

Der beim Eindampfen hinterbleibende Rückstand (65 mg) wurde aus 2 cm³ Pyridin umkrystallisiert. Die dabei ausgeschiedenen orangegelben Krystalle zeigten den Zersetzungspunkt 316–318° und waren identisch mit Rhein.

Oxydierte man Aloin unter den genau gleichen Bedingungen mit Eisenchlorid, so erhielt man in ähnlicher Ausbeute Aloe-emodin, das aus Alkohol in Form orangeroter Nadeln vom Zersetzungspunkt 220° krystallisierte und noch durch Überführung in Tribenzoyl-emodin vom Schmelzpunkt 233° charakterisiert wurde.

Zusammenfassung.

Nach einer geschichtlichen Übersicht über frühere Versuche zur Darstellung aktiver Inhaltsstoffe aus Sennesblättern wird erstmals eine genaue Vorschrift zur Isolierung und Reindarstellung ihrer hauptsächlichsten Wirkstoffe, der Sennoside A und B, die Glucosidnatur besitzen, gegeben. Es werden die Eigenschaften dieser Glucoside, ihre Spaltung in D-Glucose und die zugehörigen Aglucone, die Sennidine A und B, beschrieben. Auch wird gezeigt, dass sich beide Aglucone durch milde Oxydation in dasselbe Anthrachinonderivat, das Rhein (1,8-Dioxyanthrachinon-3-carbonsäure), überführen lassen.

Pharmazeutisch-chemisches Laboratorium
„Sandoz“ Basel.

253. Über die Löslichkeit der Alkalisalze von Hexanitro-diphenylamin in Wasser

von W. D. Treadwell und H. Hepenstrick.

(13. VIII. 49.)

Hexanitro-diphenylamin oder Dipikrylamin bildet mit zahlreichen Kationen mässig schwerlösliche Salze. *N. S. Poluektoff*¹⁾ benutzt eine Lösung von Natriumdipikrylaminat als Reagens auf Kalium, wobei das viel schwerer lösliche Kaliumsalz gefällt wird. *C. J. van Nieuwenburg* und *T. van der Hoek*²⁾ empfehlen diesen Nachweis des Kaliums auch in Gegenwart von Cäsium. *A. Winkel* und *H. Maas*³⁾ versuchten, die Schwerlöslichkeit des Kaliumsalzes zur gravimetrischen Kaliumbestimmung auszunützen. In einer Mischung von Wasser und Aceton haben sie die konduktometrische Bestimmung des Niederschlages vorgeschlagen.

*J. Kielland*⁴⁾ hat Löslichkeitsbestimmungen von Dipikrylamin und seinem Kaliumsalz auf kolorimetrischer Grundlage ausgeführt, im Zusammenharg mit Versuchen zur kolorimetrischen Schnell-

¹⁾ Mikroch. **14**, 265 (1933–34).

²⁾ Mikroch. **18**, 175 (1935).

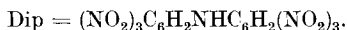
³⁾ Z. anorg. Ch. **49**, 827 (1936).

⁴⁾ B. **71**, 220 (1938).

bestimmung des Kaliums, wobei die intensiv rote Färbung des Anions gemessen wurde. In analoger Weise haben auch *J. M. Kolthoff* und *G. H. Bennix*¹⁾ die Löslichkeit von Kaliumdipikrylaminat bestimmt. Ihre Messungen scheinen auf einen grössern Temperaturkoeffizienten hinzudeuten als die Werte von *J. Kielland*. Durch Eindampfen der bei 30° gesättigten Lösung haben *O. C.* und *V. H. Dermer*²⁾ die Löslichkeit des Kalium- und des Natriumdipikrylaminates bestimmt. In Tabelle 1 sind die erwähnten Löslichkeitsbestimmungen zum Vergleich zusammengestellt.

Tabelle 1.

Autoren	Mole/l	0°	15°	25°	30°	35°	45°
<i>J. Kielland</i> ³⁾	HDip		0,8 · 10 ⁻⁵	1,2 · 10 ⁻⁵		1,7 · 10 ⁻⁵	
<i>J. Kielland</i> ³⁾	KDip		2,0 · 10 ⁻³	2,5 · 10 ⁻³		3,1 · 10 ⁻³	3,7 · 10 ⁻³
<i>Kolthoff</i> und <i>Bennix</i> ¹⁾	KDip	1,53 · 10 ⁻⁴		1,85 · 10 ⁻³			
<i>O. C.</i> und <i>V. H.</i> <i>Dermer</i> ²⁾	KDip				3,06 · 10 ⁻³		
<i>O. C.</i> und <i>V. H.</i> <i>Dermer</i> ²⁾	NaDip				2,52 · 10 ⁻¹		



Im Zusammenhang mit theoretischen Betrachtungen über Löslichkeit haben wir Löslichkeitsbestimmungen an Alkalidipikrylaminaten ausgeführt, über die im folgenden berichtet werden soll.

Darstellung der Salze.

Als Stoffe mit explosiven und allergischen Eigenschaften sind die Dipikrylamine vorsichtig zu handhaben. Dipikrylamin ist von mehreren Autoren⁴⁾ durch Nitrierung von Diphenylamin in konzentrierter Schwefelsäure dargestellt worden. Bei der Nachprüfung fanden wir die Arbeitsvorschrift eines nicht zitierten Autors⁵⁾ als geeignet:

Proben von 25 g Diphenylamin in 250 g konz. reiner Schwefelsäure wurden während 3 Stunden unter Kühlung in Salpetersäure eingetragen. Nach einer weiteren Stunde wurde vorsichtig, unter Vermeidung der Bildung nitroser Gase, bis zum Sieden des Heizwassers erwärmt und nach dem Abkühlen in kaltes Wasser gegossen. Umfällen mit Schwefelsäure und trocknen bei 110° lieferte ein Produkt vom Smp. 232,5—233° mit einer Ausbeute von 79%. Es wurden Ansätze bis zu 40 g getrocknet, ohne dass Zersetzung eintrat.

Aus der Lösung der Chloride von Kalium, Rubidium und Cäsium wurden die entsprechenden Dipikrylamine mit einer Lösung von Dipikrylamin in 0,5-n. NaOH gefällt. Die sofort ausfallenden roten Nadeln wurden mit Eiswasser gewaschen und aus Wasser umkristallisiert.

¹⁾ Ind. Eng. Chem. An. Ed. **11**, 94 (1939).

²⁾ Am. Soc. **61**, 3302 (1939).

³⁾ B. **71**, 220 (1938).

⁴⁾ Vgl. *Gnehm*, B. **7**, 1399 (1874); *Austen*, B. **7**, 1250 (1874); *Mertens*, B. **11**, 845 (1878); *Carter*, Z. f. ges. Spreng- und Schiesswesen **8**, 205 und 251 (1913).

⁵⁾ Z. f. ges. Spreng- und Schiesswesen **11**, 16 (1910).

Das Natrium- und das Lithiumsalz wurden erhalten durch langsames Eindampfen einer Lösung von Dipikrylamin in Natriumcarbonat resp. Lithiumchlorid auf die Hälfte und anschließende Kühlung der Lösungen während zwei Tagen auf 0°. Die erhaltenen Salze wurden zur Reinigung zweimal aus Wasser umkristallisiert.

Wenn auch die Alkalisalze des Dipikrylamins ohne Zersetzung bei 110° getrocknet werden konnten, zeigten sich dieselben, ebenso wie das Dipikrylamin, gegen Schlag empfindlich. Zur Orientierung hierüber wurden je 30 mg der Salze in Stanniolpapier gewickelt und unter einem eisernen Fallhammer geprüft. Zum Vergleich wurde Pikrinsäure verwendet. Hierbei ergaben sich die folgenden Resultate als Mittel von je 3 Versuchen:

Tabelle 2.

Substanz	Hammerfallhöhe zur Auslösung der Explosion
Pikrinsäure	30—40 cm
Kalium-dipikrylaminat	30—40 „
Rubidium „	20—30 „
Cäsium- „	30—35 „
Silber- „	10—15 „
Blei- „	15—20 „
Kupfer- „	15—20 „

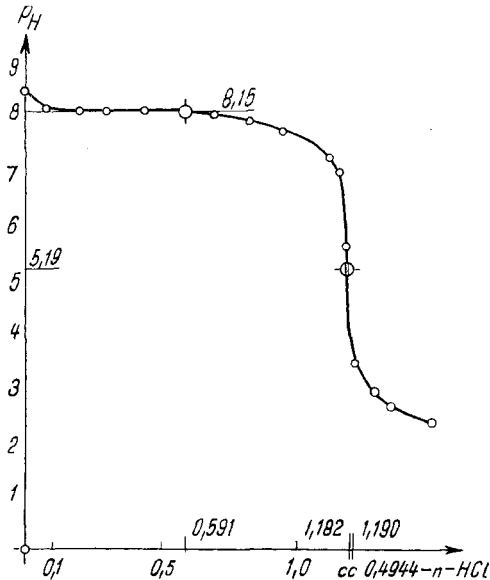


Fig. 1.

Titration von Natriumdipikrylaminat mit 0,4944-n. HCl

Analytische Bestimmung des Dipikrylamins.

a) Azidimetrische Bestimmung: Als Salze einer schwachen Säure können die Alkalidipikrylaminat durch azidimetrische Verdrängungstitration bestimmt werden, wie

folgendes Beispiel zeigt: 273,2 mg Natriumdipikrylaminat wurden mit 0,4944-n. HCl unter Verwendung einer Glaselektrode titriert. Dazu wurde die folgende Kette verwendet:

Hg	Hg ₂ Cl ₂ , KCl ges.	Natrium- Dipikryl- aminat + HCl	Glas	0,10-m. NaOOCCH ₃ 0,10-m. HOOCCH ₃ 0,10-m. NaCl	AgCl, Ag
----	---	--	------	---	----------

Äquivalenzpunkt bei $p_H = 5,19$; Verbrauch an HCl bis zum Äquivalenzpunkt: $1,182 \text{ cm}^3 = 99,2\%$ des Sollwertes ($1,190 \text{ cm}^3$); p_H nach häftiger Titration = 8,15. Fig. 1 zeigt den Verlauf der Titration.

Unter der Annahme eines Aktivitätskoeffizienten $f = 1$, resultiert für die Dissoziationskonstante des Dipikrylamins:

$$K_s = \frac{(H^+)(Dip^-)}{(HDip)} = 10^{-8,15} = 7,08 \cdot 10^{-9} \quad 1)$$

b) Spektralphotometrische Bestimmung: Lösungen des Kaliumdipikrylamins in vollständig kohlenstoffreiem Wasser zeigten bei Benützung der Quecksilberlampe und dem Zeiss-Filter L2 einen linearen Verlauf der relativen Extinktion $rE = \log I_0/I$, im Konzentrationsbereich von $2 \cdot 10^{-5}$ bis $2,5 \cdot 10^{-4}$ m. Es wurde mit einer Schichtdicke von 50 mm gearbeitet und reines Wasser als Vergleichsflüssigkeit verwendet. Fig. 2 zeigt die gefundene Abhängigkeit der Extinktion von der Konzentration. Für die Absorptionsgerade erhielt *Hepenstrick* mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate die Gleichung:

$$rE = 0,038 + 0,908 \cdot 10^4 m \quad 2)$$

wobei m die molare Konzentration der Lösung an Dipikrylamin bedeutet.

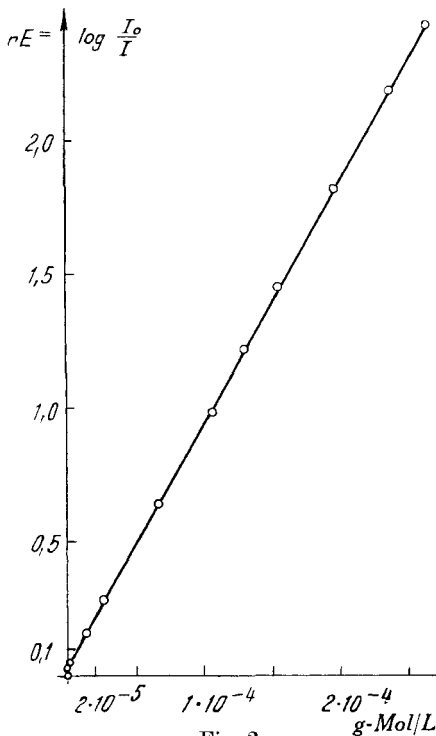


Fig. 2.

Extinktion von Kaliumdipikrylaminat
in wässriger Lösung

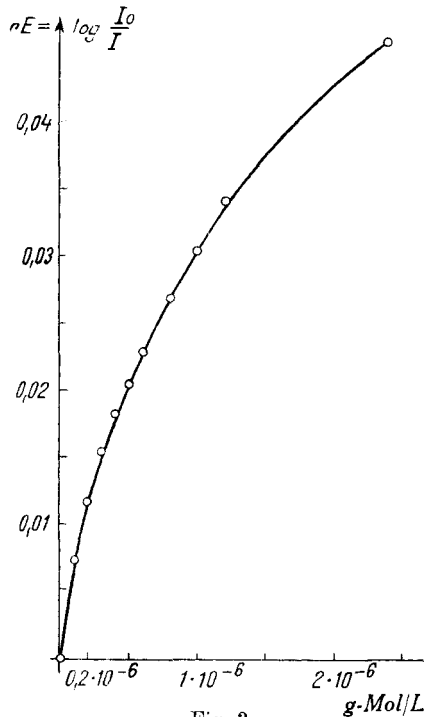
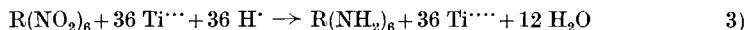


Fig. 3.

Extinktion von Dipikrylamin
in wässriger Lösung

Wässrige Lösungen von Dipikrylamin im Konzentrationsbereich von 0,2 bis $2,5 \cdot 10^{-6}$ m zeigten unter denselben Versuchsbedingungen wie bei Fig. 2, die in Fig. 3 dargestellte Extinktionskurve. Man soll daher zu analytischen Zwecken die spektral-photometrische Bestimmung nicht unter den in Fig. 2 dargestellten Konzentrationsbereich ausdehnen. Um genau reproduzierbare Werte zu erhalten, muss bei konstantem p_H -Wert gemessen werden.

c) Titanometrische Bestimmung: Nach *H. Rahtsburg* lassen sich die 6 Nitrogruppen des Dipikrylamins beim Erhitzen der Lösung unter Luftabschluss mit einem Überschuss von Titan(III)-salz quantitativ zu Aminogruppen reduzieren, nach dem Schema:



Den Überschuss des Titan(III)-salzes titriert der Autor mit Ferriammoniumalaun zurück, unter Verwendung von Rhodanion als Indikator. Wesentlich schärfer lässt sich der Endpunkt nach unsern Erfahrungen bei der elektrometrischen Titration mit einer blanken Platinsonde feststellen.

Zur Herstellung von Titan(III)chlorid sind wir von reinstem Titandioxyd ausgegangen. Durch Überleiten von Kohlenstofftetrachlorid-Dämpfen bei 450–500° wurde daraus Titan(IV)chlorid hergestellt und die konstant bei 134–135° siedende Fraktion verwendet. In der salzsäuren Lösung erfolgte die quantitative Reduktion zum Titan(III)chlorid an einer blanken Platinkathode mit 0,05 Amp/cm². Zur Ausführung der Reduktion unter vollständigem Luftabschluss diente eine von *W. D. Treadwell* und *R. Nieriker*¹⁾ entwickelte Apparatur. Es wurden bis zu ca. 0,324-m. Lösungen von TiCl₃ in 0,8-n. HCl hergestellt.

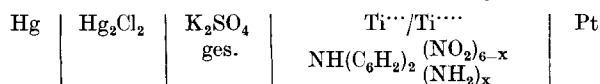
Bei fortgesetzter Elektrolyse ging die bekannte violette Lösung des Titan(III)chlorids über einen braunen Ton schliesslich in eine blaue Lösung über, deren Färbung weitaus am intensivsten war. Die Blaufärbung konnte auch durch kurzes Erwärmen der braunen Lösung erhalten werden. Es handelt sich hierbei offenbar um die Bildung von Hydratisomeren, deren Bildung durch die kathodische Reduktion begünstigt wird.

In orientierenden Versuchen wurde, in Übereinstimmung mit *H. Rahtsburg*, festgestellt, dass die Reduktion des Dipikrylamins nahe der Siedetemperatur ausgeführt werden muss. Es wurde daher unserer Titan(III)chlorid-Lösung auf ihre Haltbarkeit in der Hitze geprüft. Tabelle 3 enthält das Ergebnis der Prüfung mit 0,067-m. TiCl₃ in ca. 2-n. HCl.

Tabelle 3.

° C	Dauer in Stunden	Verlust an Ti ^{III} in %	Verlust an Ti ^{III} in % pro Minute
20	24	0,0	0,000
70	15	24,0	0,026
90	1	3,1	0,052
98	0,5	2,0	0,067

Zeitlicher Verlauf der Reduktion in Abhängigkeit von der Temperatur: Je 10–20 mg Natriumdipikrylaminat wurden, nachdem die gewünschte Reaktionstemperatur erreicht war, mit einem 100-prozentigen Überschuss an ca. 0,067-m. TiCl₃ versetzt und der Verlauf der Reduktion an der Potentialverminderung der Kette:



beobachtet. Die Konzentrationsverhältnisse waren dieselben, wie bei der Prüfung des Blindversuches. Nach Beendigung der Reduktion blieb das Potential gut konstant. Auf diese Weise konnten die folgenden Reduktionszeiten ermittelt werden:

¹⁾ *Helv.* **25**, 474 (1942).

Tabelle 4.

Temperatur in ° C	Dauer in Minuten	Reduktionsgrad des Nitrokörpers in %
20	50	64,7
70	30	86,7
91	16	91,9
98	6	100

Da die Reduktion des Dipikrylamins in der Nähe der Siedetemperatur bei einem 100-prozentigen Überschuss an Titan(III)-chlorid schon innerhalb von 10 Minuten beendet ist, kann offenbar der parallellaufende Blindfehler durch Selbstzersetzung des Titan(III)-chlorids nach Tab. 3 vernachlässigt werden.

Ausführung der Löslichkeitsbestimmungen.

Die Herstellung der gesättigten Lösungen erfolgte in Thermostaten bei $20 \pm 0,05^\circ$ und bei $25 \pm 0,05^\circ$ unter Verwendung von vollkommen luft- und kohlendioxidfreiem, vierfach destilliertem Wasser. Die Lösungen wurden mit dem Bodenkörper während 48 Stunden geschüttelt und hierauf die zur Titration benötigten Proben der Lösung unter Luftabschluss durch eine Glasfritte abgesaugt.

Um von den früher mitgeteilten Lösungswerten möglichst unabhängige neue Daten zu erhalten, wurde zur Konzentrationsbestimmung die sehr empfindliche titanometrische Methode mit elektrometrischer Endpunktbestimmung gewählt. In Tabelle 5 sind die erhaltenen Löslichkeiten zusammengestellt.

Tabelle 5.

Kation	Temperatur in ° C	mg Dipikrylami- nat pro Liter	Mole pro Liter	mg Kation pro Liter
H	20	11,3	$2,57 \cdot 10^{-5}$	0,026
Li	20	$74,9 \cdot 10^{-3}$	$1,69 \cdot 10^{-1}$	$1,17 \cdot 10^3$
Na	20	$50,7 \cdot 10^3$	$1,10 \cdot 10^{-1}$	$2,53 \cdot 10^3$
K	20	579	$1,22 \cdot 10^{-3}$	47,5
Rb	20	294	$0,56 \cdot 10^{-3}$	53,7
Cs	20	176	$0,31 \cdot 10^{-3}$	41,0
H	25	12,0	$2,74 \cdot 10^{-5}$	0,028
Li	25	$80,8 \cdot 10^3$	$1,81 \cdot 10^{-1}$	$1,26 \cdot 10^3$
Na	25	$66,80 \cdot 10^3$	$1,45 \cdot 10^{-1}$	$3,34 \cdot 10^3$
K	25	754	$1,58 \cdot 10^{-3}$	61,8
Rb	25	391	$0,75 \cdot 10^{-3}$	71,6
Cs	25	257	$0,45 \cdot 10^{-3}$	59,8

Unsere Löslichkeitswerte für das Kaliumsalz stimmen recht gut mit denjenigen von *Kolthoff* und *Bennix* der Tab. 1 überein, während *Kielland* etwas höhere Löslichkeiten angibt. Dagegen sind unsere Werte für das Dipikrylamin in gleicher Masse niedriger als diejenigen von *Kielland*. Für die Löslichkeit des Natriumsalzes finden *O. C.* und *V. H. Dermer* einen merklich höheren Wert als wir.

Zum Vergleich mit dem Kaliumdipikrylaminat sei hier noch die sehr ähnliche Löslichkeit des Kaliumperchlorats nach *Baxter* und *Kobayashi*¹⁾ angeführt.

Tabelle 6.

Löslichkeit von KClO_4 in Wasser und Äthanol bei 20°.

Mole KClO_4 /l in Wasser	0,13
„ „ in 97-proz. Äthanol	$1,14 \cdot 10^{-3}$
„ „ in 97-proz. Äthanol mit 0,2% HClO_4	$0,36 \cdot 10^{-3}$

Die starke Verminderung der Löslichkeit des Kaliumperchlorats bei Zusatz von Alkohol fehlt bei den Alkalidipikrylaminaten. Der kolorimetrische Vergleich gesättigter Lösungen von Kaliumdipikrylaminat in Wasser, 96-proz. Äthanol und einem hälftigen Gemisch von Wasser und Äthanol zeigte eine Erhöhung der Löslichkeit des Kaliumsalzes in den äthanolhaltigen Lösungsmitteln auf etwa das Doppelte. Es besteht also eine spezifische lösende Wirkung des Äthanol auf das Anion.

Die beobachtete Abnahme der Löslichkeit in Wasser vom Kalium- zum Cäsiumsalz des Dipikrylamins dürfte auf der Abnahme der Gitterenergie in einer homologen Salzreihe, bedingt durch die zunehmenden Ionenabstände, erklärt werden können:

In einem einfachen Salzpaar mit gemeinsamem Anion kann nach *W. D. Treadwell* und *A. Ammann*²⁾ durch Anwendung des *Haber-Born*'schen Kreisprozesses eine Invariantensumme \sum_i der beiden Kationen definiert werden, welche für Salze einwertiger Kationen mit einem einwertigen Anion aus der folgenden, leicht ermittelbaren Summe besteht:

$$\sum_i = F(e_1^0 - e_2^0) + F(I_1 - I_2) + T(S_{M_1} - S_{M_2}) - \frac{3}{2} - RT \cdot \ln \frac{M_1}{M_2} \quad 4)$$

Die Löslichkeitsprodukte L_{p_1} und L_{p_2} der zum Vergleich gelangenden beiden Salze mit gemeinsamem Anion sind nun mit der Differenz ihrer Gitterenergien durch die folgende allgemeingültige Beziehung verknüpft:

$$RT \cdot \ln \frac{L_{p_1}}{L_{p_2}} = \sum_1 - (E_{G_1} - E_{G_2}) \quad 5)$$

In Gl. 4) bedeuten F die *Faraday*'sche Konstante, e_1^0 und e_2^0 die Normalpotentiale, I_1 und I_2 die Ionisierungsspannungen, S_{M_1} und S_{M_2} die Entropien der beiden Metalle. Das letzte Glied berücksichtigt nach einer Betrachtung von *W. M. Latimer*³⁾ den Unterschied der Entropien der beiden Salze M_1A und M_2A .

Man darf nun wohl als Mass für die Differenz der Gitterenergien mit dem Ansatz:

$$E_{G_1} - E_{G_2} = K \left(\frac{1}{r_{M_1} + r_{A'}} \right) - \left(\frac{1}{r_{M_2} + r_{A'}} \right) \quad 6)$$

¹⁾ Am. Soc. **39**, 249 (1917).

³⁾ Am. Soc. **43**, 818 (1921).

²⁾ Helv. **21**, 1249 (1938).

rechnen, worin K einen empirischen Faktor, r_{M_1} und r_{M_2} die Ionenradien der beiden Kationen bedeuten. r_A soll den wirksamen Radius des Anions darstellen.

Aus den Löslichkeitswerten der Tabelle 5 erhält man für:

$$RT \cdot \ln \frac{L_p(\text{KDip})}{L_p(\text{RbDip})} = 1,365 \cdot \log \frac{L_1^2}{L_2^2} = 0,89 \quad 7)$$

und kann damit, unter Benützung von Gl. 5) und 6) die empirische Gitterkonstante K ermitteln. So ergibt sich $K = 263$. Damit erhält man nun:

$$RT \cdot \ln \frac{L_p(\text{RbDip})}{L_p(\text{CsDip})} = 5,18 - 263 \left(\frac{1}{1,49 + 1,80} - \frac{1}{1,68 + 1,80} \right) = 0,71 \text{ Kcal}, \quad 8)$$

woraus sich $L(\text{RbDip})/L(\text{CsDip}) = 1,82$ ergibt, in naher Übereinstimmung mit den experimentellen Werten, nämlich: 1,80 (20°); 1,67 (25°).

Aus der Übereinstimmung darf wohl geschlossen werden, dass Gl. 6) die Differenz der Gitterenergien vom Kalium- bis zum Cäsiumdipikrylaminat mit ca. 4 Kcal pro Salzpaar richtig angibt. Obige Betrachtung zeigt auch, dass bei der Bildung anderer einfacher Salze der Ionen K^+ , Rb^+ und Cs^+ mit grossen, einwertigen Anionen, in wässriger Lösung, keine grösseren Unterschiede der Löslichkeit zu erwarten sind, wegen der kleinen Unterschiede der Gitterenergie, die zur Verfügung stehen.

Zusammenfassung.

Die Dissoziationskonstante des Dipikrylamins wurde durch Verdrängungstitration des Natriumsalzes mit Chlorwasserstoffsäure unter Verwendung einer Glaselektrode zu $7,08 \cdot 10^{-9}$ (20°) bestimmt.

Die kolorimetrische und titanometrische Bestimmung von Dipikrylamin wurden ausgearbeitet und die Löslichkeit der Alkalisalze des Dipikrylamins, sowie der freien Säure in Wasser von 20° und 25° ermittelt.

Aus dem Löslichkeitsquotienten des Kalium- und Rubidiumsalzes wurde der entsprechende Wert für das Rubidium- und Cäsiumsalz abgeleitet.

Die Schlagempfindlichkeit einiger Salze des Dipikrylamins wurde geprüft.

Bei der Durchführung der Bestimmungen haben die Herren cand. chem. *M. Grélat*, *K. Isler* und *H. Schwarz* mitgewirkt.

Laboratorium für anorg. Chemie Eidg. Techn. Hochschule,
Zürich.