stunden mit Methyljodid gekocht. Nach dem Schütteln der ätherischen Lösung mit Lauge erhält man 7,9 g Ester (aus 9 g Säure), der beim Umkrystallisieren aus Methylalkohol in Form farbloser langer Nadelchen ausfällt, die bei 121—122° schmelzen.

$[\alpha]_D = + 6,09^\circ$ (in 5,26-proz. alkoholischer Lösung)

4,068 mg Subst. gaben 10,855 mg CO₂ und 3,40 mg H₂O

C ₂₂ H ₃₄ O ₄	Ber. C 72,78	H 9,35%
	Gef. „ 72,87	„ 9,34%

Zur Bereitung grösserer Mengen des Dimethylesters wurde die Säure mit Dimethylsulfat methyliert. Schon beim Arbeiten mit 2,2 Mol Dimethylsulfat erhält man eine 50-proz. Ausbeute an Di-ester, die noch wesentlich erhöht werden kann, wenn man einen grösseren Überschuss des Methylierungsmittels nimmt.

150 g roher Iso-agathen-disäure vom Smp. zwischen 260—270° wurden mit einer Lösung von 48 g Natriumhydroxyd (2,2 Mol) in 900 cm³ Wasser unter Umschütteln so lange am Wasserbade erwärmt, bis vollständige Auflösung stattgefunden hatte. Zu der gut gekühlten und kräftig gerührten Lösung wurden allmählich 137 g (2,2 Mol) Dimethylsulfat zugegeben. In wenigen Minuten wird der Inhalt des Reaktionsgefässes halbfest infolge Abscheidung des krystallisierten Dimethylesters. Nach 6-stündiger Einwirkung wurde von neuem mit Lauge und Dimethylsulfat in der obigen Weise behandelt. Der erhaltene neutrale Ester schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 120—121°.

Diäthylester. Derselbe wurde über das Silbersalz in der gleichen Weise wie der Dimethylester bereitet. Der Smp. des Rohproduktes liegt bei 97—99° und steigt nach dem Umkrystallisieren aus Äthylalkohol schliesslich bis zum Maximum von 102—103°. Die Substanz bildet glänzende Nadelchen.

$[\alpha]_D = + 9,67^\circ$ (in 5,17-proz. alkoholischer Lösung)

3,911 mg Subst. gaben 10,630 mg CO₂ und 3,465 mg H₂O

C₂₄H₃₈O₄ Ber. C 73,79 H 9,81%

Gef. „ 74,12 .. 9,91%

$d_4^{111} = 1,014$ (bestimmt im *Eykmann*-Pyknometer), daraus umgerechnet $d_4^{104} = 1,018$,

$n_D^{104} = 1,483$ (im *Eykmann*-Refraktometer), M_D Ber. für C₂₄H₃₈O₄ $[\eta] = 109,27$,

Gef. = 108,96, $EM_D = - 0,31$

Katalytische Hydrierung der Iso-agathen-disäure.

In Essigesterlösung oder in Eisessiglösung in Gegenwart von Platinoxyd nach *Adams* wird, besonders beim Erwärmen auf etwa 60°, sehr rasch 1 Mol Wasserstoff aufgenommen. Aktivierung des Katalysators durch Schütteln mit Luft nach *Willstätter*, sowie lange fortgesetztes Einwirken von Wasserstoff führt zu keiner weitergehenden Hydrierung. Die Ausgangssäure ist in warmem Eisessig löslich, das Hydrierungsprodukt fällt aber daraus teilweise in Form kleiner Nadelchen aus, die in den üblichen organischen Lösungsmitteln ziemlich schwer löslich sind, jedenfalls schwerer löslich als die Ausgangssäure. Durch Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol erhält man schliesslich eine Dihydrosäure vom Smp. 308—310° (unter Aufschäumen). $[\alpha]_D = + 16,03^\circ$

(in 0,53-proz. alkoholischer Lösung). Die Säure gibt bei der Verbrennung ein krystallisiertes Sublimat.

3,911 mg Subst. gaben 10,225 mg CO₂ und 3,335 mg H₂O

C ₂₀ H ₃₂ O ₄	Ber. C 71,37	H 9,61%
	Gef. „ 71,30	„ 9,54%

Dimethylester. Die Bereitung geschah übers Silbersalz in der oben beschriebenen Weise. Die glänzenden Nadelchen schmelzen nach einmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 109—110° und schliesslich bei 110—111°.

$[\alpha]_D = + 9,11^\circ$ (in 4,39-proz. alkoholischer Lösung)

3,709 mg Subst. gaben 9,82 mg CO₂ und 3,275 mg H₂O

C ₂₂ H ₃₆ O ₄	Ber. C 72,46	H 9,96%
	Gef. „ 72,21	„ 9,88%

Die Molekularrefraktion wurde in den *Eykman*'schen Apparaten bestimmt:

$d_4^{131} = 1,027$, daraus umgerechnet $d_4^{120} = 1,033$, $n_D^{120} = 1,477$

M_D Ber. für C₂₂H₃₆O₄ = 100,50, Gef. = 99,72, $EM_D = - 0,78$

Trockene Destillation der Iso-agathen-disäure.

22 g der reinen Säure wurden in einem Metallbade bei etwa 12 mm Druck solange auf etwa 290° erhitzt, bis die Kohlendioxydentwicklung aufgehört hat. Diese Operation wurde in einem Säbelkolben durchgeführt, wonach man das Zersetzungsprodukt im Hochvakuum destillierte. Das schwach gelblich gefärbte Destillat erstarrt beim Erkalten zu einer durchsichtigen, glasigen Masse; wenn die Abkühlung langsam vor sich geht, tritt teilweise Krystallisation ein. Als Destillationsrückstand bleibt nur eine geringe Menge eines dunkelgefärbten Produkts zurück. Das Destillat wurde in Äther aufgenommen und mit 5-proz. Kalilauge und Wasser geschüttelt. In Äther bleiben dann 0,08 g eines schwach gefärbten Öls gelöst.

Die alkalische Lösung des sauren Anteils wurde durch Erwärmen vom Äther befreit und nach dem Erkalten mit Eisessig gefällt. Der weisse, flockige Niederschlag wird mit Äther aufgenommen und die Lösung mehrmals mit Wasser gewaschen. Nach nochmaligem Destillieren des sauren Produkts im Hochvakuum und analogem Aufarbeiten mit Kalilauge erhält man keine Spur neutraler Anteile. Die aus der alkalischen Lösung gefällte Säure wurde filtriert, mit Wasser gut gewaschen und aus wässrigem Methylalkohol umkrystallisiert. Man erhält sie dabei in Form glänzender farbloser Plättchen, die bei 167—169° schmelzen. Bei 4-maligem Umlösen wurde schliesslich der sich nicht mehr ändernde Smp. von 177—178° erreicht. Der Sdp. liegt bei 181—184° (0,2 mm).

$[\alpha]_D = 2,13^\circ$ (in 2,81-proz. alkoholischer Lösung)

4,00 mg Subst. gaben 11,470 mg CO₂ und 3,790 mg H₂O

C ₁₉ H ₃₀ O ₂	Ber. C 78,55	H 10,42%
	Gef. „ 78,21	„ 10,60%

Methylester der Iso-nor-agathensäure.

Der über das Silbersalz in der beschriebenen Weise bereitete Methylester krystallisiert aus Methylalkohol in kleinen rhombischen Plättchen vom Smp. 84—86°. Nach 4-maligem Umkrystallisieren schmolz die Substanz bei 98—99° und änderte bei weiterem Umlösen den Schmelzpunkt nicht mehr.

$$[\alpha] = + 2,65^{\circ} \text{ (in 3,01-proz. alkoholischer Lösung)}$$

Die Molekularrefraktion wurde mit Hilfe der *Eykmán'schen* Apparate bestimmt:

$$d_4^{112} = 0,978, \text{ daraus umgerechnet } d_4^{102} = 0,985, n_D^{102} = 1,4864, M_D \text{ für } C_{20}H_{32}O_2$$

$$[\bar{r}] \text{ Ber. 89,14, Gef. 88,80, } EM_D = -0,34$$

4,048 mg Subst. gaben 11,68 mg CO₂ und 3,83 mg H₂O

C ₂₀ H ₃₂ O ₂	Ber. C 78,87	H 10,61%
	Gef. „ 78,69	„ 10,59%

Katalytische Hydrierung der Iso-nor-agathensäure.

In Eisessig- oder Essigesterlösung in Gegenwart von Platinoxid wird beim schwachen Erwärmen rasch 1 Mol Wasserstoff aufgenommen. Eine weitergehende Hydrierung konnte nicht erzielt werden. Beim Konzentrieren der Lösungen fällt das Hydrierungsprodukt als farblose, gelatinöse Masse von tiefem Schmelzpunkt aus, die durch Tetranitromethan nicht gefärbt wird. Auch Versuche, dieselbe aus Methyl- oder Äthylalkohol umzukrystallisieren, zeigten das gleiche Ergebnis. Die Säure wurde daher zur weiteren Verarbeitung verestert.

Methylester. In der beschriebenen Weise dargestellt und wiederholt aus Methylalkohol umkrystallisiert schmelzen die farblosen Nadelchen bei 80—81°. $[\alpha]_D = + 35,34^{\circ}$ (in 3,51-proz. alkoholischer Lösung).

Die Molekularrefraktion wurde unter Benützung der *Eykmán'schen* Apparate bestimmt: $d_4^{111} = 0,9714$, daraus umgerechnet $d_4^{102} = 0,9767, n_D^{102} = 1,4793$

$$M_D \text{ Ber. für } C_{20}H_{34}O_2 \text{ 89,61, Gef. 88,97, } EM_D = -0,64$$

4,210 mg Subst. gaben 12,10 mg CO₂ und 4,215 mg H₂O

C ₂₀ H ₃₄ O ₂	Ber. C 78,36	H 11,20%
	Gef. „ 78,38	„ 11,20%

Dehydrierung der Iso-agathendisäure.

10 g Substanz wurden mit 14 g Selen 30 Stunden von 250—340° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird mit Äther ausgezogen und dann zweimal fraktioniert destilliert, wobei man folgende Anteile absonderte (0,4 mm):

- 1) 138—141°, 0,7 g
- 2) 141—163°, 3,3 g
- 3) 163—180°, 0,5 g

Die Fraktion 1 wurde nochmals destilliert und die ersten Tropfen davon abgetrennt. Das daraus hergestellte Pikrat war rein gelb. Vom roten Pikrat des Kohlenwasserstoffs $C_{17}H_{20}$ war keine Spur zu bemerken. Die aus den Fraktionen 1 und 2 gewonnenen Pikrate waren identisch mit Pimanthren-pikrat (Schmelzpunkt und Mischprobe).

Die Fraktion 3 wurde zusammen mit einer grösseren Menge, herrührend von einer neuen Dehydrierung (1,3 g im ganzen), nochmals sorgfältig fraktioniert destilliert. Dabei wurden zwei etwa gleich grosse Fraktionen (bei 0,3 mm) vom Sdp. 155—170° und 170—185° erhalten. Die tieferen Fraktionen lieferte wieder Pimanthren-pikrat. Die höhere Fraktion gab dagegen ein dunkelbraun gefärbtes Umsetzungsprodukt mit Pikrinsäure, das nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol schliesslich hellbraunrote Nadelchen vom Smp. 160—161° bildete. Da weiteres Umkrystallisieren zu einer deutlichen Zersetzung führte, wurde aus dem ganzen Produkt durch Erhitzen mit Ammoniak der Kohlenwasserstoff regeneriert und die in geringen Mengen erhaltene krystallisierte farblose Masse durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt. 0,1 g der so gewonnenen Substanz wurde ins Pikrat verwandelt, das nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 163 bis 164° schmolz und das oben beschriebene Aussehen zeigte. Dieses Pikrat ist von dem oben beschriebenen aus Agathen-disäure erhaltenem ähnlich aussehendem zwar dem Schmelzpunkt nach deutlich verschieden, aber die Analysenwerte sind sehr ähnlich. Nur kann natürlich infolge der leichten Zersetzlichkeit des Pikrats keine sichere Schlussfolgerung aus den Analysenwerten gezogen werden (Gef. C 63,4, H 4,5, N 9,5%). Die Untersuchung dieser beiden Pikrate und der Kohlenwasserstoffe soll nochmals mit einer grösseren Menge Substanz an die Hand genommen werden.

Die Mikroanalysen wurden von Dr. *M. Furter* ausgeführt. Die Bestimmungen der Molekularrefraktion verdanken wir den Herren Dr. *H. W. Huyser* und Dr. *H. A. Bokenoogen*.

Organisch-chemisches Laboratorium der Universität Utrecht und
Laboratorium für allgemeine und analytische Chemie der Eidg.
Techn. Hochschule Zürich.

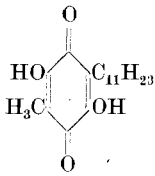
Über das Vorkommen von 2,6-Dimethoxy-chinon in *Adonis vernalis* L

von **Walter Karrer**.

(5. XI. 30.)

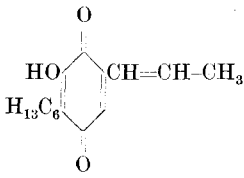
Bei der Aufarbeitung von *Herba adonidis vernalis* nach dem in den D. R. P. 480 410 und 484 361 niedergelegten Verfahren wird regelmässig ein gelb gefärbtes Nebenprodukt in kleiner Ausbeute erhalten. Diese Substanz habe ich gesammelt, bis ich etwa 30 g davon hatte (aus 4—5000 kg Droge). Nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol erhielt ich 25 g grosse, prächtige goldgelbe Prismen, deren nähere Untersuchung die interessante Tatsache ergab, dass es sich dabei um 2,6-Dimethoxy-chinon handelt.

Derivate des p-Benzochinons sind bis jetzt im Pflanzenreich nur wenige beobachtet worden, nämlich:



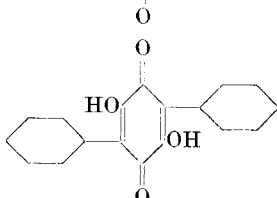
Embeliasäure (Stellung der Substituenten unsicher), aus den Früchten von *Ribes Embelia* = *Embelia Ribes* *Burm.*

A. Heffter und *W. Feuerstein*, *Arch. Pharm.* **238**, 15 (1900).



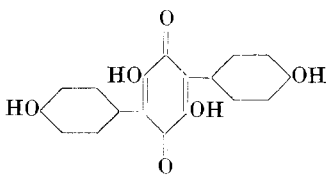
Perezon, aus der Wurzel von *Acourtia formosa* *Don.*

R. Leepin, *Diss. Basel* 1912; *Fr. Fichter*, *M. Jetter*, *R. Leepin*, *A.* **395**, 15 (1913).



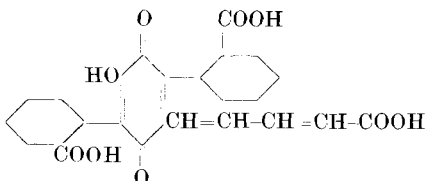
Polyporsäure, aus dem Pilz *Polyporus nidulans* (*Pers.*).

F. Kögl, *A.* **447**, 78 (1926).



Atromentin, aus dem Pilz *Paxillus atrotomentosus* *Batsch.*

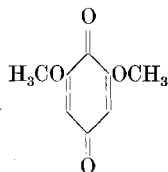
F. Kögl und *H. Becker*, *A.* **465**, 211 (1928).



Muscarufin, aus dem Fliegenpilz (*Amanita muscaria* *L.*).

F. Kögl und *H. Eratleben*, *A.* **479**, 11 (1930).

Zu diesen wenigen Vertretern gesellt sich also nun auch das aus *Adonis vernalis* isolierte Dimethoxy-chinon der Formel:



Es ist das einfachste Benzochinonderivat, das bis jetzt aus einer Pflanze isoliert worden ist. Die Farbe der goldgelben Krystalle stimmt auffallend mit derjenigen der schönen gelben Blüten von *Adonis vernalis* überein, aber trotzdem dürfen wir aus dieser Farbenübereinstimmung keine weiteren Schlüsse ziehen. Auch bei der Aufarbeitung von blütenloser Droge wurde stets Dimethoxy-chinon erhalten, das also aus dem grünen Kraut der Pflanze stammen muss. Die Ausbeute an Dimethoxy-chinon ist sehr klein, doch kann angenommen werden — die Farbe der Lösungen deutet darauf hin —, dass der wirkliche Gehalt der Droge an dieser Substanz ein grösserer ist.

Man kann natürlich die Frage aufwerfen, ob das Dimethoxy-chinon schon in der lebenden Pflanzenzelle vorhanden ist, oder ob es erst sekundär beim Trocknen oder bei der Verarbeitung der Droge gebildet wird. Nun ist bei der Oxydation (z. B. mit Chromsäure) verschiedener, natürlich vorkommender Oxyverbindungen (z. B. Syringasäure, Sinapinsäure, Antiarol) als Endprodukt 2,6-Dimethoxy-chinon erhalten worden. Diese Art der Entstehung scheint mir im vorliegenden Falle ausgeschlossen, da die Aufarbeitung der Droge eine sehr schonende ist. Eher könnte man an die Möglichkeit denken, dass das Dimethoxy-chinon aus Dimethoxy-hydrochinon entstanden sei, das schon durch den Sauerstoff der Luft leicht oxydiert wird. Da aber für eine solche Bildungsweise gar keine direkten Anhaltspunkte vorliegen und Dimethoxy-hydrochinon in Pflanzen meines Wissens noch nie aufgefunden wurde, so erscheint es höchst wahrscheinlich, dass das Dimethoxy-chinon in der lebenden Pflanze enthalten ist.

Die Isolierung des Dimethoxy-chinons aus *Herba adonidis vernalis* geschah folgendermassen:

Die Droge wurde mit 40-proz. Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur ausgerührt, und der filtrierte Auszug mit Adsorptionskohle behandelt. Das Kohleadsorbat wurde bei 30—35° getrocknet und dann mit heissem Chloroform extrahiert. Der auf diese Weise erhaltene Chloroformauszug wurde vom Lösungsmittel befreit (zum Schluss im Vakuum) und das zurückbleibende Öl mit Wasser und Äther in der Kälte ausgerührt. Die wässrige Lösung wurde im Vakuum bei maximal 40° stark eingengt, mit dem gleichen Volumen Äther versetzt und über Nacht

in den Eisschrank gestellt. Bis zum nächsten Morgen hatte sich das Dimethoxy-chinon in Form eines goldgelben, krystallinen Pulvers abgeschieden.

Zum Vergleich des natürlichen 2,6-Dimethoxy-chinons mit synthetisch dargestelltem habe ich nach den Angaben von *Graebe* und *Hess*¹⁾ Pyrogallol-trimethyläther zum 2,6-Dimethoxy-chinon oxydiert. Die beiden Substanzen stimmten in allen ihren Eigenschaften (Schmelzpunkt, Löslichkeit, leichte Sublimierbarkeit, Farbenreaktionen) vollkommen überein. Sowohl das natürliche als auch das synthetisch dargestellte Dimethoxy-chinon reduzierte ich ferner zu den Hydrochinonkörpern, die sich wiederum als vollkommen identisch erwiesen.

Wie schon in der Literatur angegeben, löst sich Dimethoxy-chinon sonderbarerweise in Alkali und zwar mit prachtvoll roter Farbe. *Pollak* und *Goldstein*²⁾ vermuten, dass dabei Anlagerungsprodukte entstehen könnten. Nun ist durch Arbeiten von *A. v. Bayer* und *V. Villiger*³⁾, und *H. v. Euler* und *J. Bolin*⁴⁾ bekannt, dass p-Benzochinon amphoterer Charakter hat. *Euler* hat nachgewiesen, dass das Chinon bei der Einwirkung von Alkali in Hydrochinon und ein höheres saures Oxydationsprodukt zerfällt. Wie sich die Sache bei 2,6-Dimethoxy-chinon verhält, wo die ortho-Stellungen zur einen CO-Gruppe besetzt sind, ist unbekannt. Auf folgendes Verhalten möchte ich aufmerksam machen:

Gibt man zu festem Dimethoxy-chinon 0,1-n. Natronlauge, so tritt Lösung ein, bevor eine Rotfärbung sich bemerkbar macht; allerdings dauert es nur wenige Sekunden, bis beginnende Rotfärbung auftritt. Besser kann man den Vorgang verfolgen, wenn man zu einer konzentrierten wässrigen (ca. 0,015 g pro 100 cm³), stark gelb gefärbten Lösung von Dimethoxy-chinon 0,1-n. NaOH zugibt. Die Gelbfärbung verschwindet momentan, es entsteht eine fast farblose Lösung. Diese hält einige Minuten an, wird dann allmählich rot und nach längerer Zeit tiefrot; durch Erhitzen kann der Vorgang beschleunigt werden. Säuert man die alkalische rote Lösung wieder an, so schlägt die Farbe plötzlich nach gelb um. Die sich abspielende Reaktion zwischen Dimethoxy-chinon und Alkali verläuft also sehr zögernd und geht über eine farblose Zwischenstufe. Es wäre zu begrüßen, wenn von anderer Seite weitere Versuche angestellt würden, um zu einer Formulierung dieses Reaktionsvorganges zu gelangen.

Experimenteller Teil.

Isolierung von 2,6-Dimethoxy-chinon aus Herba adonidis vernalis.

200 kg fein geschnittene Droge wurden mit 1800 Liter 40-proz. Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur ausgezogen. Nach dem Filtrieren und Auspressen wurde der alkoholische Auszug mit ca. 100 kg

¹⁾ A. **339**, 237 (1905).

³⁾ B. **34**, 2697 (1901).

²⁾ M. **29**, 138 (1908).

⁴⁾ Z. physik. Ch. **66**, 74 (1909).

Adsorptionskohle 5. Stunden ausgerührt, das Kohleadsorbat abgenutzt, mit Wasser gewaschen und bei 30—35° getrocknet. Das trockene Kohleadsorbat wurde dann mit heissem Chloroform 24 Stunden extrahiert und aus dem erhaltenen Auszug das Chloroform abdestilliert (gegen Schluss im Vakuum). Es hinterblieb ein dunkles, dickes Öl, das nun mit ca. 10 Liter Wasser und 10 Liter Äther ausgerührt wurde. Die wässrige Lösung wurde abgetrennt und noch zweimal mit je 10 Liter Äther ausgeschüttelt. Dann wurde die wässrige Lösung im Vakuum bei maximal 40° auf einen Liter eingengt, diese Lösung mit dem gleichen Volumen Äther versetzt und über Nacht in den Eisschrank gestellt. Am anderen Morgen hatte sich das Dimethoxy-chinon als goldgelbes, krystallines Pulver abgeschieden und konnte durch Filtration leicht gewonnen werden. Die durchschnittliche Ausbeute von mehreren solchen Ansätzen betrug 1,3 g.

30 g des auf diese Weise erhaltenen Rohproduktes wurden zweimal aus kochendem Alkohol umkrystallisiert: schöne goldgelbe Prismen, Smp. 250°. Der Mischschmelzpunkt mit synthetisch nach *Graebe* und *Hess* dargestelltem Dimethoxy-chinon lag ebenfalls bei 250°.

1 g des aus Alkohol krystallisierten Produktes wurde aus 100 cm³ heissem Eisessig umkrystallisiert; Smp. 251°.

Ferner wurde 1 g der Substanz im Vakuum sublimiert. Das Dimethoxy-chinon schied sich in der Vorlage in Form von prachtvoll glänzenden, goldgelben, grossen derben Nadeln ab; Smp. 250°.

Zu allen diesen Schmelzpunkten ist zu bemerken, dass stets von ca. 240° an eine beginnende Zersetzung eintritt, indem sich ein braunviolettes Sublimat bildet; dasselbe Verhalten wurde bei synthetisch dargestelltem 2,6-Dimethoxy-chinon beobachtet.

a) aus Alkohol krystallisierte Substanz:

3,897 mg Subst. gaben 8,159 mg CO₂ und 1,780 mg H₂O
 3,700 mg Subst. gaben 7,772 mg CO₂ und 1,674 mg H₂O
 4,061 mg Subst. gaben 8,541 mg CO₂ und 1,819 mg H₂O

b) aus Eisessig krystallisierte Substanz:

3,674 mg Subst. gaben 7,670 mg CO₂ und 1,680 mg H₂O
 3,630 mg Subst. gaben 7,620 mg CO₂ und 1,681 mg H₂O
 3,770 mg Subst. gaben 7,867 mg CO₂ und 1,787 mg H₂O

c) sublimierte Substanz:

3,557 mg Subst. gaben 7,440 mg CO₂ und 1,544 mg H₂O
 3,664 mg Subst. gaben 7,700 mg CO₂ und 1,595 mg H₂O
 3,810 mg Subst. gaben 7,992 mg CO₂ und 1,761 mg H₂O

C ₈ H ₈ O ₄	Ber.	C 57,14	H 4,80%
Gef. a)	„	57,10; 57,29; 57,36, Mittel 57,25	„ 5,11; 5,06; 5,01, Mittel 5,06%
Gef. b)	„	56,94; 57,20; 56,90, „ 57,01	„ 5,12; 5,18; 5,30, „ 5,21%
Gef. c)	„	57,05; 57,31; 57,21 „ 57,19	„ 4,86; 4,87; 5,16, „ 4,98%
2,968 mg subl. Subst. gaben (nach <i>Zeisel</i>) 8,215 mg AgJ			
0,1439 g Subst., 15,5 g Phenol, Δ = 0,44°.			

C ₈ H ₈ O ₄	Ber.	CH ₃ O 36,90%	Mol.-Gew. 168
Gef.	„	36,57%	„ 152

Reduktion des aus Adonis vernalis gewonnenen 2,6-Dimethoxy-chinons.

2 g Dimethoxy-chinon wurden in Wasser suspendiert und Schwefeldioxyd bis zur Sättigung der Lösung eingeleitet. Das Chinon ging bald vollständig in Lösung. Der Kolben wurde verschlossen über Nacht stehen gelassen und dann das entstandene Dimethoxy-hydrochinon mit Natriumchlorid ausgesalzen und aus Wasser umkrystallisiert. Die erhaltenen farblosen Nadeln schmolzen bei 160°. Der Mischschmelzpunkt mit synthetisch dargestelltem Dimethoxy-hydrochinon zeigte keine Depression.

3,782 mg Subst. gaben 7,865 mg CO₂ und 1,995 mg H₂O
 $C_8H_{10}O_4$ Ber. C 56,47 H 5,93%
 Gef. „ 56,72 „ 5,90%

Herrn F. Erne danke ich für die Ausführung der Mikroanalysen.

Basel, Laboratorien der F. Hoffmann-La Roche & Co.,
 Aktiengesellschaft.

**Die Zersetzung von Di-benzoyl-peroxyd durch
 ultraviolettes Licht**

von Fr. Fichter und Albert Schnider¹⁾.

(30. IX. 30.)

Wenn Di-acidyl-peroxyde als Zwischenprodukte der Kolbe'schen Elektrosynthese auftreten, so muss man erwarten, dass diese Di-acidyl-peroxyde ihrerseits durch geeignete Mittel auch ohne Elektrolyse unter Kohlendioxydabspaltung in die synthetischen Kohlenwasserstoffe übergehen. Bei der Zerlegung der Peroxyde durch Erwärmen tritt aber Explosion ein, und dabei steigert sich die Temperatur derart, dass die primär gebildeten Kohlenwasserstoffe oft sekundäre pyrochemische Umwandlungen erleiden; man erhält beispielsweise bei der thermischen Zersetzung des äusserst explosiven Di-acetyl-peroxyds mehr Methan als Äthan.

Ein Fortschritt in dieser Richtung ist nun Oswald James Walker²⁾ zu verdanken, dem es gelang, Di-acetyl-peroxyd durch Belichtung mit einer Quecksilberdampf Lampe fast glatt in Kohlendioxyd und Äthan zu spalten; bei dem von ihm mit *d* bezeichneten Versuch³⁾ erhielt er beispielsweise (abgesehen von untergeordneten Mengen von Äthylen,

¹⁾ Kurzer Auszug aus dem III. Teil der Dissertation A. Schnider, Basel 1930.

²⁾ Soc. 1928, 2044.

³⁾ Loc. cit. 2044.

Sauerstoff und Kohlenoxyd) auf 68,4 Vol. Kohlendioxyd 23,6 Vol. Äthan neben 3,9 Vol. Methan, während eine Zersetzung nach der Gleichung



auf 2 Vol. CO_2 1 Vol. C_2H_6 liefern müsste. Die Ausbeute an Äthan erreichte demnach 69% des nach dem entwickelten Kohlendioxydvolumen zu erwartenden.

O. J. Walker zieht freilich aus seinen Versuchen den Schluss, dass die Zersetzung des Di-acetyl-peroxyds durch ultraviolettes Licht nicht in einer einfachen Spaltung in Kohlendioxyd und Äthan beruhe. Er betont dann namentlich, dass beim explosiven Zerfall hauptsächlich Methan und Kohlendioxyd sich bilden. Will man aber diese Reaktion formulieren, so entsteht die grosse Verlegenheit, die Stoffe Methan und Kohlendioxyd mit der Formel des Di-acetyl-peroxyds zu verknüpfen; ohne wasserstoffärmere Nebenprodukte, die sich in den Rückständen der Zersetzungsversuche befinden müssen, ist das unmöglich. Nur die Untersuchung dieser (allerdings schlecht charakterisierten, oft verkohlten) Nebenprodukte wäre imstande, den Verlauf der thermischen Zersetzung restlos aufzuklären. Ausserdem wird in der angezogenen Arbeit der Zusammenhang der Acetatelektrolyse mit den Elektrolysen der homologen Säuren zu wenig berücksichtigt, die durch die Peroxyd- und Persäure-Hypothese (für die Fälle, wo Alkohole und ungesättigte Kohlenwasserstoffe entstehen) unter einem Gesichtspunkt zusammengefasst werden¹⁾.

Um an einem bekannten Beispiel die Wirkung des ultravioletten Lichtes kennen zu lernen, wählten wir das Di-benzoyl-peroxyd; allerdings handelt es sich dabei nicht um die Nachahmung einer *Kolbe'schen* Elektrosynthese, aber dieses Peroxyd bot den Vorzug, dass seine thermische Zersetzungen unter den verschiedensten Bedingungen genau untersucht sind²⁾.

¹⁾ Es sei uns hier gestattet, noch zwei kleine Missverständnisse in der Publikation von *O. J. Walker* richtig zu stellen. Er weist darauf hin, dass *R. E. Gibson*, Proc. Roy. Soc. Edinburgh **44**, 151 (1924), bei der Elektrolyse von Trichloressigsäure Hexachloräthan erhielt, und bemerkt dazu, das nach der Peroxydtheorie als Zwischenprodukt anzunehmende Di-trichloracetyl-peroxyd existiere nicht. *H. Gelissen*, Proefschrift Delft 1925, S. 46, hat aber das Peroxyd dargestellt und gezeigt, dass es beim Zerfall unter anderem nach der *Kolbe'schen* Reaktion Hexachloräthan liefert. — Ferner sagt *O. J. Walker*, die einzige elektrolytische Bildung von Methan aus Acetaten sei durch *Baur* mit kommutiertem Gleichstrom verwirklicht worden, Z. El. Ch. **29**, 105 (1923). Aber schon *J. Petersen* hat bei der Elektrolyse von geschmolzenem Kaliumbiacetat bei 155° (und mit anderen ähnlichen Mischungen) mit Gleichstrom Methan neben Äthan erhalten, Z. El. Ch. **20**, 328 (1915). Über die Bedeutung der höheren Temperatur dabei siehe *Fr. Fichter*, Helv. **13**, 81 (1930).

²⁾ *Fr. Fichter* und *A. Fritsch*, Helv. **6**, 335 (1923); *W. Dietrich*, Helv. **8**, 149 (1925); *J. Böeseken*, *H. Gelissen*, R. **43**, 869 (1924); *H. Gelissen*, *P. H. Hermans*, zahlreiche Abhandlungen B. **58** (1925) und **59** (1926); *H. Erlenmeyer*, Helv. **9**, 151, 819 (1926); **10**, 620 (1927).

Apparatur.

Ein Quarzglasrohr von flachgedrückter Form mit zwei runden Enden (Länge des flachen Teils 140 mm, mit beidseits 20 mm langen Ansätzen; Breite 25 mm, Höhe 11 mm; Bodenfläche ca. 35 cm²) und ein dieses umhüllendes Quarzglasrohr von 35 mm Durchmesser und 160 mm Länge werden durch Gummischlauchringe derart mit zwei aus gewöhnlichem Glas angefertigten Endstücken verbunden, dass ein in der Mitte aus Quarzglas bestehender *Liebig'scher* Kühler vorliegt. Die zu belichtende Substanz kommt in dünner Schicht auf den Boden des flachen Innenrohres zu liegen und kann dann, wenn das Kühlwasser durchströmt, ohne die Gefahr einer Erwärmung bis auf einen Abstand von 75 mm dem Quecksilberlichtbogen genähert werden.

Bei einzelnen Versuchen haben wir das Di-benzoyl-peroxyd direkt bestrahlt, indem es in flacher Schicht auf Glasplatten ausgebreitet wurde. Diese Platten aber müssen mindestens 150 mm von der Quarzlampe entfernt bleiben, um Verpuffung zu vermeiden, und auch dann wird ein gewisser Teil des entstehenden Diphenyls durch die Erwärmung verflüchtigt.

Um das sich bildende Kohlendioxyd zu messen, wurde das hintere Ende der Kühler- röhre mit einer Kalilaugewaschflasche, das vordere Ende mit zwei kleinen, mit abgemessenem, frisch titriertem Barytwasser beschicktem Waschfläschchen verbunden. Während der Belichtung wurde langsam ein kohlendioxyd-freier Luftstrom durchgesaugt. Der Rückstand in der Quarzglasröhre wurde zur Aufarbeitung herausgekratzt, und der Rest mit Chloroform herausgelöst.

Die Zersetzung von Di-benzoyl-peroxyd durch ultravioletes Licht.

Schon die ersten Versuche zeigten, dass die Zersetzung schwer bis zu Ende geführt werden kann. Das verwendete Di-benzoyl-peroxyd¹⁾ wurde vorsichtshalber noch einmal aus Chloroform unkrySTALLISIERt; Smp. 103°, Expl. 104—105°.

0,2761 g Subst. verbrauchten 24,6 cm³ 0,092-n. Na₂S₂O₃

C₁₁H₁₀O₄ Ber. O 6,609 Gef. O 6,56%

Gehalt an Peroxyd 99,2%

Nach kurzer Belichtung trübt das entweichende Gas die Bariumhydroxydlösung. Aber die anfängliche reichliche Entwicklung von Kohlendioxyd lässt bald nach:

Tabelle I.

0,2010 g C₁₄H₁₀O₁

Zeit (Minuten) . . .	15	30	45	60	75	90	105	120	180	480	720	1440
cm ³ 0,1-n. Ba(OH) ₂												
Gesamtverbrauch .	3,2	5,7	6,3	6,7	7,0	7,25	7,45	7,65	8,20	8,65	8,70	8,80
Prozent der theoretischen Kohlendioxydausbeute . . .	9,7	17,3	19,1	20,4	21,3	22,0	22,6	23,2	24,9	26,2	26,4	26,7

¹⁾ Wir verdanken es der Liebenswürdigkeit von Dr. H. Gelissen und der Firma *Noury & Van der Lande* in Deventer.

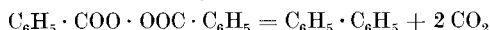
Den Grund erkennt man bei Betrachtung der bestrahlten Substanz ohne weiteres: das Gemisch der Zersetzungsprodukte bildet auf dem unveränderten Di-benzoyl-peroxyd einen zähen, glasigen, zusammenhängenden Überzug, dessen dunkelgelbe Farbe die ultravioletten Strahlen verschluckt und so eine durchgreifende Reaktion verhindert.

Die belichteten Substanzproben aus 20 Versuchen, zusammen 5,2 g, wurden nun ohne Rücksicht auf das noch vorhandene Di-benzoyl-peroxyd mit Wasserdampf destilliert. Dadurch gewinnt man mühelos Diphenyl und Benzoesäure, während ein amorpher harzartiger, in der Hitze dickflüssiger Rückstand im Kolben bleibt. Das erste, sauer reagierende Destillat wird mit Natriumcarbonat alkalisch gemacht und nochmals mit Wasserdampf destilliert, wobei nun reines Diphenyl (0,5 g) übergeht. Smp. 69°, nach Umkrystallisieren aus Alkohol Smp. 70°.

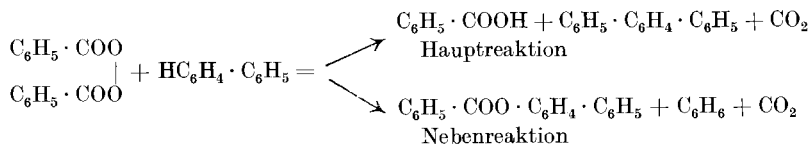
0,2310 g Subst. gaben 0,7921 g CO₂ und 0,1306 g H₂O

C ₁₂ H ₁₀	Ber. C	93,46	H	6,54%
	Gef. „	93,51	„	6,33%

Durch obige Titrations und diese Elementaranalyse ist festgestellt, dass das Di-benzoyl-peroxyd unter dem Einfluss des ultravioletten Lichtes nach der *Kolbe*'schen Synthese zerfällt:



Wir versuchten nun, die quantitativen Ausbeuten, bezogen auf das in Reaktion getretene Di-benzoyl-peroxyd, und die Natur der Nebenprodukte zu ermitteln. Die letzteren sind besonders wichtig, denn bei der thermischen Zersetzung bildet sich unter anderm regelmässig Terphenyl, C₆H₅ · C₆H₄ · C₆H₅, dessen Entstehung *H. Gelissen* und *P. H. Hermans*¹⁾ durch die Einwirkung von Di-benzoyl-peroxyd auf bereits vorhandenes Diphenyl nach dem R. H.-Schema erklären.



*H. Erlenmeyer*²⁾ hat später bewiesen, dass die Entstehung der in reichlicher Menge auftretenden Benzoesäure auf einer davon verschiedenen Reaktion beruht, indem nämlich ein Teil des Peroxyds in Sauerstoff und Benzoesäure-anhydrid zerfällt, worauf der Sauerstoff einen anderen Teil des Peroxyds unter Bildung von Wasser oxydiert und so die Gelegenheit zur Umwandlung des Anhydrids in Benzoesäure bietet.

Wegen der Möglichkeit einer sekundären Reaktion zwischen Di-benzoyl-peroxyd und bereits entstandenem Diphenyl ist die obige Aufarbeitungsmethode mit einer lange fortgesetzten Destillation mit Wasser-

¹⁾ B. 58, 285 (1925); 59, 662 (1925).

²⁾ Helv. 10, 620 (1927).

dampf nicht recht geeignet. Auch gelingt es nur schwer, das Diphenyl aus den dickflüssigen Harzrückständen völlig herauszubekommen. Darum wurde, nach Belichtung und Bestimmung des Kohlendioxyds, das unveränderte Peroxyd durch gelindes Erwärmen (60—70°) mit Aceton-haltiger Kaliumjodidlösung reduziert und in Kaliumbenzoat übergeführt. Die Titration mit 0,1-n. Natriumthiosulfat ergab dann die Menge des noch vorhandenen Peroxyds. Hierauf wurde die Lösung durch einen Alundumtiegel abfiltriert und so Diphenyl und harzige Anteile gesammelt. Die Trennung von Diphenyl und Harz erfolgt durch Destillation im Vakuum.

Das Filtrat vom Diphenyl reagiert sauer, weil es freie Benzoesäure enthält, die mit 0,1-n. Natronlauge titriert werden kann.

In Tabelle II sind 8 solcher Versuche vereinigt; bei den beiden letzten wurde das Di-benzoyl-peroxyd mit der 5-fachen Menge durchsichtigen Quarzpulvers verdünnt und länger belichtet und dadurch völlig zersetzt.

Tabelle II.

Vers. Nr.	Belich- tungs- dauer Std.	ange- wandt g	Peroxyd		gef. g	CO ₂	
			zersetzt g	zersetzt Anteil %		ber. g	Ausbeute %
1	6	0,2010	0,0663	33,0	0,0190	0,0241	78,8
2	6	0,2227	0,0712	31,9	0,0207	0,0259	80,0
3	6	0,2480	0,0769	31,1	0,0231	0,0279	82,6
4	6	0,2230	0,0713	32,0	0,0208	0,0259	80,0
5	6	0,2475	0,0817	33,0	0,0227	0,0297	76,4
6	6	0,2351	0,0776	33,0	0,0217	0,0282	77,0
7	12	0,2100	0,2100	100	0,0648	0,0762	85,0
8	12	0,2551	0,2551	100	0,0798	0,0927	86,0

Von der Gesamtmenge des bestrahlten Peroxyds der Versuche 1—6, 1,3773 g, waren zersetzt 0,4450 g; das aus den 6 Versuchen isolierte Diphenyl wog 0,21 g, während sich 0,2832 g hätten bilden können. Die Ausbeute betrug also 74,1% und hielt sich auf derselben Höhe wie die Ausbeute an Kohlendioxyd. Ausserdem blieb im Destillierkölbchen ein Rückstand von 0,039 g oder 8,7% vom Gewicht des zersetzten Di-benzoyl-peroxyds, so dass mit den etwa 0,06 g freier Benzoesäure, die durch Titration nachgewiesen wurden und die 13,4% der möglichen Menge ausmachen, unter Zugrundelegung der mittleren Kohlendioxydausbeute (79,1%) von Versuch 1—6 der Verbleib des verbrauchten Di-benzoyl-peroxyds nachgewiesen ist.

Bei einem grösseren Zersetzungsversuch mit im ganzen 90 g Di-benzoyl-peroxyd, die auf Glasscheiben offen 48 Std. lang belichtet wurden und bei denen ebenfalls das unzersetzte Peroxyd vor der Aufarbeitung durch Kaliumjodid reduziert wurde, kam ein Teil der in

Wasser unlöslichen Stoffe (Diphenyl + harzige Produkte) zur Vakuumdestillation, ein anderer Teil zur Destillation mit Wasserdampf unter vermindertem Druck. Aber ausser Diphenyl und einem Rest von Benzoesäure liess sich keiner der sonst vermuteten Stoffe wie Terphenyl oder Phenyl-benzoat auffinden. Das „Harz“, dessen Menge bei längerer Bestrahlung zunimmt, blieb amorph und gab keine irgend charakterisierbaren Stoffe.

Demnach besteht die im ultravioletten Licht vollzogene Zersetzung, soweit wir bis jetzt ermitteln konnten, zum Unterschied von den Reaktionen, die beim Erwärmen von Di-benzoyl-peroxyd verlaufen, nur in der Zerlegung in Kohlendioxyd und Diphenyl, die — was durch das Vorhandensein freier Benzoesäure bewiesen wird — begleitet ist von der durch *H. Erlenmeyer* nachgewiesenen intramolekularen Oxydation, die eben jene nicht charakterisierbaren Harze liefert.

Dieser Schluss wird bestätigt durch einen Belichtungsversuch mit Di-benzoyl-peroxyd in Chloroform. *J. Böeseken* und *H. Gelissen*¹⁾ haben durch Erwärmen dieser beiden Stoffe die Synthese der ω -Trichlor-p-toluylsäure vollzogen. Wir bekamen bei der Belichtung wohl eine Kohlendioxydentwicklung, aber die interessante ω -Trichlor-p-toluylsäure, oder ihr Verseifungsprodukt, die Terephtalsäure, liessen sich trotz Verwendung von 30 g Ausgangsmaterial nicht auffinden²⁾.

Andrerseits sei angeführt, dass die Zerlegung von Di-benzoyl-peroxyd in Diphenyl und Kohlendioxyd auch gelingt, wenn man das Peroxyd zwischen zwei Glasplatten bringt und mit stillen elektrischen Entladungen behandelt. Auch in diesem Fall wird das Produkt klebrig; die intramolekulare Oxydation und die sie begleitende Harzbildung lässt sich nicht ausschliessen.

Die Ausbeute an Diphenyl ist bei der ultravioletten Belichtung des Di-benzoyl-peroxyds etwas besser als bei der thermischen Zersetzung; *W. Dietrich*³⁾ gewann dort im günstigsten Fall 53,4% der theoretischen Ausbeute, während wir hier in den besten Versuchen über 70% gekommen sind.

Demnach ist die Zersetzung durch ultraviolettes Licht auch beim Di-benzoyl-peroxyd dazu geeignet, die *Kolbe*'sche Kohlenwasserstoffsynthese glatter zu vollziehen, als dies durch den Explosionsversuch möglich ist.

Basel, Anstalt für Anorganische Chemie, September 1930.

¹⁾ R. 43, 869 (1924).

²⁾ Es entstanden ausserdem Diphenyl, Hexachloräthan (aus dem Chloroform), Benzoesäure, Benzol (vgl. *H. Erlenmeyer*, *Helv.* 9, 151 (1929)) und vermutlich ein Säurechlorid.

³⁾ *Helv.* 8, 149 (1925).

Assemblée d'été de la Société suisse de Chimie,
à St-Gall, les 12 et 13 septembre 1930. à la „Handelshochschule“.

A. *Partie administrative.*

Le président, M. *Briner*, ouvre la séance le vendredi, 12 septembre, à 8 h. $\frac{1}{4}$, en souhaitant la bienvenue à tous les membres présents, et tout spécialement à M. le Professeur *Abderhalden*.

La proposition du comité de fixer à Berne la prochaine réunion d'hiver est adoptée.

Le président rappelle l'existence de l'*Aluminium-Fonds Neuhausen* et son but (subvention de recherches électrochimiques ou électrométallurgique ayant une utilité pour l'économie nationale).

Il recommande aux conférenciers de réserver la primeur des résumés de leurs communications aux journaux suisses: les «Actes» de la Société Helvétique des Sciences Naturelles, et les «*Helvetica*».

B. *Partie scientifique.*

Les communications suivantes furent présentées:

Le vendredi, 12 septembre, au matin, à la suite de la partie administrative:

1. *P. Ruggli* (Basel): Über eine neue Amidonaphthol-sulfosäure.
2. *P. Ruggli* (Basel): Über die färberischen Eigenschaften der Azofarbstoffe.
3. *A. St. Pfau* (Genève): Über einen neuen Weg zur Darstellung von ungesättigten primären Alkoholen.
4. *L. Duparc, P. Wenger et Ch. Urfer* (Genève): Contribution à l'étude de la synthèse de l'ammoniac (communiqué par *P. Wenger*).
5. *E. Abderhalden* (Halle): Neuere Ergebnisse auf dem Gebiete der Eiweissforschung.
6. *H. Emde* (Basel): Konfiguration der Morphinalkaloide.

Le samedi, 13 septembre, au matin:

7. *H. Emde* (Basel): Zur Biogenese des Morphins.
8. *L. Ruzicka* (Zurich): Zur Kenntnis der Agathen-disäure.
9. *M. Brunner* (Zurich): Über den explosiven Selbstzerfall des Acetylens.
10. *E. Briner* (Genève): Sur la valeur énergétique de la liaison ozonique.

MM. *Fichter*, obligé de rentrer à Bâle le vendredi soir, et *Porai-Koschitz*, retenu à Leningrad, ne présentèrent pas leurs communications annoncées au programme. M. *Porai-Koschitz* envoya un télégramme de Leningrad.

Le secrétaire: *Alf. Georg jun.*

Liste bibliographique
des travaux de chimie faits en Suisse
1930.

Avril.

85. *Andrianoff (N.)* und *Ansbacher (S.)*. Leber und Kupfer. Genf. Pathol. Inst. und Organ.-chem. Lab. der Univ. — Dtsch. med. Wochenschr. **56**, 357.
86. *Bernoulli (August Leonhard)*. Physikalisch-chemisches Praktikum. (Stuttgart) Basel.
87. *Blom (A. V.)*. Über Sedimetrie. Zürich. Materialprüfungsanstalt an der T. H. — Koll. Z. **51**, 186.
88. *Blom (A. V.)*. Wege zur Vervollkommnung der Anstrichprüfung. Zürich. Materialprüfungsanstalt an der T. H. — Mitt. Staatl. techn. Versuchsamt **18**, 53.
89. *Corbaz (Jean)*. Recherches sur la chloruration du naphthalène en phase dissoute. Thèse. Genève (Prof. Briner).
90. *Deshusses (Jean)*. Recherches sur la formation et la décomposition du cyanogène. Thèse. Genève (Prof. Briner).
91. *Fellenberg (Th. von)*. Über den Arsengehalt natürlicher und mit Arsenpräparaten behandelter Lebensmittel. Bern. — Bioch. Z. **218**, 300.
92. *Fierz-David (H. E.)*. Die Struktur von Textilfasern. Zürich. — Naturwiss. **17**, 703.
93. *Goig (Severiano)*. La compressibilité de l'oxyde de carbone à 0° et à la température ordinaire entre 50 et 130 atmosphères. Genève. Lab. de ch. théor. de l'Univ. — J. chim. phys. **27**, 212.
94. *Kohberg (Luisa)*. Weitere Untersuchungen über Fehlerquellen bei der forensischen Alkoholbestimmung. Zürich. Gerichtl.-med. Inst. — Dtsch. Ztschr. gerichtl. Med. **15**, 75.
95. *Lunderset (René de)*. Contribution à l'étude des dérivés des aminométhyl-oxy-anthraquinones. Thèse. Fribourg (Prof. de Diesbach).
96. *Miescher (Ernst)*. Beitrag zur Kenntnis der anomalen magnetischen Rotationsdispersion von Lösungen. Basel. Physikal. Anstalt. — Helv. phys. Acta, **3**, 33.
97. *Reichstein (Tadeus)* und *Beitler (Helmut)*. Die Zusammensetzung der Aromastoffe von gerösteter Cichorie. Zürich. — B. **63**, 816.
98. *Rupe (Hans)*. Anleitung zum Experimentieren in der Vorlesung über organische Chemie. 2. Aufl. (Braunschweig) Basel.
99. *Walraven (Frans van)*. Über das 1- γ -Phenyl-butylbromid und seine Verwendung zu Synthesen von optisch aktiven Körpern. Diss. Basel (Prof. Rupe).
100. *Wiegner (Georg)*. Über Wasserstoff- und Hydroxylionen in den Ionenschwärmen um suspendierte Teilchen und dispergierte Ultramikronen. Zürich. — Koll. Z. **51**, 49.
101. *Zollikofer (H.)*. Teerqualität und Ofenbetrieb. — Monats-Bull. Schweiz. Ver. Gas- und Wasserfachm. **10**, 96.

Mai.

102. *Berthoud (A.)*. Photobromuration des composés organiques à double liaison éthylénique. Neuchâtel. Institut de ch. de l'Univ. — Helv. **13**, 385.
103. *Feilkecht (W.)*. Untersuchungen über die Umsetzung fester Stoffe in Flüssigkeiten. Über die verschiedenen Modifikationen des Zinkhydroxyds. Bern. Anorg. Lab. der Univ. — Helv. **13**, 314.
104. *Fellenberg (Th. von)*. Zur Säurebestimmung in Brot. Bern. Lab. des Gesundheitsamtes. — Mitt. **21**, 99.
105. *Fichter (Fr.)* und *Goldach (Aron)*. Oxydationen mit Fluor. Die Rolle des labilen Peroxyds aus Schwefelsäure bei der Darstellung von Persulfat mittels Fluor. Basel. Anstalt für anorg. Ch. — Helv. **13**, 378.
106. *Fichter (Fr.)* und *Simon (Charles)*. Über Silberperphosphat. Basel. Anstalt für anorg. Ch. — Helv. **13**, 398.
107. *Gassmann (Th.)*. Übereinstimmende Ergebnisse über das Vorkommen einer dem Lecithin angehörenden, neuartigen Phosphorverbindung. Zürich-Vevey. — Z. physiol. Ch. **189**, 64.
108. *Geiger (Ernst)*. Zur Kenntnis der Cellulose-xanthogenate. Emmenbrücke. Chem. Lab. der Société de la viscose suisse. — Helv. **13**, 281.
109. *Geret (L.)*. Eine praktische Gelierprobe für gelierende Fruchtsäfte und Pektinpräparate. Rorschach. — Mitt. **21**, 116.
110. *Goldstein (Henri)* et *Grampoloff (Anghel Vladimir)*. Sur l'acide 5-nitro-2-iodobenzoïque. Lausanne. Lab. de ch. organ. de l'Univ. — Helv. **13**, 310.
111. *Havlicek (F. J.)*. Über die Kinetik der Rekombination des atomaren Wasserstoffs zu Molekülen. Zürich. Physik. Inst. der T. H. — Naturwiss. **18**, 531.
112. *Hofmann (Paul)*. Untersuchungen über die Bestimmung von Kohlenoxyd mittels Silberlösungen. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Bosshard).
113. *Kalberer (O. E.)*. Zum Nachweis des Obstweinessigs in Weinessig auf Grund des Werder'schen Sorbitverfahrens. Wädenswil. Schweiz. Versuchsanstalt. — Mitt. **21**, 93.
114. *Kalberer (O. E.)*. Verwendung der Jenaer Glasfilteriegel ohne Gummidichtung. Wädenswil. Schweiz. Versuchsanstalt. — Mitt. **21**, 96.
115. *Kalberer (O. E.)*. Die Anwendbarkeit der titrimetrischen Zuckerbestimmungsmethode Bruhns für Obst- und Traubenweine. Wädenswil. Schweiz. Versuchsanstalt. — Mitt. **21**, 114.
116. *Karrer (P.)* und *Helfenstein (A.)*. Über die Safranfarbstoffe. Zürich. Chem. Inst. der Univ. — Helv. **13**, 392.
117. *Kuhn (R.)*, *Winterstein (A.)* und *Kaufmann (W.)*. Über ein krystallisiertes Farbwachs. Zürich. Agrik.-chem. Lab. der T. H. — Naturwiss. **18**, 418.
118. *Ott (E.)*. Zur quantitativen Ammoniakbestimmung in synthetischem Ammoniakwasser. Schlieren-Zürich. — Ch.-Z. **54**, 412.
119. *Pallmann (Hans)*. Die Wasserstoffaktivität in Dispersionen und kolloiddispersen Systemen. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Wiegner).
120. *Reichstein (Tadeus)*. Aldehydsynthesen in der Furanreihe. Zürich-Albisrieden. — Helv. **13**, 345.
121. *Reichstein (Tadeus)*. Aldehydsynthesen. Vergleich der drei einfachsten 5-gliedrigen Heterocyclen. Zürich-Albisrieden. — Helv. **13**, 349.
122. *Reichstein (Tadeus)*. Ketonsynthesen in der Furanreihe. Zürich-Albisrieden. — Helv. **13**, 356.
123. *Risch (Karl)*. Über die Beziehungen zwischen der Färbbarkeit der Viscosekunstseide und ihren anderen chemischen und physikalischen Eigenschaften. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Jovanovits).
124. *Rosenthaler (L.)*. Über den Nachweis von Nickel in Drogen. Bern. — Pharmaz. Zentralhalle **71**, 241.

125. *Rosenthaler (L.)*. Mikrochemische Charakterisierung von Pflastern. Bern. — Pharmaz. Ztg. **75**, 435.
126. *Rosenthaler (L.)*. Beiträge zum Nachweis organischer Verbindungen. Bern. — Pharmaz. Ztg. **75**, 650.
127. *Rosenthaler (L.)*. Alizarinsulfosaures Natrium als Reagens auf Alkaloide. Bern. — Apotheker-Ztg. **45**, 638.
128. *Ruffy (J.)*. Comparaison du titrage par paliers de l'acide lactique du vin et de son dosage par l'alcalinité des cendres. Berne. Lab. du Service féd. de l'Hygiène publique. — Mitt. **21**, 97.
129. *Rupe (H.)* und *Walraven (Fr. van)*. Synthetische Versuche mit dem optisch aktiven 1- γ -Phenyl-butylalkohol. Basel. Anstalt für organ. Ch. — Helv. **13**, 361.
130. *Schläpfer (P.)*. Über die Eigenschaften von Teer-Erdölasphaltnmischungen. Zürich. — Petroleum **25**, 1457, 1685.
131. *Schmid (Alfred)* und *Winkelmann (Willy)*. Abhängigkeiten des Potentials in fremdionigen Elektrolyten. Beitrag zur Frage der Potentialbildung. Basel. Physikal.-chem. Anstalt der Univ. — Helv. **13**, 304.
132. *Schweizer (Ch.)*. Die Methode zur Bestimmung der Triebkraft der Bäckereifehe. Bern. Lab. des Gesundheitsamtes. — Mitt. **21**, 117.
133. *Spiegelberg (Hans)*. Über die Kolbe'sche Elektrosynthese bei der cis-Cyclopropan-1,2-dicarbonssäure und beim Halbester der cis-Cyclopropan-1,2-dicarbonssäure. Diss. Basel (Prof. Fichter).
134. *Werder (J.)*. Bemerkungen zum Sorbitverfahren. Bern. Lab. des Gesundheitsamtes. — Mitt. **21**, 121.
135. *Widmer (A.)* und *Kalberer (O. E.)*. Die Entsäuerung unvergorener Traubensäfte mittels Dikaliumtartrat und kohlenurem Kalk. Wädenswil. Schweiz. Versuchsanstalt. — Mitt. **21**, 103.
136. *Züch (Clemens)*. Über die Zusammensetzung des beim Obstweinnachweis nach dem Sorbitverfahren entstehenden Niederschlages. Bern. Lab. des Gesundheitsamtes — Mitt. **21**, 121.

Jun.

137. *Baur (Emil)*. Elektromotorisches Verhalten des Hopcalit. Zürich. Physikal.-chem. Lab. der T. H. — Z. El. Ch. **36**, 410.
138. *Berthoud (A.)* et *Urech (Ch.)*. Isomérisation photochimique de l'acide allocinnamique en présence de l'iode. Neuchâtel. Inst. de ch. de l'Univ. — J. chim. phys. **27**, 291.
139. *D'Or (Louis)*. Dissociation thermique de la pyrite. Zurich. Lab. de ch. phys. de l'Univ. — J. chim. phys. **27**, 239.
140. *Emde (Hermann)*. Alkaloide und Kohlensäureassimilation. Biogenese des Morphins. Basel. — Naturwiss. **18**, 539.
141. *Kalberer (O. E.)*. Versuche zur Darstellung von Birn- und Traubengerbstoff und von Pektin. Wädenswil. Eidg. Versuchsanstalt. — Landwirtschaftl. Jahrbuch der Schweiz, **24**, 151.
142. *Kehl (Walter)*. Die Konfiguration des l-Tyrosins, l-Phenylalanins und l-Dioxyphenylalanins. Diss. Univ. Zürich (Prof. Karrer).
143. *Kouniniotis (Christos)*. Zur Kenntnis alkylierter Hydantoinderivate. Über Synthesen von Chinolonderivaten mittels Rhodanin. Diss. Univ. Zürich (Prof. Gränacher).
144. *Kuhn (Richard)*, *Winterstein (Alfred)* und *Kaufmann (Werner)*. Zur Kenntnis des Physalis-Farbstoffes. Zürich. Agrik.-chem. Lab. der T. H. — B. **63**, 1484.
145. *Landolt (Max)*. Einwirkung von Benzilsäure auf Säureamide. Kondensationen von Benzil-, Tolil- und Anisilsäure mit Phenolen und aromatischen Aminen. Diss. Freiburg (Prof. Bistrzycki).

146. *Lattmann (Werner)*. Konstitution und Reaktionsweise der Arylcyclohexanolone (Untersuchungen über synthetische Möglichkeiten in der Morphinreihe). Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Dr. Ebel).
147. *Lempen (Hans)*. Beitrag zur Kenntnis der Derivate des 1,1'(2,2'-Dioxy-dianthra-chinoly)-äthylens. Diss. Freiburg (Prof. v. Diesbach).
148. *Machemer (Hans)*. Die Autoxydation der Metallkomplexe des Indigos. Zürich. Lab. für allg. und anal. Ch. der T. H. -- B. **63**, 1341.
149. *Rosenthaler (L.)*. Untersuchungen über Bestandteile von Abführdrogen. Über ein Aloin des Handels. Bern. -- Pharm. Acta Helv. **5**, 59.
150. *Sänger (R.)*. Elektrische Momente einiger organischer Verbindungen. Zürich. -- Helv. phys. Acta **3**, 162.
151. *Steiger (O.)*. Dielektrische Messungen an Amidämpfen. Zürich. -- Helv. phys. Acta **3**, 161.
152. *Viaud (Pierre)*. Etude sur le pouvoir oxydant des chloramines. Thèse. Lausanne (Dr. Koetschet).
153. *Wick (August)*. Farbstoffe der Cyaninreihe aus orthosubstituierten Chinaldinen. Prom.-Arbeit T. H. Zürich (Prof. Kuhn).

Juillet.

154. *Bernoulli (August L.)* und *Sarasin (Alexander)*. Experimentelle Studien über den Einfluss der Konstitution auf die Schmelzdiagramme von Zweistoffsystemen aromatischer Verbindungen. Basel. Physikal.-chem. Anstalt der Univ. -- Helv. **13**, 511.
155. *Bernoulli (August L.)*, *Schenk (Max)* und *Hugenbuch (Werner)*. Vergleichende Untersuchungen über Quellung und Acetylierung von Cellulose. Basel. Physikal.-chem. Anstalt der Univ. -- Helv. **13**, 534.
156. *Berthoud (A.)* et *Urech (Ch.)*. Photoisomérisation de l'acide allocinnamique sensibilisée par l'iode. Neuchâtel. Inst. de ch. de l'Univ. -- Helv. **13**, 437.
157. *Briner (E.)* et *Deshusses (J.)*. Recherches sur l'action chimique des décharges électriques. La formation et la décomposition du cyanogène. Genève. Lab. de ch. techn. et théor. de l'Univ. -- Helv. **13**, 629.
158. *Briner (E.)* et *Susz (B.)*. Recherches sur l'action chimique des décharges électriques. Le rendement réel de la production de l'ozone par l'effluve et son amélioration. Genève. Lab. de ch. techn. et théor. de l'Univ. -- Helv. **13**, 678.
159. *Bosshard (E.)* und *Wildi (W.)*. Entfärbung und Entschwefelung von Mineralölen mit Silica-Gel und Bleicherde. Zürich. Techn.-chem. Lab. der T. H. -- Helv. **13**, 572.
160. *Decker (Herman)*. En-onium-konjugation als Ursache abnormer Reaktionen. Lausanne. -- Helv. **13**, 666.
161. *Duparc (L.)* et *Galopin (R.)*. Sur les variations de quelques propriétés optiques de l'octo-acétyl-saccharose en présence de l'air. Genève. Lab. de minéral. de l'Univ. -- Helv. **13**, 702.
162. *Duparc (L.)*, *Wenger (P.)*, et *Cimerman (Ch.)*. La décomposition de l'azoture de manganèse par l'hydrogène. Genève Lab. de ch. anal. de l'Univ. -- Helv. **13**, 675.
163. *Duparc (L.)*, *Wenger (P.)* et *Urfer (Ch.)*. Contribution à l'étude de la synthèse de l'ammoniac. Genève. Lab. de ch. anal. de l'Univ. -- Helv. **13**, 650.
164. *Fichter (Fr.)* und *Goldach (Aron)*. Oxydationen mit Fluor. Einwirkung von Fluor auf Lösungen der Salze von Zinn und Eisen; Darstellung von Kobalt(III)perchloratlösungen elektrochemisch und mit Fluor. Basel. Anstalt für anorg. Ch. -- Helv. **13**, 713.
165. *Haller (Robert)*. Untersuchungen über die reduktiven Eigenschaften der Wolle. Riehen bei Basel. -- Helv. **13**, 620.

166. *Karrer (P.) und Golde (Th.)*. Überführung von Crocetin in Crocetan. Zürich. Chem. Inst. der Univ. — Helv. **13**, 707.
167. *Karrer (P.) und Ishikawa (Selichi)*. Ester des Xanthophylls. Zürich. Chem. Inst. der Univ. — Helv. **13**, 709.
168. *Koetschet (J. et P.)*. Etude sur le pouvoir odorant des homovanillines. Zürich. Org.-techn. Lab. der T. H. — Helv. **13**, 474.
169. *Koetschet (J. et P.)*. Sur le 4-oxy-5-méthoxy-isophtalaldéhyde. Zürich. Org.-techn. Lab. der T. H. — Helv. **13**, 482.
170. *Koetschet (J. et P.) et Viaud (Pierre)*. Etude sur le pouvoir oxydant des chloramines. Lausanne. Lab. de ch. organ. de l'Univ. — Helv. **13**, 587.
171. *Lozeron (Henri)*. Synthèse de quelques éphédrines substituées. Thèse. Genève (Prof. Cherbuliez).
172. *Machemer (Hans)*. Die Konstitution der Metallkomplexe indigoider Farbstoffe. Zürich. T. H. — J. pr. **127**, 109.
173. *Monsch (Alfred)*. Elektrisch geheizter Schmelzpunktsapparat. Zürich. Org.-techn. Lab. der T. H. — Helv. **13**, 509.
174. *Niggli (Paul)*. Zur Stereochemie der Krystallverbindungen. Zürich. Mineralog. Inst. der T. H. — B. **63**, 1823.
175. *Pictet (Amé)*. Sur l'existence de deux modifications de l'octacétate de saccharose. Genève. Lab. de ch. org. de l'Univ. — Helv. **13**, 698.
176. *Reverdin (Frédéric)*. Sur quelques dérivés diacylés de la p-anisidine et de la p-phénétidine. Genève. Lab. de ch. org. de l'Univ. — Helv. **13**, 696.
177. *Rosenthaler (L.)*. Titrations mit Kaliumdichromat. Bern. — Pharmaz. Ztg. **75**, 808.
178. *Rosenthaler (L.)*. Kleine mikrochemische Beiträge. Über einen phytomikrochemischen Nachweis des Magnesiums. Bern. Pharmazeut. Lab. der Univ. — Mikrochemie **8**, 151.
179. *Ruggli (Paul) und Henzi (Ernst)*. Über Indol-derivate des Anthracens. Basel. Anstalt für org. Ch. — Helv. **13**, 409.
180. *Rupe (H.) und Bernstein (Feiga)*. Über den Einfluss der Stellung bestimmter Substituenten im Benzolkern auf die katalytische Hydrierung der Cyangruppe. Basel. Anstalt für org. Ch. — Helv. **13**, 457.
181. *Rupe (H.) und Buxtorf (Fr.)*. Über stickstoffhaltige, cyclische Verbindungen, die sich vom Campher ableiten. Basel. Anstalt für org. Ch. — Helv. **13**, 444.
182. *Treadwell (W. D.) und Bernasconi (Ed.)*. Versuche zur elektrometrischen Titration von Aluminium- und Magnesiumion nebeneinander. Zürich. Lab. für allg. und anal. Ch. der T. H. — Helv. **13**, 500. A. P.

Bei der Redaktion eingelaufene Bücher:

(Die Redaktion verpflichtet sich nicht zur Besprechung der eingesandten Werke).

Livres reçus par la Rédaction:

(La rédaction ne s'engage pas à publier des analyses des ouvrages qui lui sont soumis).

Constitution et thermochemie des molécules, par *Albert et Marcel Gosselin*, préface de *Camille Matignon*. 232 pages. Editeurs Les Presses universitaires de France, Paris, 1930.

Ein Menschenalter kolonialer Erfahrung auf der Insel Ceylon, von *Ch. Boehringer*. 98 S. Verlag Walther Dachsels, Leipzig, 1930. Geh. M. 3.60.

Glas, seine Herstellung und Verwendung, von *Dr. Fr. H. Zschacke*, Begleitwort von *Dr. Fr. Eckert*. XIV und 208 S. Verlag Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig, 1930. Geh. RM. 12.—, geb. RM. 13.50.

Handbuch der Anorganischen Chemie, herausgegeben von Prof. Dr. *R. Abegg* †, Dr. *Fr. Auerbach* † und Prof. Dr. *I. Koppel*. IV. Band, 3. Abt., 2. Teil, B, Lief. 1. XVI und 464 S. Verlag S. Hirzel, Leipzig, 1930. Geh. RM. 45.—.

Tables annuelles de Constantes et Données numériques, Rapport général, présenté au nom de la Commission permanente du Comité international pour l'année 1929. Secrétariat général *Charles Marie*, Docteur ès Sciences. 24 pages. 1930.

Erratum.

(13. VII. 30.)

Helv. **12**, 370 oben, (1929), Abhandlung *Emde*, Diastereomerie I, lies die Formel:

