

Die Abhängigkeit des integrierten Absorptionskoeffizienten von der Zahl der Ringglieder besteht in einem nahezu linearen Abfall vom 5-Ring bis zum 10-Ring. Von dieser Ringgrösse an bleibt A ungefähr konstant¹⁷⁾.

Da A mit dem schwingenden elektrischen Dipolmoment \vec{p} direkt zusammenhängt:

$$A = (\pi N/3 c) |\partial \vec{p} / \partial Q|^2,$$

darf man aus der Abhängigkeit des statischen und schwingenden Dipolmoments von der Ringgliederzahl auf eine bemerkenswerte Abhängigkeit der ganzen Kurve $\vec{p} = \vec{p}(r)$ von der Ringgrösse schliessen.

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds für die Unterstützung dieser Arbeit (Projekt Nr. 201).

SUMMARY.

Frequency, halfwidth and integrated absorption intensity of the 1700/cm keton band have been measured for 10 ringhomologs in the cyclanone series. In carbon tetrachloride solution a pronounced dependence of halfwidth and absorption intensity on the ring size has been found for the medium size rings.

Organisch-Chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

¹⁷⁾ Es wäre wünschenswert, die Messung der integrierten Absorptionskoeffizienten auch auf Homologe des 7-, 8-, 9- und 10-Ringketons auszudehnen. Es ist zu erwarten, dass derartige Verbindungen mit ähnlicher Umgebung der CO-Gruppe im wesentlichen dieselben Intensitäten der 6- μ -Bande zeigen werden. Falls diese Vermutung zuträfe, läge in der Messung von A und h erstmals ein spektroskopisches Mittel zur Unterscheidung grösserer Ringe (grösser als C₆) vor. Die Messung der Frequenz erlaubt bekanntlich eine solche Unterscheidung nicht.

42. Die Einwirkung von Cäsium auf Äthylen und andere Verbindungen

von Klaus Clusius und Hans Mollet.

(20. III. 54.)*

Nach *Hill & Kistiakowsky*¹⁾ vermag Cäsium bereits bei Zimmer-temperatur Äthylen zu hydrieren, wobei die Reaktion infolge der Bildung von Cäsiumhydrid bald zum Stillstand kommt. *Schmidt*²⁾ fand, dass Cäsium als einziges Alkalimetall bei 200° die Hydrierung von Äthylen katalysiert und längere Zeit unverändert wirkt. Kurz darauf

*) Der Druck der Arbeit wurde auf Wunsch der Verfasser für 2 Jahre zurückgestellt.

¹⁾ *D. G. Hill & G. B. Kistiakowsky*, *J. Amer. chem. Soc.* **52**, 892 (1930).

²⁾ *O. Schmidt*, *Z. physikal. Chem.* **165**, 209 (1933).

beschrieben *Hackspill & Rohmer*³⁾ eine braune Verbindung, die schon bei Zimmertemperatur aus Cäsium und Äthylen ohne Entbindung von Wasserstoff entsteht. Wasserdampf machte aus ihr Äthan frei neben Wasserstoff, der von überschüssigem Metall herrührte.

Diese Cäsiumaddition an Äthylen ist recht merkwürdig. Es können zwar zahlreiche organische Verbindungen, wie die mehrkernigen Aromaten Diphenyl, Terphenyl, Naphtalin, Phenanthren, Anthracen usw. Natrium oder Lithium zu farbigen Produkten addieren. Auch die Verbindungen, bei denen eine Doppelbindung einem aromatischen Kern konjugiert ist, wie Styrol, Propenylbenzol, Dihydro-naphtalin, Di-, Tri- und Tetraphenyläthylen, lagern Alkalimetall an. Aber durchaus nicht alle Doppelbindungen sind dazu fähig, wie schon *Schlenk & Bergmann*⁴⁾ betonten, und nach *K. Ziegler* vermögen isolierte Doppelbindungen kein Alkalimetall zu addieren⁵⁾. Die Addition von Cäsium an Äthylen widerspricht dieser empirischen Regel.

Wir konnten jedoch *Hackspill's* Beobachtung bestätigen und ferner feststellen, dass auch Propylen Cäsium addiert, allerdings viel langsamer und unvollkommener als Äthylen. Die Sonderstellung des schwersten Alkalimetalls ist gegenüber den leichteren Homologen wohl eher quantitativer als qualitativer Art. Cäsium weist mit 3,87 Volt die kleinste Ionisierungsspannung aller Elemente auf und gibt sein Valenzelektron besonders leicht ab. Mit dem extremen Atomvolumen von 70 cm³/g-Atom dürfte es auch hinsichtlich seiner Polarisierbarkeit an der Spitze aller Elemente stehen.

Wir haben das Verhalten des Cäsiums ausser gegen Äthylen und Propylen noch gegen Methyljodid, Benzol, Styrol und Kohlendioxyd untersucht und in allen Fällen ein viel grösseres Reaktionsvermögen als bei den anderen Alkalimetallen gefunden. Indessen ist es uns ebensowenig wie *Hackspill* gelungen, eine definierte Cs-Äthylenverbindung zu isolieren. Der Grund liegt vor allem darin, dass eine einheitliche Reaktion gar nicht existiert und neben der Addition stets Polymerisationen einherlaufen.

Cäsium und Äthylen.

1. Lässt man bei Zimmertemperatur zu blankem, im Hochvakuum destillierten Cäsium reines Äthylengas treten, so läuft das messinggelbe Metall sofort grauweiss an. Nach 2 Tagen ist die Oberfläche rein grau, nach 10 Tagen rotbraun verfärbt. Die Dicke des Belages nimmt selbst im Laufe von Monaten nur noch langsam zu. Der Umsatz des Metalls kann nach Bildung der ersten Deckschicht allein dadurch fortschreiten, dass diese Äthylen löst und zum Metall

³⁾ *L. Hackspill & R. Rohmer*, C. r. hebd. Séances Acad. Sc. **217**, 152 (1943).

⁴⁾ *W. Schlenk & E. Bergmann*, Liebigs Ann. Chem. **464**, 32, 83 (1928); **479**, 58 (1930).

⁵⁾ *K. Ziegler, H. Colonius & O. Schäfer*, Liebigs Ann. Chem. **473**, 50 (1929).

durchdiffundieren lässt. Reagiert es an dessen Oberfläche unmessbar schnell ab, so erfolgt die Druckabnahme im wesentlichen nach der Gleichung

$$-dp/dt = p \cdot D \cdot O / V \cdot x, \quad (1)$$

wobei D den Diffusionskoeffizienten, O die reagierende Oberfläche, V das verfügbare Volumen, x die Schichtdicke und p den Druck bedeuten. Letzterer nimmt bei der Reaktion dauernd ab, während die Schichtdicke zunimmt, so dass der Umsatz bald sehr kleinen Werten zustrebt.

Bei der grossen Oberflächenspannung des Cäsiums bedeutet es keinen nennenswerten Vorteil, das Metall über den Smp. (28,6°) zu erhitzen und mit dem Gas, eventuell bei erhöhtem Druck, zu schütteln. Die Deckschichten haften ausserordentlich hartnäckig an der flüssigen Oberfläche, so dass diese kaum blank zu halten ist. Ausserdem wird nicht die Bildung von neuem Additionsprodukt, sondern eher die Polymerisation des Äthylens bei höherer Temperatur und höherem Druck beschleunigt.

Leider liess sich die Reaktion nicht in flüssigem Ammoniak als Lösungsmittel durchführen. Weder bei -78° noch bei -33° erfolgte der geringste Verbrauch an Äthylen. Die Zersetzung zu Cäsiumamid und Wasserstoff verlief unter allen Umständen schneller als die Addition und machte dem Versuch längstens nach 5 Tagen ein Ende.

2. Die hauptsächliche, schon erwähnte Komplikation besteht jedoch darin, dass das Äthylen in Berührung mit Cäsium rasch verändert wird. Neben einer Hydrierung zu Äthan laufen Polymerisationen ab, die höhere ungesättigte neben einer geringeren Menge gesättigter Kohlenwasserstoffe liefern. Diese Reaktionen werden bei erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur so vorherrschend, dass Cäsium als einer der besten Katalysatoren für die Äthylenpolymerisation gelten darf. Daher wurde dieses Verhalten näher untersucht.

Schon in wenigen Tagen wird das Molgewicht von Äthylen bei Atmosphärendruck durch die Anwesenheit von Cäsium erhöht, wie durch exakte Gasdichtemessungen mit der Schwebewaage leicht festzustellen ist. Aus diesem Grunde sind Versuche interessant, die sich über grössere Zeiten erstrecken. So haben wir Cäsium bis zu 31 Monaten mit Äthylen in Berührung gelassen, ehe das Produkt aufgearbeitet wurde. Bereits nach 4 Monaten enthielt das Restgas über dem Metall überhaupt kein Äthylen mehr, sondern bestand nur aus Äthan und Butan; 43 bis 74% des eingeführten Äthylens blieben im Bodenkörper zurück (Tab.1). Wurde natriumtrockenes Hexan, das gegen Cäsium völlig stabil ist, zugegeben, so bildete sich beim Einlassen des Äthylens wenig von einem schwarzen Reaktionsprodukt, während das restliche Äthylen fast quantitativ zu flüssigen, hexanlöslichen Produkten polymerisierte.

Tabelle 1.

Umsetzung von Cäsium mit Äthylen in Glasapparaturen (kleine Drucke)

 p_a = Anfangsdruck; p_e = Enddruck.

Ver-such	Ansatz	Druck und Ein-wirkungszeit	Restgas	C_2H_4 im festen Produkt
(1)	12,8 mMol C_2H_4 11,1 mg-Atom Cs (24. 4. 48—23. 8. 48)	p_a = 660 mm Hg p_e = 115 mm Hg 4 Monate	84% C_2H_6 16% C_4H_{10}	74,2%
(2)	10,1 mMol C_2H_4 15,3 mg-Atom Cs (1. 5. 48—1. 12. 50)	p_a = 470 mm Hg p_e = 212 mm Hg 31 Monate	97,7% C_2H_6 2,3% C_4H_{10}	43,5%
(3)	8,8 mMol C_2H_4 18,1 mg-Atom Cs (28. 8. 48—28. 9. 50)	p_a = 550 mm Hg p_e = 108 mm Hg 25 Monate	71% C_2H_6 29% C_4H_{10}	71,5%
(4)	15,0 mg-Atom Cs 11,5 mMol C_2H_4 in 5 cm ³ Hexan gelöst (30. 11. 48—29. 11. 50)	nicht angebbbar 25 Monate	kaum Restgas 0,5 cm ³ öliges Polymerisat. Jod- zahl 113, $n_D^{20} = 1,5312$	—

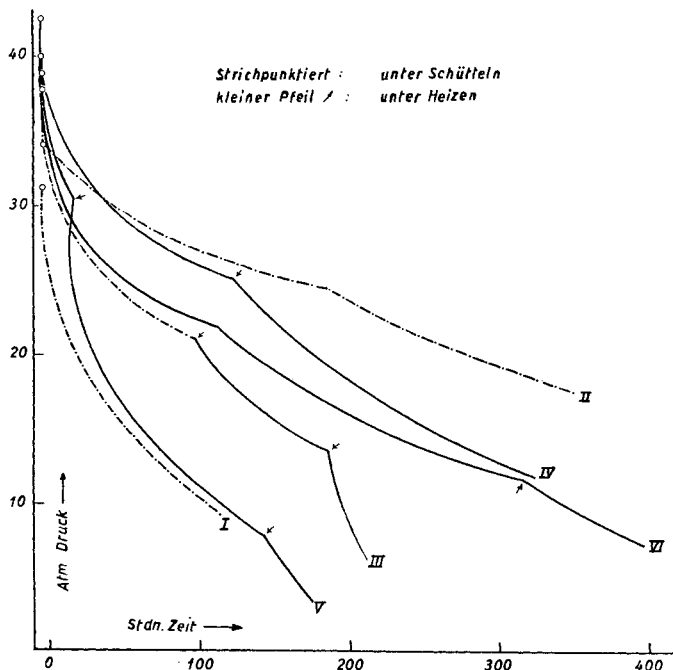


Fig. 1.

Druckverlauf für die verschiedenen C_2H_4 -Füllungen bei Versuch 7, Tab. 2.

Ging man zu Drucken von 15 bis 50 Atm. und Temperaturen von 40–100° über, so fiel der Äthyldruck schon in wenigen Tagen praktisch auf den Dampfdruck der Polymerisate ab (Fig. 1). 1 g-Atom Cäsium vermochte dabei 50 Mole Äthylen mit Leichtigkeit umzusetzen, ohne dass ein Nachlassen der Katalysatorwirkung festzustellen war. Dabei wurde das Äthylen sehr glatt zu flüssigen Olefinen umgesetzt, wie aus Tab. 2 hervorgeht. Die Ausbeute betrug mehr als 95% an flüssigen Kohlenwasserstoffen (Versuch 7), wobei 72% auf Isooctene entfielen. Ein hervorstechendes Merkmal ist die Tatsache, dass neben wenig Äthan und Butan nur Verbindungen mit gerader C-Zahl vorkommen, die also der Brutto-Formel $(C_2H_4)_n$ entsprechen. Zuerst dürften 2 Molekeln C_2H_4 zu Butylen bzw. Isobutylen polymerisieren, worauf sich beim nächsten Schritt die Kette verzweigt. Das ist thermodynamisch verständlich, da die verzweigten Ketten eine grössere freie Bildungsenthalpie als die unverzweigten besitzen. Demgegenüber haben andere Autoren bei Drucken zwischen 50 und 250 Atm und Temperaturen bis 500° mit den Katalysatoren BF_3 , $AlCl_3$, $ZnCl_2$, Al_2O_3 ,

Tabelle 2.

Umsetzung von Cäsium mit Äthylen im Stahlrohr (höhere Drücke).
(Am Versuchsende war der Druck stets < 1 Atmosphäre.)

Ver-such	Ansatz	Drucke, Temp. und Dauer	Reaktionsprodukte
(5)	5,7 mg-Atom Cs 41,6 mMol C_2H_4 in 2 Füllungen	1. 15 Atm bei 70°, 12 Std. 2. 13 Atm bei 20°, 24 Std.	<i>gasf.</i> : C_4H_{10} , C_2H_6 , C_2H_4 <i>fl.</i> : 2 cm ³ wasserhelle Flüssigkeit, reagiert nicht mit Natrium, brennt russend
(6)	10,0 mg-Atom Cs 188 mMol C_2H_4 in 3 Füllungen	1. 21 Atm bei 100°, 4½ Std. 2. 35 Atm bei 20°, 20 Std. 3. 51 Atm bei 20–60°, 3 Tage	<i>gasf.</i> : C_4H_{10} , C_2H_6 , C_2H_4 <i>fl.</i> : ca. 7 cm ³ wasserhelles Polymerisat, $\rho = 0,7$ Vorlauf bis 100° stark ungesättigt 1. Fraktion bis 120° schwach ungesättigt 2. Fraktion über 120° schwach ungesättigt
(7)	10,8 mg-Atom Cs 470 mMol C_2H_4 in 6 Füllungen	Anfangsdrucke 31–42 Atm Temperaturen 20–40° Dauer: pro Füllung etwa 4–8 Tage	Prozentualer Anteil, bezogen auf eingesetztes C_2H_4 <i>gasf.</i> : 1,8 mMol C_2H_4 0,4% 2,6 mMol C_2H_6 0,6% 1,4 mMol C_4H_{10} 0,3% <i>fl.</i> : 0,2 cm ³ Isohexen 1 % 13,0 cm ³ Isooctene 72 % 1,5 cm ³ Decen 9 % 2,5 cm ³ Sdp. 150° 13,5% <i>fest.</i> : Kohlenstoff Rückstand 3 %

P_2O_5 und Ni Gemische von Olefinen, Paraffinen, Aromaten und Naphtenen erhalten. Cäsium wirkt dagegen bei kleinen Drucken und niedrigen Temperaturen selektiv auf die Olefinbildung hin. Unseren Beobachtungen stehen die von Ziegler mit grossen Mitteln durchgeführten aluminiumorganischen Synthesen im Bereich olefinischer Kohlenwasserstoffe am nächsten⁶⁾.

Tabelle 3.

Umsetzung des Cs- C_2H_4 -Additionsproduktes mit verschiedenen Reagenzien.

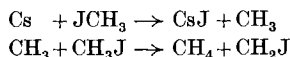
Von Versuch	Reagenz	Reaktionsprodukte
(1) Tab. 1	CO_2	Sofortige Reaktion zu einem schwarzblauen Produkt, das in H_2O klar löslich ist (siehe S. 370)
(2) Tab. 1	$3\text{ cm}^3\text{ CH}_3J$	2,9 mMol CH_4 (M.-G. = 16,02) 1,7 mMol C_2H_6 (M.-G. = 30,12) 0,9 mMol C_2H_4 1,6 mMol C_3H_6 (M.-G. = 42,37)
	dann Einwirkung von H_2O flüssig	2,8 mMol H_2 1,1 mMol C_2H_2 (M.-G. = 26,46) Spuren flüssiger Produkte (ungesättigte K.-W.) Im Rückstand: Kohlenstoff; 13,6 mMol CsJ
(3) Tab. 1	H_2O -Dampf	1,7 mMol CsOH 2,0 mMol H_2 5,5 mMol C_2H_6 (M.-G. = 30,13) Wenig ungesättigte höhere K.-W. Kohlenstoff, CsOH
(5) Tab. 2	Butanol (dann Wasser)	0,3 mMol H_2 0,3 mMol ($C_2H_4 + C_2H_6$) Kohlenstoff, CsOH
(7) Tab. 2	Butanol (dann Wasser)	Öle, Kohlenstoff, CsOH

Um die Zusammensetzung des braunen Bodenkörpers (siehe Tab. 3), der immer freies Metall enthielt, zu bestimmen, wurde die bei Hydrolyse mit Wasserdampf entstehende Äthan- und Wasserstoff-Menge bestimmt. Macht man die naheliegende Annahme, dass 1 Mol H_2 die Anwesenheit von 2 g-Atomen freien Cäsiummetalls verrät, so sollte die im braunen Körper gebundene Cs-Menge sich als Differenz [Cs-Gesamtgehalt - Cs(H_2 -Äquivalent)] ergeben und mit der gebildeten Äthan-, d. h. auch der verbrauchten Äthylenmenge in stöchiometrischer Beziehung stehen. Man gelangt auf diesem indirekten Wege zu einem Verhältnis 2,56 Cs auf 1 C_2H_4 , was der von Hackspill vermuteten Zusammensetzung $C_2H_4Cs_2$ für den braunen Körper nahekommt. Das Verhältnis muss bei uns notwendig zu hoch ausfallen, da zu wenig freier Wasserstoff gefunden wird, indem ein Teil dieses Gases zur Hydrierung ungesättigter höherer Kohlenwasserstoffe verschwindet.

⁶⁾ K. Ziegler, H. G. Gellert, H. Kühllhorn, H. Martin, K. Meyer, K. Nagel, H. Sauer & K. Zosel, Angew. Chem. **64**, 323 (1952).

Wir liessen auch Kohlendioxyd auf den braunen Körper einwirken und suchten nach Derivaten der Bernsteinsäure, deren Bildung nicht unmöglich erschien; diese konnte aber in keinem Falle aufgefunden werden.

Methyljodid (Versuch 2, Tab. 3) lieferte bei der Einwirkung auf das braune Additionsprodukt keine C₄-Kohlenwasserstoffe; dagegen entstand Propylen. Die Methanbildung rührte von einer Reaktion mit freiem Cäsium her und verlief analog wie bei Natrium und Methylchlorid über Radikale nach



Diese Reaktionsweise ist für Methylradikale ganz sichergestellt⁷⁾.

Auffällig blieb, dass bei der Zersetzung des Einwirkungsproduktes von CH₃J auf den braunen Körper mit Wasser erhebliche Acetylenmengen gebildet wurden, die analytisch leicht nachzuweisen waren. Vielleicht wurden durch die dehydrierende Wirkung von Radikalen Cäsiumcarbide aus dem braunen Körper gebildet.

Rubidium und Äthylen.

Rubidium verhielt sich bei Zimmertemperatur gegen Äthylen anders als Cäsium, obwohl der Unterschied vielleicht doch nur qualitativer Natur ist. Das silberweisse Metall blieb in der Äthylenatmosphäre blank und lief erst nach 2 Jahren an wenigen Stellen eben erkennbar grau an. Das überstehende Gas war in flüssiger Luft voll kondensierbar und bestand nach fast 3 Jahren noch mindestens zu 97,3% aus Äthylen. Dabei ist vorausgesetzt, dass der Gasrest reines Äthan war; im Falle der Anwesenheit höherer Kohlenwasserstoffe wäre die Verunreinigung prozentual noch geringfügiger:

Versuch vom 21. 9. 1948 bis 20. 6. 1951 (33 Monate):

19 mg-Atome Rb in Kontakt mit 5,6 mMol C₂H₄

Molgewicht: C₂H₄ (am Anfang): 28,050; C₂H₄ (am Ende): 28,210

Cäsium und Propylen.

Der Angriff des Cäsiums auf Propylen erfolgte bei Zimmertemperatur viel langsamer als beim Äthylen. Erst nach einigen Tagen war das Metall teilweise graugrün angelaufen. Nach 6wöchigem Erwärmen auf 50° war der grösste Teil des Cäsiums immer noch blank. Nach der Zersetzung des Bodenkörpers mit Wasserdampf entstand neben Wasserstoff ein Gemisch von Propylen und Propan.

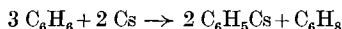
Löste man Cäsium in flüssigem Ammoniak bei –78° und kondensiert man Propylen dazu, so gab es selbst beim Schütteln auf der Maschine während mehrerer Stunden keinen Umsatz.

⁷⁾ A. Stock, Ber. deutsch. chem. Ges. **54**, 524 (1921); K. Clusius & W. Schanzer, Z. physikal. Chem. **192**, 273 (1943); A. H. Comstock & G. K. Rollefson, J. chem. Physics **19**, 441 (1951).

Im Autoklaven erwies sich bei Zimmertemperatur Propylen gegen Cäsium als recht stabil. Erst bei 100° erfolgte binnen 4 Tagen eine Polymerisation. Doch konnte bei erneuter Gaszugabe trotz 14 tägiger Fortsetzung des Versuchs kein weiterer Umsatz erzwungen werden.

Cäsium und Benzol.

Im Gegensatz zu Natrium und Kalium, die in trockenem, sauerstofffreien Benzol lange blank bleiben, wird Cäsium sofort grau gefärbt. *Hackspill*⁸⁾ beschreibt den Umsatz durch



ohne die Abscheidung von Wasserstoff. Bei unseren Versuchen bildete sich nach mehrtägigem Erwärmen von Benzol und Cäsium auf 50–60° ein schwarzer Überzug auf dem Metall. Stets trat dabei etwas freier Wasserstoff auf, ein Hinweis auf eine gewisse Substitution von Wasserstoff im Benzol. Zersetzte man den schwarzen Körper mit Wasser, so löste er sich ohne Kohlenstoffabscheidung zu einer öligen, obenauf schwimmenden Substanz, in der Diphenyl und Phenol leicht nachzuweisen waren.

Cäsium und Styrol

reagierten rasch, indem sich an der Berührungsstelle eine himbeerrote Zone bildete. Der Kohlenwasserstoff polymerisierte innerhalb von 2 Tagen; freier Wasserstoff entstand dabei nicht.

Cäsium und Kohlendioxyd.

1. Selbst völlig trockenes Kohlendioxyd liess bei Zimmertemperatur Cäsiummetall augenblicklich blauschwarz anlaufen, wobei starke Erwärmung eintrat. Eine Dichtemessung des Restgases ergab, dass es sich um unverändertes Kohlendioxyd handelte (Molgewicht 44,05 statt 44,01); gasförmige Produkte bildeten sich also nicht bei der Reaktion. Ein Teil des unter der Deckschicht befindlichen Metalls blieb unverändert. Die blauschwarze Farbe ist für die Bildung wenig definierter Cäsiumoxyde charakteristisch und jedenfalls nicht freiem Kohlenstoff zuzuschreiben, wie er bei der Reduktion von Kohlendioxyd mit Alkalimetallen bei hohen Temperaturen neben Carbonat auftritt. Denn das Produkt war in Wasser klar löslich. Die Lösung entfärbte nach dem Ansäuern Permanganat in der Wärme. Sie gab mit Calciumchloridlösung einen voluminösen weissen Niederschlag, der in der Kälte in einem Überschuss von Wasser löslich war. Danach konnte es sich nicht um Oxalat oder Carbonat, wohl aber um Glykolat handeln. Ferrichlorid erzeugte tatsächlich eine intensive Gelbfärbung; ferner fiel die für Glykolsäure typische Blaufärbung mit Gallussäure ebenso positiv aus wie bei einer Blindprobe. Auch die Bildung von Glykolsäurephenylhydrazid war leicht zu bewirken. Der unscharfe

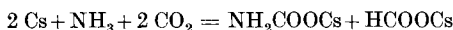
⁸⁾ *L. Hackspill, Ann. Chim. Phys.* [8] **28**, 653 (1913).

Smp. des Derivats lag bei 122–125°; er verhielt sich dabei genau wie eine mit reiner Glykolsäure hergestellte Vergleichsprobe⁹⁾.

Wahrscheinlich bildet sich aus Kohlendioxyd und Cäsium neben Cäsiumoxyden ein Cäsiumcarbonyl (COCs)₂, das nach *Hackspill* aus Kohlenoxyd und Cäsium auch direkt entsteht¹⁰⁾. Bei der Hydrolyse wird Glyoxal gebildet, das in der alkalischen Lösung nach *Cannizzaro* zu Glykolsäure dismutiert wird:



2. In flüssigem Ammoniak wirkte Kohlendioxyd bei –78° auf gelöstes Cäsium in wenigen Stunden unter völliger Entfärbung ein. Dabei entwickelte sich kein Wasserstoff, und nach dem Abdampfen des Ammoniaks und Wegsublimieren des nebenbei entstandenen Ammoniumcarbaminats bei 50° hinterblieb ein reinweisses Produkt:



Dieses zeigte in Lösung alle Reaktionen, die man von einem Gemisch von Cäsiumcarbaminat und Cäsiumformiat erwarten musste: Calciumchloridlösung bewirkte bei 0° zunächst keine Fällung, trübte aber infolge der Hydrolyse des Carbaminats nach einigen Minuten die Flüssigkeit mit Calciumcarbonat; bei 20° erfolgte sofort ein Niederschlag. Silbernitrat fällte einen weissen Niederschlag, der sich in der Wärme schwärzte; Quecksilber(II)-chlorid bildete Kalomel, wie es für Ameisensäure charakteristisch ist.

Experimenteller Teil.

Ausgangsmaterial und Apparatives.

Cäsiumazid. Atomgewichtsreiner Cäsiumalaun¹¹⁾ wurde in der 12fachen Gewichtsmenge siedenden Wassers gelöst und portionenweise mit der gleichen Gewichtsmenge reinen Bariumcarbonats gefällt. Die Lösung schäumte wegen des entweichenden Kohlendioxyds kräftig und begann erst zu stossen, als die Umsetzung beendet war. Der BaSO₄–BaCO₃–Al(OH)₃-Niederschlag setzte sich sehr gut ab und konnte leicht klar abgesaugt werden, was diese Art der Aufarbeitung des Alauns recht empfehlenswert macht. Das Filtrat enthielt Aluminat- und Sulfationen. Durch mehrstündiges Einleiten von Kohlendioxyd wurde das restliche Aluminium in der Kälte als gut absitzendes Hydroxyd quantitativ gefällt. Aus dem mit Salpetersäure neutralisierten Filtrat kristallisierte schon das 1. Mal praktisch sulfatfreies Cäsiumnitrat, da dieses bei Zimmertemperatur etwa 10mal schwerer löslich als Cäsiumsulfat ist. Bei der 2. Kristallisation wurde es völlig sulfatfrei erhalten. Das Nitrat wurde mit der 4fachen Menge kristallisierter Oxalsäure verrieben und durch vorsichtiges Glühen im Platintiegel in das Carbonat übergeführt. Die filtrierte Carbonatlösung wurde schliesslich mit eindestillierter Stickstoffwasserstoffsäure übersättigt und die Azidlösung zur Kristallisation gebracht.

Cäsium. Die Darstellung des Cäsiums geschah durch thermische Zersetzung des Azids. Nimmt man diese in einem Glasrohr vor, so ist das Metall stets durch dessen Alkalimetalle verunreinigt. Daher wurde früher ein mit Azid beschicktes Quarzrohr in das Glasrohr eingelegt¹²⁾. Eleganter und zufriedenstellender ist die in Fig. 2 gezeigte An-

⁹⁾ *P. Mayer*, *Z. physiol. Chem.* **38**, 141 (1903), fand 115–120°.

¹⁰⁾ *L. Hackspill*, *C. r. hebd. Séances Acad. Sc.* **206**, 1818 (1938).

¹¹⁾ *K. Clusius & H. Stern*, *Helv.* **33**, 462 (1950).

¹²⁾ *R. Suhrmann & K. Clusius*, *Z. anorg. allg. Chem.* **152**, 52 (1926).

ordnung. Das Salz befindet sich in der Stahlretorte S, die durch Silberlot mit einem Chromeisenring Cr hart verlötet ist, an den unmittelbar Weichglas angeschmolzen werden kann. Das Azid wird zunächst im Hochvakuum bei 200° einige Std. getrocknet, darauf wird aus dem Vorrat R reiner Stickstoff eingefüllt, wozu am bequemsten das bei den vorhergehenden Darstellungen angefallene Gas dient. Erwärmt man dann auf 340°, so beginnt sehr glatt die Gasentwicklung, die man bei 360° beendet. Durch die anfängliche Anwesenheit von Stickstoff wird die Zerstäubung des Salzes wirksam verhindert, die im Vakuum immer einsetzt. Nachdem der Vorrat R wieder aufgefüllt ist, entweicht überschüssiger Stickstoff durch das Manometer M. Nach beendeter Zersetzung kühlt man erst auf 150° ab, evakuiert und lässt das Cäsium bei 200° in das mit einem Zerschlageventil Z versehene Reaktionsgefäß destillieren. In diesem verdampft man es durch die Bodenheizung, bis die innere Oberfläche verspiegelt ist. Bei der Destillation von Cäsium unter milden Bedingungen wird es in Glasgefäßen nicht verunreinigt, wovon wir uns bei anderer Gelegenheit überzeugt haben¹³⁾. Die Methode ist daher zur Darstellung von Cäsium durchaus empfehlenswert, zumal bei Ansätzen bis zu 35 g Azid nie Explosionen eingetreten sind.

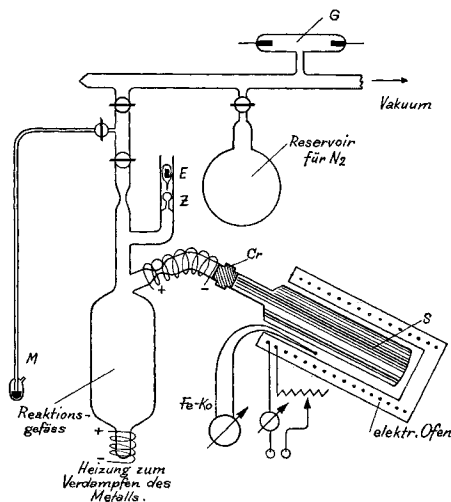


Fig. 2.

Anordnung zur Gewinnung von Cäsium durch Zersetzen seines Azids in einer Stahlretorte.

Das Reaktionsgefäß wird nach dem Einkondensieren des Äthylens abgeschmolzen und später an einer Vakuumapparatur über das Zerschlageventil wieder geöffnet.

Bei den Druckversuchen diente ein mit Ventil und Manometer ausgerüstetes Stahlrohr gleichzeitig als Reaktionsgefäß, in das nach der Zersetzung des Azids und dem Wegpumpen des Stickstoffs das Äthylen einkondensiert wurde. Diese Arbeitsweise ist sehr bequem, da das empfindliche Cäsium nicht umgefüllt werden muss.

Äthylen wurde aus Äthanol und Schwefelsäure erhalten; das Rohgas strich durch eine Kühlfalle bei -78° , wurde mit H_2SO_4 und KOH gewaschen, mit festen KOH -Plättchen getrocknet und in flüssiger Luft kondensiert. Darauf wurde es dreimal sehr langsam aus einem Pentanbad bei -150° verdampft und bei -185° wieder kondensiert. Das so dargestellte Gas war völlig rein, wie sein einheitlicher Sdp. und das mit der Gaswaage bestimmte Molgewicht zeigten: $M = 28,050$ gefunden ($28,052$ erwartet).

Propylen aus Propylalkohol und Phosphorpentoxyd wurde durch mehrfache Destillation in der Nähe von -78° gereinigt. — Analysenreines Benzol wurde mit Natriumschnitzeln längere Zeit zum Sieden erhitzt, abdestilliert und unmittelbar von

¹³⁾ K. Clusius & H. Stern, Z. angew. Physik **6**, 194 (1954).

blankem Natrium im Vakuum in die Reaktionsgefäße destilliert. — Kohlendioxyd wurde aus Natriumhydrogencarbonat entwickelt, bei -78° getrocknet und durch mehrfache Sublimation von den letzten Luftspuren befreit. — Methyljodid wurde über Phosphorpentoxyd getrocknet, mit Kupferpulver entfärbt und im Vakuum destilliert. — Hexan wurde mehrfach über Natrium destilliert und von blankem Natrium unmittelbar in die Versuchsordnung kondensiert.

Analytisches.

Alle Gase wurden volumetrisch abgemessen, so dass ihre Menge von Anfang an bekannt war. Ebenso bereitete die Mengenbestimmung bei den übrigen Reagenzien, die meist durch Wägung geschah, keine Schwierigkeiten; nur die in den gläsernen Reaktionsgefässen befindliche Cäsiummenge konnte erst nachträglich als Chlorid bestimmt werden.

Die Umsetzung der Cs-Reaktionsprodukte mit Wasser muss äusserst vorsichtig erfolgen, wenn man nicht das Risiko heftiger Explosionen eingehen will, bei denen brennendes Cäsium umhergeschleudert wird. Man kam flüssiges Wasser mit den Cs-haltigen Substanzen in direkte Berührung. Man liess vielmehr 2 bis 3 cm³ luftfreies Wasser durch einen Hahn zwischen diese und das zertrümmerte Zerschlageventil treten, worauf die Reaktion in 1 bis 2 Wochen durch Diffusion des Wasserdampfs in das Reaktionsgefäss ruhig abliefe.

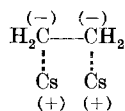
Die Trennung der Gase geschah in einer grossen, verblasenen Vakuumapparatur durch langsame fraktionierte Kondensation bei kleinen Drucken. An diese schloss sich öfters eine Reinigung durch Rektifikation in einer Mikrokolonne an¹⁴⁾. Gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe sehr ähnlichen Siedepunkts wurden durch Absorption mit vorangehender und anschliessender Ermittlung der Molgewichte analysiert.

Zur Charakterisierung der Gase und Flüssigkeiten wurden Schmelzpunkte, Tripelpunktsdrucke, Dampfdichten, Dampfdrucke, Siedepunkte und die Mol-Refraktion herangezogen, gelegentlich auch Mikrohydrierungen ausgeführt.

Diskussion.

Da die Äthylen-Cäsiumverbindung am ehesten auf die Zusammensetzung $C_2H_4Cs_2$ passt, stellt sich die Frage, welcher Bindungscharakter hier dem Alkalimetall wohl zukommt. Es dürfte sich um eine echte Addition handeln, denn wir haben ebenso wie *Hackspill* unter den Reaktionsprodukten niemals Wasserstoff gefunden.

Für die Mehrzahl der Additionsreaktionen des Äthylens ist es charakteristisch, dass sie mit Elementen oder Verbindungen von starker Elektronen-Affinität glatt verlaufen, wie mit den Halogenen Chlor, Brom, Jod oder den Halogenwasserstoffen. Beim Cäsium wird jedoch gerade ein anderes Extrem verwirklicht. Hier sollte wegen der geringen Ionisierungsspannung des Alkalimetalls und seiner grossen Polarisierbarkeit schon die einfache Doppelbindung des Äthylens genügend elektroaffin sein, um unter Entkopplung der π -Elektronenbindung sich mit den 6 s-Elektronen der beiden Cäsiumatome abzusättigen. Wir kommen damit zu der Auffassung, dass die Additionsverbindung salzartigen Charakter hat:



¹⁴⁾ Siehe z. B. K. Clusius & G. Wolf, Z. Naturf. 2 a, 495 (1947).

In Übereinstimmung damit gibt die Hydrolyse neben Alkali-hydroxyd den gesättigten Kohlenwasserstoff, das Äthan. Diese Anschauung entspricht übrigens weitgehend der *Willstätter*'schen Hydrierungstheorie. Die Eignung des Metalls als Hydrierungskatalysator geht danach parallel seiner Additionsfähigkeit. Rubidium, das kaum an Äthylen addiert wird, hydriert nach *O. Schmidt* viel schlechter als Cäsium.

Wir geben nicht der Versuchung nach, zu den verschiedenen Theorien über die Polymerisation von Olefinen Stellung zu nehmen. Unsere Ergebnisse sind mit keiner von ihnen im Widerspruch, sei es, dass man mit *K. Ziegler* eine fortgesetzte „metallorganische Synthese“, mit *Bolland* und anderen eine Radikalkette oder mit *Eistert* das Auftreten von Carbanionen annehmen will. Die letztere Auffassung passt jedoch zweifellos zu unserer Formulierung einer salzartigen Struktur der Additionsverbindung am besten. Im übrigen dürften bei näherer Betrachtung die Unterschiede der verschiedenen Ansichten nicht gar so erheblich sein, wie es auf den ersten Blick erscheint.

Ob die hier durch Beispiele aufgezeigte Fähigkeit des Cäsiums und seines Äthylenadditionsproduktes zur Bildung höherer Olefine aus Äthylen technische Möglichkeiten in sich birgt, müssten ausgedehntere Versuche zeigen. Wir möchten diese Chance für erheblich halten, nachdem heute Cäsium in grösseren Mengen zugänglich ist, und der Katalysator nicht verlorengelassen, vielmehr im Bedarfsfall leicht regeneriert werden kann.

Der eine von uns (*H. M.*) dankt der *Stiftung für Stipendien auf dem Gebiete der Chemie* vielmals für die Mittel, durch die ihm die Ausarbeitung der vorliegenden Arbeit ermöglicht wurde.

Zusammenfassung.

1. Die zuerst von *Hackspill & Rohmer* beschriebene Fähigkeit des Cäsiums zur Addition von Äthylen wird näher untersucht. Das Reaktionsprodukt von der mutmasslichen Formel $Cs_2C_2H_4$ besitzt hydrierende und im Verein mit metallischem Cäsium ausgeprägt polymerisierende Eigenschaften:

a) Äthylen wird bei gewöhnlichem Druck und Zimmertemperatur in Berührung mit Cäsium in eine Mischung von Äthan und Butan verwandelt.

b) Äthylen wird bei Drucken von 50 Atm und Temperaturen von 40 bis 100° zu einem Gemisch höherer Olefine polymerisiert, unter denen Isooctene und Decene überwiegen. Dabei kann 1 g-Atom Cs 50 Mole Äthylen umsetzen, ohne dass ein Nachlassen der katalytischen Fähigkeiten bemerkbar wird.

c) Methyljodid verändert das Additionsprodukt in dem Sinne, dass es bei der Umsetzung mit Wasser erhebliche Acetylenmengen gibt.

d) Der Angriff von Propylen auf Cäsium erfolgt bei Zimmertemperatur ungleich langsamer als der des Äthylens; bei höherer Temperatur findet unter Druck auch hier langsame Polymerisation statt.

2. Cäsium reagiert mit reinem Kohlendioxyd sofort unter starker Erwärmung zu blauschwarzen Produkten, die in Wasser zu einer alkalischen Lösung von Glykolsäure klar löslich sind. In flüssigem Ammoniak gelöst, reagiert es mit Kohlendioxyd bei -78° in wenigen Stunden zu Cäsiumformiat und Cäsiumcarbinat ab.

3. Benzol liefert ausser Cäsiumphenyl stets noch freien Wasserstoff, was auf eine Substitution hindeutet. Das Produkt gibt mit Wasser u. a. Diphenyl und Phenol.

4. Eine Einrichtung zur Darstellung von Cäsiummetall durch thermische Zersetzung von Cäsiumazid sowie dessen Darstellung aus Cäsiumalaun werden beschrieben.

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Zürich.

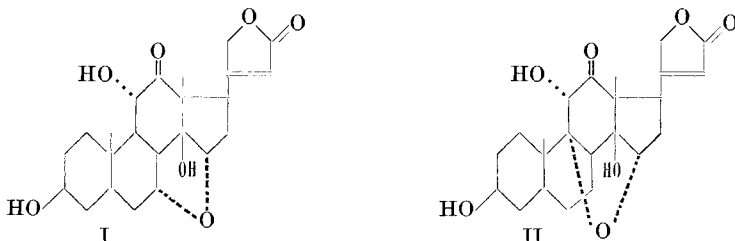
43. Zur Konstitution von Sarverogenin.

Glykoside und Aglykone, 159. Mitteilung¹⁾2)

von O. Schindler.

(11. I. 56.)

Für Sarverogenin ist von *Taylor*^{a)} die Formel I vorgeschlagen worden. Wir glauben, dass sie im wesentlichen richtig ist, obgleich die von *Taylor* zu ihrer Stützung vorgebrachten experimentellen Belege ungenügend und teilweise nicht richtig gedeutet sind³⁾. Ausser I kommt unserer Meinung nach besonders noch Formel II für Sarverogenin in Frage.



¹⁾ 158. Mitteilung: *J. v. Euw, K. Mohr, O. Schindler & T. Reichstein*, *Helv.* **39**, 326 (1956).

²⁾ Die mit Buchstaben versehenen Fussnoten siehe bei den Formeln.

³⁾ Vgl. die Diskussion bei *R. Richter, O. Schindler & T. Reichstein*, *Helv.* **37**, 76 (1954), und *H. Hegedüs, Ch. Tamm & T. Reichstein*, *Helv.* **38**, 98 (1955).