

Anonyme. Journal für praktische Chemie...1834 (I)-. 1929 . Febr.-Apr..

1/ Les contenus accessibles sur le site Gallica sont pour la plupart des reproductions numériques d'oeuvres tombées dans le domaine public provenant des collections de la BnF. Leur réutilisation s'inscrit dans le cadre de la loi n°78-753 du 17 juillet 1978 :

*La réutilisation non commerciale de ces contenus est libre et gratuite dans le respect de la législation en vigueur et notamment du maintien de la mention de source.

*La réutilisation commerciale de ces contenus est payante et fait l'objet d'une licence. Est entendue par réutilisation commerciale la revente de contenus sous forme de produits élaborés ou de fourniture de service.

[Cliquer ici pour accéder aux tarifs et à la licence](#)

2/ Les contenus de Gallica sont la propriété de la BnF au sens de l'article L.2112-1 du code général de la propriété des personnes publiques.

3/ Quelques contenus sont soumis à un régime de réutilisation particulier. Il s'agit :

*des reproductions de documents protégés par un droit d'auteur appartenant à un tiers. Ces documents ne peuvent être réutilisés sauf dans le cadre de la copie privée sans l'autorisation préalable du titulaire des droits.

*des reproductions de documents conservés dans les bibliothèques ou autres institutions partenaires. Ceux-ci sont signalés par la mention Source Gallica.BnF.fr / Bibliothèque municipale de ... (ou autre partenaire). L'utilisateur est invité à s'informer auprès de ces bibliothèques de leurs conditions de réutilisation.

4/ Gallica constitue une base de données, dont la BnF est producteur, protégée au sens des articles L341-1 et suivants du code la propriété intellectuelle.

5/ Les présentes conditions d'utilisation des contenus de Gallica sont régies par la loi française. En cas de réutilisation prévue par un autre pays, il appartient à chaque utilisateur de vérifier la conformité de son projet avec le droit de ce pays.

6/ L'utilisateur s'engage à respecter les présentes conditions d'utilisation ainsi que la législation en vigueur, notamment en matière de propriété intellectuelle. En cas de non respect de ces dispositions, il est notamment passible d'une amende prévue par la loi du 17 juillet 1978.

7/ Pour obtenir un document de Gallica en haute définition, contacter reutilisation@bnf.fr.

***Journal für praktische
Chemie***

Tome 121/122

Volume 79

***Berlin* 1929**

CWA

~~20475~~

JOURNAL
FÜR
PRAKTISCHE
CHEMIE

GEGRÜNDET

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN

FORTGESETZT VON

HERMANN KOLBE UND E. VON MEYER

BAND 229



1 9 2 9

LEIPZIG / VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

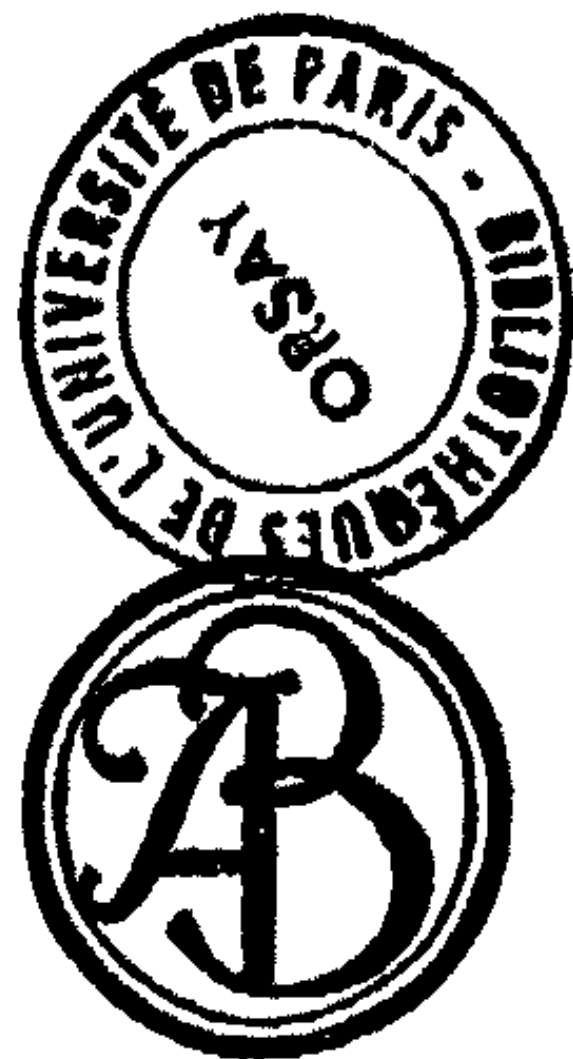
JOURNAL *CPm 127*
FÜR
PRAKTISCHE
C H E M I E
NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN VON
J. BREDT, A. DARAPSKY
K. ELBS, O. FISCHER, F. FOERSTER
P. PFEIFFER, B. RASSOW

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER

PROF. DR. B. RASSOW
LEIPZIG

B A N D 121



1 9 2 9

LEIPZIG / VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

Wiederabdruck der im „Journal für praktische Chemie“ veröffentlichten
Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Aufsätze,
die zur Veröffentlichung im „Journal für praktische Chemie“ bestimmt
sind, wolle man an die Verlagsbuchhandlung Johann Ambrosius Barth,
Leipzig, Salomonstr. 18b, senden.

Printed in Germany.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig



Inhalt

zu Band 121

(Neue Folge)

Erstes, zweites und drittes Heft

(Februar 1929)

	Seite
Mitteilung aus der chemischen Abteilung des Physikalisch-Chem. Instituts der Universität Leipzig. Edgar Nietz: Quantitative elektrolytische Reduktionen. I. Teil: Reduktion des dreiwertigen Eisens zu zweiwertigem	1
Mitteilung aus der chemischen Abteilung des Physikalisch-Chem. Instituts der Universität Leipzig. Edgar Nietz: Quantitative elektrolytische Reduktionen. II. Teil: Reduktion der Salpetersäure. Mit 3 Figuren.	27
Mitteilung aus dem Laboratorium für organ. Chemie der Universität Upsala (Prof. Dr. L. Ramberg). Arne Fredga: Über Selencyanpropionsäuren. I. Mit einer Figur	56
Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn. Paul Pfeiffer, Helmut Schmitz und Toshi Inoue: Versuche zur Darstellung von Molekülverbindungen aromatischer Jodide. Mit 9 Figuren	70
Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn. P. Pfeiffer, H. Behr, H. Kübler und H. Rüping: Synthese von Phenylindonen aus Nitrilen der Zimtsäurereihe	85

Viertes, fünftes und sechstes Heft

(März 1929)

	Seite
Mitteilung aus dem Chemischen und Pharmazeutischen Institut der Universität Halle a/S. Julius August Müller: Zur Kenntnis des Euphorbons aus Euphorbiumharz	97
Mitteilung aus dem Chemisch-techn. Laboratorium der Technischen Hochschule München. Hans Th. Bucherer und Erich Hoffmann: Über die Einwirkung schwefligsaurer Salze auf aromatische Amino- und Hydroxylverbindungen. 13. Mitteilung: Über Erweiterungen der Sulfitreaktionen auf Resorcin (Synthese von m-Oxy-azofarbstoffen), p-Phenylen-diamin und ihre Derivate	113
Mitteilung aus dem Organisch-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule Aachen. J. Bredt: Über die Konstitution des Manasseschen α - und β -Oxycamphers (Ortho-exo- und ortho-endo-Oxycamphers). Zweite Mitteilung	153
Mitteilung aus dem II. Chemischen Institut der Technischen Hochschule zu Moskau. S. M. Scherlin und W. W. Wasilewsky: Allyl- β -oxäthylsulfid und seine Derivate	173
Mitteilungen aus der Chem. Abt. des Deutschen Hygienischen Institutes, Prag Hanns John: Chinolinderivate. XI. Synthese substituierter 2-Phenyl-4-äthyl-chinoline	177

Siebentes, achttes und neuntes Heft

(März 1929)

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Deutschen Universität in Prag. Kurt Heller: Zur Kenntnis der Arylamide aromatischer Carbon- und Sulfosäuren	193
Mitteilung aus dem Laboratorium der schwedischen Handelshochschule in Helsingfors. A. M. Nordström: Untersuchung des finnischen Fichtenharzbalsams	204

	Seite
Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Innsbruck. Josef Zehenter, Hans Bohunek und Eduard Nowotny: Zur Kenntnis der Methoxytolylsulfone und der Metakresolsulfosäuren	228
Mitteilungen aus dem Chemischen Institut der Universität Halle. D. Vorländer und Kurt Gieseler: p-Methoxyzimtaldehyd und p-Methoxy-5-phenylpentadienal-1 . .	237
D. Vorländer und Kurt Gieseler: p-Methoxycinnamylidenessigsäure	247
Mitteilungen aus dem II. Chemischen Institut der Universität Budapest. F. Mauthner: Die Synthese des Acetosyringons . . .	255
F. Mauthner: Untersuchungen über die γ -Resorecylsäure	259
Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg. R. Stollé und W. Badstübner: Über einige Naphtho-4,5-thiazol-1,2-(naphth-i-thiazol-1,2)-abkömmlinge .	266
Mitteilung aus dem Laboratorium für angew. Chemie und Pharmazie der Universität Leipzig. Gustav Heller: Notiz über cyclische N-Oxy- und N-Oxoverbindungen	269
Mitteilungen aus dem Chem. Laboratorium der landwirtschaftl. Fachabt. der Prager Deutschen Technischen Hochschule in Tetschen-Liebwerd. Alfred Eckert: Über Reduktionsprodukte des 1,1'-Dianthrachinonyl	273
Alfred Eckert: Notiz über das Rubicen	278
Mitteilungen aus den Chem. Laboratorien der landwirtschaftl. Fachabt. der Prager Deutschen Technischen Hochschule in Tetschen-Liebwerd und des Deutschen Staatsgymnasiums in Rumburg. Alfred Eckert und Max Klinger: Über Poly-Jod-Anthrachinone	281

Zehntes, elftes und zwölftes Heft

(April 1929)

Mitteilung aus dem Physikalisch-Chem. Institut der Universität Leipzig, Chemische Abteilung. Herbert Töpelmann: Zur schnellelektrolytischen Bleibestimmung als Blei(4)oxyd. Mit 5 Figuren . .	289
--	-----

VIII

	Seite
Mitteilung aus dem Physikalisch-Chem. Institut der Universität Leipzig, Chemische Abteilung. Herbert Töpelmann: Die Amphoterie des Blei(2)- und des Blei(4)oxyds. Mit einer Figur	320
F. Krauss und T. von Heidelberg: Zur Kenntnis „hetero- gener“ Halogenokomplexe des dreiwertigen Eisens . .	364
Mitteilung aus dem Physiolog.-Chem. Laboratorium der landwirt- schaftl. Akademie in Gorki (Weißrußland) und Org.-Chem. Laborat. des Polyt. Instituts Iwanowo-Wosnessensk. T. N. Godnew und N. A. Naryschkin: Über α, α' -Di- pyrryl-pentandion und α, α' -Dipyrryl-butandion . .	369
Mitteilung aus dem Chem. Labor. der Akademie der Wissen- schaften zu München. L. Vanino und F. Schmid: Über rotleuchtende Erd- alkaliphosphore. 6. Mitteilung	374





5 100

Mitteilung aus der chemischen Abteilung des Physikalisch-Chem. Instituts
der Universität Leipzig

Quantitative elektrolytische Reduktionen

I. Teil

Reduktion des dreiwertigen Eisens zu zweiwertigem

Von Edgar Nietz

(Eingegangen am 23. November 1928)

Inhalt: I. Allgemeine Richtlinien. — II. Allgemeines über elektrolytische Reduktionen. — III. Experimentelles. 1. Lösungen und Kontrolle des Eisengehalts. 2. Versuchsanordnung. 3. Die benutzten Diaphragmen. a) Tonzellen, b) Kollodiumzellen. 4. Vorversuche. — IV. Fehlerquellen, die mit der Verwendung der Diaphragmen zusammenhängen. 1. Auftreten von Fe im Anodenraum. a) Tonzellen, b) Kollodiumzellen, c) Versuche, das Auftreten von Fe im Anodenraum zu verhindern. 2. Adsorption durch die Zellwand, a) Tonzellen, b) Kollodiumzellen. 3. Unvollständigkeit der Reduktion. — V. Der Reduktionsverlauf. — VI. Ausführungsweise und Prüfung verschiedener Verfahren. 1. Versuche mit Diaphragmen ohne mechanische Rührung. a) Abhängigkeit des Fehlers von der Fe-Konzentration, b) Reproduzierbarkeit. 2. Kontrollversuche nach Hostetter. 3. Kontrollversuche nach Allan. a) Vollständigkeit der Reduktion, b) Reduktionen mittels „kurzgeschlossener“ Zellen. 4. Fehlerquellen bei Reduktionen mit löslichen Anoden. a) Elektrolytische Reduktion der H_2SO_4 , b) Bildung von Metallschlamm, c) Eisengehalt des Anodenmaterials, d) Kathodische Abscheidung von Fe-Zn-Gemischen. 5. Einfluß des Kathodenmaterials. 6. Vergleichende Versuche nach verschiedenen Verfahren. — VII. Verallgemeinerung der Ergebnisse der Fe-Reduktion 1. Verhalten der Diaphragmen. 2. Verlauf der Reduktion. — Zusammenfassung der Ergebnisse.

I. Allgemeine Richtlinien

Der im folgenden behandelten Methode lag die Aufgabe zugrunde, die Reduktionswirkung des elektrischen Stromes analytisch zu verwerten, und zwar sollte die Reduktion bis zu einer von der Metallstufe verschiedenen Wertigkeitsstufe geführt

werden, die eine genaue und einfache Bestimmung des reduzierten Stoffes gestattet.

Die Anwendung der elektrolytischen Reduktion kommt nur in Betracht für mehrwertige Elemente, deren Abscheidung als Metall bei einem erheblich unedleren Potential vor sich geht, als die Reduktion bis zur gewünschten Wertigkeitsstufe, außerdem für einige Anionen. Soweit bekannt, liegen bis jetzt quantitative Untersuchungen vor über die elektrolytische Reduktion von dreiwertigem zu zweiwertigem Eisen, vierwertigem zu dreiwertigem Titan, Nitration zu Ammoniumion, Arsenition zu Arsenwasserstoff.¹⁾ Möglich erscheint ferner die quantitative elektrolytische Reduzierbarkeit des Mo, V, Sb, der Sauerstoffsäuren des Chlors, der Persulfate usw.

Bei der Ausführung quantitativer Elektroreduktionen lassen sich zwei wesentlich verschiedene Fälle unterscheiden:

1. die Oxydation — Reduktion verläuft umkehrbar (Fe, Ti).
2. Die Reduktion verläuft unter bestimmten Bedingungen (Acidität, Stromdichte) praktisch lediglich in einer Richtung (NO_3' zu NH_3 in saurer Lösung).

Im ersteren Fall wird man zu verhindern suchen müssen, daß die kathodisch-reduzierte Substanz an der Anode teilweise wieder oxydiert wird: man wird Anodenraum und Kathodenraum voneinander durch ein poröses Diaphragma trennen oder lösliche Anoden anwenden. Bei nur in einer Richtung verlaufenden Reduktionen werden unangreifbare Anoden zur Verwendung gelangen und eine Trennung der Elektrodenräume wird fortfallen können. Es ergibt sich daraus, daß die elektroanalytische Reduktion nach folgenden 3 Verfahren ausgeführt werden kann:

1. Verwendung unlöslicher Anoden; durch Diaphragmen getrennte Elektrodenräume.
2. Verwendung unlöslicher Anoden; nicht getrennte Elektrodenräume.
3. Verwendung löslicher Anoden; nicht getrennte Elektrodenräume.

Durch Anwendung rotierender Elektroden (Kathoden) läßt sich die Versuchsanordnung noch weiter differenzieren. So

¹⁾ Über die Literatur siehe die einzelnen Abschnitte.

können, wie Allan¹⁾ gezeigt hat, auch im Falle umkehrbar verlaufender Oxydo-Reduktionen mittels unlöslicher Anoden ohne Diaphragmen nahezu quantitative Resultate erzielt werden.

Um über die analytische Verwendbarkeit der genannten Verfahren klaren Aufschluß zu gewinnen, sind

1. die Fehlerquellen im Zusammenhang mit dem Reaktionsverlauf und sekundär auftretenden Erscheinungen untersucht worden. Es schloß sich daran

2. die nach Möglichkeit quantitative Ermittlung der einzelnen in der Methode liegenden Teilfehler.

3. Wurde auf Einfachheit und befriedigende Reproduzierbarkeit der verschiedenen Arbeitsweisen besonderes Gewicht gelegt.

Als Beispiel eines Kations wurde Eisen, als Beispiel eines Anions Nitration gewählt. Die Elektroreduktion beider Stoffe ist bereits „wie erwähnt“ von einer Reihe von Analytikern untersucht worden, so daß ein Teil der Arbeit in einer Nachprüfung älterer Angaben bestehen mußte.

Bestimmend für die Wahl des Eisens war die außerordentliche Empfindlichkeit der Reaktion des dreiwertigen Eisens mit Rhodan, die einen Einblick in Fehlerquellen ermöglichte, die sonst leicht übersehen werden können. So konnten am Eisen die analytische Verwendbarkeit der Diaphragmen und der zeitliche Verlauf der Elektroreduktion studiert werden. Außerdem konnte die Reduktion des Eisen-(3)-Ions nach allen drei genannten Verfahren ausgeführt werden, so daß die Möglichkeit eines Vergleiches der einzelnen Arbeitsweisen vorlag.

Bei der Untersuchung der Nitratreduktion gewann die analytische Seite einen solchen Umfang, daß die Frage nach dem Reaktionsverlauf nur berührt, nicht aber völlig gelöst werden konnte [vgl. den II. Teil].

II. Allgemeines über elektrolytische Reduktionen

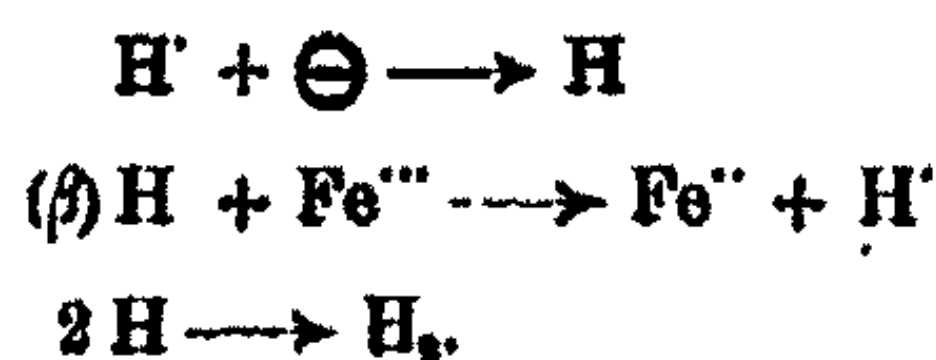
Nach der wohl allgemein angenommenen Auffassung²⁾ ist die Beladung der Kathode mit atomarem H bzw. die Ent-

¹⁾ Vgl. Abschnitt II.

²⁾ M. Le Blanc, Lehrb. d. Elektrochem. S. 327 u. 340 (1921); F. Förster, Elektrochem.-wäß. Lösg. S. 304 u. 570 (1921).

stehung instabiler „Hydrüre“ als primärer Vorgang bei der kathodischen Polarisation anzusehen. Ein Teil des entstehenden H reagiert mit dem Depolarisator, während ein anderer Teil, genügend hohe Stromdichte vorausgesetzt, als gasförmiger H_2 entweicht.

Der Reduktionsvorgang kann daher für das Fe-(3)-Ion durch folgende Gleichungen ausgedrückt werden:



Je niedriger die Konzentration des atomaren H an der Kathode infolge der Reaktion (β) ist, um so edler ist das Potential, bei dem die Elektrolyse vor sich geht, und um so höher ist die Stromdichte, bei der sichtbare H_2 -Entwicklung einsetzt. Depolarisierende Wirkung eines Oxydationsmittels und „kritische“ Stromdichte sind danach, wie leicht einzusehen, in erster Linie abhängig 1. von der Geschwindigkeit, mit der der primär entstehende atomare H mit dem Depolarisator reagiert und 2. von der Geschwindigkeit, mit der der Depolarisator durch Diffusion bzw. Überführung in die unmittelbare Nähe der Elektrode gelangt.

Der Einfluß einer Reihe von Faktoren (wie Temperatur, Durchmischung, Elektrodenmaterial usw.) auf den Reduktionsverlauf ist nach dieser Auffassung ein mittelbarer. Er äußert sich darin, daß die Diffusionsvorgänge und die Reaktionsgeschwindigkeit von diesen Faktoren in hohem Grade abhängig sind.

Eine entscheidende Rolle spielt der Depolarisationsvorgang bei der Nitratreduktion. Beim Fe-(3)-Ion ist die kritische Stromdichte für die praktische Ausführung der Reduktion ohne H_2 -Entwicklung zu niedrig.

Elektrolysiert man eine freie Schwefelsäure enthaltende Ferrisalzlösung mit Platindrahtnetzkatode und rotierender Platindrahtspirale als Anode bei 1—2 Ampere, so läßt sich keine quantitative Reduktion erzielen. Es bildet sich nach einiger Zeit ein stationärer Zustand aus, bei dem etwa 92% der anfänglich vorhandenen Eisenmenge reduziert sind. Da sich das entstandene Fe-(2)-Ion als anodischer Depolarisator be-

tätigt, bedarf die Abhängigkeit dieses Elektrolysergebnisses vom Verhältnis der kathodischen zur anodischen Stromdichte nach dem eben Ausgeführten keiner näheren Erläuterung.¹⁾

Um vollständige Reduktion zu erzielen, kann man die Anode mit einem Diaphragma umgeben. Ein Fe-(3-)Reduktionsverfahren nach diesem Prinzip ist von Hostetter²⁾ angegeben worden. Eine recht vollständige Reduktion läßt sich aber auch erreichen, wie H. C. Allan³⁾ gezeigt hat, wenn man einer rotierenden Kathode mit großer Oberfläche eine kleine Pt-Drahtanode gegenüberstellt und die Flüssigkeit erwärmt (VI, 3). Am wirksamsten ist jedoch die Anwendung eines guten anodischen Depolarisators als Anodenmaterial und zwar einer löslichen Anode⁴⁾ (VI, 3).

III. Experimentelles

1. Lösungen und Kontrolle des Eisengehalts

Die zu den Reduktionsversuchen benutzte etwa 1% H_2SO_4 enthaltende Fe-Lösung wurde aus einem Präparat (Ferroammoniumsulfat puriss. cryst. pro anal.) von de Haën hergestellt, dessen Eisengehalt nach folgenden Methoden bestimmt wurde:

- a) an der Hg-Kathode,
- b) durch Reduktion mittels des Cd-Reduktors mit nachfolgender Permanganattitration.

Die Resultate der Analyse sind im folgenden zusammengefaßt.

a) Hg-Kathode.

Es enthielten 8,9214 g Mohr'sches Salz im Mittel aus 5 Versuchen mit verschiedenen Mengen 0,5567 g Fe. Die an diesem Resultat angebrachte Mn-Korrektur betrug $-0,0007$ g.

b) Cd-Reduktor.

25,08 cem Fe-Lösung entsprach im Mittel aus 6 Versuchen 17,775 g $KMnO_4$ -Lösung.

Die Korrektur für die gesamten vorlandenen Verunreinigungen (H_2SO_4 , $(NH_4)_2SO_4$, organische Substanzen) betrug 0,031 g $KMnO_4$ -Lösung.

¹⁾ Oettel, Z. f. Elektrochem. 1, 91 (1894).

²⁾ J. G. Hostetter, Journ. of the Wash. Acad. of Science 3, Nr. 16, nach d. Chem. News 108, 239.

³⁾ H. C. Allan, Journ. Am. Chem. Soc. 36, 937 (1914).

⁴⁾ Diethelm, Diss., Dresden 1912; H. C. Allan, a. a. O.

Die Permanganatlösung wurde nach der üblichen $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ -Methode eingestellt. 1 g KMnO_4 -Lösung entsprach 1,4088 ccm n/10-Lösung, oder 7,864 mg Fe. In 25,08 g Fe-Lösung waren somit enthalten 0,1995 g Fe.

Nach den Bestimmungen an der Hg-Kathode waren in 25,08 ccm Fe-Lösung $\frac{55,67 \times 25,08}{100} = 0,1998$ g Fe enthalten. Als genauer Eisen-gehalt in 25,08 ccm Fe-Lösung wurde der Mittelwert aus beiden Versuchsreihen 0,1994 g Fe angenommen.

Die Bestimmung sehr kleiner Eisenmengen wurde mittels des Colorimeters von Hellige¹⁾ Nr. 3653/7669 Freiburg i. Br. ausgeführt. Die Genauigkeit war etwa 5–10%. Die Empfindlichkeitsgrenze war 0,004 mg in 6 ccm Flüssigkeit entsprechend einer etwa 0,00001 n/1-Fe-Lösung. Durch Verdünnen auf ein bestimmtes Volumen konnten theoretisch Lösungen beliebiger Konzentration analysiert werden. Da Äther gewöhnlich oxydierende Substanzen enthält, versagte das Verfahren bei Gegenwart von Fe-(2)-Ion. Benutzte man jedoch zum Ausschütteln des $\text{Fe}(\text{CNS})_2$ frisch über Na destillierten Äther, so gelang die Bestimmung von Fe-(3)-Ion neben beliebigen Mengen Fe-(2) Ion. Es konnten auch kleine Mengen Fe-(2)-Ion neben wenig Fe-(3)-Ion bestimmt werden: zuerst wurde das Fe-(3)-Ion bestimmt und darauf nach Oxydation mittels einiger Tropfen H_2O_2 -Lösung die Summe Fe-(2)-Ion + Fe-(3)-Ion.

2. Versuchsanordnung

Als Elektrolysiergefäß diente ein 80 ccm fassendes Becherglas, dessen Durchmesser etwa 5 mm weiter war als der der benutzen zylindrischen Pt-Drahtnetzelektrode.

Dimensionen der Pt-Kathode: Höhe 5 cm, Durchmesser 3,5 cm, Fläche etwa 65 qcm.

Dimensionen der Pt-Anode: Höhe 4 cm, Durchmesser 0,15 cm, Fläche 4,2 qcm.

Das Elektrolysiergefäß wurde mit einem durchlochten Uhrglas bedeckt, durch das das Glasrohr der Anodenzelle (siehe 3) führte. Die Menge der Flüssigkeit betrug etwa 40–50 ccm. Der obere Rand der Zelle befand sich immer über dem Niveau der Flüssigkeit, deren Menge so bemessen war, daß das Flüssigkeitsniveau in der Zelle um etwa 1–2 cm höher stand als im Kathodenraum.

Im Innern der Zelle befand sich verdünnte H_2SO_4 . Nachdem in das Elektrolysiergefäß die zu analysierende Eisenlösung abpipettiert und eine bestimmte Menge H_2SO_4 zugefügt worden war, wurde das Glasrohr der Zelle durch das Loch des Uhrglases gehoben und die Anode in die Zelle gesteckt. Nach Einschaltung des Stromes wurde dann erst die Zelle in den Elektrolyten getaucht. Dadurch wurde erreicht, daß die Zellwand nicht bei Stromlosigkeit mit der Fe-Lösung in Berührung kam. Eine gewisse Durchmischung fand durch den aufsteigenden H_2

¹⁾ Z. f. anal. Chem. 52, 137 (1913).

statt. Das Uhrglas wurde während der Elektrolyse einige Male, wie üblich, mittels der Spritzflasche gespült.

Die Reduktionsdauer betrug bei 0,1894 g Fe und 1 Ampere etwa 40 Min. Nach beendeter Reduktion wurde die Lösung in ein 800 ccm fassendes Becherglas gegossen und die Flüssigkeit mit KMnO_4 in der Kälte titriert.

3. Die benutzten Diaphragmen

Es kamen zweierlei Diaphragmen zur Verwendung:

- a) Tonzellen aus Pakallmasse der Berliner Porzellanmanufaktur,
und
b) Kollodiumzellen.

a) Tonzellen¹⁾

Dimensionen: Höhe 5,8 cm, äußerer Durchmesser 1,4 cm, mittlere Wandstärke etwa 0,1 cm, Inhalt etwa 6 ccm. Gewicht einer Zelle 8,47 bis 8,54 g, Porenvolum 0,51–0,53 ccm. Durchlässigkeit für H_2O bei 1 cm Überdruck:

0,045 ccm/h bei 1 Stunde Filtrationsdauer,
0,016 ccm/h „ 21 Stunden „

Spannungsabfall zu beiden Seiten der Zellwand während der Elektrolyse bei 5% H_2SO_4 und 2 Ampere annähernd 1,1 Volt. In das offene Ende der Zelle wurde mittels eines Gummiringes ein etwa 8 mm weites Glasrohr gasdicht eingepaßt.

Die von Tardy und Guye ausgearbeitete exakte Methode zur Bestimmung der „charakteristischen“ Konstanten für die Zellen konnte nicht angewandt werden, weil diese Größen (Porosität, Durchlässigkeit usw.) unter den Versuchsbedingungen nicht reproduzierbar waren.

b) Kollodiumzellen²⁾

Die Herstellung erfolgte ähnlich der der „Ultrafilter“ aus eisenfreiem Filtrierpapier. In doppelter Schicht wurde um das eine Ende eines Glasrohres (Durchmesser 1 cm) eine Rolle gewickelt, so daß ein Teil der Rolle (5 cm) über das Glasrohr hinausragte. Das freie Ende der Rolle wurde mit einer Korkscheibe verschlossen. Durch mehrmaliges Eintauchen in eine Kollodiumlösung und darauf folgendes kurzes Trocknen an der Luft wurde eine Kollodiumzelle erzeugt. Nach darauf folgendem mehrstündigen Trocknen an der Luft hatte sie eine genügend kleine Durchlässigkeit erlangt. Sie wurde in H_2O aufbewahrt. Vor dem Benutzen wurde sie wieder in Kollodium getaucht und $\frac{1}{2}$ Stunde getrocknet.

¹⁾ H. Ost u. Klapproth, Z. f. ang. Chem. 828 (1900); M. Le Blanc, Z. f. Elektrochem. 7, 290 u. 658 (1901); A. Tardy u. P. A. Guye, Journ. d. Chem. phys. 2, 79 (1904); W. D. Treadwell, Annal. Chem. 2, 172 (1924).

²⁾ Bechhold, Z. phys. Chem. 60, 257 (1907) u. andere Arbeiten; Wo. Ostwald, Kolloid-Z. 22, 72, 143 (1918).

Dimensionen: Höhe 5 cm, Durchmesser 1 cm. Durchlässigkeit für H_2O bei 1 cm Überdruck 0,01—0,015 ccm/h. Der Spannungsabfall war sehr beträchtlich, etwa 5 Volt bei 1 Ampere.

Die Vorzüge der Kollodiumzellen bestanden in folgendem:

1. Die Zellen waren vollständig Fe-frei und konnten nach der Reduktion verascht und auf Fe analysiert werden.

2. Für jeden Versuch konnte erforderlichenfalls eine frische Zelle von beliebigen Dimensionen hergestellt werden.

Sie hatten jedoch den Nachteil, daß die Durchlässigkeit für Fe nicht so konstant und gering war, wie bei den Tonzellen.

4. Vorversuche

Es zeigte sich, daß bei der angegebenen Versuchsanordnung die maximale Ausbeute an Fe 99,6—99,7% betrug. Der annähernd konstante Fehler war mithin 0,4—0,3% der angewandten Menge. Folgende Tabelle gibt die Resultate einiger Analysen wieder, aus denen die einzelnen in Betracht kommenden Fehlerquellen ersichtlich sind.

	Vor jedem Versuch gereinigte Tonzelle		Jedesmal neue Kollodiumzelle	
	I.	II.	Wenig durchlässige Zelle	Stark durchlässige Zelle
Im Kathodenraum Fe^{2+}	0,18890 g	0,18901 g	0,18901 g	0,18841 g
Im Kathodenraum Fe^{3+}	0,00005 g	0,00008 g	0,00005 g	0,00008 g
Im Anodenraum Fe^{3+}	0,00001 g	0,000005 g	0,00008 g	0,00080 g
In der Zellwand Fe . .	0,00028 g	0,189,21 g	0,00083 g	0,00083 g
Gesamtmenge Fe . . .	0,18919 g	0,18936 g	0,18942 g	0,18957 g

Zur Bestimmung des nicht reduzierten Fe^{3+} im Kathodenraum wurde die elektrolysierte Lösung einschl. Spülwasser auf genau 250 ccm aufgefüllt, davon 10 ccm zur colorimetrischen Untersuchung auf Fe^{3+} abpipettiert, während der Rest mit Permanganat titriert wurde. Die Bestimmung des Fe in der Wand der Tonzelle geschah durch Auskochen mit Salzsäure (III, 2). Das durch die Wand der Kollodiumzellen zurückgehaltene Fe konnte nach Veraschen der Zelle und Lösen des Rückstandes in konz. Salzsäure leicht direkt bestimmt werden.

Aus der Tabelle geht hervor, daß der methodische Fehler auf folgende drei Ursachen zurückgeführt werden kann:

1. tritt während der Elektrolyse Fe im Anodenraum auf,

2. wird Fe durch die Zellwand zurückgehalten,
3. ist die Reduktion nicht ganz vollständig.

Die im folgenden beschriebenen Maßnahmen zur Verringerung der Teilfehler gewähren gleichzeitig Aufschlüsse über die Vorgänge während der Elektrolyse.

IV. Fehlerquellen, die mit der Verwendung der Diaphragmen zusammenhängen

1. Auftreten von Fe im Anodenraum

a) Tonzellen

Charakteristisch für Tonzellen war, wie schon erwähnt (III, 5), die Abnahme der Durchlässigkeit mit der Benutzungsdauer. Auch bei reinen Diffusionsversuchen (d. h. ohne Strom) zeigte sich in der Regel dasselbe Verhalten.

Auf diesem Umstande beruhte es, wie aus einer großen Zahl von Versuchen hervorging, daß weder die Dauer der Elektrolyse, noch die Stromstärke oder die Temperatur einen deutlich erkennbaren Einfluß auf die in den Anodenraum diffundierende Fe^{2+} -Menge ausübten. Auch war von Proportionalität mit der Konzentration des Fe im Kathodenraum keine Rede, ja nicht einmal Symbasie konnte festgestellt werden.

Bei gleichmäßiger Behandlung der Zelle nach jeder Elektrolyse — 15 Min. langes Kochen mit verd. H_2SO_4 — schwankte die Fe-Menge im Anodenraum zwischen 0,005—0,01—0,04 mg.

Die einmal in den Anodenraum gelangte Fe-Menge änderte sich während der Elektrolyse durch Überführung nur sehr wenig.

Gleichzeitig mit den Fe^{2+} -Ionen diffundierten SO_4^{2-} -Ionen entgegengesetzt zur Richtung des elektrischen Stromes aus dem Anodenraum in den Kathodenraum, wie aus Versuchen hervorging, bei denen sich HCl im Kathodenraum und H_2SO_4 im Anodenraum befand.

b) Die Kollodiumzellen verhielten sich insofern übereinstimmend mit den Tonzellen, als die im Anodenraum auftretende Fe-Menge ebenfalls durchaus von der Vorgeschichte der Zelle abhing. Es gelang daher auch hier nicht, die Gesetzmäßigkeiten quantitativ zu erfassen. Die Fe-Menge war im allgemeinen größer als bei Tonzellen und zwar: 0,03 mg bis 0,8 mg; Mengen von der Größenordnung des letzteren Wertes wurden

ziemlich regelmäßig bei nicht genügend langem Trocknen der Zelle vor der Elektrolyse beobachtet. Elektrolysierte man eine schon benutzte (Fe-haltige) Zelle in reiner H_2SO_4 , so trat ein Teil des Fe im Anodenraum auf in einer Menge, die von derselben Größenordnung war wie bei der Elektrolyse einer $\frac{1}{20}$ -n. Fe-Lösung. Auch dieser Umstand erhöhte die Unübersichtlichkeit der Verhältnisse.

c) Versuche, das Auftreten von Fe im Anodenraum zu verhindern

Nachdem sich gezeigt hatte, daß die Konzentration der H_2SO_4 im Anodenraum und Kathodenraum von keinem nennenswerten Einfluß auf die in den Anodenraum gelangende Fe-Menge war, gelang es auf zwei Wegen, das Auftreten mit Rhodan nachweisbarer Fe-Mengen im Anodenraum zu verhindern: 1. durch Erhöhung des hydrostatischen Überdruckes im Anodenraum und 2. durch wiederholte Benutzung derselben Tonzelle.

1. Wurde der Überdruck im Anodenraum bis 1,3 m gesteigert, so zeigte die Anodenflüssigkeit bei Verwendung mäßig durchlässiger Kollodiumzellen erst 10—25 Min. nach Beginn der Elektrolyse eine sich allmählich verstärkende Rhodanreaktion. Die Stromstärke variierte zwischen 0,5—2 Ampere, der auf die Wand der Kollodiumzelle entfallende Spannungsabfall belief sich auf etwa 5 Volt.

2. Bemerkenswert ist das Ergebnis folgender Versuchsreihe, die mit ein und derselben Tonzelle fortlaufend ausgeführt wurde.

Nr.	Fe ⁺⁺ im Kathodenraum	Fe ⁺⁺⁺ im Anodenraum
1	99,80%	0,010 mg
2	99,76%	0,005 „
3	99,66%	Keine Rhodan-R.
4	99,77%	„ „
5	99,66%	„ „

Die vorher bereits häufig benutzte Tonzelle war vor diesen Versuchen 5 Stunden lang mit H_2SO_4 ausgekocht worden. Dauer jedes Versuches 60 Min. In der Zwischenzeit zwischen

zwei Versuchen trocknete die Zelle an der Luft — ein Auskochen, wie gewöhnlich, fand nicht statt. Die Stromstärke war 1 Ampere, die Fe-Menge 0,1894 g. Aus der Versuchsreihe ist ersichtlich, daß die Fe⁺⁺⁺-Menge im Anodenraum bei fortgesetzter Benutzung derselben Tonzelle regelmäßig abnimmt und schließlich mit Rhodan nicht mehr nachgewiesen werden kann.

Nach diesen mit besonderer Sorgfalt angestellten Versuchen wurde die Zelle dreimal mit konz. HCl gedämpft und darauf 3 Stunden mit verd. HCl gekocht: sie enthielt nur 0,20 mg auswaschbares Eisen, d. h. nicht mehr wie gewöhnlich. Nach dem Auskochen verhielt sich die Zelle in bezug auf Durchlässigkeit wieder normal. Eine Vergrößerung des elektrischen Widerstandes der Zelle wurde nicht beobachtet. Auf diese Versuchsreihe soll in Abschn. IV, 2 näher eingegangen werden.

2. Adsorption durch die Zellwand

a) Tonzellen

Die anfänglich angestellten Versuche, das adsorbierte Fe durch Auslaugen mit verdünnter H₂SO₄ zu bestimmen, erwiesen sich als fast völlig wirkungslos. Günstigere Resultate ergab wiederholtes Kochen mit verdünnter H₂SO₄ oder besser mit verdünnter HCl. Eine 5 mal benutzte, sorgfältig gespülte Tonzelle wurde

3 mal je 2 Std. in jedesm. frischer verd. H ₂ SO ₄ gekocht	0,075 mg Fe
weitere 6 " " " " " " "	0,030 " "
" 6 " " " " " HCl	0,180 " "
" 6 " " " " " "	0,004 " "

es wurden in der Zellwand gefunden im ganzen: 0,289 mg Fe

Die nach diesem Verfahren ermittelte Fe-Menge schwankte zwischen 0,118 mg und 0,280 mg. Ziemlich wirkungslos war das Extrahieren mit konz. HCl im Vakuum. Am energischsten wirkte 15 Min. langes Dämpfen mit konz. HCl; eine häufig benutzte Zelle wurde

3 mal mit HCl gedämpft und extrahiert	0,240 mg Fe
1 " " " " " " "	0,100 " "
1 ^b " verd. HCl gekocht	0,005 " "
2 mal " HCl gedämpft und extrahiert	0,100 " "

im ganzen 0,445 mg Fe

Es zeigte sich jedoch, daß die auf diesem Wege ermittelten Werte unsicher waren, weil das Zellmaterial Fe-haltig war und auch bei nicht benutzten Zellen beim Dämpfen etwas Fe in Lösung ging. Eine direkte Bestimmung der adsorbierten Fe-Menge war daher bei Tonzellen nicht möglich. Aus der Tabelle S. 10 geht hervor, daß die während der 5 Reduktionen adsorbierte Fe-Menge etwa 1,8 mg betragen mußte, denn die nicht reduzierte Fe-Menge im Kathodenraum, die bei diesen Versuchen nicht bestimmt wurde, konnte, wie aus einer großen Zahl anderer Versuche hervorging, (siehe z. B. III, 4) vernachlässigt werden. Da nach Beendigung der Versuchsreihe durch Dämpfen und wiederholtes Auskochen nur 0,20 mg Fe gelöst wurde, ist die Vermutung naheliegend, daß eine Art Austauschadsorption nach Analogie der Permutite vorliegt, bei der das bewegliche Kation des Adsorbens (Al, Ca) in Lösung geht und durch das Fe ersetzt wird.¹⁾ Die Adsorption wäre danach nur der die eigentliche Reaktion — Eindringen der Fe⁺⁺ in das Krystallgitter der Tonsubstanz — einleitende Vorgang. Das adsorbierte Eisen bestand in der Regel zum kleineren Teil aus Fe⁺, zum größeren aus Fe⁺⁺.

b) Kollodiumzellen

Wie schon hervorgehoben, bestand der Vorzug der Kollodiumzellen darin, daß das adsorbierte Fe direkt bestimmt werden konnte.

Die mit Kollodiumzellen angestellten zahlreichen Versuche zeigten, daß, wenn auch keine strenge Proportionalität, so doch deutliche Symbasie zwischen adsorbierter Fe-Menge und Elektrolysendauer bzw. Fe-Konzentration besteht. Auch diese Beziehungen weisen auf das Vorliegen von Austauschadsorption hin.

Von einiger Wichtigkeit für die Analyse ist die Frage, wann das Maximum der adsorbierten Fe-Menge erreicht wird. Bei einer Sättigung der Zelle mit Eisen müßte der Reduktionsversuch mindestens theoretische Werte ergeben, denn die übrigen Fehler sind relativ gering. Ein derartiges Maximum wurde jedoch auch nach einer sehr großen Zahl von Versuchen mit

¹⁾ H. Freundlich, Kapillarchemie S. 289 (1920).

ein und derselben Tonzelle nicht beobachtet. Allerdings wurde die Zelle in der Zeit zwischen zwei Versuchen jedesmal etwa $\frac{1}{4}$ Stunde in verd. H_2SO_4 gekocht und über Nacht in verd. H_2SO_4 stehen gelassen. Die bei dieser Behandlungsweise in Lösung gehende Fe-Menge ist aber nach dem Mitgeteilten nicht erheblich. Mit Kollodiumzellen wurden entsprechende Versuche mit ein und derselben Zelle nicht durchgeführt.

3. Unvollständigkeit der Reduktion

Ogleich das Normalpotential einer Ferri-Ferro-Elektrode etwa bei + 0,75 Volt liegt, war eine vollständige Reduktion (Verschwinden der Rhodanreaktion) bei der benutzten Versuchsanordnung nicht zu erzielen. In den quantitativ untersuchten Fällen betrug die nicht reduzierte Fe^{+++} -Menge im Kathodenraum 0,01—0,05 mg, sie hatte daher auf das Analysenresultat einen geringen Einfluß.

Es wurde zunächst die Wirkung der in Betracht kommenden Oxydationsmittel auf eine mittels der weiter unten beschriebenen „Heberzelle“ praktisch vollständig reduzierte schwefelsaure Fe^{++} -Lösung untersucht. Diese Lösung enthielt keine langsam wirkenden Oxydationsmittel ($S_2O_8^{--}$).

Es bewirkte

- a) Verdünnung mit dem 3fachen Volum H_2O keine Rhodan-R.
- b) Einleiten von Luft, 10 Min., eine Zunahme von Fe^{+++} 0,01 mg/30 ccm
- c) Stehen an der Luft 1^h „ „ „ „ 0,01 „ „
- d) „ „ „ „ 5^h „ „ „ „ 0,09 „ „
- e) Erhitzen zum Sieden „ „ „ „ 0,02 „ „
- f) Nach Zugabe von sehr wenig verdünnter $(NH_4)_2S_2O_8$ -Lösung läßt sich das $Fe(CNS)_3$ mit Äther nicht sofort ausschütteln; die mit Rhodan versetzte Lösung dunkelt immer wieder nach. Ähnlich reagiert H_2SO_5 .¹⁾
- g) Die Reaktion zwischen Fe^{++} und H_2O_2 verläuft dagegen bedeutend schneller, das $Fe(CNS)_3$ läßt sich sofort mit Äther ausschütteln.

Aus diesen Versuchen ist zu ersehen, daß die Oxydation durch den Luftsauerstoff als Ursache der Unvollständigkeit der Reduktion kaum in Betracht kommt. Nach Allan wird die Oxydation des reduzierten Eisens bei rotierender Kathode durch kathodisch entstehendes H_2O_2 und anodisch gebildetes Persulfat bedingt.

¹⁾ M. Le Blanc u. M. Eckardt, Z. f. Elektrochem 5, 355—357 (1899).

Durch folgenden Versuch kann gezeigt werden, daß bei feststehender Kathode die beobachtete Oxydation lediglich auf Persulfat zurückgeführt werden kann. Die Elektrolyse wurde mittels einer „Heberzelle“ durchgeführt, eines U-förmig gebogenen Glasrohres (Durchmesser 1,4 cm), dessen freie Enden durch Filtrierpapier-Kollodiummembranen verschlossen waren, während das Einfüllen des Elektrolyten durch ein Ansatzrohr am Scheitelpunkt der Heberzelle erfolgte. Je ein Ende der Zelle tauchte in die Kathodenflüssigkeit, die sich in einem kleinen Becherglas befand, und in die Anodenflüssigkeit, die ein zweites nach oben gebogenes U-Rohr von etwas größerem Durchmesser füllte, das auf das Ende der Heberzelle wasserdicht aufgesetzt war. Der Anodenraum mußte, um die Entstehung von Gasblasen an der Kollodiummembran zu verhindern, gekühlt werden. Die Stromstärke betrug aus demselben Grunde nur 0,5 Amp. Eine vollständige Reduktion konnte nur erzielt werden, wenn als Zellenflüssigkeit Na_2SO_4 , als Anodenflüssigkeit NaOH verwandt wurden¹⁾, d. h. wenn die Elektrolyse unter Bedingungen durchgeführt wurde, unter denen keine Persulfatbildung erfolgt. Eine so hergestellte Lösung zeigte keine Rhodanreaktion, auch nicht nach dem Erwärmen und längerem Stehen. Erwähnenswert ist, daß, wenn Zellenflüssigkeit und Anodenflüssigkeit aus H_2SO_4 bestanden, eine vollständige Reduktion sich auch bei Verwendung löslicher Anoden (Al-, Zn-, Cu-Draht) nicht erzielen ließ: Kühlung, erhebliche Stromdichte und während der Elektrolyse steigende Konzentration der SO_4^{2-} im Anodenraum begünstigten die Bildung der $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, die durch Diffusion gegen die Richtung des Stromes (IV, 1) in den Kathodenraum gelangten. Kühlte man Anodenraum und Kathodenraum, so war die Menge des im Kathodenraum nachweisbaren Persulfats eine recht erhebliche, was vielleicht darauf zurückzuführen ist, daß unter diesen Umständen die in den Kathodenraum gelangte Perschwefelsäure weniger rasch der Zersetzung anheimfällt.

V. Der Reduktionsverlauf

Es wurde der Einfluß einer Reihe von Umständen auf die Reduktionsdauer untersucht: der gegebenen Fe-Menge, der

¹⁾ F. Foerster, a. a. O. S. 836 ff.

Acidität der Lösung, der Temperatur, der Intensität der Durchmischung und der Stromstärke. Daran schloß sich der Versuch, diese Beziehungen, die qualitativ allgemein bekannt sind, quantitativ zu erfassen und von einem einheitlichen Gesichtspunkt aus mathematisch zu formulieren. Hier sei nur das hervorgehoben, was in analytischer Hinsicht von Interesse ist.

Die Abhängigkeit der Reduktionsdauer von der gegebenen Fe-Menge ist aus folgender Tabelle ersichtlich:

Nr.	Gegebene Fe-Menge	Dauer der Elektrolyse in Minuten							
		10	20	30	40	50	60	80	100
		%	%	%	%	%	%	%	%
1	0,2788	—	—	—	—	—	99,88	99,60	99,75
2	0,1894	89,32	99,36	99,58	99,74	99,80	99,75	99,50	—
3	0,0697	92,53	99,16	99,72	99,91	99,75	—	—	—
4	0,0348	86,65	99,98	100,13	—	—	—	—	—

Die Konzentration der H_2SO_4 betrug 5%, die Stromstärke 1 Amp. Keine Erwärmung, keine Durchmischung.

Durch Extrapolation findet man für Fe-Mengen, die zwischen 0,1 g und 0,3 g liegen, Reduktionszeiten zwischen 35 Min. bis 40 Min. und 80 bis 90 Min. Da es nicht angeht, sich vom Fortschreiten der Reduktion durch Probeentnahme zu überzeugen, ohne die Genauigkeit der Analyse herabzusetzen, empfiehlt es sich, die Elektrolyse etwa 10 Min. über die Minimalzeit fortzusetzen. Daß dieses zulässig ist, ist aus der Tabelle ersichtlich. Denn, wenn auch aus diesen Daten die Existenz einer optimalen Reduktionsdauer hervorzugehen scheint, so liegt die eventuelle Abnahme der reduzierten Menge in 10 Minuten jedenfalls im Bereich des zufälligen Fehlers. Nach dem Vorhergehenden kann das Maximum der Reduktionskurve auf zwei Ursachen zurückgeführt werden: 1. auf Ansteigen der adsorbierten Fe-Menge durch das Diaphragma mit der Zeit und 2. auf vermehrte Persulfatbildung infolge steigender SO_4^{2-} -Konzentration im Anodenraum. Es ist sehr wahrscheinlich, daß die zweite Ursache gegen die erste stark zurücktritt.

Der Einfluß der Acidität der Lösung war wenig scharf ausgeprägt, ein flaches Optimum schien bei 5%—10% freier H_2SO_4 zu liegen.

Durch Erhitzen der Lösung auf 96° und ebenso durch Verwendung einer rotierenden Tonzelle als Anode konnte die Dauer der Elektrolyse bei 2 Amp. und 0,1394 g Fe bis auf 10 Min. herabgesetzt werden. Weder der Gesamtfehler noch die einzelnen Teilfehler änderten sich dabei wesentlich.

Es erwies sich als zweckmäßig, um Verspritzen zu vermeiden, nicht über 1 Amp. hinauszugehen. In diesem Falle konnte die Reduktion — ohne äußere Erhitzung und mechanische Durchmischung — in 60 Min. mit Sicherheit als beendet betrachtet werden.

VI. Ausführungsweise und Prüfung verschiedener Verfahren

1. Versuche mit Diaphragmen ohne mechanische Rührung

a) Abhängigkeit des Fehlers von der Fe-Konzentration

Nr.	Art der Zelle	Gegebene Fe-Menge in g	Gefund. Fe-Menge in g	Fehler in ‰
1.	Tonzelle	0,2788	0,2780	- 2,9
2.		0,1394	0,1389	- 3,6
3.		0,0698	0,0697	- 1,5
4.		0,0349	0,0349	- 0,0
5.	Tonzelle	0,2009	0,2004	- 2,5
6.		0,1394	0,1391	- 2,3
7.		0,0691	0,0692	+ 1,5
8.		0,0393	0,0395	+ 5,0
9.	Koll.-Zelle	0,1394	0,1391	- 2,3
10.		0,0977	0,0972	- 5,0
11.		0,0763	0,0764	+ 1,5
12.		0,0559	0,0562	+ 5,4

Die Konzentration der H_2SO_4 war 5 ‰, Stromstärke 1 Amp. Wie die Versuche zeigen, werden die Bestimmungen unterhalb 0,1 g unsicher, und zwar zeigt der im Konzentrationsbereich 0,1–0,3 g Fe recht konstante negative Fehler die Tendenz, in einen positiven überzugehen. Am schärfsten trat dieses Verhalten in nicht wiedergegebenen Versuchsreihen mit Kolloidumzellen hervor. Es ist wahrscheinlich, daß als Ursache Titrationsfehler in Betracht kommen und vielleicht auch die

Entstehung reduzierender Stoffe aus dem Material der Kollodiumzellen. Eine Elektroreduktion der Schwefelsäure, in einer Menge, die den Fehler beeinflussen könnte, kommt nach den angestellten Versuchen bei Konzentrationen bis zu 25% und 2 Amp. an Pt-Kathoden nicht in Frage (vgl. VI, 4a). Ebenso unwahrscheinlich ist das Bestehen von freiem H_2O_2 neben viel Fe-(2)-Salz.

Die für Bestimmungen günstigste Fe-Menge ist 0,1—0,3 g.

b) Reproduzierbarkeit

Reihe A.			Reihe B.		
Gefundene Menge	Fehler ‰	Korr. F. ‰	Gefundene Menge	Fehler ‰	Korr. F. ‰
0,18912	- 2,1	- 0,7	0,18901	- 2,8	0,0
0,18889	- 3,7	- 0,9	0,18888	- 4,1	- 1,3
0,18907	- 2,4	+ 0,4	0,18909	- 2,2	+ 0,6
0,11895	- 3,2	- 0,4	0,18898	- 3,4	- 0,6

Reihe C.		
Gefundene Menge	Fehler ‰	Korr. F. ‰
0,18915	- 1,8	+ 1,0
0,18909	- 2,2	+ 0,6
0,18895	- 3,2	- 0,4
0,18908	- 2,8	+ 0,5

Die Stromstärke war 1 Amp.; 5% H_2SO_4 ; Dauer 60 Min. 0,1894 g Fe; Tonzelle.

Der mittlere Fehler beträgt danach - 0,28‰. Nach der Korrektur schwankt der zufällige Fehler zwischen - 1,3 und + 1,10‰. Bei Reihe A wurde die Zelle nach jedem Versuch sehr gründlich durch Kochen mit verd. HCl gereinigt. In Reihe B wurde die Zelle nach jedem Versuch $\frac{1}{2}$ Stunde mit verd. H_2SO_4 gekocht, in Reihe C wurde die Zelle jedesmal $\frac{1}{2}$ Stunde an der Luft stehen gelassen. Wie man sieht, ist die Behandlungsweise der Zelle auf das Analysenresultat von geringem Einfluß. Um das Entstehen „toter Räume“ zu verhindern, wurde die Flüssigkeit während der Elektrolyse einige Male mit der Zelle durchgeführt.

2. Kontrollversuche nach Hostetter¹⁾

Die Reduktion wird mittels Tondiaphragmen ausgeführt. Durch starke Bewegung des Elektrolyten und Erwärmung wird die Elektrolysendauer auf ein Minimum herabgesetzt. Die Konzentration des zu reduzierenden Fe-(3)-Salzes ist möglichst niedrig. Dadurch wird erreicht, daß die durch die Zelle adsorbierte Fe-Menge minimal ist. Als Elektrolysisgefäß diente ein 500 cm fassendes, offenes Becherglas. Anode und Diaphragma wie bei den vorhergehenden Versuchen. Die rotierende Kathode hatte die Form einer Perkinelektrode (Durchm. 20 mm, H. 14 mm), und bestand aus Kupfer. Temperatur 90°, Stromstärke 1,6 Amp., Eisenmenge 0,1894 g. Die Menge der Flüssigkeit betrug 175 cm, die Acidität 3% H_2SO_4 , die Dauer zehn Minuten.

Die zusammengesetzte Wirkung des Kathodenmaterials (VI, 5), der Temperaturerhöhung und der energischen Durchmischung war so erheblich, daß die Reduktion schon in etwa 5 Min. nahezu quantitativ war. Die reduzierte Lösung mußte filtriert werden wegen des Kupferpulvers, das in der Regel bei der Elektrolyse an Cu-Kathoden entsteht. Durch einen Versuch wurde festgestellt, daß eine Oxydation während des Filtrierens in kaum merkbarem Betrage stattfindet und daß die durch ein kleines Filter (5 cm) zurückgehaltene Fe-Menge 0,025 mg ebenfalls zu vernachlässigen war. Nach dem Vorhergehenden konnte vorausgesagt werden, daß infolge der relativ starken Verdünnung der Lösung und der verkürzten Reduktionsdauer die durch die Zellwand adsorbierte Fe-Menge ebenfalls kleiner sein würde, als bei den Versuchen mit ruhender Kathode. Es zeigte sich denn auch, daß bei Verwendung von Kollodiumzellen nahezu theoretische Werte erhalten werden konnten, während die Resultate mit Tonzellen niedriger ausfielen (s. die Tabelle). Ein Hineinpipettieren der Anodenflüssigkeit in den Kathodenraum und weitere 10 Min. fortgesetztes Elektrolysieren, wie es Hostetter vorschreibt, war bei der angewandten Fe-Menge nicht erforderlich.

¹⁾ Hostetter, a. a. O.

	Fe im Kathodenraum g	Fe im Anodenraum mg	Fe im Diaphragma mg	Summe g	Art der Zelle
1	0,13933	0,020	0,045	0,13940	Koll.-Zelle
2	0,13940	0,020	0,080	0,13945	
3	0,13912	0,010	—	—	Tonzelle, rot. Cu-Kath.
4	0,13900	0,010	—	—	
5	0,13890	0,010	—	—	Tonzelle, feststeh. Pt-Kath.

3. Kontrollversuche nach Allan

Reduktionen mit löslichen Anoden

Durch Verwendung löslicher Anoden läßt sich die Entstehung gasförmigen Sauerstoffs bei der Elektrolyse von Sauerstoffsäuren häufig vermindern und unter bestimmten Bedingungen — Stromdichte, Anodenmaterial — ganz unterdrücken. Die Verhältnisse sind analog denen bei der kathodischen Wasserstoffentwicklung: als anodischer Depolarisator tritt der Stoff auf, aus dem die Anode besteht. Analytisch ist dieser Umstand zuerst, soweit bekannt, durch Diethelm¹⁾ verwertet worden, von dem eine elektrolytische Titanbestimmungsmethode herrührt. Des weiteren hat Allan²⁾, wie schon erwähnt, mehrere Eisenreduktionsverfahren angegeben, die auf diesem Prinzip beruhen.

Im folgenden sind die Resultate der Nachprüfung der von Allan erzielten Ergebnisse wiedergegeben, die sich auf einige wichtigere Punkte beschränkte, da eine teilweise Analyse der Fehlerquellen in der Arbeit von Allan bereits vorlag.

Die Versuchsanordnung war die gleiche wie bei dem Verfahren von Hostetter (VI, 2). Als Kathode diente dieselbe Cu-Elektrode oder eine verkupferte Pt-Elektrode von ähnlicher Form, während die Anode aus einem amalgamierten Zn-Stab bestand, dessen unteres Ende am Rande des Elektrolysegefäßes in den Elektrolyten tauchte. Ein Deckglas wurde nicht angewandt. Bei einer sehr zweckmäßigen Modifikation dieses Verfahrens wird die Reduktion durch eine aus rotierender Cu-Kathode und amalgamierter Zn-Anode bestehende sogen. „kurz-

¹⁾ Diethelm, Diss. Zürich 1928.

²⁾ H. C. Allan, a. a. O.

geschlossene“ Zelle bewirkt.¹⁾ Anschließend wurde auch das dritte von Allan untersuchte Verfahren — mittels kurzer Pt-Anoden — nachgeprüft.

a) Vollständigkeit der Reduktion

1. Zn-Anode, rot. Pt-Kathode, 1,6 Amp. 90°, 2% H_2SO_4 , Volum 175 ccm, 4—5 T/sec., 0,1394 g Fe. Nach 80 Minuten wurde 0,06 mg Fe im Kathodenraum gefunden. An der Anode schwache O_2 -Entwicklung. Ein Teil des gelösten Zn wurde an der Pt-Kathode abgeschieden. Aus diesem Grunde wurde im folgenden von der Verwendung von Pt-Kathoden abgesehen.

2. Amalgamierte Zn-Anode, Cu-Kathode, 1,6 Amp., 20°, 2% H_2SO_4 , 175 ccm, 4—5 T/sec., 0,1304 g Fe. Nach 60 Minuten war die Menge des Fe^{2+} im Kathodenraum 0,15 mg. Nach Allan wird die Unvollständigkeit der Reduktion zum Teil auf H_2O_2 -Bildung an der Kathode zurückgeführt: der durch die Wirbelbewegung in die Flüssigkeit gelangende Luftsauerstoff wird kathodisch zu H_2O_2 reduziert. Die reduzierte Lösung enthielt jedoch auch $S_2O_8^{2-}$. Die Abscheidung von Zn konnte auch durch Erhöhung der Acidität (10%) nicht vermieden werden. Ebenso wurde bei Verwendung von Cu-Kathoden auch bei stark sauren Lösungen (über 10% H_2SO_4) regelmäßig Cu- bzw. Zn-Schlamm im Elektrolyten beobachtet, die Lösung mußte daher filtriert werden. Bei blank verkupferten Pt-Kathoden trat während der Dauer eines Versuches weder Schwärzung der Kathode noch Schlammbildung auf.

3. Amalgamierte Zn-Anode, Cu-Kathode, 1 Amp., 90°, 5% H_2SO_4 , 175 ccm, 2—3 T/sec., 0,1394 g Fe. Die Reduktion war nach 20 Minuten praktisch vollständig — schwache Rhodanreaktion. Bei der Rotation der Kathode wurde darauf geachtet, daß keine Wirbelbildung erfolgte.

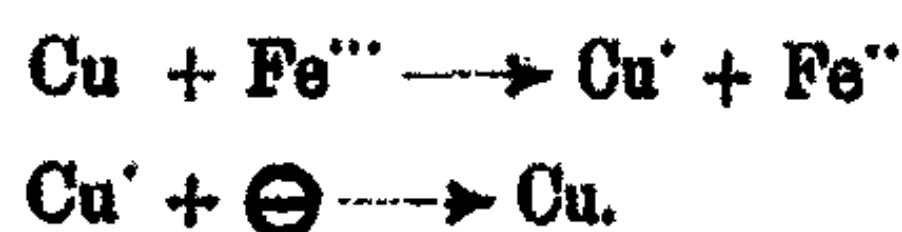
b) Reduktionen mittels „kurzgeschlossener“ Zelle

1. Amalg. Zn-Anode, Cu-Kathode, 20°, 2% H_2SO_4 , 175 ccm, 3 T/sec., 0,1394 g Fe.

Die Stromstärke war anfangs 0,65—0,75 Amp. und sank während der Elektrolyse auf 0,10—0,15 Amp. Trotz der relativ

¹⁾ W. Loeb, Ber. 20, 1390 (1896).

hohen Stromstärke am Anfang der Elektrolyse war die H_2 -Entwicklung auffallend gering. Es muß als wahrscheinlich bezeichnet werden, daß eine spezifische Wirkung des Kathodenmaterials vorliegt. Der Depolarisationsvorgang könnte vielleicht durch folgende Reaktionen ausgedrückt werden:



Die Lösung zeigte nach 30 Minuten eine mäßige Rhodanreaktion.

2. Versuchsbedingungen wie bei a); Temperatur 90° . Nach 10—20 Minuten schwache Rhodanreaktion. Nach 30 Minuten etwa 0,06 mg Fe^{3+} im Kathodenraum.

3. Nicht bewegte amalg. Zn-Anode, nicht bewegte große Cu-Drahtnetz-Kathode (Durchm. 35 mm, H. 45 mm), 20° , 5% H_2SO_4 , 50 ccm. Elektrolysiergefäß wie bei den Eisenreduktionen. Die Stromstärke fiel von 0,5—0,1 Amp. Nach 80 bis 90 Minuten war die Reduktion praktisch vollständig. Sehr geringe H_2 -Entwicklung. Die Bewegung der Kathode ist also für das Verfahren nicht wesentlich.

c) Rotierende Cu-Kathode, kurzer Pt-Draht als Anode

Durch Verkleinern der Anodenoberfläche ist es möglich (Abschnitt II) das Verhältnis $\frac{\text{Fe}^{3+}}{\text{Fe}^{2+}}$ stark nach der Seite der Fe-(2)-Ionen zu verschieben. Außer diesem Umstande kommt dabei wohl auch noch die Verkleinerung des Reaktionsraumes zur Geltung. Infolge der erhöhten anodischen Stromdichte tritt jedoch eine vermehrte $S_2O_8^{2-}$ -Bildung auf, die den Erfolg der ersten Maßnahme begrenzt. Nach Allan wird daher die Lösung von vornherein auf 90° erwärmt, weil erfahrungsgemäß bei hoher Temperatur keine nennenswerte Persulfatbildung erfolgt. Einige nach diesem Verfahren angestellte Versuche zeigten, daß sich in der Tat eine recht weitgehende Reduktion erzielen läßt, die reduzierte Lösung enthielt aber im günstigsten Fall doch noch 0,6 mg Fe^{3+} (0,4‰).

4. Fehlerquellen bei Reduktionen mit löslichen Anoden

a) Elektrolytische Reduktion der H_2SO_4

Da bei Reduktionen mit löslichen Anoden die Verwendung von Kathoden aus Metallen, die eine beträchtliche Wasserstoff-Überspannung zeigen, sich nicht umgehen läßt, so mußte die Frage nach der Elektroreduktion der H_2SO_4 unter diesen Bedingungen untersucht werden. Genaue Angaben über die Elektroreduktion der H_2SO_4 liegen nicht vor. Bekannt ist nur, daß konz. H_2SO_4 leicht der Reduktion unterliegt: die Lösung trübt sich unter Schwefelabscheidung und entfärbt Permanganat und Jodlösung. Es fragte sich nun 1., ob auch verd. H_2SO_4 , wenn auch in geringem Maße, elektrolytisch reduziert werden kann und 2., ob das hauptsächlich in Betracht kommende Reduktionsprodukt — SO_3'' — in einer Lösung dauernd existenzfähig ist, die gleichzeitig Fe''' bzw. H_2O_2 enthält.

1. Die mit blanken Pt-, Cu- und Pb-Kathoden ausgeführten Reduktionsversuche ergaben, daß verdünnte H_2SO_4 (bis 25%) in der Tat äußerst widerstandsfähig gegen Elektroreduktion ist. Die reduzierte Flüssigkeit verbrauchte im ungünstigsten Falle

bei Pt-Elektroden	$1\frac{1}{2}$ —2	Tropfen	einer	1/50 n	Jodlösung
„ Cu-	8—6	„	„	„	„
„ Pb-	1—2	„	„	„	„

Die Kathodengase reduzierten dagegen bei Cu-Kathoden merkliche Mengen Jodlösung. Die Reduktion der H_2SO_4 kommt nach diesen Versuchen als merkbare Fehlerquelle kaum in Frage. Bei der Reduktion an Cu-Kathoden ist an die Entstehung von Cu' zu denken.

2. Daß Fe''' neben SO_3'' lange bestehen kann, folgt aus der Unvollständigkeit der Reaktion



Die Lösung gibt, wenn nicht ein sehr großer Überschuß von SO_3'' angewandt wird, eine deutliche Rhodanreaktion.

Bemerkenswert ist das Verhalten der beiden Reduktionsmittel Ferrosalz + etwas schweflige Säure in saurer Lösung gegen Oxydationsmittel. Fügt man als Indikator etwas Rhodanlösung hinzu, so findet man folgendes: die kleinsten Spuren

H_2O_2 geben eine sofortige Rotfärbung; obgleich SO_3'' sich gegen Fe''' als Reduktionsmittel betätigt, das Normalpotential $\text{SO}_4''/\text{SO}_3''$ daher unedler sein muß als das Normalpotential Fe'''/Fe'' , so findet die offenbar schneller verlaufende Reaktion $\text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{Fe}'' \rightarrow 2 \text{OH}' + 2 \text{Fe}'''$ statt. Jodlösung oxydiert dagegen zuerst annähernd quantitativ die SO_3'' : die Lösung bleibt farblos, bis die SO_3'' verbraucht ist. Bei Zusatz von etwas Permanganat erfolgt eine ganz allmähliche Vertiefung der Rötung. Man wird somit annehmen können, daß SO_3'' neben Fe''' , bzw. neben $\text{Fe}'' + \text{H}_2\text{O}_2$ in der Lösung sehr wohl bestehen kann. Der Nachweis von wenig SO_3'' mittels Jodlösung neben viel Fe'' stellte sich als unsicher heraus, so daß die Frage, ob SO_3'' neben wenig Fe''' tatsächlich entsteht, nicht entschieden werden konnte.

b) Bildung von Metallschlamm

Diese unter Umständen sehr erhebliche Fehlerquelle ist von Allan untersucht worden. Man kann sie ausschalten, indem man 1. die reduzierte Lösung filtriert, was ohne wesentliche Verluste geschehen kann (VI, 2) und 2., indem man eine stark saure Lösung verwendet. Wie erwähnt, scheint letztere Maßnahme nur bei amalgamierten Zn-Anoden und elektrolytisch blank verkupferten Pt-Kathoden zuverlässig wirksam zu sein.

c) Eisengehalt des Anodenmaterials

Das käufliche Zn in Stäben ist (im Gegensatz zu den Zn-Schnitzeln) sehr wenig eisenhaltig. Es enthielten 0,12 g Zn 0,01 mg Fe. Nimmt man an, daß der gesamte Strom zur Auflösung von Zn verbraucht wird, so kann bei 20 Minuten Reduktionsdauer und etwa 1 Amp. die gelöste Zn-Menge etwa 0,4 g betragen. Dieser Zn-Menge würden 0,03 mg Fe entsprechen. Bei kurzgeschlossenen Zellen ist die von dem Zn herrührende Fe-Menge ganz minimal.

d) Kathodische Auscheidung von Fe-Zn-Gemischen¹⁾

Da das Normalpotential für den Vorgang $\text{Fe}'' + 2 \ominus \rightarrow \text{Fe}$ (– 0,43 Volt) edler ist als das für den Vorgang $\text{Zn}'' + 2 \ominus \rightarrow \text{Zn}$ (– 0,76), so könnte man erwarten, daß metallisches Fe sich

¹⁾ F. Foerster, Z. f. Elektrochem. 17, 882 (1911); A. F. Walter v. Escher, Diss. Dresden 1912.

leichter abscheidet als metallisches Zn. Tatsächlich findet jedoch in stark saurer Lösung unter den gegebenen Versuchsbedingungen, wie erwähnt, eine beträchtliche Abscheidung von Zn statt, die nur sehr wenig Fe enthält: nach den angestellten Versuchen bei 5% H_2SO_4 , 1—1,5 Amp. und 2,5 Volt 0,005 bis 0,08 mg Fe.

5. Einfluß des Kathodenmaterialies

Temp. 85°, 1,6 Amp., 2% H_2SO_4 , 175 ccm, Tonzelle, 0,1894 g Fe.

Die Ausbeute in Prozenten der reduzierten Fe-Menge betrug nach 5 Minuten bei

schwammig verkupfelter Pt-Kathode	91,6%
blank " " "	68,0 „
bei wiederholtem Versuch mit derselben Kathode.	66,3 „
glatter Pt-Kathode	62,8 „
häufig gebrauchter oxydierter Cu-Kathode	99,0 „

Die Dimensionen der Pt-Kathode waren ϕ 21 mm, H. 12 mm

„ „ „ Cu „ „ ϕ 20 mm, H. 14 mm.

Die Tourenzahl (4 T/sec) wurde nach Möglichkeit konstant gehalten. Über die Herstellung schwammig und blank verkupfelter Kathoden vergleiche Teil II.

6. Vergleichende Versuche nach verschiedenen Verfahren

Um einen Überblick über die Brauchbarkeit der verschiedenen untersuchten Reduktionsmethoden zu gewinnen, wurden folgende vergleichende Versuche angestellt.

Reduktionsmethode	Verbrauchte $KMnO_4$ -Lösung in g				Fehler bezogen auf Cd-Red.
	I	II	III	Mittel	
Cd-Reduktor	17,181	17,185	17,190	17,186	—
Zn-An. Cu-Kath. (Allan) Kurzgesch. Zn-Cu-Zelle (Allan)	17,181	17,176	—	17,179	-0,4‰
Tonzelle Pt-Kath.	17,184	17,177	—	17,181	-0,2
Tonzelle rot. Cu-Kath. (Hostetter)	17,141	17,130	—	17,135	-8,0
Kollod.-Z. rot. Cu-Kath. (korrigiert)	17,151	17,141	—	17,146	-2,5
Kollod.-Z. rot. Cu-Kath. (nicht korrigiert)	17,188	17,194	—	17,191	+0,3
	17,177	17,185	—	17,181	-0,2

Die Versuche wurden mit verschiedenen Fe-Mengen an- gestellt (Wägebüttele) und auf 25,08 ccm Eisenlösung um- gerechnet. Die Fe-Mengen schwankten zwischen 0,1394 und 0,2200 g.

VII. Verallgemeinerung der Ergebnisse der Fe-Reduktion

1. Verhalten der Diaphragmen

Bei Reduktionsversuchen mittels Tonzellen mit Ti-(4)-Salzen zeigte sich, daß im allgemeinen mit denselben Fehlerquellen gerechnet werden muß. Eine quantitative Übereinstimmung der Teilfehler war nicht zu erwarten. Es zeigte sich denn auch, daß die in den Anodenraum gelangende Ti-Menge größer war (0,1 mg) als bei der Eisenreduktion und mit fortschreitender Benutzung nicht so regelmäßig abnahm. Die adsorbierte Ti-Menge dagegen war von derselben Größenordnung wie beim Eisen. Aus den ausgeführten Versuchen konnte auch geschlossen werden, daß beim Titan eine ähnliche Austauschadsorption stattfand. Bei der Reduktion von Anionen verbietet sich wegen des zu erwartenden Verlustes durch Überführung in den Anodenraum die Anwendung von Diaphragmen.

2. Verlauf der Reduktion

Der Einfluß der untersuchten Faktoren dürfte ganz all- gemein in derselben Richtung liegen wie bei der Eisenreduktion. Es treten jedoch beträchtliche, durch die Lage der Normal- potentiale, die kritische Stromdichte usw. bedingte individuelle Verschiedenheiten auf. So ist z. B. die Reduktion der Ti-(4)- Salze an rauhen Pt-Kathoden nicht quantitativ wegen der Lage des Normalpotentials Ti^{IV}/Ti^{III} . Die kritische Stromdichte bei der Nitratreduktion (vgl. die folgende Arbeit über Elektro- reduktion der Salpetersäure) ist so hoch, daß die Reduktion fast ohne H_2 -Entwicklung durchgeführt werden kann; Erwärmung und Durchmischung sind unter diesen Umständen von keinem erheblichen Einfluß.

Zusammenfassung der Ergebnisse

1. Am Beispiel des Eisens wurden zunächst die Vorgänge an Diaphragmen (Tonzellen und Kollodiumzellen) während der Elektrolyse untersucht. Es stellte sich heraus, daß

a) eine geringe Eisenmenge entgegen der Richtung des Stromes in den Anodenraum diffundiert,

b) eine der Elektrolysendauer und der Anfangskonzentration des Eisens annähernd proportionale Eisenmenge infolge von Austauschadsorption durch die Zellwand zurückgehalten wird und

c) die Reduktion nicht vollständig ist, weil anodisch entstehende Oxydationsmittel (Persulfat) durch das Diaphragma in den Kathodenraum diffundieren.

2. Es wurde der Einfluß einer Reihe von Faktoren auf den Reduktionsverlauf untersucht.

3. Die Ergebnisse dieser Versuche wurden bei der Prüfung folgender quantitativer Eisenreduktionsverfahren verwertet:

a) Verfahren mittels Diaphragmen und nicht bewegten Pt-Elektroden.

b) Verfahren nach Hostetter mittels Diaphragmen und rotierender Kathode,

c) einiger von Allan angegebener Verfahren.

Vergleichende Versuche erwiesen die Überlegenheit eines der von Allan angegebenen Verfahren mittels „kurzgeschlossener“ Zelle bei Anwendung einer löslichen (Zn)-Anode und rotierender Cu-Kathode.

Mitteilung aus der chemischen Abteilung des Physikalisch-Chem. Instituts
der Universität Leipzig

Quantitative elektrolytische Reduktionen

II. Teil

Reduktion der Salpetersäure

Von Edgar Nietz

Mit 8 Figuren

(Eingegangen am 28. November 1928)

Inhalt: I. Allgemeines über die elektrolytische Nitratreduktion. — II. Experimentelles. 1. Darstellung und Untersuchung des Salpeters. 2. Einstellung der Titrirlösungen. 3. Qualitative Bestimmung der Reduktionsprodukte. 4. Nachprüfung älterer Ergebnisse. 5. Modifizierte Versuchsanordnung. 6. Qualitativer Verlauf der Reduktion. 7. Elektrolyse von Hydroxylaminsulfat. — III. Über die Fehlerquellen. 1. Allgemeine Diskussion der Fehlerquellen, a) bei normalem Verlauf der Reduktion. b) Fehler bei nicht normalem Verlauf der Reduktion. 2. Versuche zur Verringerung des Gasfehlers. 3. Versuche zur Verringerung des Kupferfehlers. — IV. Einfluß verschiedener Faktoren auf den Reduktionsverlauf. 1. Stromdichte. 2. Rotationsgeschwindigkeit. 3. Acidität der Lösung. 4. Abhängigkeit des Fehlers von der Nitratmenge. 5. Wiederholte Verwendung derselben Kathode. 6. Beschaffenheit der Kathodenoberfläche. — V. Potentialmessungen. 1. Bildung von Hydroxylamin. 2. Rolle des Kupfers. 3. Wasserstoffpolarisation nach beendeter Nitratreduktion. — Zusammenfassung der Ergebnisse.

I. Allgemeines über die elektrolytische Nitratreduktion

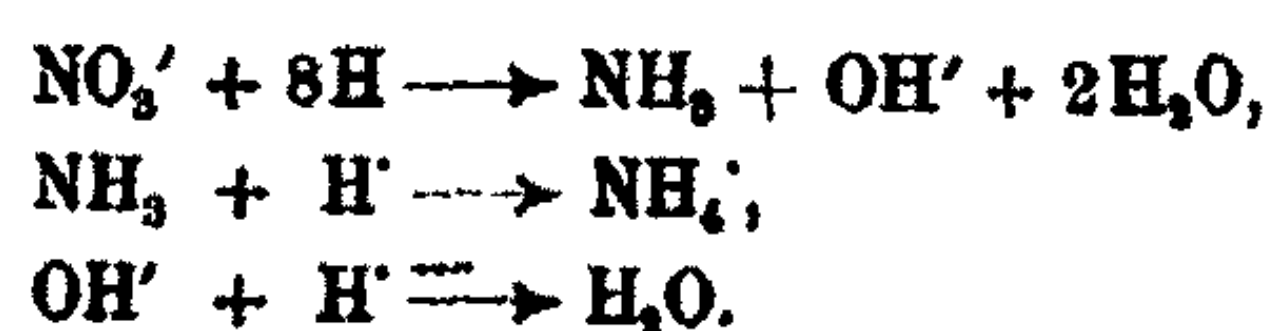
Die schon seit langem bekannte Reduzierbarkeit der Salpetersäure auf elektrolytischem Wege¹⁾ ist 1890 durch Vortmann zur Grundlage einer quantitativen Bestimmungsmethode des Nitrations gemacht worden. Diese Methode, die wesentlich darin besteht, daß die Reduktion an einer mit Cu-Schwamm

¹⁾ H. Schönbein, Pogg. Ann. [2] 47, 563 (1839).

bedeckten Kathode erfolgt, ist dann von einer Reihe von Analytikern weiter entwickelt worden. Während Vortmann die wirksame Kathodenoberfläche gleichzeitig mit der Reduktion durch Zusatz von Kupfersulfat zum Elektrolyten oder Anwendung einer Cu-Anode entstehen ließ, benutzte Ulsch mit schwammigem Cu überzogene Pt-Kathoden oder „abgeschreckte“ Cu-Spiralen. In einem eingehenden Referat hat W. Böttger 1910¹⁾ die Arbeiten einiger amerikanischer Forscher besprochen und die Resultate eigener Versuche mitgeteilt. Dabei wird der von Ulsch herrührenden Modifikation der Vorzug gegeben und es werden die Bedingungen untersucht, die eingehalten werden müssen, um auf der Pt-Kathode einen guthaftenden und wirksamen Überzug von schwammigem Cu zu erzielen. Das von W. Böttger ausgearbeitete Verfahren besteht in folgendem:

Die Verkupferung der Pt-Drahtnetzkatode wird in schwach schwefelsaurer Lösung ausgeführt, die etwa 1 g Kupfersulfat enthält. Die Stromstärke wird während der Verkupferung von 1 Amp. auf 2 Amp. gesteigert. Dauer der Verkupferung bei schwacher Bewegung des Elektrolyten etwa 15 Minuten. Die so hergestellte Elektrode ist gleichmäßig tiefrot und das Cu bildet eine festhaftende Schicht. Die Elektrode wird mit Wasser gespült und unter Wasser aufbewahrt. Sie kann zu mehreren Reduktionen dienen (siehe jedoch IV, 5).

Der Gesamtreduktionsvorgang kann schematisch durch folgende Gleichungen ausgedrückt werden:



Es werden danach durch die Reduktion eines Äquivalentes KNO_3 2 Äquivalente der vorgelegten H_2SO_4 neutralisiert. Löst man daher eine gewogene Menge KNO_3 in einer bestimmten Menge H_2SO_4 von genau bekanntem Titer und titriert man nach der Reduktion den Überschuß mit NaOH , so läßt sich aus der Differenz die neutralisierte Menge H_2SO_4 und daraus die gegebene Menge KNO_3 ermitteln. Als Anode kann eine mäßig

¹⁾ W. Böttger, Z. f. E. 16, 698 (1910). Angaben über die Literatur weiterer Arbeiten findet man auch bei F. Foerster, Elektrochem. wäßriger Lösungen, III. Aufl. 1922, S. 610ff.

schnell rotierende Pt-Drahtspirale benutzt werden. Als geeignet wird eine Stromstärke von 1—2 Amp. empfohlen bei einer Gesamtoberfläche der Kathode von 65 qcm.

Dieses Verfahren bildete die Grundlage der folgenden Untersuchungen.

II. Experimentelles

1. Darstellung und Untersuchung des Salpeters

Als Ausgangsmaterial für die Analysen wurde käuflicher Salpeter gewählt, der durch dreimaliges Umkristallisieren aus heißem Wasser gereinigt wurde. Das feinkristallinische Präparat wurde bis zur Gewichtskonstanz bei 160° getrocknet und darauf auf Cl' und ClO₂' geprüft. Die Untersuchung auf Na' erfolgte nach Kolthoff.¹⁾ Das Präparat erwies sich als frei von den genannten Beimengungen.

Die quantitative Untersuchung bestand in einer Bestimmung des K-Gehaltes und des NO₂-Gehaltes.

a) Bestimmung des K-Gehaltes durch Abrauchen mit H₂SO₄ in einer Pt-Schale und nachfolgendes Glühen mit kleiner Gebläseflamme bis zur Gewichtskonstanz. 1 g KNO₃ enthält theoretisch 0,3867 g K. Es wurde gefunden:

1. 0,6049 g KNO₃ — 0,5211 g K₂SO₄, woraus 1 g KNO₃ — 0,3866 g K.
2. 0,7061 g KNO₃ — 0,6077 g K₂SO₄, woraus 1 g KNO₃ — 0,3868 g K.

b) Die Bestimmung des NO₂-Gehaltes wurde nach der Methode Pelouze-Fresenius²⁾ ausgeführt. Es gelang nicht, genügend genau übereinstimmende Werte für den NO₂-Gehalt zu erhalten; die Abweichungen betragen bei der letzten Versuchsreihe ± 0,3%. In Anbetracht der Reinheit des Präparates und der Analyseergebnisse (a) wurde der NO₂-Gehalt des Präparates gleich dem theoretischen angenommen.

2. Einstellung der Titrierlösungen

a) Die Darstellung CO₂-freier Natronlauge erfolgte nach der von Kolthoff angegebenen Vorschrift mittels Kalkmilch.³⁾ Die klare Lauge wurde vor der Einwirkung der Luftkohlensäure durch ein Natronkalkrohr geschützt. Die mit Lauge gefüllte Wägebürette war aus demselben Grunde mit einem kleinen Natronkalkröhrchen versehen, das nur während des Wägens entfernt wurde. Es wurde durchweg mit Wäge-

¹⁾ Kolthoff, *Pharmac. Weekblad* Nr. 49 (1923).

²⁾ Treadwell, *Kurzes Lehrb. d. anorg. Chem.* II, 1923, S. 542.

³⁾ Kolthoff, *Zeitschr. f. Anal. Chem.* 61, 48 (1922).

büretten gearbeitet, abpipettiert wurde nur die KNO_3 -Menge mittels geeicher Pipette. Die Lauge war etwa $\frac{1}{6}$ n.

b) Die Einstellung der etwa $\frac{2}{5}$ n Schwefelsäure erfolgte nach den Angaben von K. O. Schmitt¹⁾ gegen K_2CO_3 als Ursubstanz. Das KHCO_3 wurde bei 250° im Aluminiumblock bis zur vollendeten Umwandlung in K_2CO_3 (Gewichtskonstanz) erhitzt. Eine bestimmte Menge davon wurde in einem tarierten Maßkolben gelöst und auf ein bestimmtes Gewicht mit Wasser aufgefüllt.

Als Indicator diente Methylgelb: zu jeder Titration wurde 0,5 ccm einer Lösung von 0,1 g Methylgelb in 1 Liter Alkohol verwandt. Zur Titration wurden 2 Erlenmeyerklöben von gleicher Größe und Glasart benutzt. Der eine enthielt die Standardlösung, die folgendermaßen hergestellt wurde: eine der während der Titration entstehenden angenähert gleiche Menge K_2SO_4 wurde in 50 ccm Wasser gelöst und nach Zusatz des Indicators mit 1–2 Tropfen H_2SO_4 auf einen orange Farbton titriert; darauf wurde so viel Wasser nachgefüllt, daß das Gesamtvolum 100 ccm betrug. Die eigentliche Titration wurde im zweiten Erlenmeyer vorgenommen: die K_2CO_3 -Lösung wurde nach Zusatz des Indicators mit H_2SO_4 auf deutliches Rot titriert und noch einige Tropfen überschüssige Säure zugegeben; darauf wurde unter Einsetzen eines Trichters zu schwachem Sieden erhitzt und einige Minuten im Sieden erhalten (CO_2). Nach dem Erkalten wurde mit K_2CO_3 -Lösung titriert, bis der Farbton der Standardlösung genau erreicht war. Auch hier war das Endvolum 100 ccm. Die Einstellung der H_2SO_4 wurde einige Male wiederholt. Die Übereinstimmung der Resultate untereinander war stets sehr befriedigend — die mittlere Abweichung vom Mittelwert betrug etwa $0,2\%$.

Die geringe Menge Säure, die zur Erzielung des orange Farbtons der Standardlösung erforderlich war, wurde von der verbrauchten Säuremenge als „Indicatorkorrektur“ in Abzug gebracht. Sie betrug $0,055$ g $\frac{2}{5}$ n- H_2SO_4 .²⁾

c) Die Titration der Säure mit der Lauge wurde bei Zimmertemperatur vorgenommen. Im übrigen mußte eine ganz analoge Indicatorkorrektur von der jedesmal verbrauchten Säuremenge in Abzug gebracht werden. In ähnlicher Art wurde die Titration der überschüssigen Säure nach erfolgter Reduktion des NO_3^- ausgeführt, mit dem einzigen Unterschied, daß die Flüssigkeitsmenge und die Menge der Neutralsalze in der Regel größer waren. Es betrug für diese Titrationsen die Indicatorkorrektur für



d) KNO_3 -Lösung.

$25,2775$ g = $\frac{1}{4}$ Mol KNO_3 wurde zu einem Liter gelöst. Zu dem größten Teil der Versuche wurden $25,08$ ccm dieser Lösung mittels einer ausgewogenen Pipette entnommen: in diesem Volum waren $0,8327$ g

¹⁾ K. O. Schmitt, Dissertation Leipzig 1924.

²⁾ A. Richter, Z. f. anal. Chem. 65, 209 (1924).

KNO_3 enthalten. Eine Versuchsreihe wurde mit wechselnden Mengen Nitrat (0,1—0,7 g) ausgeführt.

3. Qualitative Bestimmung der Reduktionsprodukte

a) Die Prüfung auf NO_2' erfolgte nach Tillmanns und Sutthoff¹⁾ mittels einer Lösung von Diphenylamin in konz. H_2SO_4 nach Zusatz von NaCl . Die Empfindlichkeit der Reaktion ist 0,1 mg HNO_2 in 1 Liter Lösung.

b) Zur Prüfung auf Nitrit diente das verd. Nitratreagens ohne Zusatz von NaCl . Die Empfindlichkeit ist die gleiche.²⁾ Die Unterscheidung von Nitrat neben Nitrit war außerdem möglich auf Grund des bekannten verschiedenen Verhaltens gegen Brucinlösung und gegen *m*-Phenylendiamin.

c) Das Silbersalz der untersalpetrigen Säure ist in Wasser und Essigsäure schwer löslich. Da jedoch mit Spuren von $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}$ gerechnet werden mußte, kam nur die Reaktion mit Permanganat in saurer Lösung in Betracht, die in der Kälte momentan verläuft, während die Oxydation des Hydroxylamins unter denselben Bedingungen langsam erfolgt.

d) Hydroxylamin. Am einfachsten und dabei genügend genau erwies sich die Reaktion mit Kalilauge und einigen Tropfen CS_2 ; Spuren von Hydroxylamin ergaben eine deutliche Gelbfärbung der Flüssigkeit. Quantitativ wurde das Hydroxylamin jodometrisch bestimmt nach Hinzufügen eines Überschusses von NaHCO_3 zur neutralen Lösung. Eine größere Genauigkeit wurde dabei nicht angestrebt.³⁾

e) Auf NH_4' wurde in bekannter Weise nach Zufügen eines Überschusses von Kalilauge geprüft. Bei Anwesenheit von Hydroxylamin mußte dieses vorher durch Oxydation mittels Permanganat zerstört werden.

4. Nachprüfung älterer Ergebnisse

Die Versuchsanordnung war die bei Schnellektrolysen übliche.⁴⁾ Als Anode diente ein spiralförmiger, 1—2 mm dicker Pt-Draht, der durch einen kleinen Elektromotor in rotierende Bewegung versetzt werden konnte. Die Tourenzahl war meist etwa 5 T/sec. Die Pt-Drahtnetz-kathode hatte folgende Dimensionen: ϕ 3,5 cm, H. 5 cm, Fläche 65 qcm. Das mit Auslaufrohr und Hahn versehene Elektrolysergefäß war etwa 2 mm weiter als die Kathode.

Nach Beendigung der Reduktion wurde bei geschlossenem Strom wie üblich mit destilliertem Wasser nachgespült, während die Flüssigkeit in den untergestellten Erlenmeyer abgelassen wurde. Auf sorgfältige Spülung der Kathode wurde immer geachtet.

¹⁾ J. Tillmanns und W. Sutthoff, Z. anal. Chem. 50, 473 (1911).

²⁾ J. Tillmanns und W. Sutthoff, Z. anal. Chem. 50, 485 (1911).

³⁾ F. Raschig, Schwefel- und Stickstoffstudien S. 183, 1924.

⁴⁾ T. Slater Price u. T. C. Humphreys, J. Soc. chem. Ind. 27, 117—124 (1909). Nach Z. f. angew. Chem. (1909).

Die Verkupferung der Kathode und die Ausführung der Reduktion geschah nach der von W. Büttger angegebenen Vorschrift (I).

Durch mehrere Versuchsreihen wurden zunächst einige Erfahrungstatsachen, die sich am hiesigen Institut ergeben hatten, nachgeprüft und bestätigt:

a) Fast bis zum Ende der Elektrolyse diente der gesamte Strom ausschließlich zur Reduktion des KNO_3 . Wasserstoffentwicklung trat normalerweise erst auf, wenn in der Lösung nur noch sehr wenig NO_3^- vorhanden war. Das Ausbleiben von H_2 -Bläschen am unteren Rande der Kathode vor der berechneten Zeit gestattete mit einiger Sicherheit einen Schluß auf das Gelingen der Analyse. Später zeigte sich, daß diese Regel nur bei größeren Mengen KNO_3 gültig war.

Es erwies sich auch zweckentsprechend, den Strom erst 10–15 Minuten nach Auftreten kräftiger H_2 -Entwicklung zu unterbrechen. Bei einer Kathode von geeigneter Beschaffenheit setzte in der Regel wenige Minuten nach dem Auftreten der ersten H_2 -Bläschen ziemlich plötzlich eine starke H_2 -Entwicklung ein.

b) Der konstante Fehler betrug etwa 3–5‰.

c) Wesentlich war eine raube Beschaffenheit der Pt-Oberfläche vor der Verkupferung. An einer unter den gleichen Bedingungen auf einer ganz blanken Pt-Elektrode hergestellten Kupferabscheidung mißlang die Elektrolyse mit Sicherheit.

d) Ebenso gelang die Reduktion in der Regel nicht, wenn der Spielraum zwischen Gefäßwand und Kathode zu gering war und wenn die Kathode nicht symmetrisch zur Anode angeordnet war.

e) Die Stromstärke konnte in beträchtlichen Grenzen schwanken. Über 2 Amp. wurde wegen der erheblichen Erwärmung nicht hinausgegangen. Die Klemmenspannung war in der Regel 5–5,5 Volt.

f) Die reduzierte Lösung enthielt stets Cu, dessen Menge von der Arbeitsweise beim Spülen abhing.

g) Am Anfang der Elektrolyse wurde ein ozonartiger Geruch bemerkt.

5. Modifizierte Versuchsanordnung

Um einige der genannten Fehlerquellen zu vermeiden, wurde die Versuchsanordnung in einigen Punkten abgeändert.

Es wurde eine Kathode aus einem 1,8 mm starken zylinderförmigen Cu-Drahtgerüst, um das ein Kupferdrahtnetz gebogen war, hergestellt. Die Maschen des Netzes waren 1 mm weit. Die Dimensionen der Kathode waren folgende: Φ 3,5 cm, Höhe 5,0 cm, Fläche 60 qcm.

Als Elektrolysiergefäß diente ein hohes Becherglas (Φ 4,2 cm, H. 10–13 cm), in das die Kathode mit einem Spielraum von etwa 3 mm hineinpaßte. Es wurde so weit gefüllt, daß die

Kathode vollständig mit Flüssigkeit bedeckt war. Die Menge der Flüssigkeit betrug dann 80 ccm. Während der Elektrolyse war das Gefäß mit einem durchlochtem Uhrglas bedeckt.

Nach Auftreten kräftiger H_2 -Entwicklung wurde noch 15 Minuten lang elektrolysiert. Kurz vor Unterbrechung des Stromes wurde mit Wasser auf das doppelte Volum verdünnt, um zu erreichen, daß eine möglichst geringe und konstante Menge Cu in die Lösung gelangte.

Vor jedesmaliger Verkupferung wurde die Kathode durch Eintauchen in ein Gemisch aus gleichen Teilen HNO_3 (1,4) und H_2O angeätzt.

6. Qualitativer Verlauf der Reduktion an schwammig verkupferter Cu-Kathode

2 Amp., 0,6327 g KNO_3 . Überschuß an H_2SO_4 etwa 15 bis 20 g $\frac{2}{5}$ n- H_2SO_4 .

Sofort nach Beginn der Elektrolyse sind HNO_3 , NH_2OH und NH_3 nachweisbar. Nach etwa 40—42 Minuten treten die ersten H_2 -Bläschen an der Kathode auf; kurz darauf setzt plötzlich starke H_2 -Entwicklung durch die ganze Flüssigkeit ein. In der Lösung sind zu diesem Zeitpunkt meist noch etwas HNO_3 , HNO_2 und NH_2OH nachweisbar. Nach weiteren 10—15 Minuten ist nur noch NH_2OH nachweisbar. Das Auftreten von $H_2N_2O_2$ wurde in keinem Falle beobachtet. Ebenso konnten H_2O_2 und $H_2S_2O_8$ nicht nachgewiesen werden. (Vgl. jedoch III, 2 a.) Der geschilderte Reduktionsverlauf kann als „normaler“ bezeichnet werden. Die gefundene Menge des KNO_3 betrug 99,4—99,6% der gegebenen. Eine Erhöhung ließ sich auch durch beliebig lange (2 Stunden) fortgesetzte Reduktion nicht erzielen.

Bei vorzeitig auftretender H_2 -Entwicklung (blankes Pt, enges Gefäß) war der Fehlbetrag meist sehr viel größer (1 bis 10%). Die Lösung enthielt immer nicht reduzierte HNO_3 . Auch hierbei ließ sich durch lange fortgesetzte Reduktion eine wesentliche Verringerung des Fehlers nicht erreichen.

Über das abweichende Verhalten kleiner Mengen KNO_3 siehe Abschnitt IV, 4.

7. Elektrolyse von Hydroxylaminsulfat

Nach Tafel¹⁾ findet in stark schwefelsaurer Lösung keine Reduktion des Hydroxylamins zu Ammoniak statt. Flaschner hat jedoch gezeigt²⁾, daß sowohl an Pt-, wie an Cu-Kathoden Hydroxylamin zu Ammoniak auch in (mäßig) saurer Lösung reduziert werden kann. Nach Flaschner liegt das Reduktionspotential des NH_2OH nur wenig anodischer als das der H_2 -Entwicklung, so daß nur bei ganz geringen Stromdichten ausschließliche NH_2OH -Reduktion stattfindet.³⁾

Aus den angestellten Reduktionsversuchen an schwammig verkupfelter Cu-Kathode ging hervor, daß bei 2 Amp. trotz starker H_2 -Entwicklung die Reduktion von 0,8 g Hydroxylaminsulfat nach 140 Min. eine fast vollständige war: in der Lösung waren weder HNO_3 und HNO_2 , die sofort nach Beginn der Reduktion auftraten, noch NH_2OH nachweisbar. Bei Kühlung verlief die Reduktion noch weit langsamer, was wohl auf geringere Gasverluste und die Oxydationswirkung anodisch entstehender Nebenprodukte zurückzuführen sein dürfte.

Bei anodischer Polarisation an einer Pt-Drahtnetzanode, bei Verwendung einer Pt-Drahtkathode und bei Trennung von Anoden- und Kathodenraum durch ein Tondiaphragma war das Hauptreaktionsprodukt HNO_2 . Hydroxylamin erwies sich als sehr guter anodischer Depolarisator: O_2 -Entwicklung setzte erst bei beträchtlichen anodischen Stromdichten ein. Eine quantitative Reduktion des Hydroxylaminsulfats ist daher unter den gegebenen Bedingungen nicht durchführbar, denn

1. wird bei der hohen Stromdichte der größte Teil des Stromes zur H_2 -Entwicklung verbraucht,
2. wird ein Teil des NH_2OH anodisch zu NO_2 oxydiert und
3. ist infolge der unter 1. und 2. genannten Ursachen die Reduktion des Hydroxylamins eine außerordentlich langsame und daher entweicht ein beträchtlicher Teil des Hydroxylamins in Gestalt gasförmiger Zersetzungsprodukte.

¹⁾ J. Tafel, Z. f. anorg. Chem. 31, 288 (1902).

²⁾ O. Flaschner, Wiener Monatsh. 28, 209 (1907).

³⁾ Ssarvasy, Proc. Chem. Soc. 16, 8.

III. Über die Fehlerquellen bei der Nitratreduktion

1. Allgemeine Diskussion der Fehlerquellen

- A. Bei normalem Verlauf der Reduktion:
- a) Entweichen gasförmiger Produkte (Gasfehler).
 - b) Bildung von Persulfat.
 - c) Anflösung von Cu (Cu-Fehler).
 - d) Unvollständigkeit der Reduktion, Hydrolyse des Hydroxylaminsulfats, Titrationsfehler, Indicatorkorrektur usw.
- B. Bei nicht normalem Verlauf der Reduktion.

A. Normaler Verlauf der Reduktion

a) Entweichen gasförmiger Produkte. Elektrolysiert man Ammoniumsulfat in saurer Lösung, in einem mittels Gummistopfens verschlossenen Gefäß, und leitet die entstehenden Gase in eine mit verd. H_2SO_4 beschickte Vorlage, so lassen sich in dieser nur Spuren von NH_3 nachweisen, wenn dafür gesorgt wird, daß der kondensierte H_2O -Dampf nicht in die Vorlage gelangt. Etwas größer ist wohl die durch H_2O -Dampf und O_2 mitgerissene Ammoniumsulfatmenge. Es kann jedoch als sicher betrachtet werden, daß auf diesen Umstand nur ein kleiner Bruchteil des „Gasfehlers“ bei normaler Nitratreduktion zurückgeführt werden kann, denn weder durch Verwendung eines besonders hohen Elektrolysiergefäßes, noch durch Kühlen ließ sich eine merkbare Verringerung des Fehlers erzielen. Es ist daher sehr wahrscheinlich, daß während der Elektrolyse ein Teil des Nitrostickstoffs als Gas entweicht. Nach Tafel¹⁾ sollen sich durch anodische Oxydation des Hydroxylamins NO und N_2O bilden. Es schien aber auch möglich, daß mindestens ein Teil der gasförmigen Verluste eine Folge sekundärer Reaktionen zwischen intermediär entstehenden Reduktionsprodukten sei. Nach angestellten Versuchen kam in saurer Lösung hauptsächlich folgende Reaktion in Betracht:



Die Reaktionen zwischen NH_2OH und HNO_2 einerseits und den während der Elektrolyse in der Regel entstehenden Oxy-

¹⁾ J. Tafel, Z. f. anorg. Chem. 31, 289 (1902).

dationsmitteln H_2O_2 und $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ verliefen dagegen ohne sichtbare Gasentwicklung.¹⁾

Der Versuch, eine direkte Entscheidung der Frage, ob überhaupt unter den gegebenen Bedingungen gasförmige Reduktionsprodukte des NO_3^- auftreten und welche Gase bei normalem Verlaufe der Reduktion entstehen, durch eine Analyse der gesamten Elektrolyse gas einschließlich H_2 und O_2 herbeizuführen, ist wegen der Kleinheit des zu erwartenden Effektes nicht unternommen worden.

b) Über die Bildung von Persulfat siehe in dem nächsten Abschnitt.

c) Eine erhebliche Fehlerquelle bildete die Auflösung von Kupfer während der Reduktion und beim Spülen. Auf diese Fehlerquelle soll weiter unten eingegangen werden.

d) Die unter diesem Punkt zusammengefaßten Fehlerquellen erwiesen sich alle als geringfügig. Hydroxylaminsulfat zeigt eine schwach saure Reaktion gegen Methylgelb. Bei den sehr kleinen Mengen NH_2OH , die bei normalem Verlauf der Reduktion entstehen, ist der dadurch event. bedingte Fehler minimal.

B. Fehler bei nicht normalem Verlauf der Reduktion

Bei nicht normalem Verlauf der Reduktion fiel das Analysenresultat stets viel zu niedrig aus. Die beobachteten Fehler schwankten in weiten Grenzen. Im Abschnitt II, 4 ist schon auf einige Umstände hingewiesen worden, die einen nicht normalen Reduktionsverlauf herbeiführten. In einem besonderen Abschnitt (IV) soll der Einfluß einer Reihe weiterer Faktoren auf den Reduktionsverlauf besprochen werden.

Die im folgenden wiedergegebenen Versuchsreihen bezweckten eine Einschränkung des „Gasverlustes“ und des „Kupferfehlers“.

2. Versuche zur Verringerung des Gasfehlers

a) Kühlung der Flüssigkeit während der Elektrolyse.

Stromstärke 2 Ampere, 0,6327 g KNO_3 , schwammig verkupferte Cu-Kathode.

¹⁾ F. Raschig, a. a. O. S. 185.

Die Kühlung mittels Eiswassers war nicht sehr intensiv — die Temperatur stieg während der Elektrolyse auf 25—30°. Ohne Kühlung war die Endtemperatur etwa 60—70°.

Durch die Kühlung sollte eine Verringerung der Geschwindigkeit der Reaktion zwischen NH_2OH und HNO_3 , die bei niedrigen Temperaturen sehr langsam verläuft, erreicht werden. Wie aus der folgenden Tabelle hervorgeht, schienen die Versuche zunächst erfolgreich zu sein.

Die ganz unzweideutige Abhängigkeit der Resultate von der Elektrolysendauer ließ jedoch vermuten, daß die Wirkung einer Nebenreaktion vorliege. Es zeigte sich denn auch, daß bei lange genug fortgesetzter Reduktion, zumal bei starker Kühlung, sehr beträchtliche Mehrausbeuten erhalten werden konnten (z. B. Vers. Nr. 11). Die Lösung hatte dann stark oxydierende Eigenschaften: ($\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{S}$, $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ beim Erwärmen), so daß auf Persulfatbildung geschlossen werden mußte (Teil I):



Nr. d. Versuche	Reduktionsdauer	KNO_3 %	Kühlung	Beschaffenheit der Elektrode
1	60 Min.	99,4	ohne Kühlung	frisch verkupf.
2	„ „	99,5	„ „	Dies. Kathode
3	90 „	99,4	„ „	frisch verkupf.
4	60 „	99,8	Eiskühlung	„ „
5	60 „	99,4	„	Dies. Kathode
6	75 „	99,9	„	frisch verkupf.
7	75 „	100,2	„	„ „
8	75 „	99,8	„	„ „
9	90 „	100,6	„	„ „
10	90 „	100,1	„	Kath. über Nacht gestanden
11	120 „	125,0	starke Kühlung	Dies. Kathode
12	60 „	99,4	Lös. v. Elektrol. auf 60° erwärmt	frisch verkupf.
13	75 „	99,9	Eiskühl.; vor Unterbrech. d. Str. 10 Min. ohne Kühlung	„ „
14	75 „	99,7	„	Dies. Kathode
15	60 „	99,8	Kühlung; 5 Min. vor Unterbr. ohne Kühlung	frisch verkupf.

Das bei der anodischen Persulfatbildung entstehende OH' neutralisiert H' wie die Reduktionsprodukte des NO_3' . Wird das gebildete Persulfat wieder kathodisch reduziert, so entsteht eine dem OH' äquivalente Menge H' und der Gesamtprozeß ist ohne Einfluß auf das Analysenresultat:



Daß die Reduktion von Ammoniumpersulfat unter Bildung von H' in der Tat unter den gegebenen Bedingungen erfolgt, zeigten angestellte Versuche.

Über die Frage, ob auch ohne Kühlung unter den gegebenen Bedingungen Ammoniumpersulfat bei der Nitratreduktion entsteht, sei folgendes bemerkt: Nach ausgeführten Versuchen bildet sich bei der Elektrolyse von Ammoniumsulfat an schwammig verkupfelter Kathode bei 2 Amp. in schwefelsaurer Lösung in der Tat Persulfat. Bei der KNO_3 -Reduktion liegen die Verhältnisse für die Persulfatbildung jedoch insofern ungünstiger, als immer ein Reduktionsmittel — NH_2OH — entsteht. Wenn nun auch, wie Versuche zeigten, die Geschwindigkeit der Reaktion $\text{NH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ keine große ist, so kann doch angenommen werden, daß mindestens ein Teil des event. entstehenden Persulfates verbraucht wird. Vielleicht läßt sich die auffallend geringe Menge NH_2OH , die bei Kühlung auftritt (siehe die folgende Tabelle), auf diese Reaktion zurückführen.

Auch die erwähnte Unabhängigkeit des Resultates von der Reduktionsdauer bei der Elektrolyse ohne Kühlung spricht nicht für eine erhebliche Persulfatbildung. Eine genaue quantitative Bestimmung des durch Persulfatbildung bedingten Fehlers ist kaum durchführbar.

Nr.	Dauer der Elektrolyse	NH_2OH ‰	Besch. d. Kathode	Bemerkungen
	75 Min.	0,6	frisch verkupf.	Kühlung
	75 "	0,6	Dies. Kathode	ohne Kühlung
	30 "	7,5	frisch verkupf.	" "
	30 "	0,6	Dies. Kathode	Kühlung
	30 "	7,8	" "	ohne Kühlung
	30 "	6,9	" "	" "
	30 "	0,9	" "	Kühlung
	30 "	6,0	frisch verkupf.	ohne Kühlung
	30 "	1,2	Dies. Kathode	Kühlung
	15 "	2,1	frisch verkupf.	ohne Kühlung
	15 "	1,2	Dies. Kathode	Kühlung

Schwammig verkupferte Cu-Kathode, 2 Amp., 0,6327 g KNO_3 , 5 T/sec, Überschuß der H_2SO_4 etwa 15 g $\frac{1}{2}$ n- H_2SO_4 .

b) Da die Kühlungsversuche resultatlos verliefen, gewann die Ansicht, daß der Gasfehler nur auf anodische Oxydation

von NH_2OH zurückzuführen sei, an Wahrscheinlichkeit und es wurden daher Versuche angestellt, die darauf ausgingen, die anodische Oxydation weniger wirksam zu machen. Zu diesem Zwecke wurde nach dem von Allan (Teil I) angegebenen Prinzip der Anode die Form eines kurzen Drahtes gegeben, während die schwammig verkupferte Cu-Kathode rotierend angeordnet wurde. Die Form der Kathode war die bei der Eisenreduktion angewandte.

Die Verteilung der Stromlinien war jedoch bei dieser Anordnung ungleichmäßig, so daß teilweise H_2 -Entwicklung einsetzte und beträchtliche NH_2OH -Bildung auftrat. Auch bei einer Versuchsanordnung mit scheiben- bzw. kugelschalenförmiger, feststehender, schwammiger Cu-Kathode konnte eine gleichmäßige Verteilung der Stromlinien nicht erreicht werden.

c) Am aussichtsreichsten schien es, durch Benutzung einer löslichen Anode den Gasfehler zu vermeiden.¹⁾ Einige Versuche mit amalgamierten Zn-Anoden ergaben jedoch, daß ein Teil des anodisch gelösten Zinkes sich auf der Kathode abschied (bei 1 Amp.), so daß die Bestimmung des NH_2 nur nach vorhergehender Destillation möglich wäre. Von eingehenden Versuchen in dieser Richtung ist wegen der damit zusammenhängenden Komplikation der Arbeitsweise abgesehen worden.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß bei der angewandten Ausführungsweise eine merkbare Verringerung des Gasfehlers nicht erreicht werden konnte.

3. Versuche zur Verringerung des Cu-Fehlers

Die in nachstehender Tabelle zusammengefaßten Versuche unterrichten über die Bedingungen, unter denen das Kupfer in Lösung geht.

Die Versuche Nr. 8, 9 u. 10 bestätigen die Ansicht, daß der größte Teil des in der reduzierten Lösung befindlichen Kupfers während des Spülens — offenbar unter Mitwirkung des Luftsauerstoffs — gelöst wird.

Am geringsten ist die gelöste Cu-Menge bei Verwendung blank verkupfelter Pt- oder Cu-Kathoden. Die Versuche, eine quantitative Reduktion des Nitrates an blank verkupferten Kathoden zu erreichen, schlugen jedoch fehl. (IV, 6. c.)

¹⁾ M. Scales, Journ. of Chem. 27, 327 (1916).

Nr.	Beschaffenh. der Kathode	Arbeitsbedingungen	Gegebene KNO_3 Menge g	Dauer der Elektr. Min.	In der Lösung gef. Cu-Menge mg
1	Schwammig verk. Cu-Kathode	Kühlung; auf d. dopp. Vol. verdünnt	0,6827	55	0,27
2	"	"	0,6827	55	0,29
3	"	"	0,6827	55	0,37
4	"	Ohne Kühlung	0,6827	55	0,5
5	"	"	0,4210	44	0,7
6	"	"	0,0918	18	1,1
7	Blank. verk. Cu-Kathode	"	0,100	21	0,1
8	Schwammig verk. Cu-Kathode	In 2 Frakt. abgehebert	0,200	27	{0,3 i. Frakt. I 1,2 i. Frakt. II
9	"	Vor Unterbr. d. Str. neutr.	0,200	27	0,2
10	Schwammig verk. Pt-Kathode	"	0,1—0,6	—	0,1—0,2

Bei schwammig verkupferten Kathoden hängt die gelöste Cu-Menge von der Temperatur der Lösung, der Arbeitsweise beim Spülen und vielleicht auch von der Menge des Nitrates ab (IV, 4).

Die dabei auftretenden Schwankungen sind relativ beträchtlich (0,15—1,7%).

Um die Unsicherheit des Analysenergebnisses, die durch das Inlösung-Gehen des Kupfers bedingt wird, zu verringern, kann folgendermaßen verfahren werden:

1. Werden die Analysen mit verschiedenen Nitratmengen ausgeführt, so empfiehlt sich eine direkte Bestimmung des gelösten Kupfers. Die nach Ausführung der Titration angesäuerte Lösung wird mit H_2S gesättigt, das nach einigem Stehen abfiltrierte CuS wird mit dem Filter zusammen verascht, in wenig konz. HNO_3 gelöst und nach NH_4NO_3 -Zusatz bei 0,3 Amp. elektrolytisch bestimmt. Bei der Korrektur ist zu berücksichtigen, daß eine bestimmte Cu-Menge die $1\frac{1}{2}$ fache Nitratmenge vortäuscht.

2. Da der relative Gasfehler annähernd konstant und negativ, der relative Cu-Fehler positiv und von der gegebenen

Nitratmenge abhängig ist, konnte vorausgesehen werden, daß bei einer bestimmten Nitratmenge unter gewissen Arbeitsbedingungen die beiden Teilfehler sich gegenseitig kompensieren würden. Der Versuch bestätigte diese Annahme (Analysen Nr. 4, 12 u. 13 d. Tab. Abschn. IV, 4). Die optimale Nitratmenge betrug bei der genannten Versuchsreihe 0,4 g. Sie mußte für jede Arbeitsweise durch Vorversuche bestimmt werden.

3. Macht man nach beendeter Reduktion vor Unterbrechung des Stromes die Lösung schwach alkalisch (Zusatz einiger Tropfen Methylgelb), so ist die gelöste Cu-Menge von derselben Größe und ebenso konstant, wie bei blank verkupferten Kathoden (etwa 0,1—0,2 mg). Zieht man daher von der gefundenen Nitratmenge 0,2 mg ab, so ist am Resultat nur eine den Gasfehler berücksichtigende Korrektur anzubringen, wie aus den in folgender Tabelle zusammengestellten Analysenergebnissen hervorgeht.

Nr.	Gegebene KNO ₃ -Menge	Gefundene KNO ₃ -Menge	Cu-Kor- rektur	Korr. Resultat	Gasfehler in %
1	0,1079	0,1088	-0,0002	0,1086	+0,6
2	0,1240	0,1237	-0,0002	0,1235	-0,4
3	0,2087	0,2082	"	0,2080	-0,35
4	0,2289	0,2285	"	0,2283	-0,27
5	0,3128	0,3118	"	0,3116	-0,22
6	0,3198	0,3178	"	0,3171	-0,70

Über die Abhängigkeit des Gasfehlers von der gegebenen Nitratmenge siehe Abschn. IV, 4.

IV. Einfluß verschiedener Umstände auf den Reduktionsverlauf und das Analysenresultat

1. Stromdichte

Die Oberfläche betrug bei den Pt-Kathoden etwa 65 qcm, bei den Cu-Kathoden 60 qcm, die Stromdichte daher bei 2 Amp. 0,031 Amp./qcm, bzw. 0,033 Amp./qcm.

Bei KNO₃-Mengen von 0,1—0,7 g lag die „kritische Stromdichte“ beträchtlich höher. Das Analysenresultat war daher auch im allgemeinen von der Stromdichte unabhängig (siehe jedoch Abschn. V). Bei mittleren Nitratmengen erwies sich

die Stromstärke von 2 Amp. als zweckmäßig, weil dabei die Elektrolyse nicht allzu lange dauerte und die Erwärmung mäßig war. Folgende Tabelle läßt dieses erkennen.

Nr.	Stromstärke	Elektrolysen-Dauer	End.-Temp.	KNO ₃ %	Beschaff. d. Kathode
1	2,0 Amp.	89,8 Min.	70°	99,4	frisch verk. Cu-Kath.
2	1,5 "	59,7 "	40°	99,5	" "
3	1,0 "	79,6 "	80°	99,4	" "

Die KNO₃-Menge war 0,8327 g.

Bei ungleichmäßiger Verteilung der Stromlinien (III, 2b) trat an den Stellen mit hoher Stromdichte in der Regel vorzeitige H₂-Entwicklung auf, die das Mißlingen der Analyse zur Folge hatte.

2. Rotationsgeschwindigkeit

Auch die Rotationsgeschwindigkeit konnte in weiten Grenzen schwanken, wie aus folgenden Versuchen ersichtlich.

Nr.	Dauer	Rotat.-Geschwind.	Beschaff. der Anode	Beschaff. der Kathode	KNO ₃ %
1	75 Min.	800 T/Min.	Pt-Drahtspirale	frisch verk. Cu-Kath.	99,5
2	75 "	900 "	Perkin-elektrode	"	99,3
3	75 "	ohne Rührg.	Pt-Drahtspirale	"	99,5

Die Stromstärke war 2 Amp., die Nitratmenge 0,8327 g.

Wie es scheint, läßt sich die Reduktion ohne mechanische Rührung durchführen. Äußerst lebhaftige Rührung (mit Perkin-elektrode) scheint den Fehler etwas zu vergrößern. Eine gewisse Durchmischung des Elektrolyten findet übrigens in jedem Falle statt durch den an der Anode aufsteigenden Sauerstoff.

3. Acidität der Lösung

Das Minimum an vorzulegender H₂SO₄ ist natürlich gegeben durch die zu reduzierende Menge des Nitrates. Die

Lösung muß unter allen Umständen schwach sauer bleiben, denn einerseits ist in alkalischer Lösung Oxydation des Ammoniaks zu gasförmigen Produkten möglich¹⁾, andererseits könnte, zumal bei der erhöhten Temperatur gegen Ende der Elektrolyse, gasförmiges NH_3 entweichen. An einer großen Anzahl von Versuchen bestätigte es sich, daß bei dem angewandten Verfahren das Reduktionsresultat von dem vorgelegten Überschuß an H_2SO_4 (extrem geringe und hohe Werte ausgenommen) nicht abhängt. (Vgl. auch Tabelle IV, 4.) Bei einigen Versuchen dagegen, bei denen die nahezu theoretische Menge H_2SO_4 in mehreren Portionen vor und während der Elektrolyse zugegeben wurde, jedoch so, daß die Lösung stets sauer war, konnte eine deutliche Vergrößerung des Fehlers konstatiert werden (Nr. 4).

Nr.	Dauer	Überschuß an $2/5n\text{-H}_2\text{SO}_4$	KNO_3 %
1	60 Min.	12,670 g	99,5
2	" "	1,176 g	99,5
3	" "	27,861 g	99,6
4	" "	0,300 g	97,2

Die Stromstärke war 2 Amp., die Nitratmenge 0,6327 g KNO_3 . Die Kathode wurde zu jedem Versuch frisch verkupfert.

Es braucht kaum betont zu werden, daß der durch ungenaue Einstellung der Natronlauge bedingte Fehler mit steigendem H_2SO_4 -Überschuß wächst.

4. Abhängigkeit des Fehlers von der KNO_3 -Menge

Durch die in nachstehender Tabelle zusammengefaßte Versuchsreihe sollte die relative Größe des Fehlers festgestellt werden. Die gegebenen KNO_3 -Mengen lagen zwischen 0,1 g und 0,7 g. Die Stromstärke betrug 2 Amp. Die Elektrolysendauer wurde so bemessen, daß nach Auftreten der H_2 -Bläschen noch weitere 15 Minuten elektrolysiert wurde. Die Cu-Kathode wurde zu jedem Versuch frisch verkupfert.

Der Einfluß des entstehenden Neutralsalzes auf den Umschlag des Indicators wurde nicht in voller Strenge, sondern

¹⁾ F. Foerster, Elektrochemie wäßriger Lösungen 3. Aufl., S. 878 ff.

insofern nur annähernd eliminiert, als für alle KNO_3 -Mengen ein mittlerer Wert in Rechnung gesetzt wurde. (Die Korrektur betrug 0,120 g H_2SO_4 auf 300 ccm Flüssigkeit.) Die dadurch bedingte Ungenauigkeit war 0,2 ‰ bei 0,6 g KNO_3 bis 1,0 ‰ bei 0,1 g KNO_3 .

Die theoretisch zur Reduktion eines Grammes KNO_3 erforderliche Elektrizitätsmenge ist $\frac{98500 \cdot 8}{101 \cdot 60} = 125,7$ Amp.-Min. Die beobachteten Zeiten sind nicht als sehr sicher anzusehen. Auch die Stromstärke schwankte um etwa $\pm 0,2$ Amp. Immerhin ist bemerkenswert, daß auch bei vorzeitigem Auftreten von H_2 -Bläschen das Resultat befriedigend ausfallen kann. Insbesondere erschienen bei kleinen Mengen KNO_3 (0,1 g) die H_2 -Bläschen ganz regelmäßig 2—3 Min. zu früh. Obgleich in diesen Fällen die Lösung in Übereinstimmung mit früheren Versuchsergebnissen relativ viel (bis 5 ‰) NH_2OH enthielt, war das Analysenresultat nach Abzug des Cu-Fehlers nahezu theoretisch. Vorbedingung für das Gelingen dieser Analysen war genügend lange Reduktionsdauer. Analyse Nr. 16 ergab ein zu niedriges Resultat, weil die Dauer der Elektrolyse 8 Min. + 10 Min. = 18 Min. nicht genügte. Reduktionsversuche kleiner Mengen KNO_3 an blanken Cu-Kathoden ergaben stets zu niedrige Resultate (vgl. die Tabelle Absch. IV, 6c), obgleich der gesamte Verlauf der Reduktion ein durchaus ähnlicher war. (H_2 -Entwicklung, NH_2OH -Menge.)

Auch die später zu erwähnenden Potentialzeitkurven hatten für 0,1 g KNO_3 und 2 Amp. an schwammig verkupferten Cu-Kathoden nicht den gewöhnlichen charakteristischen Verlauf, sondern glichen den Kurven für blanke Cu-Kathoden (V).

Vermindert man das Analysenergebnis um die auf Nitrat umgerechnete gelöste Cu-Menge, so weisen fast sämtliche Analysen einen Fehlbetrag auf. Dieser negative „Gasfehler“ wächst etwa linear mit der gegebenen Nitratmenge von 1 ‰ bei 0,1 g KNO_3 bis 5,5 ‰ bei 0,7 g KNO_3 , soweit die beschränkte Anzahl der Versuche die Ableitung einer Gesetzmäßigkeit gestattet. Eine befriedigende Erklärung für diesen Gang des Fehlers wurde nicht gefunden.

Korrigiert man das Analysenresultat, indem man den Cu-Fehler in Abzug bringt (III, 8) und eine dem Gasfehler ent-

Nr.	Dauer der Redukt. in Min.	H ₂ -Entwicklung		KNO ₃ -Menge		Fehler mg	Cu-Menge ungerech. auf KNO ₃ mg	Fehler nach Abz. des Cu mg	Fehler in ‰		Differ. ‰	Übersch. an 2/5 n- H ₂ SO ₄ g
		beob. nach	ber. nach	gegeben g	gefunden g				nicht ber.	ber. + 0,8 a		
1	18	8	5,7	0,0918	0,0935	+1,7	1,6	+0,1	+1,1	-0,7	+1,8	14,7
2	28	13	13,6	0,2236	0,2247	+1,2	1,4	-0,2	-0,9	-1,7	+0,8	15,8
3	32	17	17,6	0,2962	0,2978	+1,1	1,2	-0,1	-0,4	-2,3	+1,9	8,2
4	44	29	26,4	0,4210	0,4210	+0,0	1,1	-1,1	-2,6	-3,3	+0,5	11,9
5	48	33	32	0,5105	0,5087	-1,8	0,7	-2,5	-4,9	-4,0	-0,9	10,5
6	47	32	32,9	0,5239	0,5235	-0,4	0,9	-1,3	-2,5	-4,2	+1,7	19,6
7	55	40	37,4	0,5939	0,5934	-2,5	0,9	-3,4	-5,6	-4,7	-0,9	6,8
8	59	44	44,0	0,7007	0,6977	-3,0	0,7	-3,7	-5,3	-5,5	+0,2	12,5
9	18	3	5,8	0,0938	0,0946	+1,8	1,4	-0,1	-1,1	-0,7	-0,4	15,7
10	24	9	12,5	0,1988	0,1999	+1,1	1,5	-0,4	-2,0	-1,6	-0,4	17,8
11	33	18	18,9	0,3024	0,3032	+0,8	1,1	-0,3	-1,0	-2,4	+1,4	12,9
12	38	23	26,0	0,4140	0,4143	+0,3	1,0	-0,7	-1,7	-3,2	+1,5	22,4
13	40	25	26,6	0,4232	0,4226	-0,5	1,0	-1,5	-3,6	-3,3	-0,3	6,5
14	58	36	34,8	0,5536	0,5515	-2,1	0,9	-3,0	-5,4	-4,4	-1,0	7,2
15	55	40	41,4	0,6596	0,6569	-2,8	0,6	-3,4	-5,2	-5,3	+0,1	8,6
16	13	3	6,6	0,1063	0,1017	...	-	-	-	-	-	-
17	55	40	44,1	0,7026	0,6956	-	-	-	-	-	-	-
18	38	23	25,4	0,4051	0,3992	-	-	-	-	-	-	-
19	40	25	27,1	0,4824	0,4267	-	-	-	-	-	-	-
20	43	23	25,5	0,4069	0,4304	-	-	-	-	-	-	-

501 502 503 504 505 506 507 508 509 510 511 512 513 514 515 516 517 518 519 520 521 522 523 524 525 526 527 528 529 530 531 532 533 534 535 536 537 538 539 540 541 542 543 544 545 546 547 548 549 550 551 552 553 554 555 556 557 558 559 560 561 562 563 564 565 566 567 568 569 570 571 572 573 574 575 576 577 578 579 580 581 582 583 584 585 586 587 588 589 590 591 592 593 594 595 596 597 598 599 600 601 602 603 604 605 606 607 608 609 610 611 612 613 614 615 616 617 618 619 620 621 622 623 624 625 626 627 628 629 630 631 632 633 634 635 636 637 638 639 640 641 642 643 644 645 646 647 648 649 650 651 652 653 654 655 656 657 658 659 660 661 662 663 664 665 666 667 668 669 670 671 672 673 674 675 676 677 678 679 680 681 682 683 684 685 686 687 688 689 690 691 692 693 694 695 696 697 698 699 700 701 702 703 704 705 706 707 708 709 710 711 712 713 714 715 716 717 718 719 720 721 722 723 724 725 726 727 728 729 730 731 732 733 734 735 736 737 738 739 740 741 742 743 744 745 746 747 748 749 750 751 752 753 754 755 756 757 758 759 760 761 762 763 764 765 766 767 768 769 770 771 772 773 774 775 776 777 778 779 780 781 782 783 784 785 786 787 788 789 790 791 792 793 794 795 796 797 798 799 800

sprechende Menge — $0,0008 a$ g, wo a die gegebene Nitratmenge bedeutet — hinzufügt, so läßt sich, wie die Tabelle auf S. 45 zeigt, eine Genauigkeit von etwa $\pm 2\%$ nach dem beschriebenen Verfahren erzielen.

Für das Mißlingen der Analysen 16—20 konnte in jedem Falle eine genügende Erklärung gegeben werden:

Nr. 16 — nicht genügende Dauer der Reduktion,

Nr. 17 — Abnutzung des Drahtnetzes, das durch ein neues ersetzt werden mußte,

Nr. 18 u. 19 — absichtliche Wahl eines zu engen Gefäßes,

Nr. 20 — Wägefehler.

5. Wiederholte Verwendung derselben verkupferten Kathode

In mehreren Versuchsreihen hatte es sich herausgestellt, daß die Wahrscheinlichkeit normalen Verlaufes bei mehrfacher Benutzung derselben verkupferten Elektrode sank, wenn die Elektrode in der Zwischenzeit zwischen zwei Reduktionen etwa eine halbe Stunde unter destilliertem Wasser aufbewahrt wurde. Einwirkung von Luft erhöhte dagegen die Wahrscheinlichkeit für das Gelingen. Günstig wirkte auch längeres Aufbewahren unter Wasser, z. B. über Nacht. In allen Fällen längerer Aufbewahrung wurde aber vermehrtes Abfallen von Cu-Pulver während der Elektrolyse beobachtet. Bei genaueren Versuchen dürfte sich daher jedesmalige frische Verkupferung empfehlen.

6. Beschaffenheit der Kathodenoberfläche

a) Schwammig verkupferte Kathoden

Es wurde schon darauf hingewiesen (II, 4), daß die Beschaffenheit der Kathodenoberfläche vor der Verkupferung von erheblichem Einfluß auf den Reduktionsverlauf war. Die Herstellung eines schwammigen Kupferüberzuges mißlang stets bei glatten Pt-Kathoden. Elektroden aus Kupfer, die vor der Verkupferung mit konzentrierter HNO_3 angeätzt worden waren, (sorgfältiges Spülen!), und solche aus rauhem Pt ergaben annähernd gleich sichere Analysenresultate, d. h. einer sehr großen Anzahl vorzüglicher Ergebnisse standen relativ wenige Versuche mit zu niedrigen Nitratwerten gegenüber. Es liegt Grund zu der Annahme vor, daß dieses Versagen auf ungleichmäßige Ver-

teilung der Stromdichte bzw. der Stromlinien während der Verkupferung und der Reduktion zurückgeführt werden muß. Bei einem zu engen Elektrolyiergefäß und unsymmetrischer Lage der Elektroden war der Reduktionsverlauf in der Regel nicht normal.

Weiter unten wiedergegebene Potentialmessungen bei der Reduktion kleiner Nitratmengen lassen darauf schließen, daß der schwammige Kupferüberzug während der Elektrolyse eine für die Reduktion günstigere Beschaffenheit annimmt.

b) Verhalten „angeätzter“ Cu-Kathoden,
die nicht mit schwammigem Kupfer bedeckt waren

Das Anätzen geschah durch kurzes Eintauchen der Cu-Elektrode in ein Gemisch aus gleichen Teilen konz. HNO_3 (1,4) und H_2O . Die Stromstärke bei den folgenden Versuchen war 2 Amp., die KNO_3 -Menge 0,6827 g.

Nr.	Dauer der Elektrol. Min.	$\text{NH}_3 + \text{NH}_2\text{OH}$ in %	NH_2OH %	Auftreten der H_2 -Entwicklg.	Bemerkung
1	60	64,8	9,2	nach 22 Min.	Kühlung
2	120	—	29,7	„ 20 „	„
3	120	88,2	13,2	sof. n. Beginn	„
4	120	34,7	16,5	nach 10 Min.	ohneKühlung
5	120	80,0	0,8	„ 28 „	„ „
6	120	66,5	0,8	kurz n. Beginn	„ „

Charakteristisch für diese angeätzten Kathoden ist der ganz unregelmäßige, von Zufälligkeiten abhängige Verlauf des Reduktionsvorganges. Es ist möglich, daß außer der Oberflächenbeschaffenheit die Acidität der Lösung dabei eine Rolle spielt. Wie aus der Tabelle ersichtlich, bezieht sich dieses Fehlen einer Gesetzmäßigkeit sowohl auf das Auftreten von H_2 , wie auf die Ausbeute an NH_2OH und NH_3 .

In einigen Fällen (Nr. 2) konnte die Titration wegen des Nitritgehaltes der Lösung nicht ausgeführt werden: Die mit Methylgelb versetzte Lösung zeigte einen grünlichen Farbton, der sich auf Zusatz beliebiger Mengen H_2SO_4 nicht änderte.

c) Verhalten blanker Cu-Kathoden

Die Herstellung „blanker“ Cu-Kathoden erfolgte nach folgender Vorschrift: eine blanke Pt- oder angeätzte Cu-Kathode

wurde in ammoniakalischer Lösung bei 1 Amp. 20 Min. elektrolytisch verkupfert. Die Lösung enthielt 1 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, 5 g NH_4NO_3 , 10 ccm NH_3 (konz.) und wurde mit H_2O auf 70 ccm aufgefüllt. Die Oberfläche einer derartigen Kathode war völlig hell und glänzend und erhielt sich so, wenn sie längere Zeit in H_2O und an der Luft aufbewahrt wurde. Nach dieser Vorschrift hergestellte Kathoden zeigten ein gut reproduzierbares Verhalten. (Vgl. auch Abschn. V.) Die Versuche wurden ohne Kühlung ausgeführt.

Nr.	Stromstärke Amp.	Dauer der Elektrol. Min.	Geg. KNO_3 - Menge g	Gef. Menge %	Darin NH_2OH %	Auftreten von H_2
1	2	21	0,6827	—	0,2	nach 21 Min.
2	2	30	0,6827	—	0,9	„ 22 „
3	2	25	0,0947	96,5	12,2	„ 3 „
4	1	39	0,0969	94,5	7,8	„ 9 „

Die Elektrode wurde vor jedem Versuch frisch verkupfert.

Auch hier konnte bei den Versuchen Nr. 1 und 2 die Summe $\text{NH}_3 + \text{NH}_2\text{OH}$ wegen des Auftretens von Nitrit nicht bestimmt werden. Das Auftreten von H_2 ist, wie aus der Tabelle ersichtlich, ebenso regelmäßig, wie der Prozentgehalt an NH_2OH . Letzterer ist übrigens von derselben Größenordnung, wie an schwammigen Cu-Kathoden bei kleinen Mengen (V, 1). Trotzdem führten die Versuche, eine quantitative Bestimmung kleiner KNO_3 -Mengen an blanken Cu-Kathoden zu erreichen, nicht zum Ziel.

V. Potentialmessungen

Die in den Diagrammen (siehe S. 49) veranschaulichten Potentialmessungen wurden nach der üblichen Kompensationsmethode ausgeführt. Als Bezugselement diente ein Weston'sches Normalelement (1,0189 Volt), als Bezugselektrode eine Hg_2SO_4 - $\frac{2}{1}$ n- H_2SO_4 -Elektrode (+ 0,676 Volt gegen $\frac{2}{1}$ n- H_2 -Elektrode).

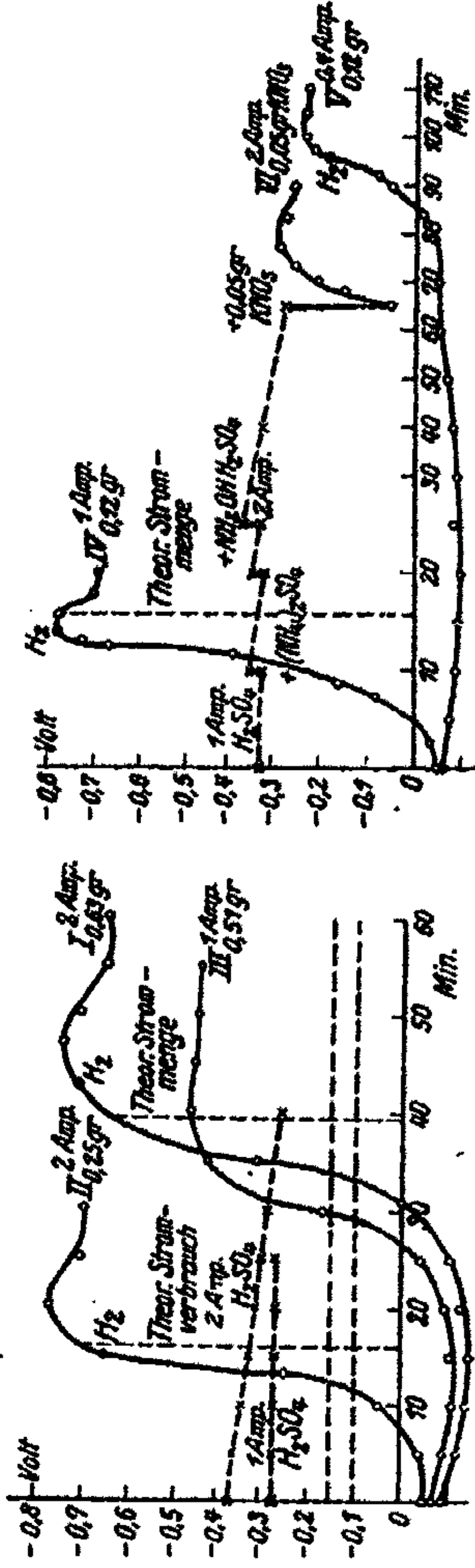
Die Kurven I—IV veranschaulichen den Potentialverlauf während der Nitratreduktion an schwammig verkupferten Kathoden, die Kurven VII, VIII und IX den Potentialverlauf an angeätzten bzw. blanken Cu-Kathoden. Die punktierten Kurven

zeigen den Potentialverlauf bei der Elektrolyse verdünnter H_2SO_4 an Cu-Kathoden von verschiedener Oberflächenbeschaffenheit.

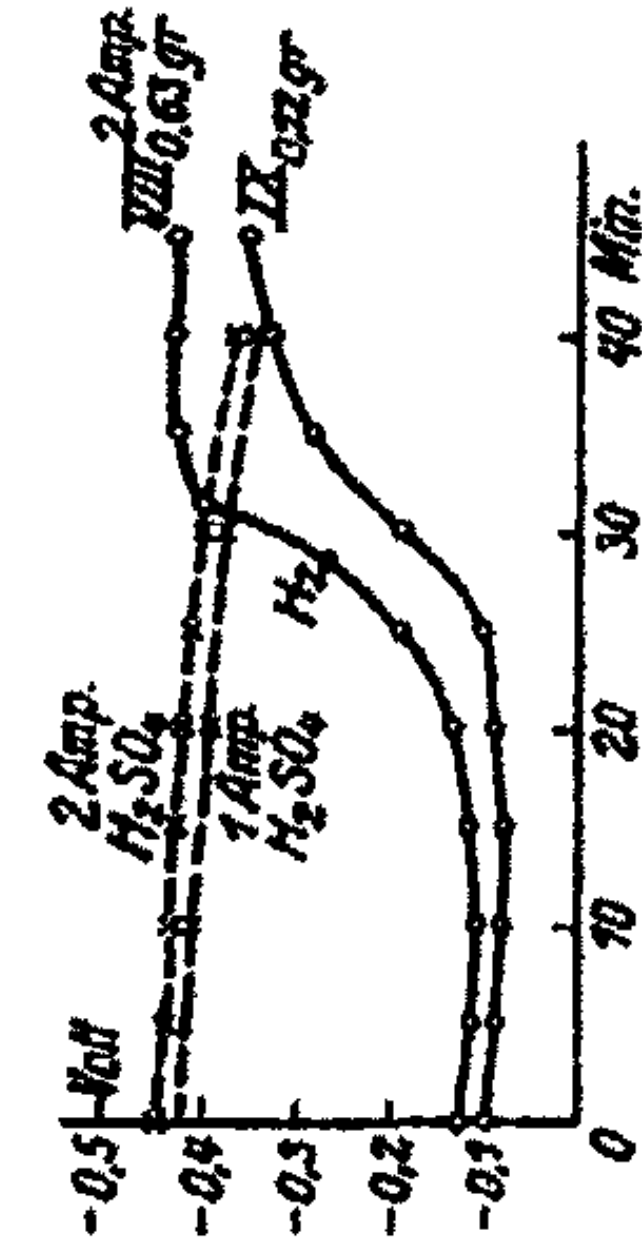
Die Potentialmessungen wurden ausgeführt, um ein Urteil zu gewinnen

1. über die Entstehungsbedingungen des Hydroxylamins,
2. über die Rolle des Kupfers bei der Nitratreduktion.

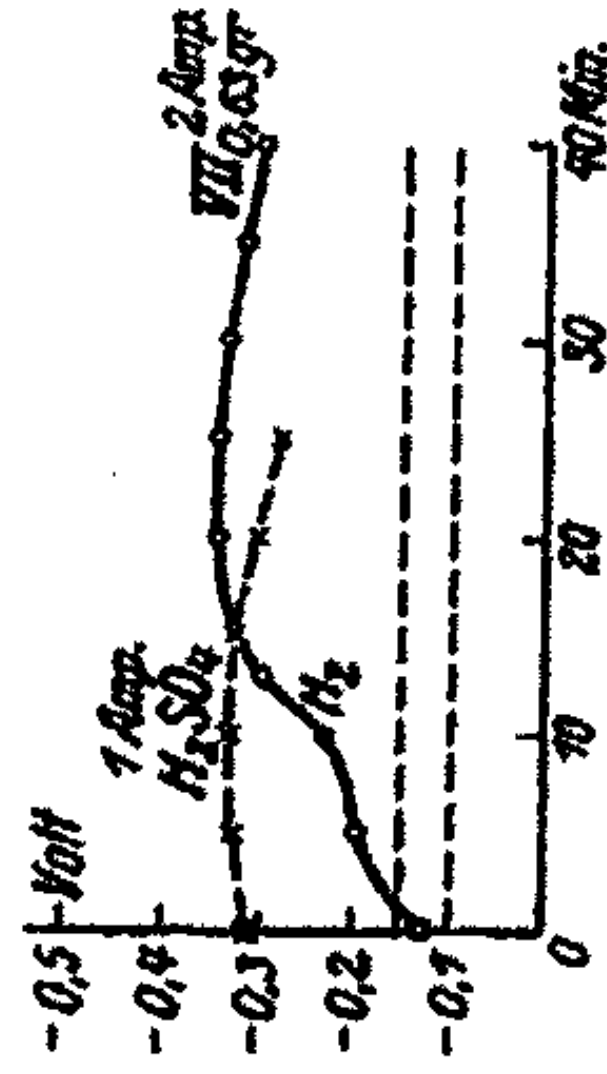
Potentialverlauf bei Verwendung schwammiger Cu-Kathoden



Potentialverlauf bei Verwendung blanker Cu-Kathoden



Potentialverlauf bei Verwendung angeätzter Cu-Kathoden



1. Bildung von Hydroxylamin

Bei Reduktionen an angeätztem und blankem Cu (Kurven VII, VIII und IX) wurde bzw. 8%, 15% und 18% NH_2OH erhalten, während bei den „normalen“ Reduktionen in der Regel außerordentlich wenig NH_2OH auftrat (Kurven I–IV). Es war andererseits früher (IV, VI c) festgestellt worden, daß an blanken Cu-Kathoden vor dem Auftreten der H_2 -Bläschen eine nur geringe NH_2OH -Bildung stattfand. Es kann daraus geschlossen werden, daß das zur erheblichen Bildung von NH_2OH erforderliche Potential etwa bei $-0,10$ bis $-0,15$ Volt liegt. Der wesentlichste Unterschied zwischen den Potentialzeitkurven bei „normalem“ Verlauf der Reduktion an schwammigen Cu-Kathoden einerseits und den Kurven bei Verwendung angeätzter und blanker Cu-Kathoden andererseits kann darin gesehen werden, daß die ersteren zum größten Teil unterhalb (anodischer) des Potentials $-0,10$ bis $-0,15$ Volt, die letzteren oberhalb dieses Potentials liegen. Des weitern unterscheiden sich die beiden Kurventypen durch den außerordentlich steilen Anstieg, den die „normalen“ kurz vor und nach dem Erscheinen der H_2 -Bläschen zeigen. Damit ist eine Verminderung der NH_2OH -Bildung verbunden.

Sehr auffallend ist schließlich der starke Potentialanstieg bei normalem Reduktionsverlauf über das zur H_2 -Entwicklung bei Abwesenheit von KNO_3 erforderliche Potential hinaus bis fast $-0,8$ Volt, worauf weiter unten noch näher eingegangen werden soll. Auch die schon früher festgestellten besonderen Erscheinungen bei der Reduktion kleiner KNO_3 -Mengen kommen potentiometrisch zum Ausdruck: Die Kurven für schwammiges Kupfer (Kurve IV) zeigen wohl den charakteristischen steilen Anstieg auf den erwähnten hohen Überspannungswert, liegen aber zu einem großen Teil über dem Potential $-0,15$ Volt, daher der erhebliche Prozentgehalt an NH_2OH . Wie Kurve V zeigt, verläuft die Reduktion kleiner Mengen bei niedriger Stromdichte insofern normal, als entsprechend der Lage des Potentials wenig NH_2OH auftritt. Der hohe Überspannungswert wird dagegen unter diesen Umständen auch bei einer Steigerung der Stromstärke nach beendeter Reduktion nicht erreicht.

Die punktierten Kurven zeigen, wie erwähnt, den Potentialverlauf bei der Elektrolyse verdünnter H_2SO_4 an Cu-Kathoden mit verschieden gestalteter Oberfläche: die Kurven für blankes Cu liegen bei $-0,4$ Volt, diejenigen für schwammiges und angeätztes Cu bei etwa $-0,8$ Volt. Das Auftreten von H_2 -Bläschen bei der Nitratreduktion wurde immer beobachtet, wenn die Reduktionspotentiale sich diesen Werten näherten.

Kurve VI zeigt die geringfügige Wirkung von Neutralsalzzusätzen ($NH_4)_2SO_4$, $NH_2OHH_2SO_4$), wie sie bei der Nitratreduktion entstehen, auf das Potential. Ein Zusatz von $0,05$ g KNO_3 wirkt dagegen stark depolarisierend. Das Unterbleiben des Potentialanstieges in diesem Falle, wie auch bei Kurve V, findet durch die späteren Ausführungen seine Aufklärung.

Kurve IX illustriert einen Versuch, durch Niedrighalten der Stromdichte bei blankem Cu das Potential auf konstanter, über $-0,1$ Volt liegender Höhe zu erhalten. Die angewandte KNO_3 -Menge war $0,12$ g. Nachdem etwa $\frac{2}{3}$ des KNO_3 reduziert waren, konnte der Potentialanstieg durch Verminderung der Stromstärke nicht länger verhindert werden. Die reduzierte Lösung enthielt etwa 5% NH_2OH .

2. Rolle des Kupfers

Nach dem vorigen Abschnitt ergibt sich, daß bei der Nitratreduktion — abgesehen von dem besonderen Verhalten kleiner Nitratmengen — nur dann ein quantitatives Resultat erhalten wurde, wenn die Potentialzeitkurve einen gewissen Potentialwert nicht überschritt. In allen Fällen, wo dieser Potentialwert vor beendeter Reduktion überschritten wurde, wurde reichliche Hydroxylaminbildung beobachtet, was merkbare Gasverluste zur Folge hatte. Außerdem fand in der Regel ein rasch erfolgendes weiteres Steigen des Potentials statt; es trat starke H_2 -Entwicklung auf, und nur ein geringer Teil des Stromes diente zur Nitratreduktion, so daß die Dauer der Reduktion außerordentlich verlängert wurde. Es folgt daraus, daß die durch den katalytischen Einfluß der Cu-Kathode außerordentlich gesteigerte Depolarisationswirkung des Nitrates für den Erfolg der Reduktion maßgebend ist. Die Geschwindigkeit der Reduktion



ist offenbar nicht genügend groß, um die erwähnte Depolarisationswirkung hervorzurufen, denn an Kathoden aus anderen Metallen außer Cu verläuft die Nitratreduktion, soweit bekannt, nicht quantitativ, auch wenn die Oberfläche der Kathode eine ausgesprochen schwammige Beschaffenheit hat (Bi). Man wird daher annehmen müssen, daß der Reduktionsvorgang in einer äußerst schnell verlaufenden Reaktion zwischen dem Nitrat und einer labilen Cu-Verbindung — vielleicht einem Kupferhydrür — oder in einer Reaktion zwischen einer aus der Wechselwirkung von Cu und Salpetersäure hervorgehenden zersetzlichen Verbindung mit atomarem H besteht.

Die Wirkung der schwammigen Beschaffenheit der Kathodenoberfläche beruht wahrscheinlich einerseits auf der Verringerung der kathodischen Stromdichte, denn an blanken Cu-Kathoden mit wesentlich kleinerer Oberfläche ist die Depolarisation viel geringer, andererseits dürfte auch eine auf Steigerung der Adsorption beruhende spezifische Wirkung des Kupfers infolge der vergrößerten Kathodenoberfläche vorliegen. Der unregelmäßige Verlauf der Reduktion an angeätzten Cu-Kathoden dürfte vielleicht so zu erklären sein, daß die Struktur der Oberfläche eine ungleichmäßige Verteilung der Stromlinien bzw. der Stromdichte bedingt.

3. Wasserstoffpolarisation nach beendeter Nitratreduktion

Um den sehr regelmäßig nach normal verlaufender Reduktion an schwammigen Kupferkathoden erfolgenden starken Potentialanstieg ($-0,8$ Volt bis $-1,2$ V) zu erklären, wurde zunächst angenommen, daß während der Reduktion ein Cu-Hydrür von besonders großer Zersetzlichkeit entstehe, und der normale Verlauf der Reduktion wurde zu der Entstehung dieser Verbindung in Beziehung gebracht. Es zeigte sich jedoch bei eingehenderer Untersuchung, daß die Ursache für diesen Potentialanstieg in der Zusammensetzung der Lösung zu suchen war. Denn die reduzierte Lösung zeigte unabhängig von der Beschaffenheit der Kathode bei der Elektrolyse mit $1-2$ Amp. dieses Potential. Nach längerem Stehen stieg das Potential bis auf $-1,25$ Volt. Die reduzierte Lösung enthielt etwa $4-10$ ccm $1/1$ n- H_2SO_4 auf 100 ccm. Bei der Prüfung auf

reduzierende Substanzen wurde gefunden, daß sie 1—2 Tropfen 1/50 n-Jodlösung reduzierte. Nach Zufügen von 10 ccm 2/1 n- H_2SO_4 bzw. 0,1 g $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ bzw. 0,1 g $\text{NH}_2\text{OHH}_2\text{SO}_4$ trat das abnorm hohe Potential nicht auf und konnte auch nach längerer Elektrolyse nicht wieder erhalten werden.

Ein ganz analoges Verhalten zeigten schwach saure Lösungen von Ammonium- und Kaliumsulfat. Elektrolysierte man eine 4 ccm 1/1 n- H_2SO_4 auf 100 ccm enthaltende Lösung von 0,6 g Kalium- bzw. Ammoniumsulfat bei 2 Amp. an Pt- oder Cu-Kathoden, so konnte das hohe Potential erhalten werden, wenn Anodenraum und Kathodenraum durch ein Diaphragma getrennt waren. Nachdem das Potential aufgetreten war, konnte das Diaphragma entfernt werden, ohne daß ein Sinken des Potentials stattfand. Es zeigte auch die am reduzierten Nitrat beobachtete Tendenz, bei wiederholter Polarisierung und nach längerem Stehen zu steigen. Auch die Stromstärke — Potentialkurve zeigte einen ähnlichen Verlauf (Kurve XI). Es ist daher sehr wahrscheinlich, daß die Vorbedingung für den hohen Potentialanstieg nach beendeter Nitratreduktion darin gesehen werden kann, daß die Lösung schwach sauer und frei von oxydierenden Substanzen (NO_3 , NH_2OH , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) ist, d. h. daß die Reduktion zu Ammoniak quantitativ verlaufen ist. In dem Potentialanstieg hat man also nicht die Ursache des normalen Verlaufs der Reduktion zu sehen, sondern nur eine Art Indicator für den quantitativen Verlauf. Versucht man die angeführten, wiederholt gemachten Beobachtungen zu erklären, so liegt es nahe, von der Annahme auszugehen, daß die Verarmung an Wasserstoffion in der unmittelbaren Nähe der Kathode während der Elektrolyse so weit fortschreitet, daß die aus dem Wasser stammenden H^+ -Ionen entladen werden und die Lösung daher in unmittelbarer Nähe der Kathode alkalisch wird.

Denn im Sinne der Nernst'schen Formel für das Kathodenpotential

$$E = E_0 + 0,058 \log \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}]}$$

kann im vorliegenden Falle die Wasserstoffpolarisation nur auf eine äußerst niedrige H^+ -Konzentration an der Kathode zurückgeführt werden, da auf Grund der Versuche eine hohe H^+ -

Konzentration nicht in Frage kommt. Die Wirkung des Neutral-salzes würde in einer Herabsetzung der H'-Konzentration infolge von Hydrosulfatbildung bestehen:



Einige der beobachteten Tatsachen, so z. B. das Steigen des Kathodenpotentials nach längerem Stehen der reduzierten Lösung, können jedoch durch die Annahme einer Verarmung an H'-Ion nicht befriedigend erklärt werden. Es erscheint daher nicht ausgeschlossen, daß unter den Versuchsbedingungen ein Reduktionsprodukt entsteht, das eine derartige Wasserstoffpolarisation hervorruft.

Zusammenfassung der Ergebnisse

1. Bei der quantitativen Reduktion von Nitrat-Ion zu Ammonium-Ion an schwammig verkupfelter Kathode kommen folgende Fehlerquellen in Betracht:

a) ein Teil des Stickstoffes entweicht als Gas. Die Maßnahmen zur Verringerung dieses Fehlers waren erfolglos.

b) Während des Spülens der Cu-Kathode löst sich unter Verbrauch von Schwefelsäure etwas Kupfer auf. Durch Neutralisieren der reduzierten Lösung vor Unterbrechung des Stroms konnte dieser Fehler praktisch ausgeschaltet werden.

2. Die Nitratreduktion führte nicht ausschließlich zu Ammoniak, sondern es kam zu reichlicher Hydroxylaminbildung und vorzeitiger H₂-Entwicklung, wenn

a) die Kathodenoberfläche nicht vollkommen schwammig war und

b) der Verlauf der Stromlinien nicht symmetrisch und infolgedessen die Verteilung der kathodischen Stromdichte eine ungleichmäßige war. So stellte es sich heraus, daß die Reduktion nicht quantitativ verlief, wenn der Abstand zwischen Gefäßwand und Kathode zu gering war.

3. a) Durch Potentialmessungen wurde festgestellt, daß der Erfolg der Nitratreduktion bedingt war durch eine außerordentliche Steigerung der Depolarisation an der schwammigen Kupferelektrode. Es liegt eine spezifische katalytische Wirkung

des Kupfers vor, die durch die schwammige Beschaffenheit der Kathodenoberfläche wesentlich gesteigert wird.

b) Die depolarisierende Wirkung des Nitrat-Ions ist an eine Minimalkonzentration gebunden, welche bei gleicher Stromdichte für schwammige Cu-Kathoden kleiner ist als für blanke.

c) Reichlichere Hydroxylaminbildung trat nur auf, wenn das Kathodenpotential einen gewissen negativen Wert überschritt.

d) Es wurde festgestellt, daß nach beendeter Nitratreduktion an schwammigen Cu-Kathoden sehr regelmäßig eine starke Wasserstoffpolarisation auftrat.

Es sind die Bedingungen untersucht worden, unter denen diese Erscheinung zustande kommt, auch wenn keine Reduktion von Nitrat stattgefunden hat. Eine befriedigende Erklärung kann zunächst nicht gegeben werden. Möglicherweise ist die Änderung des Potentials auf Verarmung an Wasserstoff-Ion in unmittelbarer Nähe der Kathode zurückzuführen.

Die vorstehende Arbeit (vgl. auch Teil I, S. 1) wurde in den Jahren 1923—1925 in der chemischen Abteilung des Physikalisch-Chemischen Instituts der Universität Leipzig unter der Leitung des Herrn Prof. Dr. W. Böttger ausgeführt. Es sei mir gestattet, Herrn Professor Böttger meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Mitteilung aus dem Laboratorium für organ. Chemie der Universität
Upsala (Prof. Dr. L. Ramberg)

Über Selencyanpropionsäuren. I

Von Arne Fredga

Mit einer Figur

(Eingegangen am 24. November 1928)

Seit einigen Jahren bin ich auf Anregung von Herrn Prof. Ludwig Ramberg mit kinetischen und stereochemischen Studien über rhodansubstituierte Fettsäuren, namentlich die Rhodanpropionsäuren, beschäftigt. Es lag dann nahe, auch die Selencyanpropionsäuren zu untersuchen. Die Mitteilung von O. Behaghel¹⁾ über die Spaltung der Selencyanessigsäure veranlaßt mich, meine bisher erreichten Ergebnisse schon jetzt zu veröffentlichen.

Die α -Selencyanpropionsäure ist von Simon²⁾ dargestellt durch Umsetzung von Chlorpropionsäure mit Selencyankalium in neutraler, wäßriger Lösung. Die freie Säure wird als ein gelbes, bei -15° nicht erstarrendes Öl beschrieben. Offenbar war dieses Produkt nicht sehr rein, denn die von mir aus α -Brompropionsäure dargestellte Säure krystallisiert gut und schmilzt bei 70° . Simon hat bei der Umsetzung das Reaktionsgemisch erwärmt; nach meiner Erfahrung geht aber die Reaktion in konzentrierter Lösung bei Zimmertemperatur genügend glatt, und jede Temperaturerhöhung bewirkt eine schlechtere Ausbeute und ein unreineres, meist stark braun-gefärbtes Produkt.

Die Selencyanessigsäure zerfällt nach Behaghel in saurer Lösung unter Bildung von Dicyan und Diselendiglykolsäure. Die Produkte der Hydrolyse des Cyans wurden nachgewiesen.

¹⁾ Z. f. angew. Chem. 41, 1111 (1928).

²⁾ Monatsh. 26, 959 (1905).

H. Frerichs¹⁾ hat schon 1905 für den Übergang des Selencyanacetharnstoffs in Diselendiglykolyharnstoff eine entsprechende Formel aufgestellt. Aus Selencyanpropionsäure erhält man ganz analog die bisher unbekannte Diselendilactylsäure, und ich habe das kinetische Studium dieser Reaktion in Angriff genommen.

Die Diselendilactylsäure enthält zwei gleichwertige asymmetrische Kohlenstoffatome und sollte somit nach der Theorie von van't Hoff in zwei optisch-inaktiven, stereoisomeren Formen existieren können. Es zeigte sich auch, daß das erhaltene Produkt nicht einheitlich ist. Die Trennung der beiden Isomeren war recht mühsam, da die Säuren ziemlich leicht ineinander übergehen. Ich habe sie jedoch rein erhalten und näher charakterisieren können.

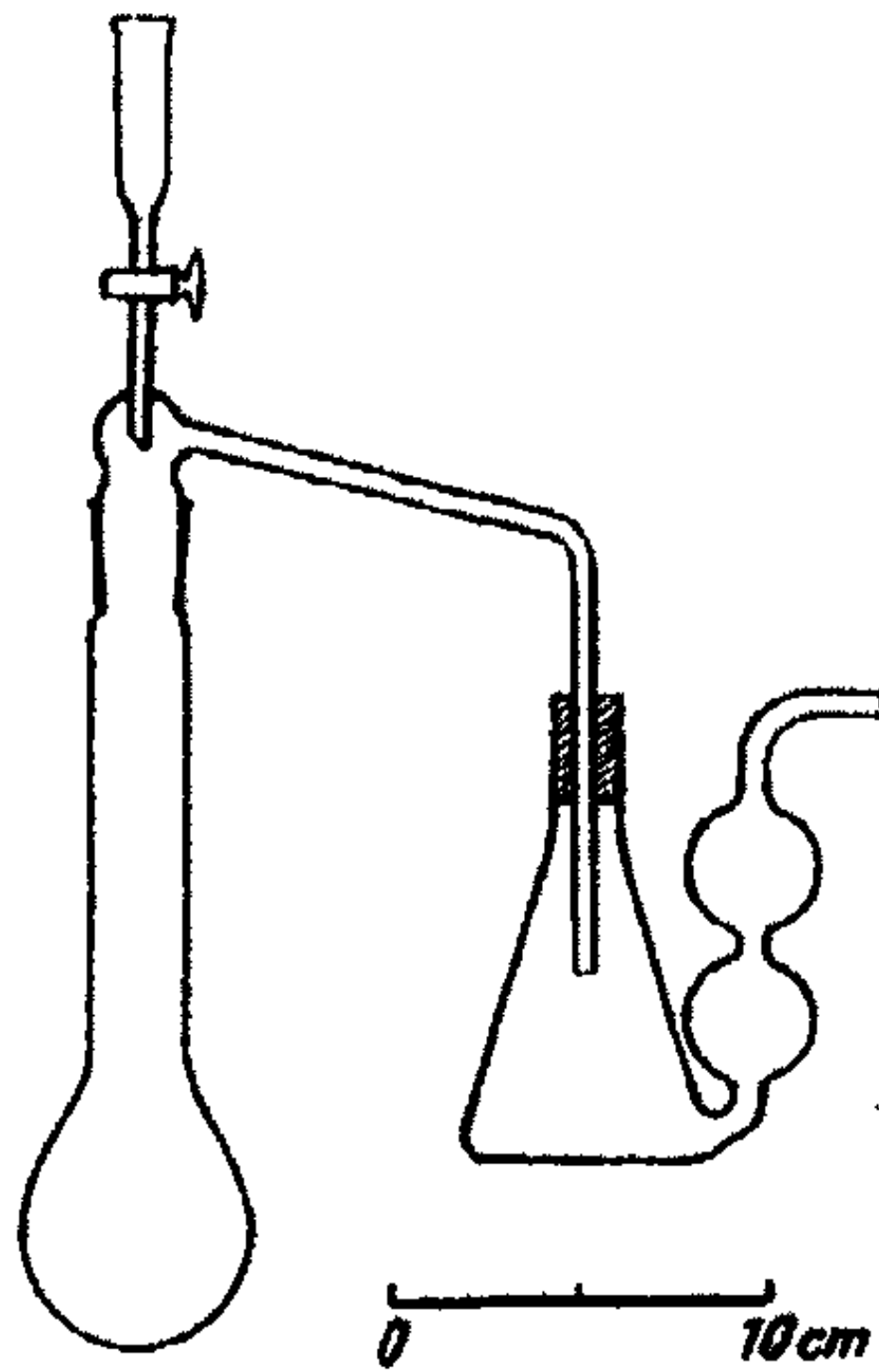
Endlich habe ich auch die β -Selencyanpropionsäure dargestellt.

Experimenteller Teil

Bestimmung des Selen

Die in der Literatur beschriebenen Methoden zur Selenbestimmung in organischen Substanzen scheinen entweder ungenau oder nicht allgemein verwendbar. Ich habe deshalb versucht, die Verbrennung in konzentrierter Schwefelsäure mit Salpetersäure auszuführen. Anfangs wurden dabei etwas zu niedrige Werte erhalten. Es wurde deshalb der nebenstehende Apparat (von der Firma Rud. Grave, Stockholm, ausgeführt) konstruiert. Man erhält damit, wie aus den im folgenden mitgeteilten Analysen hervorgeht, sehr gute Werte. Die Bestimmung gestaltet sich wie folgt.

Die abgewogene Substanz wird in den Kjeldabkolben gebracht und



¹⁾ Archiv der Pharmazie 241, 177 (1905).

mit 5 ccm konzentrierter Schwefelsäure übergossen. Der eingeschlossene Helm wird aufgesetzt und mit der mit Wasser beschickten Freseninsvorlage verbunden. Als Schmiermittel für die Schliffe verwendet man konzentrierte Schwefelsäure. Man läßt nun aus dem Tropftrichter konzentrierte Salpetersäure sehr langsam zutröpfeln und erhitzt vorsichtig auf dem Drahtnetz mit kleiner Flamme. Die Verbrennung wird so geregelt, daß der Kjeldahlkolben stets von roten Dämpfen gefüllt ist. Schließlich steigert man die Temperatur, bis die Schwefelsäure zu sieden anfängt. Die Verbrennung ist gewöhnlich in etwa 20 Minuten vollendet. Bei aromatischen Substanzen bilden sich jedoch oft schwer verbrannte Nitroverbindungen, die beim Verdünnen mit Wasser ausfallen. Es ist deshalb bei aromatischen Substanzen ratsam, die Schwefelsäure einige Minuten kochen zu lassen, nach dem Erkalten mit 1—2 ccm Salpetersäure zu versetzen und aufs neue zu erhitzen. Nach dem Erkalten wird der Kolbeninhalt nebst dem Wasser in der Vorlage in eine Porzellanschale gebracht und der Apparat mit heißem Wasser gut nachgespült. Man läßt die Schale etwa 2 Stunden auf dem siedenden Wasserbade stehen, um die Hauptmenge der Salpetersäure zu entfernen, filtriert wenn nötig, neutralisiert mit konzentriertem Ammoniak, säuert schwach mit Schwefelsäure an und fällt mit Hydrazinsulfat im Überschuß. Man läßt nun in der Hitze stehen, bis die Fällung sich abgesetzt hat, filtriert durch einen Glasfiltertiegel, wäscht mit Wasser und Alkohol und trocknet bei 100°.

α -Selencyanpropionsäure

Die als Ausgangsmaterial dienende α -Brompropionsäure wurde durch Bromieren von Propionsäure dargestellt und durch Rektifizieren im Vakuum und Ausfrieren gereinigt.

Die Säure wird in wenig Wasser gelöst, mit Kaliumbicarbonat neutralisiert und in einer flachen Krystallisierschale mit der berechneten Menge Selencyankalium versetzt. Die Reaktion setzt bald ein; sie ist von einer schwachen, aber deutlich merkbaren Wärmeentwicklung begleitet. Die Lösung wird mit einem Ventilator zur Trockne eingedampft. Bei hoher Luftfeuchtigkeit muß man schwach erwärmen oder besser, das letzte Eindampfen im Vakuum vornehmen. Das Salzgemisch

wird mit siedendem absolutem Alkohol ausgezogen und vom Bromkalium abfiltriert. Beim Erkalten krystallisiert das Kaliumsalz der Selencyanpropionsäure als ziemlich voluminöse Krystallmasse. Es wird aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Die Ausbeute an reinem Salz beträgt 50—60% der Theorie.

Das Kaliumsalz ist wasserfrei und bildet rein weiße, dünne, glänzende Nadeln. Es ist hygroskopisch und in Wasser sehr leicht löslich. Es wurde über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0,2167 g gaben 0,0872 g K_2SO_4 .

0,1786 g „ 10,02 ccm N bei 18° und 752 mm.

0,1896 g „ 0,0691 g Se. — 0,2822 g gaben 0,1080 g Se.

Berechnet für $C_4H_7O_2NSeK$:

Gefunden:

K	18,07	18,06	— %
N	6,47	6,51	— „
Se	36,61	36,64	36,50 „

Zur Darstellung der freien Säure wird das Kaliumsalz in Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure im Überschuß versetzt. Die Selencyanpropionsäure wird in reinem Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet und ins Vakuum über Schwefelsäure gebracht. Beim Abdampfen des Äthers krystallisiert die Säure gewöhnlich spontan. Sonst erhält man ein schwach grünliches Öl, das beim Reiben oder Impfen erstarrt. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Benzol schmilzt die Säure bei 69—70°. Sie ist in reinem Zustande nicht merklich hygroskopisch und im Vakuum über Phosphorpentoxyd gut haltbar. In der Luft zerfließt sie nach einigen Wochen unter Gasentwicklung und Bildung von Diselendilactylsäure.

Die Selencyanpropionsäure krystallisiert in sechsseitigen, wahrscheinlich monoklinen Tafeln. Sie ist in Wasser, Alkohol, Äther, Essigester und heißem Benzol sehr leicht löslich, in Petroleumäther fast unlöslich.

0,2108 g verbrauchten bei der Titration mit Phenolphthalein 11,79 ccm 0,1002-n-Natronlauge.

Äquivalentgewicht berechnet:

Gefunden:

178,2

178,0

0,2003 g gaben 18,95 ccm N bei 19° und 733,5 mm.

0,3686 g „ 0,1632 g Se.

Berechnet für $C_4H_7O_2NSe$:

Gefunden:

N 7,86

7,86 %

Se 44,44

44,28 „

Die Affinitätskonstante der Säure wurde in üblicher Weise durch Leitfähigkeitsmessungen bestimmt. Eine Zersetzung während der Messung wurde nicht beobachtet. Die Temperatur war $25,00^\circ \pm 0,02^\circ$.

$\mu_\infty = 368$ (extrapoliert)

v	μ	100 α	$k \cdot 10^{-3}$
8	46,85	12,73	2,82
16	64,62	17,56	2,84
32	87,46	23,77	2,82
64	116,9	31,77	2,81
128	152,5	41,44	2,20
256	198,0	52,45	2,26
512	237,8	64,48	2,20
1024	280,4	76,20	2,88

Mittel: $2,81 \cdot 10^{-3}$

Versuche zur Darstellung optisch-aktiver α -Selen-cyanpropionsäure

Spaltungsversuche: Durch Zusammenbringen äquivalenter Mengen Säure und Strychnin in wässriger Lösung wurde ein schön krystallisierendes Strychninsalz erhalten:

0,2499 g gaben 0,0387 g Se.

Berechnet für $C_4H_5O_2NSe + C_{21}H_{27}O_2N_2$:	Gefunden:
Se 15,46	15,49 %

Die daraus freigemachte Säure zeigte eine spezifische Drehung von $[\alpha]_D = +19^\circ$ in 0,1-n-Lösung. Durch Umkrystallisieren des Salzes konnte die Drehung gesteigert werden. Da indessen die Hauptmenge der Säure durch Zersetzung verloren ging, wurden die Versuche abgebrochen.

Mit Chinin gab die Säure ein in feinen Nadeln krystallisierendes Salz. Nach der Selenbestimmung enthält es wie die freie Base 3 Mol Wasser. Die daraus freigemachte Säure war völlig inaktiv.

0,2303 g gaben 0,0363 g Se.

Ber. für $C_4H_5O_2NSe + C_{20}H_{25}O_2N_2 + 3 aq$:	Gefunden:
Se 15,76	15,76 %

Die Darstellung aktiver Selen-cyanpropionsäure über aktive Brompropionsäure ist dagegen leicht ausführbar. Das Aus-

gangsmaterial, nach der Methode von Ramberg¹⁾ dargestellt, hielt 82% aktive (rechtsdrehende) Säure. Die Umsetzung wurde wie oben ausgeführt. Das Kaliumsalz zeigte in wäßriger Lösung die Drehung $[\alpha]_D = +54,8^\circ$. Durch fünfmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol konnte die Drehung bis 65° gesteigert werden, was wahrscheinlich der reinen Rechtsform entspricht. Aus Mangel an Ausgangsmaterial habe ich diese Frage noch nicht völlig entscheiden können. Die freigemachte Säure ist ebenfalls rechtsdrehend in wäßriger Lösung; in Salzsäure dreht sie dagegen schwach nach links. Durch den Übergang in Diselendilactylsäure wird die Lösung allmählich stark linksdrehend.

Das Kaliumsalz der aktiven Säure krystallisiert aus heißem Alkohol in feinen Nadeln mit gerader Auslöschung, die sich beim Erkalten in charakteristische, stark doppelbrechende Krystalle von tetraederähnlichem Habitus verwandeln. Die Umwandlung kann im Mikroskop gut verfolgt werden. Die wäßrige Lösung des Kaliumsalzes ändert ihre Drehung im Verlauf mehrerer Tage nicht.

0,2208 g des aktiven Salzes gaben 0,0886 g K_2SO_4 .	
Berechnet für $C_6H_8O_3NSeK$:	Gefunden:
K	18,07
	18,01 %

β -Selencyanpropionsäure

Als Ausgangsmaterial diente die käufliche β -Chlorpropionsäure, die im Vakuum fraktioniert wurde. Sie ging bei 105 bis 107° (13 mm) über.

Die Umsetzung geht hier weniger glatt als bei der α -Verbindung. 16,5 g Chlorpropionsäure wurden in etwas Wasser gelöst, mit Pottasche neutralisiert und mit 22 g festem Selencyankalium versetzt. Am nächsten Tage hatte sich etwas KCl ausgeschieden. Die Lösung wurde jetzt in ein Vakuum über Schwefelsäure gebracht, wo sie nach mehreren Tagen zu einer festen Krystallmasse erstarrte, die mit siedendem Alkohol ausgezogen wurde. Beim Erkalten krystallisierte das Kaliumsalz in dünnen, glänzenden Blättchen. Da das Salz von KCl verunreinigt war, wurde es aus Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 14 g. Das Salz ist in Wasser sehr leicht löslich.

¹⁾ Ann. Chem. 340, 824 (1906); 370, 284 (1909).

0,2580 g gaben 0,1021 g K_2SO_4 .
 0,2497 g „ 18,89 ccm N bei 15,5° und 747 mm.
 0,3619 g „ 0,1322 g Se.

Berechnet für $C_8H_8O_2NSeK$:		Gefunden:
K	18,07	18,11 %
N	6,47	6,47 „
Se	36,61	36,58 „

8 g Kaliumsalz wurden in 20 ccm Wasser gelöst, mit 15 ccm 4-n-Schwefelsäure versetzt und mit 50 ccm alkoholfreiem Äther ausgeschüttelt. Die Ätherlösung wurde nach Trocknen mit Chlorcalcium im Vakuum eingedampft, wobei die Säure krystallisierte. Nach Trocknen über Phosphorpentoxyd und Umkrystallisieren aus Benzol schmolz sie bei 57—58°; nach nochmaligem Umkrystallisieren aus demselben Lösungsmittel war der Schmp. 58° (scharf). Ausbeute 4,6 g. Es ist auffallend, daß der Schmelzpunkt mehr als 10° unter dem der α -Verbindung liegt.

Die β -Selencyanpropionsäure krystallisiert in farblosen, vierseitigen rhombischen Tafeln oder Prismen. Sie ist nicht hygroskopisch.

0,2444 g verbrauchten bei der Titrierung mit Phenolphthalein 18,70 ccm 0,1002-n-Natronlauge.

Äquivalentgewicht berechnet:	Gefunden:
178,2	178,0

0,2242 g gaben 15,45 ccm N bei 19° und 745,5 mm.
 0,3219 g „ 0,1427 g Se.

Berechnet für $C_8H_8O_2NSe$:		Gefunden:
N	7,86	7,90 %
Se	44,44	44,38 „

Leitfähigkeitsbestimmung ($\mu_\infty = 368$)

v	μ	100 α	$k \cdot 10^{-4}$
8	11,90	3,235	1,35
16	16,97	4,611	1,39
32	23,90	6,495	1,41
64	33,34	9,061	1,41
128	46,17	12,55	1,41
256	63,44	17,24	1,40
512	86,37	23,47	1,41
1024	115,7	31,43	1,41
Mittel:			1,40 $\cdot 10^{-4}$

Die Säure ist somit etwa 16 mal schwächer als die α -Verbindung.

Diselendilactylsäuren

Zur Darstellung dieser Säuren ist es nicht nötig, die Selenocyanpropionsäure zu isolieren. α -Brompropionsäure wird wie oben mit Selencyankalium in Reaktion gebracht. Am nächsten Tage wird die Lösung zur Beendigung der Reaktion auf etwa 90° erhitzt und mit dem gleichen Volumen konzentrierter Salzsäure versetzt. Falls nicht Selencyankalium im Überschuß zugegen war, wird kein Selen ausgeschieden. Man erhitzt nun eine Stunde auf 80 — 90° und saugt einen Luftstrom hindurch, um den entwickelten Cyanwasserstoff zu entfernen. Die Lösung färbt sich hierbei gelb, und etwas Diselendilactylsäure wird als Öl abgeschieden. Nach dem Erkalten versetzt man mit so viel Wasser, daß das ausgeschiedene Kaliumchlorid in Lösung geht, schüttelt dreimal mit Äther aus, verjagt den Äther und neutralisiert die Säure mit Pottasche. Aus der braun gefärbten sirupösen Lösung krystallisiert langsam das Kaliumsalz in feinen Nadeln. Wenn sich eine reichliche Menge ausgeschieden hat, wird abgesaugt und mit Alkohol und Aceton gewaschen. Das Salz wird umkrystallisiert durch Lösen in wenig Wasser und Fällen mit Alkohol + Aceton. Aus der ursprünglichen Mutterlauge kann durch Aceton eine zweite Fraktion ausgefällt werden. Man erhält in dieser Weise eine partielle Trennung der beiden isomeren Diselendilactylsäuren, indem die erste Fraktion an der niedrigschmelzenden, die zweite an der hochschmelzenden Form angereichert ist. Beide Salze enthalten 2 Mol Wasser, das über Schwefelsäure nicht entweicht. Sie sind schwach gelblich gefärbt.

0,3264 g (Fraktion I) gaben 0,1862 g K_2SO_4 ,
 0,3927 g „ „ „ 0,1492 g Se.
 0,3979 g (Fraktion II) verloren über P_2O_5 0,0254 g an Gewicht und gaben 0,1255 g K_2SO_4 .

	Berechnet für $C_6H_8O_4Se_2K_2 + 2H_2O$:	Gefunden:	
		I.	II.
K	18,77	18,72	18,91 %
Se	38,02	37,99	— „
H_2O	8,65	—	8,58 „

Die Säuren werden mit Schwefelsäure in Freiheit gesetzt und in Äther aufgenommen. Das nach Verdampfen des Äthers

erhaltene Säuregemisch schmilzt bei etwa 68—90°. Die Trennung wird dadurch erschwert, daß die Säuren nur langsam kristallisieren und sich aus ihren Lösungen gern als Öl ausscheiden. Auch wird die niedrighschmelzende Säure leicht in die hochschmelzende, stabilere Form verwandelt. Das beste Lösungsmittel ist Tetrachlorkohlenstoff. Wenn man mit nicht zu konzentrierten Lösungen arbeitet und die Krystallisation langsam stattfinden läßt, erhält man große Krystallaggregate, die man durch Auslesen trennen kann. Die niedrighschmelzende Säure bildet kompakte Krystallwarzen von stark gelber Farbe, die hochschmelzende rosettenförmig gruppierte Nadeln; ihre Farbe ist schwächer gelb mit einem Stich ins Grünliche. Auch bei feinem Pulver ist der Farbenunterschied deutlich. Die Reinheit der Säuren wird durch ihre Schmelzpunkte kontrolliert.

Niedrighschmelzende Form (Schmp. 70,5—72,5°).

0,2912 g verbrauchten bei der Titration mit Phenolphthalein 19,06 ccm 0,1002-n-Natronlauge.

Äquivalentgewicht berechnet:	Gefunden:
152,2	152,4

0,2486 g gaben 0,1290 g Se.

Berechnet für $C_6H_{10}O_4Se_2$:	Gefunden:
Se 52,04	51,89 %

Die Molekulargewichtsbestimmung wurde in siedendem Aceton ausgeführt.

Gewicht des Acetons 11,67 g

g	ΔT	Molekulargewicht	
		gefunden	berechnet
0,2018	0,079°	394	
0,3405	0,140°	375	
0,4750	0,212°	346	
		372	304,4

Die Säure ist somit etwas assoziiert. Bei einer Bestimmung in Benzol wurde das doppelte Molekulargewicht gefunden. Bei der Bestimmung in Aceton wurde möglichst rasch gearbeitet und die Säure aus der Lösung regeneriert. Der Schmelzpunkt zeigte, daß keine nennenswerte Umlagerung stattgefunden hatte.

Die Säure ist in Wasser reichlich löslich. Aus der Lösung scheiden sich nach einem Tage Krystalle der hochschmelzenden Säure ab. Es wurde deshalb keine Löslichkeitsbestimmung ausgeführt.

Hochschmelzende Form (Schmp. 107—108°).

0,2547 g verbrauchten bei der Titration wie oben 16,65 cem Natronlauge.

Äquivalentgewicht berechnet:	Gefunden:
152,2	152,6

0,2471 g gaben 0,1290 g Se.

0,2408 g „ 0,1248 g Se.

Berechnet für $C_6H_{10}O_4Se_2$:	Gefunden:
Se 52,04	52,21 51,93 %

Molekulargewichtsbestimmung
Gewicht des Acetons 10,25 g

g	ΔT	Molekulargewicht	
		gefunden	berechnet
0,1617	0,075°	387	
0,3300	0,154°	376	
0,4622	0,218°	364	
		376	304,4

Sie zeigt also dasselbe Molekulargewicht wie die niedrigschmelzende Form. Die Säure wurde regeneriert und der Schmelzpunkt kontrolliert.

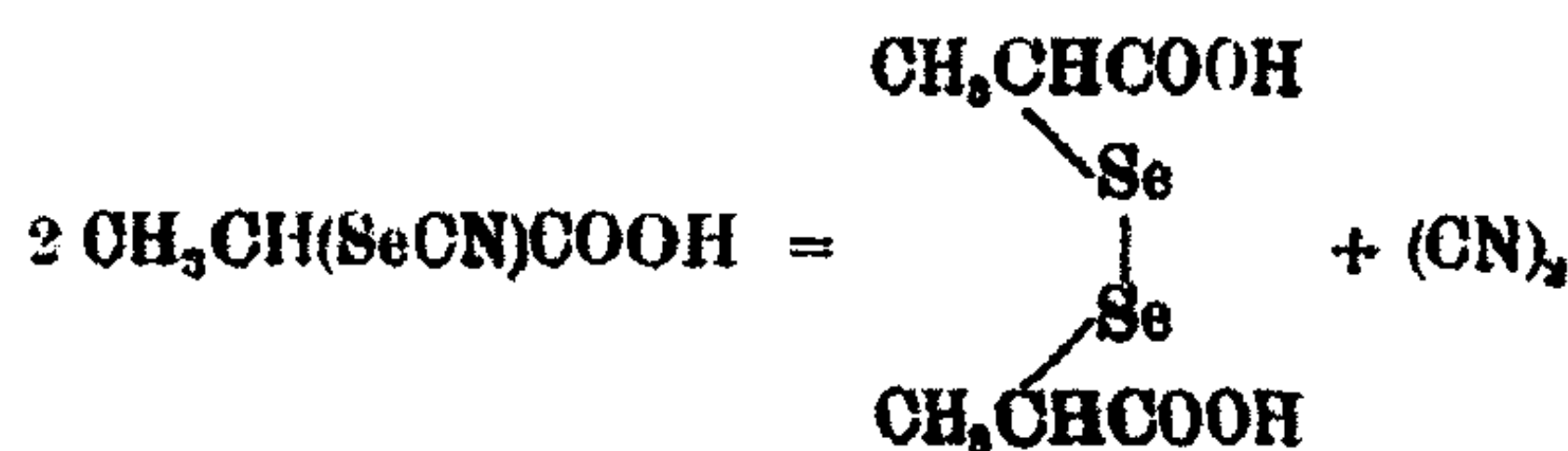
Die Säure ist in Wasser nur mäßig löslich. Die Sättigung wird sehr langsam erreicht. Offenbar enthält die Lösung bei Sättigung beide Formen in Gleichgewicht mit der schwerer löslichen, hochschmelzenden Form als Bodenkörper.

Es läßt sich noch nicht entscheiden, welche der beiden Formen der Racemform und welche der Mesoform entspricht. Bei der analogen Dithiodilactylsäure ist nur die hochschmelzende Form isoliert¹⁾ und durch Spaltung mit Phenäthylamin als die Racemform erkannt. Es ist somit wahrscheinlich, daß auch die hochschmelzende Diselendilactylsäure die spaltbare Form darstellt.

¹⁾ Lovén, dies. Journ. [2] 76, 63 (1908).

Zersetzung der α -Selencyanpropionsäure

Wie oben erwähnt, ist die Selencyanpropionsäure in neutraler Lösung ziemlich beständig. Von Ammoniak wird sie bei Zimmertemperatur nicht angegriffen. Konzentrierte Alkalien zersetzen unter Selenabscheidung; doch ist das Hauptprodukt Diselendilactylsäure. In saurer Lösung dagegen geht die Reaktion



wie es scheint quantitativ. Da diese Reaktion bei der aktiven Selencyanpropionsäure von einer bedeutenden Drehungsänderung begleitet ist, wurde versucht, den Reaktionsverlauf polarimetrisch zu verfolgen. Um dieses streng durchzuführen, muß man die Drehung der optisch reinen Säuren kennen. Die hier mitgeteilten Ergebnisse sind somit als vorläufig zu betrachten.

Für die Versuche diente der von Ramberg und Heuberger¹⁾ beschriebene Polarimeterthermostat, der sich auch bei wochenlangen Reaktionen gut bewährt hat. Da die Reaktion von Gasentwicklung begleitet ist, wurde eine tubulierte Beobachtungsröhre gebraucht. Um Verdunsten des Wassers zu verhindern, wurde die Fläche der Reaktionslösung im Tubus mit einer 1—2 cm dicken Petroleumschicht bedeckt. Sobald die Gasentwicklung gegen Ende der Reaktion aufgehört hatte, wurde der Tubus verschlossen. Die Temperatur war $25,00^\circ \pm 0,03$. Sie wurde, wie auch der Nullpunkt des Polarimeters, öfters kontrolliert. Zur Bereitung der Reaktionslösung wurde das aktive Kaliumsalz in einen Meßkolben eingewogen und in etwas Wasser gelöst. Zu der temperierten Lösung wurde eine genau bekannte Menge vorgewärmte Salzsäure gesetzt, und der Kolben bis zur Marke gefüllt. Nach Vermischen wird die Lösung durch ein Glasfilter in die im Thermostaten liegende Röhre hinunterfiltriert. Die erste Ablesung wird einige Minuten nach dem Salzsäurezusatz gemacht; anfangs wird die Drehung

¹⁾ Svensk Kemisk Tidskrift 40, 227 (1928); auch Heuberger, Dissertation Upsala 1928.

ein- bis zweimal in der Minute bestimmt. Da die Drehungsänderung von der Größenordnung $0,01^\circ$ pro Minute ist, kann die Drehung beim Reaktionsbeginn durch Extrapolieren genau bestimmt werden. Die Drehungen sind für die Wellenlänge des Natriumlichtes gemessen. Die Lösung blieb während des ganzen Versuches vollkommen klar und durchsichtig.

Die unten mitgeteilten Tabellen sind abgekürzt, indem nur jede vierte Ablesung mitgenommen ist. Es bedeuten z die Zeit in Minuten, α die Drehungswinkel, $[\text{HAc}]$ die anfängliche Konzentration der Selencyanpropionsäure und k die monomolekulare Geschwindigkeitskonstante, berechnet nach der Formel:

$$k = \frac{1}{z} \log_{10} \frac{\alpha_\infty - \alpha_0}{\alpha_\infty - \alpha}$$

Tabelle I [HCl] = 1,000-n [HAc] = 0,200-n			Tabelle II [HCl] = 5,45-n [HAc] = 0,246-n		
z	α	$k \cdot 10^5$	z	α	$k \cdot 10^5$
0	-0,165	—	0	-0,31	—
420	-1,27	9,31	280	-1,395	26,0
880	-2,39	9,39	340	-1,935	25,9
1750	-4,20	9,37	590	-2,28	25,7
2890	-6,11	9,35	770	-2,875	25,6
3625	-7,125	9,37	1440	-4,815	25,5
5080	-8,695	9,35	1740	-4,815	25,6
7185	-10,255	9,33	2000	-5,16	25,5
11550	-11,93	9,36	3080	-6,12	25,2
∞	-12,995	—	∞	-7,835	—

Tabelle III

[HCl] = 8,25-n
[HAc] = 0,200-n

z	α	$k \cdot 10^5$	z	α	$k \cdot 10^5$
0	-0,68	—	145	-5,385	195
20	-1,62	221	215	-6,58	189
42	-2,50	214	295	-7,665	187
70	-3,445	208	435	-8,905	187
105	-4,41	200	∞	-10,37	—

In 1-n-Salzsäure folgt die Drehungsänderung genau der monomolekularen Formel. Es wurde eine reichliche Gasentwicklung beobachtet. Das Gas war in Petroleum reichlich löslich. In 5,45-n-Salzsäure ist die Geschwindigkeit bedeutend größer und die Konstante zeigt eine fallende Tendenz. In 8,25-n-Säure endlich ist die Geschwindigkeit außerordentlich gesteigert und die Konstante fällt innerhalb der Serie um etwa 20%. In dieser Lösung wurde fast keine Gasentwicklung beobachtet. Nach Beendigung der Reaktion wurde Ammoniak nachgewiesen. Nach den Angaben der Literatur ist das Cyan in verdünnten Säuren beständig¹⁾, wird aber von konzentrierter Salzsäure hydrolysiert²⁾, was mit meinen Beobachtungen in gutem Einklang steht.

Die wahrscheinlichste Erklärung für den Gang der Konstante ist wohl die, daß die Produkte der Hydrolyse des Cyans einen hemmenden Einfluß auf die Reaktion ausüben. Die Salzsäure wird teilweise durch Ammoniak gebunden und auch eine geringe Änderung der Salzsäurekonzentration muß in diesem Konzentrationsgebiet den Wert der Konstante stark beeinflussen.

Die Reaktion ist somit zweifellos monomolekular. Der im Verhältnis zum β -Derivat auffallend hohe Schmelzpunkt der α -Selencyanpropionsäure könnte darauf deuten, daß die Säure dimer ist, und daß die Reaktion nach der Formel



zu formulieren ist. Ich habe deshalb die Gefrierpunkts-erniedrigung in Wasser bestimmt.

Gewicht des Wassers 13,55 g

g	ΔT	Molekulargewicht
0,1569	-0,187°	157
0,3233	-0,266°	167

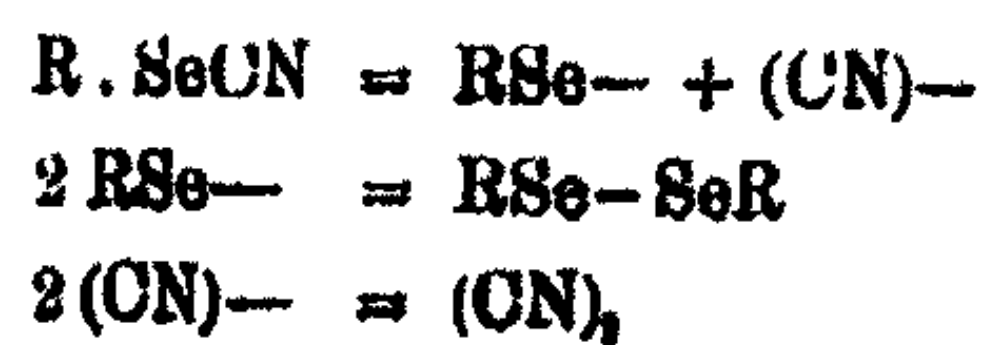
Das berechnete Molekulargewicht ist 178,2. In Anbetracht der elektrolytischen Dissoziation ist die Übereinstimmung ziem-

¹⁾ Zettel, Monatsh. 14, 223 (1898).

²⁾ Schmitt, Ber. 1, 66 (1868).

lich gut; zweifellos ist die Säure monomer, und jene Erklärung nicht stichhaltig.

Ich bin geneigt anzunehmen, daß die Reaktion unter vorübergehendem Auftreten freier Radikale in folgenden Stufen stattfindet:



Nur die erste Reaktion verläuft mit meßbarer Geschwindigkeit.

Es fragt sich nun, ob die zweite Reaktion umkehrbar ist. Jedenfalls muß eine Radikaldissoziation der Diselenidsäure sehr gering sein und nicht durch das Molekulargewicht nachzuweisen. Die leichte Umlagerung der beiden Formen der Diselenidsäure ineinander muß entweder mit einer Dissoziation zwischen den Selenatomen oder mit einem Konfigurationswechsel beim asymmetrischen Kohlenstoff verbunden sein. Die letzte Erklärung ist weniger wahrscheinlich, zumal da bei den stereoisomeren Selendilactylsäuren, die von Coos¹⁾ dargestellt sind, keine Umlagerung beobachtet wurde. Es verdient auch bemerkt zu werden, daß die Lösungen der Diselendilactylsäuren beim Erwärmen eine auffallende, reversible Farbenvertiefung zeigen.

Upsala, November 1928.

¹⁾ Ber. 35, 4109 (1902).

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

Versuche zur Darstellung von Molekülverbindungen aromatischer Jodide

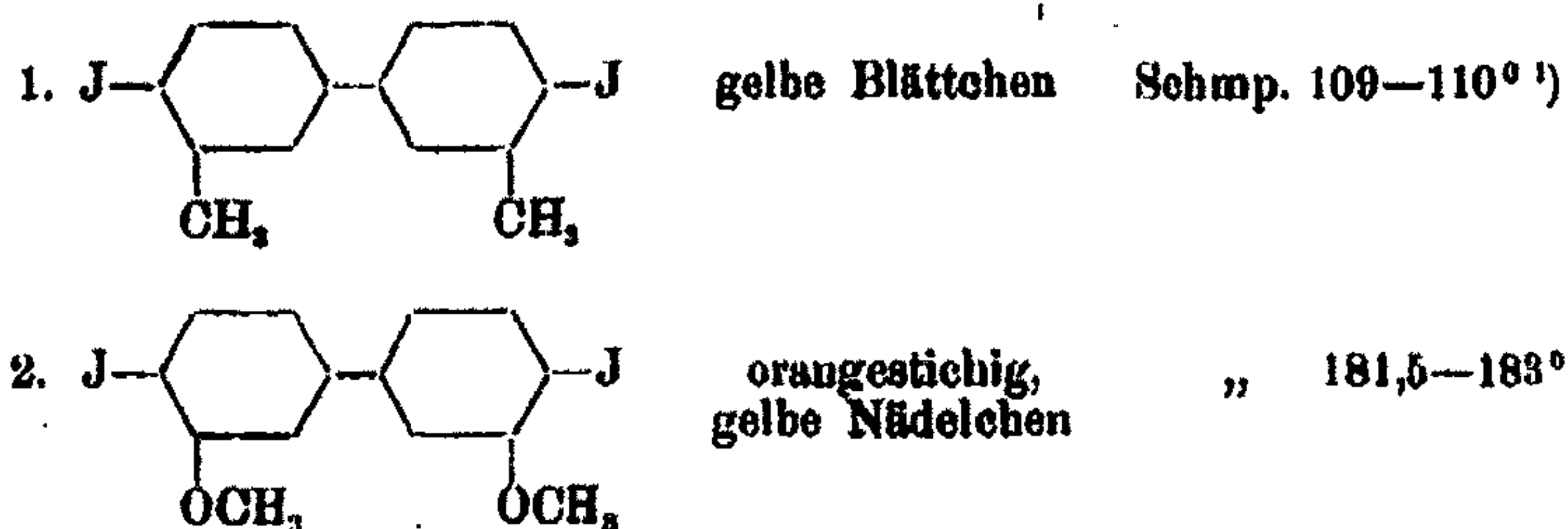
Von Paul Pfeiffer, Helmut Schmitz und Toshi Inoue

Mit 9 Figuren

(Eingegangen am 18. Dezember 1928)

Bekanntlich lassen sich die aromatischen Jodide leicht in Jodidchloride und Jodosverbindungen mit dreiwertigem, und in Jodoverbindungen mit fünfwertigem Jod überführen. Es interessierte uns daher die Frage, ob diese Jodide auch die Fähigkeit besitzen, Molekülverbindungen zu geben, ob also in diesem Gebiete enge Beziehungen zwischen Haupt- und Nebervalenzkräften herrschen.

Zur Untersuchung kamen vor allen Jodbenzol, p-Jodbiphenyl und p,p'-Dijodbiphenyl; außerdem wurden noch einige Versuche mit den folgenden, bisher unbekanntenen Jodiden ausgeführt:

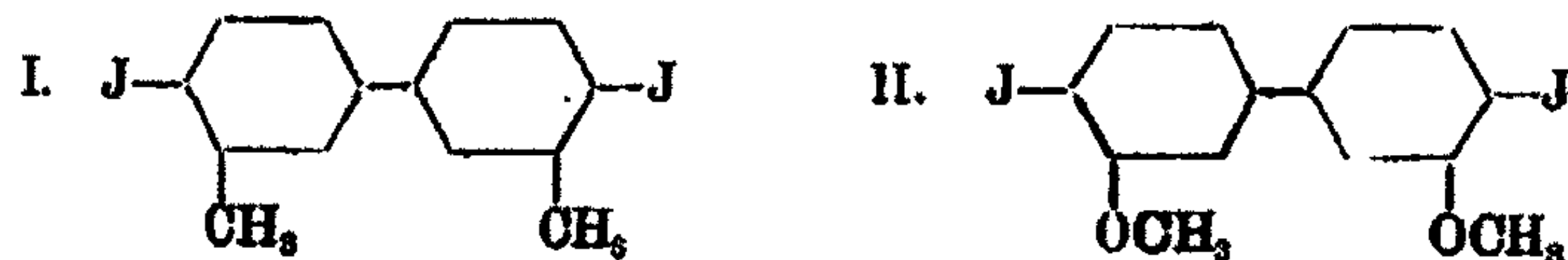


¹⁾ Von Stollé [Ber. 21, 1099 (1888)] schon in nicht ganz reinem Zustande erhalten; er gibt den Schmelzpunkt zu 99—100° an. Die Schmelzpunkte der entsprechenden Chlor- und Bromverbindung fanden wir ebenfalls höher als Stollé (vgl. den experimentellen Teil). Analysendaten liegen von Stollé nicht vor.

3.		grünstichig, gelbe Nadelchen	Schmp. 246--247°
4.		schillernde Blättchen	152°
5.		grünstichig, gelbe Nadeln	110°
6.		goldgelbe Blättchen	100--100,5°

Sie ließen sich leicht aus den entsprechenden Aminen durch Diazotieren und Behandeln der Diazolösungen mit Jodkalium erhalten. Nur sind die Ausbeuten oft recht schlecht. An jodierten Stilbenen ist in der Literatur bisher nur p,p'-Dijodstilben beschrieben.

Unsere ersten Versuche zur Darstellung von Molekülverbindungen aromatischer Jodide verliefen vielversprechend. 4-Jodbiphenyl, 4,4'-Dijodbiphenyl und 4,4'-Dijodbitolyl gaben mit Zinntetrachlorid und Antimontrichlorid, gleichgültig ob ein indifferentes Lösungsmittel wie Benzol und Chloroform hinzugefügt wurde oder nicht, schöne, bordeauxrote bis tief blaue Färbungen, die allmählich abblaßten. Immerhin war auffällig, daß im Gegensatz zum Verhalten der Dimethylverbindung I die Dimethoxyverbindung II



unter den gleichen Bedingungen nur gelbe bis hellbraune Färbungen zeigte.

Wiederholtes Umkrystallisieren der Jodide aus den verschiedensten Lösungsmitteln brachte die Halochromieerscheinungen nicht zum Verschwinden. Erst als die an sich schon farblosen Verbindungen Jodbiphenyl und Dijodbiphenyl und das gelbe Dijodbitolyl bei Gegenwart von Tierkohle umkrystallisiert wurden, wobei sich die Schmelzpunkte nicht änderten,

wurden mit Zinntetrachlorid und Antimontrichlorid keine Färbungen mehr erhalten.

Die reinen Jodverbindungen der Biphenylreihe zeigen also keine Halochromieerscheinungen. Das gleiche gilt für die jodierten Stilbene, denn die geringfügigen Färbungen, die hier mit Zinntetrachlorid auftreten, werden schon mit Stilben erhalten. Die Chloroformlösung von 4-Jodstilben wird durch Zinntetrachlorid blaßgrün gefärbt, die von Stilben durch das gleiche Reagens grünstichig gelb usw.

Auch gegen Quecksilberchlorid, Quecksilberjodid und Silbernitrat sind die aromatischen Jodide völlig indifferent. Löst man die drei Salze in heißem Jodbenzol — die Quecksilbersalze sind leicht löslich, Silbernitrat löst sich nur schwer — und läßt dann erkalten, so krystallisieren sie wieder unverändert aus. Gibt man zu den Lösungen dieser Salze in Alkohol oder Aceton Jodbiphenyl oder Dijodbiphenyl, so scheidet sich beim Verdunsten je nach den angewandten Mengenverhältnissen zuerst das reine Metallsalz oder aber die reine Jodverbindung ab. Eine Molekülverbindung wurde nie beobachtet.

Wir haben dann das Verhalten der aromatischen Jodide gegen organische, sauerstoff- und stickstoffhaltige Verbindungen studiert. Nachdem uns einige Vorversuche gezeigt hatten, daß unser Dimethoxy-dijodbiphenyl beim Zusammenschmelzen mit Anilin, Dimethylanilin, Phenol, Anisol, p-Methoxychalkon usw. keine wesentlichen Farbreaktionen gibt, und daß die beiden Ketone: Benzal-cinnamyliden-aceton und p-Dimethylaminobenzal-acetophenon aus ihren Lösungen in Jodbenzol wieder unverändert auskrystallisieren, nahmen wir eine Reihe von Auftau-Schmelzdiagrammen nach dem eleganten Verfahren von H. Rheinboldt auf, um so möglichst einwandfreie Resultate zu erhalten. Als jodhaltige Komponente wählten wir stets p-Jodbiphenyl, als zweite Komponente ein Keton, ein Säureamid, ein Phenol, einen Alkohol, ein Amin und einen Nitrokörper.

Das Ergebnis der Untersuchung war im wesentlichen wieder ein negatives. p-Jodbiphenyl vermag sich weder mit den beiden Ketonen: Piperonalacetophenon und Dipiperonalacetone, noch mit Sarkosinanhydrid, α -Naphthol und Menthol

zu vereinigen, auch nicht mit den stickstoffhaltigen Verbindungen: α -Naphthylamin und s-Trinitrobenzol. Die Schmelzkurven bestehen jedesmal aus zwei Ästen, die sich im eutektischen Punkt schneiden, die Auftaukurven sind immer horizontale Gerade, die durch den eutektischen Punkt gehen, alles Kennzeichen für das Vorliegen reiner Konglomeratsysteme.

Nur mit Dianisalaceton gibt Jodbiphenyl eine allerdings sehr leicht zersetzliche Molekülverbindung, die durch einen schwachen, aber einwandfrei nachweisbaren Knick auf dem einen Ast der Schmelzkurve und durch die Form der Auftaukurve gekennzeichnet ist. Obgleich sich nun Biphenyl selbst nicht mit Dianisalaceton vereinigt (vgl. das betreffende Kurvenbild), so wäre es u. E. doch verfehlt, aus solch einem vereinzelt Fall den Schluß zu ziehen, daß wir es hier mit einer Restaffinitätsabsättigung am Jodatome zu tun haben. Die Möglichkeit besteht natürlich, ein Beweis liegt aber nicht vor.

Nach alledem müssen wir aus unserer Untersuchung den Schluß ziehen, daß die aromatischen Jodide an ihren Jodatomen keine oder nur sehr schwache Restaffinitätsbeträge besitzen, obgleich sie doch eine ausgesprochene Tendenz haben, in Jodidchloride, Jodoso- und Jodoverbindungen überzugehen, also Hauptvalenzkräfte zu betätigen. Bei den aliphatischen Jodiden, deren Jodidchloride ja äußerst unbeständig sind, lassen sich in Spezialfällen wenigstens Restaffinitäten nachweisen. So beschreiben Scholl und Steinkopf¹⁾ die Silbernitratverbindung des Methylenjodids: $\text{CH}_2\text{J}_2, \text{AgNO}_3$, geben aber gleichzeitig an, daß Methyljodid, Äthyljodid, Jodoform usw. indifferent gegen Silbernitrat sind.

Versuchsteil

a) Jodbiphenyle und Jodstilbene (Schmitz)

1. 4-Jodbiphenyl

Dargestellt nach Schlenk²⁾ aus p-Aminobiphenyl durch Diazotieren und Behandeln der wäßrigen Lösung der Diazoverbindung mit Jodkalium. Farblose Blättchen vom Schmp. 112°.

¹⁾ Ber. 39, 4898 (1906).

²⁾ Ann. Chem. 368, 308 (1909).

Leitet man in die Chloroformlösung des Jodbiphenyls unter Kühlung mit Eiswasser trockenes Chlor ein, so scheiden sich bald die Krystalle des Jodidchlorids aus. An der Luft getrocknet: Feine, gelbe Nadelchen, die bei 102° unter Zersetzung schmelzen. Ausbeute 72% der Theorie. Auf Zusatz von schwefliger Säure zur alkoholischen Lösung des Jodidchlorids wird Jodbiphenyl zurückgebildet.

0,1543 g gaben 0,2306 g AgCl + AgJ.

Berechnet für $C_{12}H_{10}Cl_2J$:	Gefunden:
Cl + J	56,40
	56,75 %

Beim Verreiben mit verdünnter Natronlauge geht das Jodidchlorid in die entsprechende Jodosoverbindung über: Schwach gelblich gefärbtes Pulver, das unscharf zwischen $225-230^{\circ}$ schmilzt. Sie läßt sich nicht in reinem Zustande erhalten; der Sauerstoffgehalt beträgt nur $3,6\%$, während sich für die Formel $C_{12}H_{10}JO$ $5,4\%$ berechnen.¹⁾

2. 3,3'-Dimethyl-4,4'-dijodbiphenyl

Diese Jodverbindung ist bereits von E. Stollé²⁾ beschrieben worden. Stollé gibt den Schmelzpunkt der über die Diazoverbindung des o-Tolidins dargestellten Verbindung zu $99-100^{\circ}$ an. Wir fanden für unser aus Eisessig oder Methylalkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiertes Produkt (gelbe Blättchen) den höheren Schmp. $109-110^{\circ}$.

4,249 mg gaben 2,478 mg J.

Berechnet für $C_{14}H_{12}J_2$:	Gefunden:
J	58,49
	58,82 %

Für die entsprechende Chlor- und die entsprechende Bromverbindung haben wir ebenfalls höhere Schmelzpunkte als Stollé gefunden.

Die Chlorverbindung bildet nach uns farblose Blättchen vom Schmp. $58-58,5^{\circ}$ (nach Stollé Schmp. 51°).

8,550 mg gaben 9,560 mg AgCl.

5,675 mg „ 6,498 mg AgCl.

Berechnet für $C_{14}H_{12}Cl_2$:	Gefunden:
Cl	28,25
	27,66 28,04 %

¹⁾ Vgl. auch die Angaben von Willgerodt, Über die Zusammensetzung der Jodosoverbindung des p,p'-Dijodbiphenyls [Ber. 42, 3826 (1909)].

²⁾ Ber. 21, 1099 (1888).

Die Bromverbindung krystallisiert aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle in gelblichen Blättchen vom Schmp. 71°. Nach Stollé liegt der Schmelzpunkt bei 58--59°.

4,140 mg gaben 1,910 mg Br.

Berechnet für $C_{14}H_{11}Br_2$:	Gefunden:
Br 47,02	46,12 %

Stollé gibt für die halogenisierten Ditolye keine Analysenresultate an.

Das Jodidchlorid des Dijodbitolyls bildet ein gelbes Pulver, das bei 101—102° unter Zersetzung schmilzt.

4,285 mg gaben 2,929 mg Cl + J.

Berechnet für $C_{14}H_{11}Cl_2J_2$:	Gefunden:
Cl + J 68,72	68,85 %

3. 3,3'-Dimethoxy-4,4'-dijodbiphenyl

Man schlämmt 5 g o-Dianisidin in 20 ccm konzentrierter Salzsäure auf, gibt Eis hinzu und diazotiert bis zum Auftreten der Jodkalium-Stärkereaktion. Dann trägt man 10 g Jodkalium ein und erwärmt so lange auf dem Wasserbade, bis die Stickstoffentwicklung beendet ist. Nach Zusatz von schwefliger Säure macht man das Reaktionsgemisch alkalisch, nutsch den Niederschlag ab und krystallisiert ihn unter Zusatz von Tierkohle aus Eisessig um. Orangestichig gelbe Nadelchen vom Schmp. 181,5—183°. Gut löslich in Methyl- und Äthylalkohol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol. Ausbeute 67% der Theorie.

4,012 mg gaben 2,151 mg J.

Berechnet für $C_{14}H_{11}O_2J_2$:	Gefunden:
J 54,47	53,62 %

Das Jodidchlorid der Reihe ist ein grünstichig gelbes Pulver, das bei 109—110° unter Zersetzung schmilzt.

4,214 mg (an der Luft getrocknet) gaben 2,795 mg Cl + J.

Berechnet für $C_{14}H_{11}O_2Cl_2J_2$:	Gefunden:
Cl + J 65,11	66,82 %

4. 3,3'-Dinitro-4,4'-dijodbiphenyl.

Als Ausgangsmaterial diente Dinitrobenzidin, dargestellt aus Benzidin über Diacetylbenzidin und Dinitrodiacetylbenzidin.

Aus Alkohol kristallisiert: Rote Blättchen vom Schmp. 218° bis 221°.¹⁾ Überführung in die Dijodverbindung nach Vorschrift 8. Aus Eisessig unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert: Grünstichig gelbe Nadelchen vom Schmp. 246—247°. Schwer löslich in Eisessig, Methyl- und Äthylalkohol, Chloroform, Äther, Benzol und Ligroin.

4,899 mg gaben 2,200 mg J.

Berechnet für $C_{12}H_8O_4N_2J_2$:
J 51,19

Gefunden:
50,01 %

5. 4-Jodstilben

Darstellung des 4-Aminostilbens nach Pfeiffer und Sergiewskaia.²⁾ Aus Alkohol: Schwach gelbgefärbte Nadeln vom Schmp. 151—152°.

Man löst 0,9 g Aminostilben unter Erwärmen in 96 proz. Alkohol, versetzt die Lösung mit verdünnter Salzsäure, saugt das salzsaure Salz des Amins ab, schlämmt es in verdünnter Salzsäure auf und diazotiert. Dann gibt man zur Diazolösung 2 g Jodkalium und erwärmt das Reaktionsgemisch auf dem Wasserbad bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung. Umkristallisieren des rohen Jodstilbens aus Eisessig unter Zusatz von Tierkohle. Schillernde, farblose Blättchen vom Schmp. 152°; leicht löslich in Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Ligroin, schwerer löslich in Methyl- und Äthylalkohol. Die Mischprobe von Aminostilben und Jodstilben (die beiden Verbindungen haben fast den gleichen Schmelzpunkt) zeigt starke Depression. Ausbeute 60% der Theorie.

4,020 mg gaben 1,628 mg J.

Berechnet für $C_{14}H_{11}J$:
J 41,47

Gefunden:
40,50%

6. 2-Nitro-4-jodstilben

Darstellung des 2-Nitro-4-aminostilbens nach Thiele und Escales.³⁾ Dunkel-granatrote Krystalle vom Schmp. 109—110°.

Man schlämmt 1 g Nitro-aminostilben in 25 prozent Salzsäure auf und diazotiert unter Eiskühlung. Dann gießt man

¹⁾ E. v. Baudrowski, Monatsh. 8, 472 (1887).

²⁾ Ber. 44, 1109 (1911).

³⁾ Ber. 34, 2848 (1901).

die klare, braungefärbte Flüssigkeit in eine konzentrierte, wäßrige Lösung von 10 g Jodkalium, überläßt das Gemisch einige Stunden sich selbst und beendet die Reaktion durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbad. Es scheidet sich eine dunkelgefärbte, jodhaltige Masse aus, die abgesaugt und in Eisessig unter Zusatz von Tierkohle gelöst wird. Das Filtrat wird mit Wasser und dann mit einer konzentrierten Lösung von Natriumthiosulfat versetzt und tüchtig durchgeschüttelt, worauf der zunächst dunkelbraun gefärbte, flockige Niederschlag allmählich eine gelbe Farbe annimmt. Umkristallisieren des gelben Produktes aus Eisessig. Grünstichig gelbe Nadeln vom Schmp. 110° , die gut löslich in Chloroform und Benzol sind. Die Ausbeute ist sehr schlecht, sie beträgt nur 14% der Theorie.

3,678 mg gaben 1,326 mg J.

Berechnet für $C_{14}H_{10}O_2NJ$:
J 36,16

Gefunden:
36,05 %

7. 2-Nitro-4-jod-4'-methoxystilben

Darstellung von 2-Nitro-4-amino-4'-methoxystilben nach Pfeiffer.¹⁾ Bordeauxrote Nadeln (aus Benzol) vom Schmelzpunkt 153° .

Man diazotiert eine Aufschlammung von 2 g Nitro-amino-methoxystilben in 25 Prozent. Salzsäure, filtriert und gießt in eine konzentrierte, wäßrige Lösung von 15 g Jodkalium. Dann läßt man einige Stunden stehen, erwärmt 15 Minuten auf dem Wasserbad, nutsch die dunkelgefärbte, jodhaltige Masse ab, rührt mit kaltem Chloroform an, läßt eine Stunde stehen, filtriert und wäscht den Rückstand mit etwas Chloroform aus. Aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert: Goldgelbe Blättchen vom Schmp. $100-100,5^{\circ}$. Gut löslich in Methyl- und Äthylalkohol, Benzol und Ligroin. Ausbeute nur 18% der Theorie.

3,081 mg gaben 0,984 mg J.

Berechnet für $C_{16}H_{13}O_2NJ$:
J 38,81

Gefunden:
32,47 %

¹⁾ Ber. 48, 1805 (1915).

b) Bestimmung der Auftau-Schmelzkurven (Inoue)

1. Jodbiphenyl + Piperonal-acetophenon

p-Jodbiphenyl wurde aus p-Aminobiphenyl durch Diazotieren und Behandeln der Diazoniumsalzlösung mit Jodkalium erhalten¹⁾: Farblose, nadelförmige Krystalle vom Schmp. 112°. Das reine Piperonal-acetophenon bildete, aus Alkohol umkrystallisiert, feine, gelbe Nadeln vom Schmp. 121°. Die Komponentengemische wurden sorgfältig durchgeschmolzen und dann gut pulverisiert.

Daten zur Auftau-Schmelzkurve (Kurvenbild I).

Gewichtsprocente Jodbiphenyl:											
0	20	30	40	50	60	65	70	75	80	90	100
Auftaupunkte:											
120	90	89	89	89	89	88	88,5	88,5	89	89	111
Schmelzpunkte:											
122	114	111	106	102	95	93	93	97,5	103	106	112

Die nach diesen Daten gezeichnete Schmelzkurve zeigt weder ein Temperaturmaximum noch einen Knick auf einem der beiden Äste. Es existieren also im untersuchten Temperaturbereich keine Verbindungen zwischen Jodbiphenyl und Piperonal-acetophenon.

2. Jodbiphenyl + Dianisalaceton

Zweimal aus Alkohol umkrystallisiert bildet Dianisalaceton gelbe, nadelförmige Krystalle vom Schmp. 128°.

Daten zur Auftau-Schmelzkurve (Kurvenbild II).

Gewichtsprocente Jodbiphenyl:																
0	10	20	30	32	35	38	40	42	45	50	55	60	70	80	90	100
Auftaupunkte:																
126	109	97	97	97	92	92	92	91	92	91,5	92	92	91	92	92	111
Schmelzpunkte:																
128	125	121	115,5	114	112	110	108	106,5	104	101	98,5	97	95	101,5	107	112

Nach dem Verlauf der Auftaulinie und der Form der Schmelzkurve (sie zeigt auf dem rechten Ast einen Knick)

¹⁾ Ullmann u. Meyer, Ann. Chem. 332, 52 (1904).

geben Jodbiphenyl und Dianisalaceton eine unter Zersetzung schmelzende Molekülverbindung im Molekularverhältnis 1:2 (Jodbiphenyl:Dianisalaceton) miteinander.

3. Biphenyl + Dianisalaceton

Schmelzpunkt des angewandten Biphenyls 70°. Da Biphenyl leicht sublimiert, so wurden die Gemische nicht durchgeschmolzen; die Komponenten wurden durch Verreiben gut miteinander gemischt.

Daten zur Auftau-Schmelzkurve (Kurvenbild III).

Gewichtsprocente Biphenyl:											
0	10	20	30	40	50	60	70	80	85	90	100
Auftaupunkte:											
126	62,5	62	62	62	62	62	62	62	61,5	62	69
Schmelzpunkte:											
128	121	118,5	107	100	92	84	76	65	65	67	70

Nach diesen Daten existiert im untersuchten Temperaturgebiet keine Verbindung zwischen Biphenyl und Dianisalaceton.

4. Jodbiphenyl + Dipiperonalaceton

Darstellung des Dipiperonalaceton durch Kondensation von Piperonal mit Aceton unter Zusatz von Natronlauge. Feine, gelbe Nadeln vom Schmp. 185°. Die Komponentengemische wurden im allgemeinen vor den Versuchen nicht durchgeschmolzen.

Daten zur Auftau-Schmelzkurve (Kurvenbild IV).

Gewichtsprocente Jodbiphenyl:													
0	10	20	30	40	50	60	70	80	85	90	92	95	100
Auftaupunkte:													
138,5	109	108	108	109	108	108,5	109	109	108	109	108	108	111
Schmelzpunkte:													
185	184	180	177	174	168	160,5	155	148,5	185	129	124	111,5	112

Die Schmelzkurve besitzt weder einen Knick auf einem der beiden Äste noch ein Temperaturmaximum. Es läßt sich also keine Verbindung zwischen den beiden Komponenten nachweisen.

5. Jodbiphenyl + Sarkosinanhydrid

Das reine, aus Äther umkrystallisierte Sarkosinanhydrid bildet farblose Krystalle vom Schmp. 146°.

Daten zur Auftau-Schmelzkurve (Kurvenbild V).

Gewichtsprocente Jodbiphenyl:											
0	20	40	50	60	70	75	80	85	90	95	100
Auftaupunkte:											
145	100,5	100,5	100,5	100,5	100	100	100	100	100,5	100,5	111
Schmelzpunkte:											
146	140	134	129	128	116,5	113	109	102	105	108	112

Nach diesen Daten läßt sich keine Verbindung zwischen Jodbiphenyl und Sarkosinanhydrid nachweisen.

6. Jodbiphenyl + α -Naphthol

Das zweimal aus Wasser umkrystallisierte α -Naphthol bildete fast farblose Nadeln vom Schmp. 96°.

Daten zur Auftau-Schmelzkurve (Kurvenbild VI).

Gewichtsprocente Jodbiphenyl:										
0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Auftaupunkte:										
94	73	73	73	73	73	73	73	73	73	111
Schmelzpunkte:										
96	92,5	89	86	82,5	78	75,5	84	93,5	102	112

Nach diesen Daten existiert in dem untersuchten Temperaturbereich keine Verbindung zwischen Jodbiphenyl und α -Naphthol.

7. Jodbiphenyl + Menthol

Das angewandte Menthol bildete eine farblose Kristallmasse vom Schmp. 43°. Vor den Versuchen wurden die Komponentengemische gut verrieben, aber nicht durchgeschmolzen.

Daten zur Auftau-Schmelzkurve (Kurvenbild VII).

Gewichtsprocente Jodbiphenyl:											
0	5	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Auftaupunkte:											
40	38	38	38	38	38	38	38	38	38	38	111
Schmelzpunkte:											
43	41,5	55	68	76	80,5	87	91	96	101	104,5	112

Es läßt sich nach diesen Daten keine Verbindung zwischen den Komponenten nachweisen.

8. Jodbiphenyl + α -Naphthylamin

Das käufliche α -Naphthylamin wurde zweimal aus einem Gemisch von Ligroin und Petroläther umkrystallisiert. Schwach rosa gefärbte Nadeln vom Schmp. 50°. Die Komponenten wurden gut miteinander verrieben.

Daten zur Auftau-Schmelzkurve (Kurvenbild VIII).

Gewichtsprozente Jodbiphenyl:										
0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Auftaupunkte:										
48	36,5	36,5	36,5	36,5	36,5	36,5	36,5	36,5	36,5	111
Schmelzpunkte:										
50	47	43	42,5	54	68,5	74	84	94	108	112

Es läßt sich auch in diesem Fall keine Verbindung zwischen den Komponenten nachweisen.

9. Jodbiphenyl + s-Trinitrobenzol

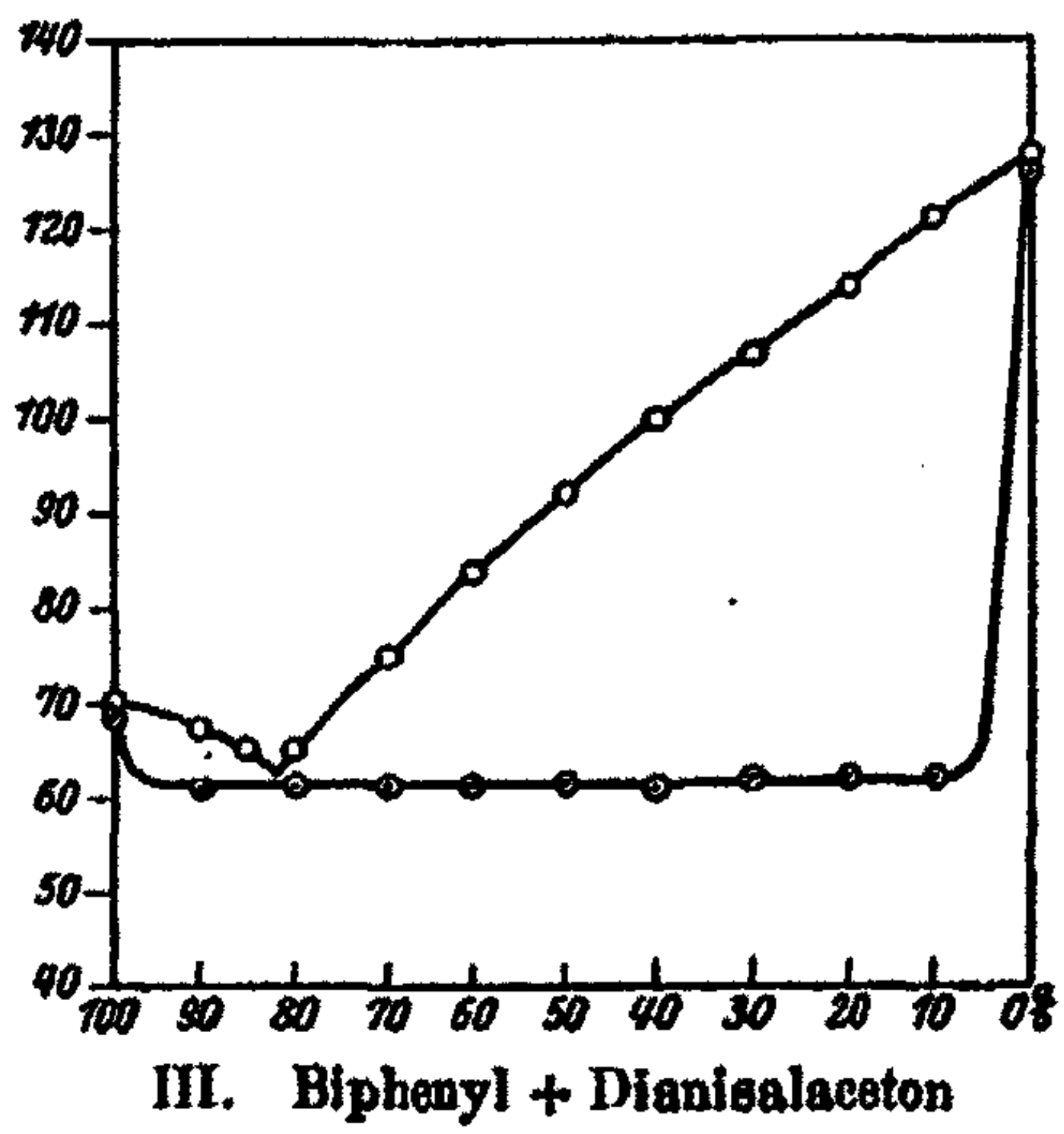
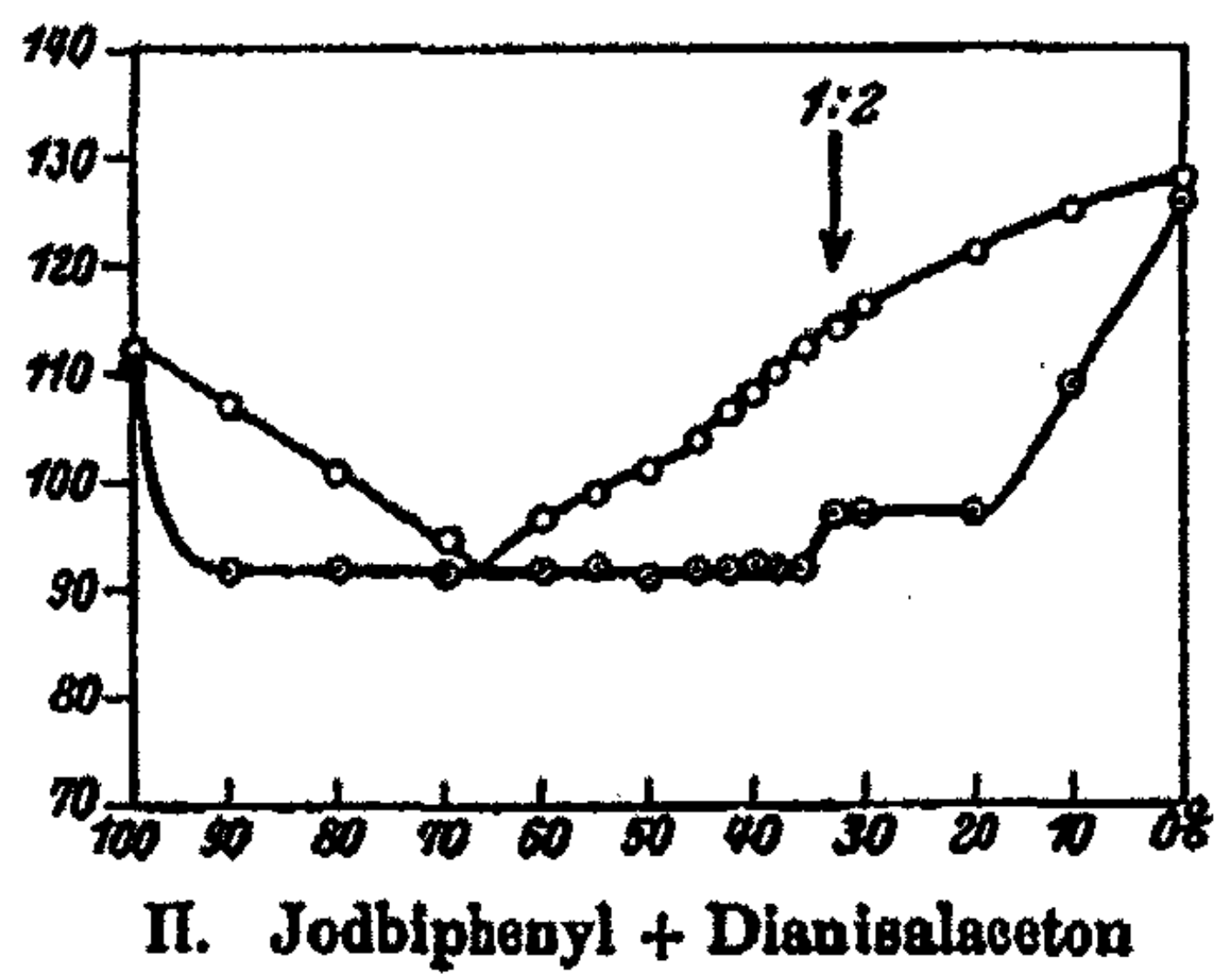
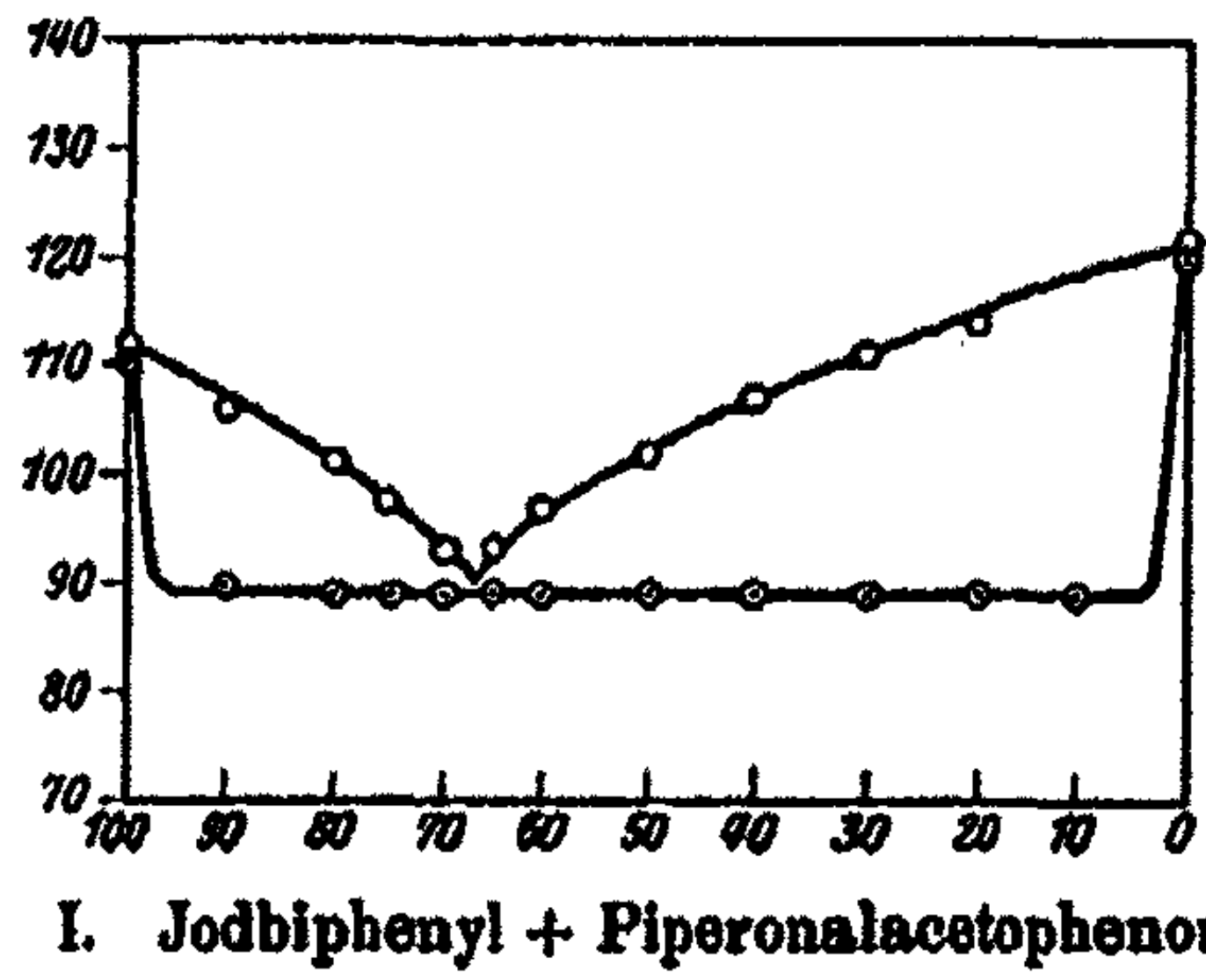
Käufliches Trinitrobenzol wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Schwach gelbe Nadeln vom Schmp. 122°.

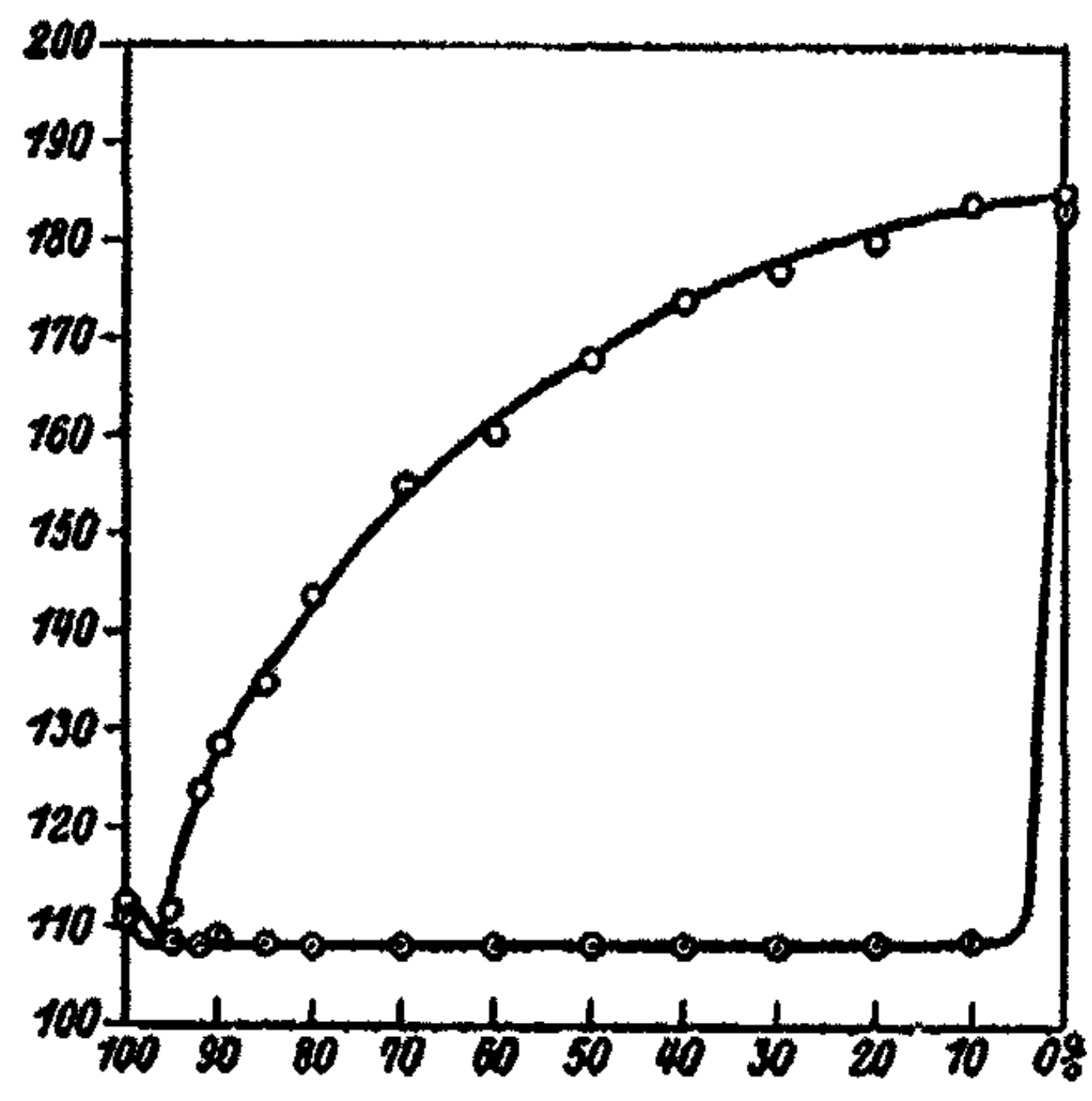
Daten zur Auftau-Schmelzkurve (Kurvenbild IX).

Gewichtsprozente Jodbiphenyl:										
0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Auftaupunkte:										
120	88,5	88,5	88,5	88,5	88,5	88,5	88,5	88,5	88,5	111
Schmelzpunkte:										
122	118	112,5	107,5	102	97,5	92	95	100,5	107	112

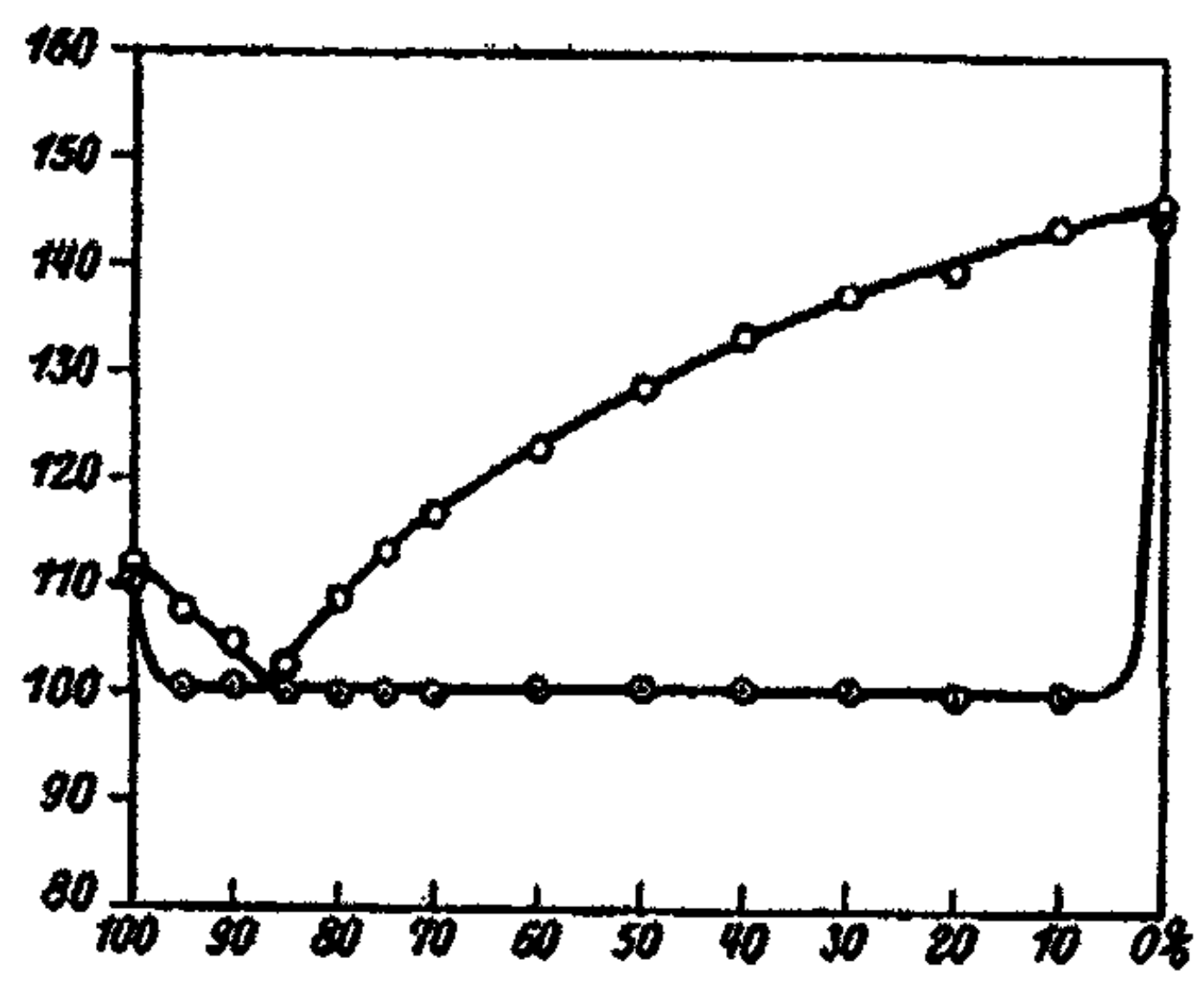
Nach diesen Daten existiert in dem untersuchten Temperaturbereich keine Verbindung zwischen Jodbiphenyl und s-Trinitrobenzol.

Kurventafeln. Die auf der Abszissenachse angegebenen Prozentzahlen sind Gewichtsprocente. Sie beziehen sich auf p-Jodbiphenyl bzw. Biphenyl.

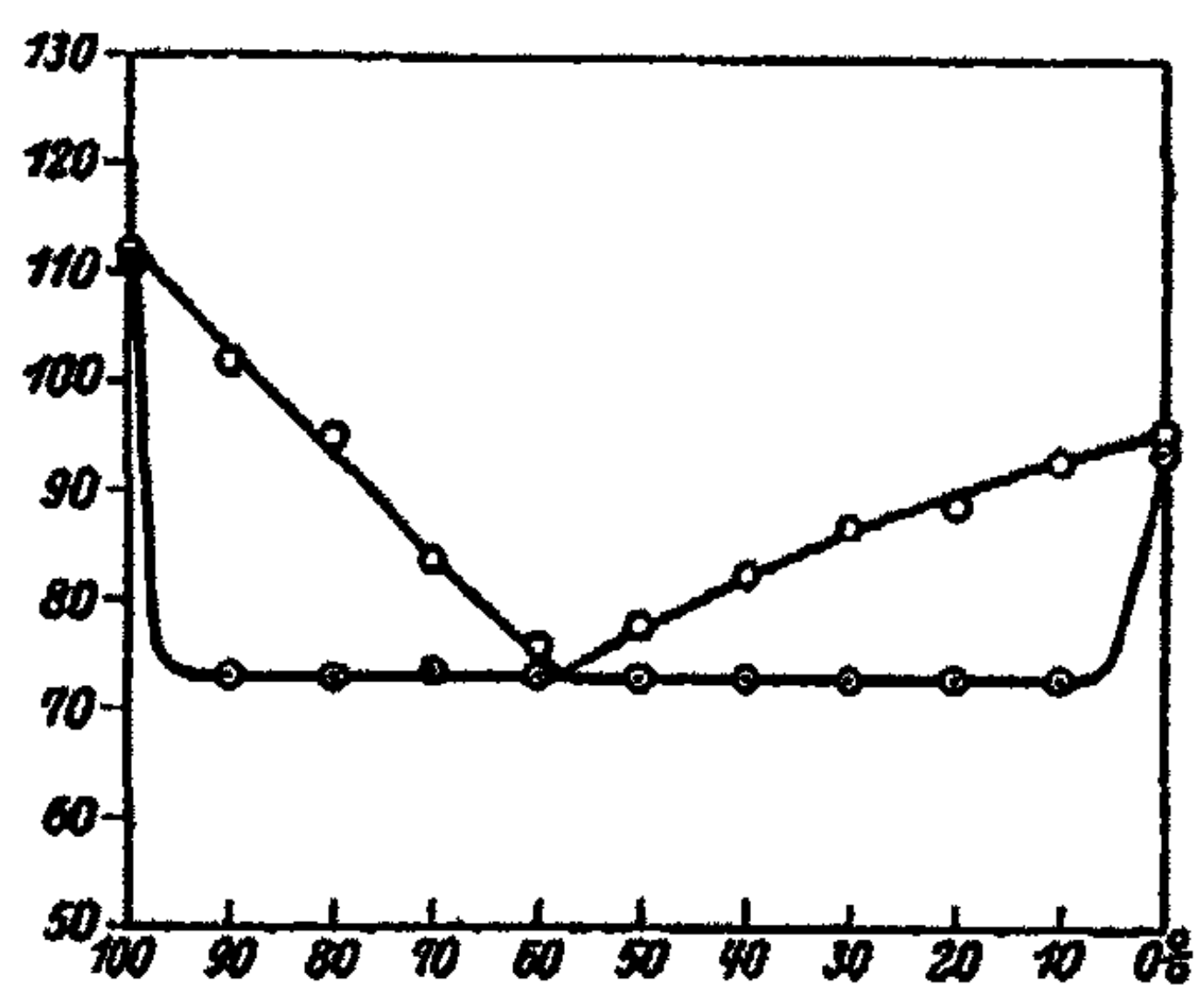




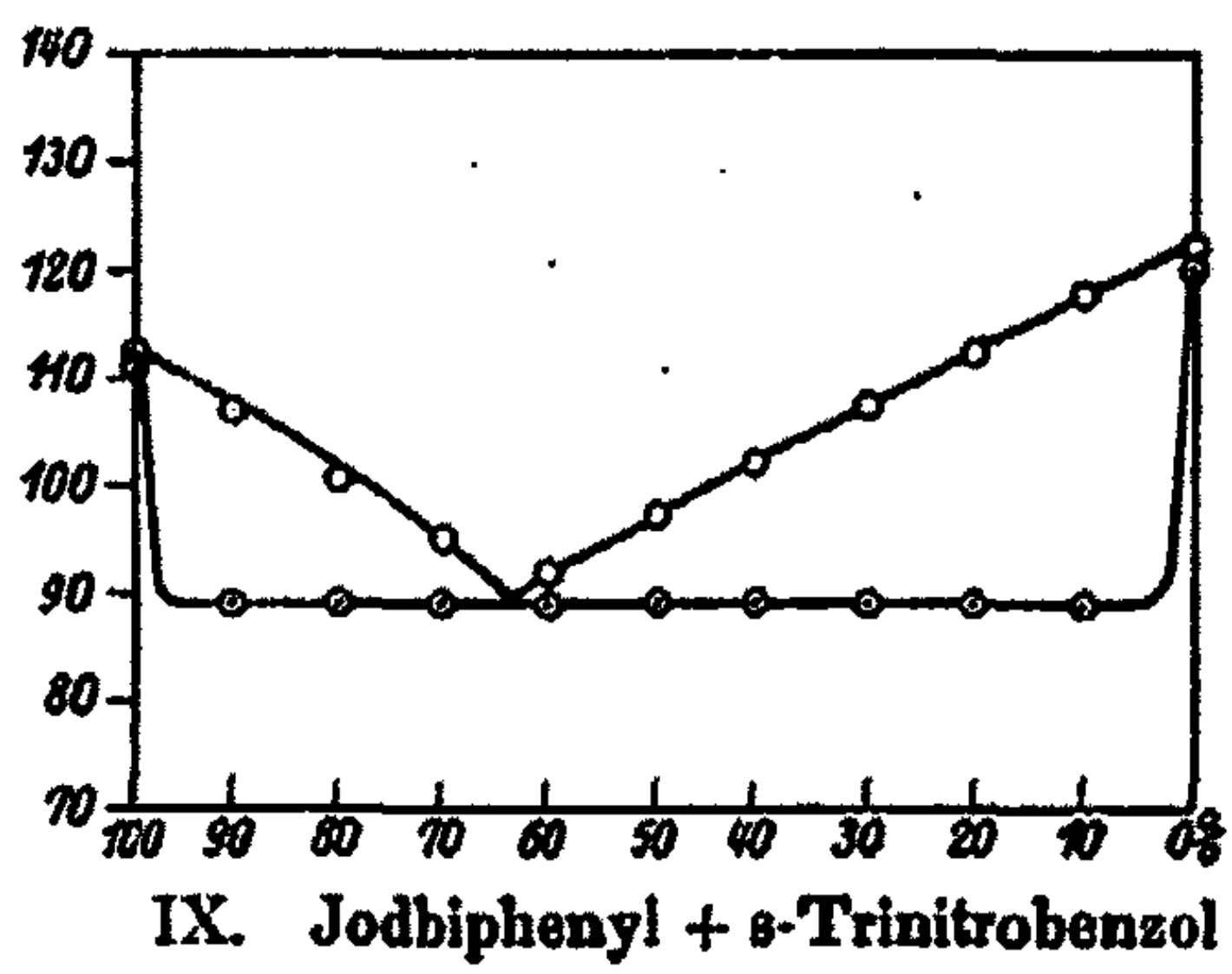
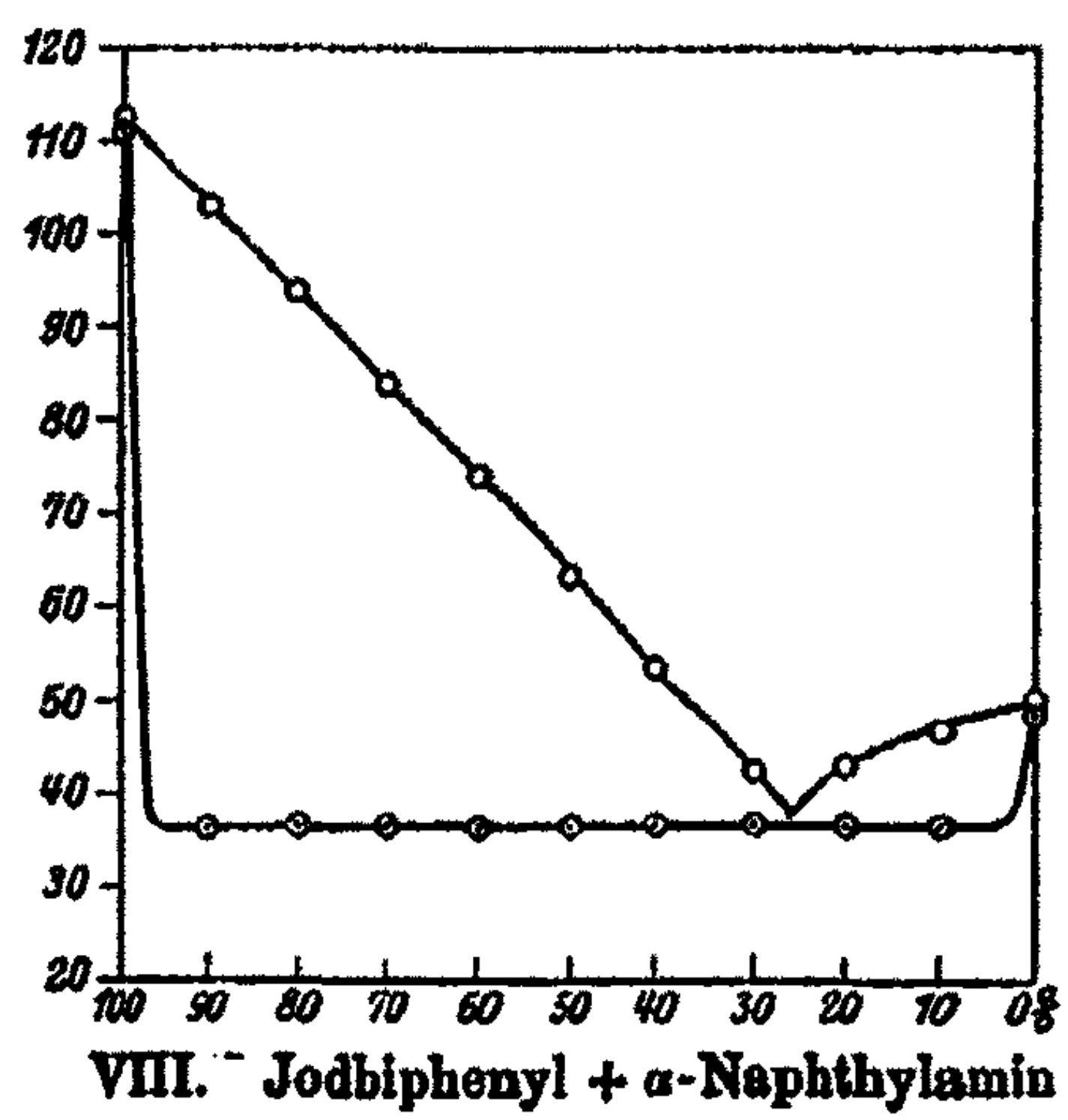
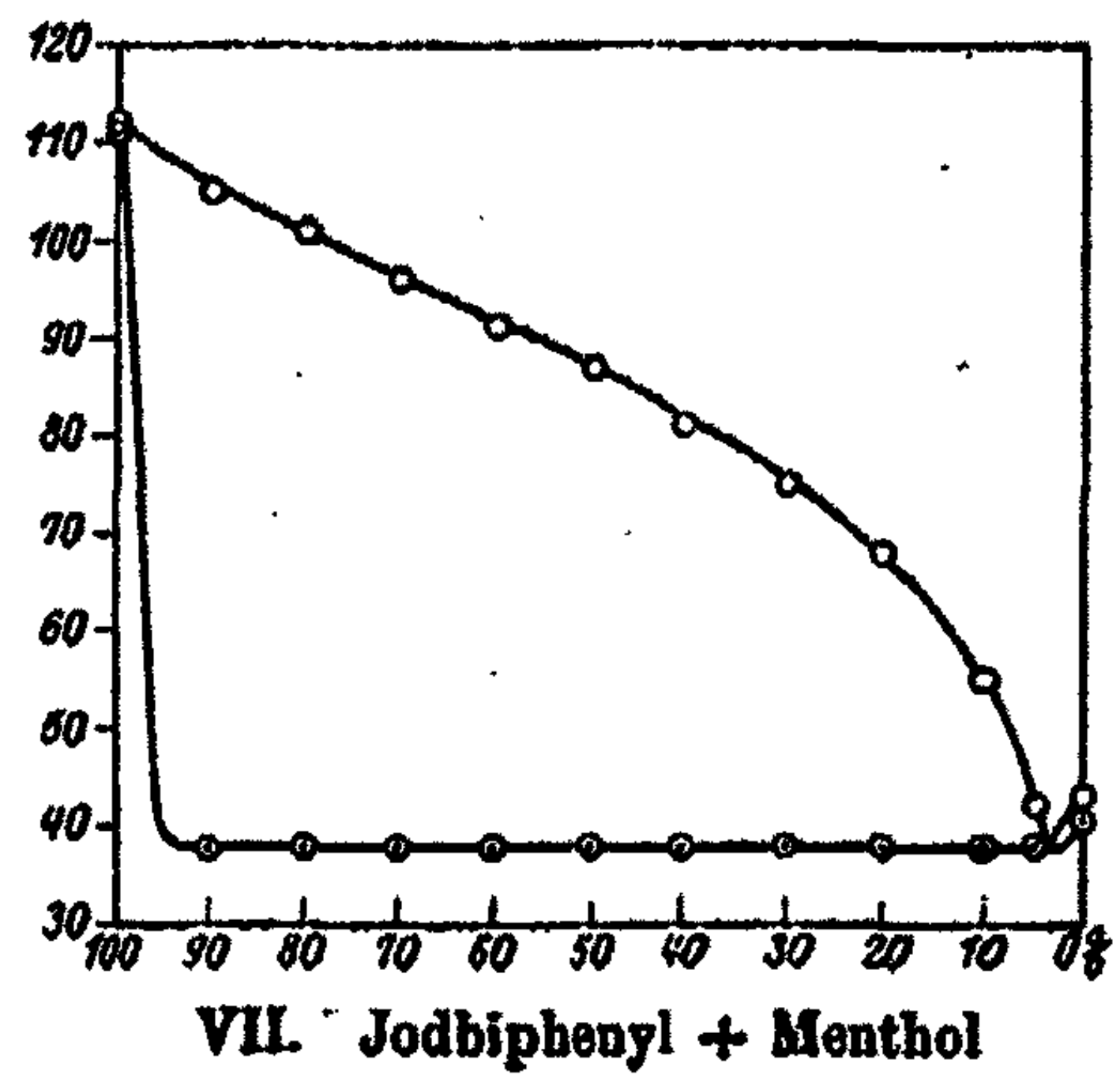
IV. Jodbiphenyl + Dipiperonalaceton



V. Jodbiphenyl + Sarkosinanhydrid



VI. Jodbiphenyl + α -Naphthol



Bonn, Dezember 1928.

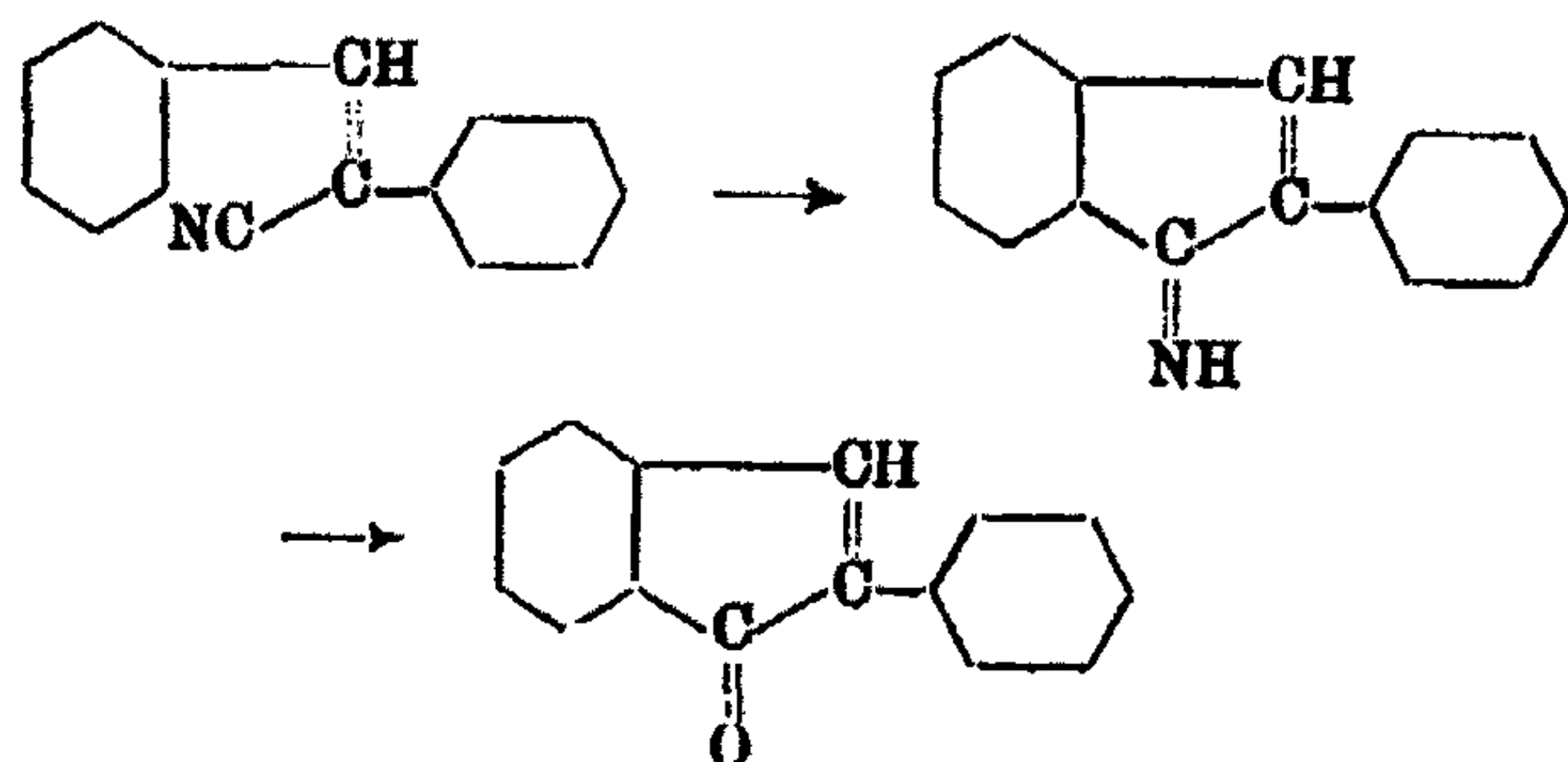
Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

Synthese von Phenylindonen aus Nitrilen der Zimtsäurereihe

Von P. Pfeiffer, H. Behr, H. Kübler und H. Rüping

(Eingegangen am 13. Dezember 1928)

Im Anschluß an die eingehende Untersuchung der Veresterung cis-trans-isomerer α -Phenylzimtsäurenitrile mit Methyl- bzw. Äthylalkohol und Chlorwasserstoff durch Pfeiffer, Engelhardt und Alfuss¹⁾ haben wir das Verhalten der Phenylzimtsäurenitrile gegen konzentrierte Schwefelsäure näher studiert. Wir fanden, daß in bestimmten Fällen, gemäß dem Schema:

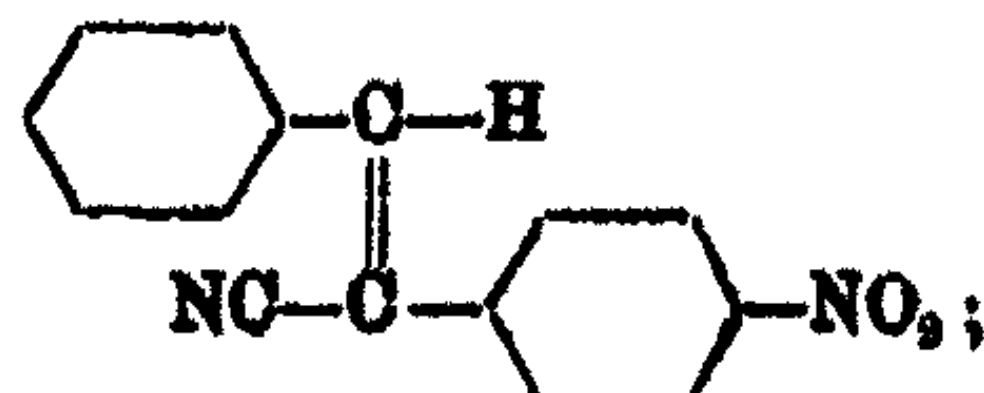


Phenylindonderivate entstehen, wobei als Zwischenstufe wahrscheinlich Indonimine auftreten.

Dieses allgemeine Bildungsschema der Phenylindone läßt voraussehen, daß vor allem die cis-Formen der α -Phenylzimtsäurenitrile (cis-Stellung von Phenyl- und Cyanrest) leicht Indonverbindungen geben werden. Das ist in der Tat der Fall.

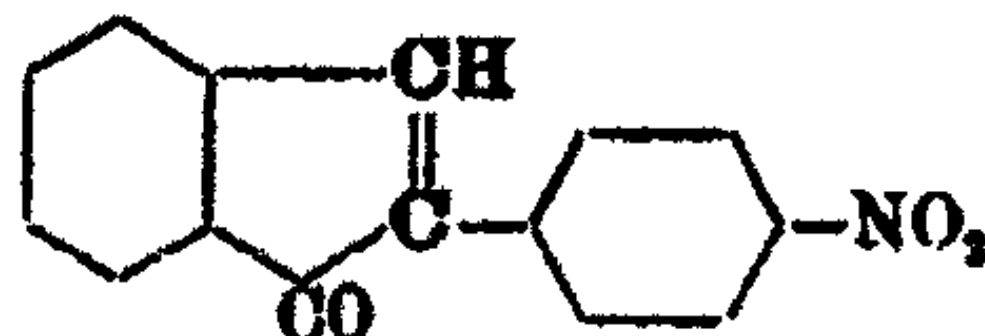
¹⁾ Ann. Chem. 467, 158 (1928).

Zu den *cis*-Verbindungen der α -Phenylzimtsäurenitrile gehört z. B. das 4'-Nitro- α -phenylzimtsäurenitril vom Schmelzpunkt 175—176°:

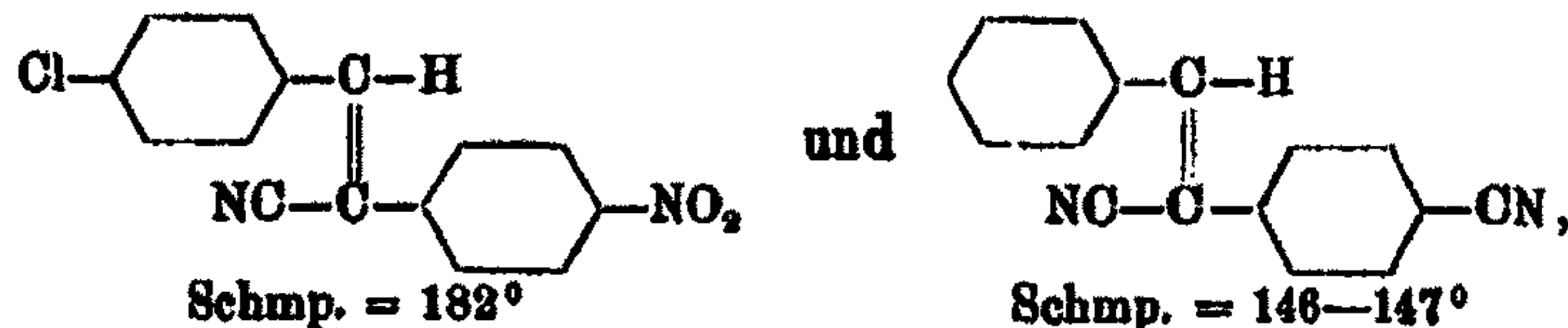


denn es läßt sich mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff nicht verestern, ein eindeutiges Kennzeichen dafür, daß in dieser Verbindung Phenyl- und Cyanrest in *cis*-Stellung zueinander stehen (vgl. die oben erwähnte Arbeit von P. Pfeiffer und seinen Mitarbeitern).

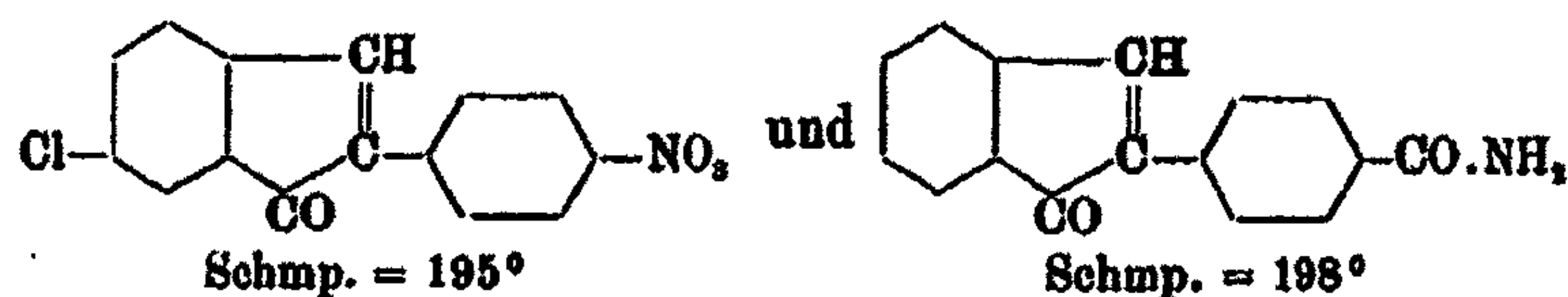
Erwärmt man nun dieses Nitril mit konzentrierter Schwefelsäure und gießt dann in Wasser, so scheidet sich das aus Eisessig in roten Nadeln vom Schmp. 154° krystallisierende Nitrophenylindon:



als rotes Pulver ab. Ebenso lassen sich die beiden Nitrile:



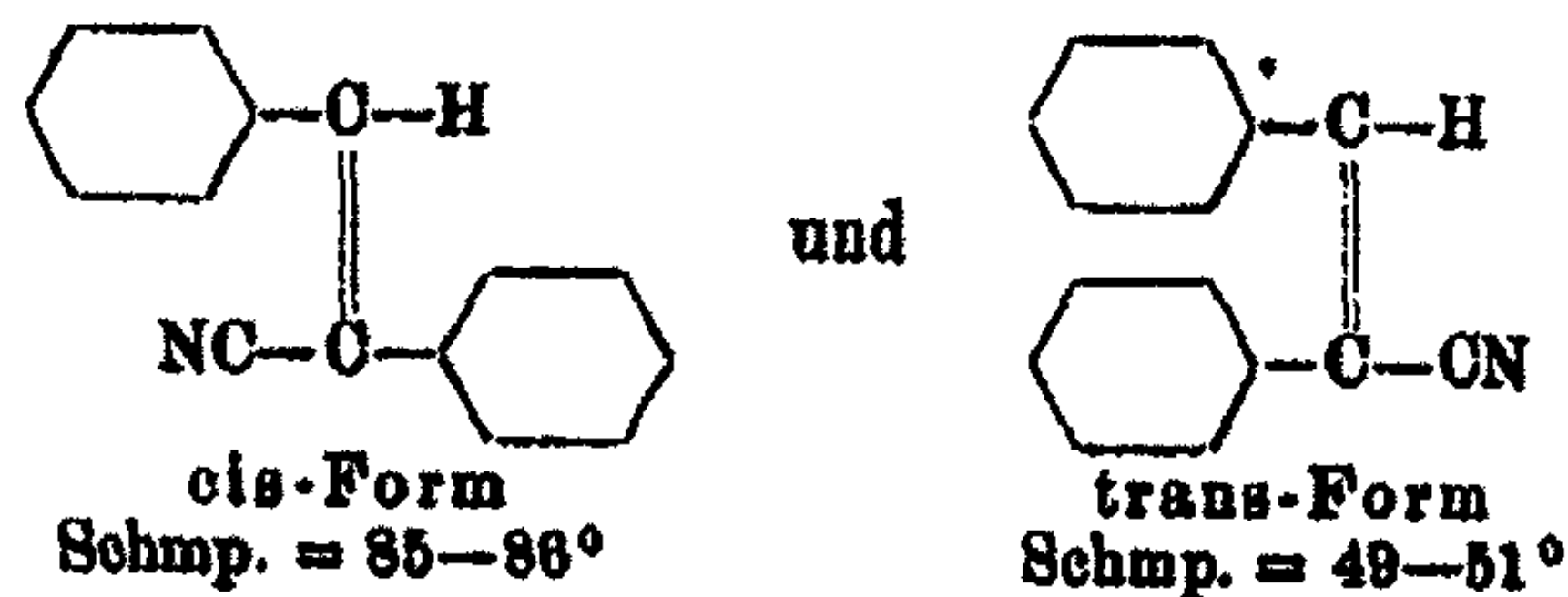
die wegen der Nichtesterifizierbarkeit des μ -Cyanrestes mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff ebenfalls zur *cis*-Reihe gehören, mit konzentrierter Schwefelsäure in rote Indone:



überführen, wobei im letzteren Falle gleichzeitig eine Säureamidbildung einsetzt.

Es war nun von Interesse, ein Paar stereoisomerer Nitrile¹⁾:

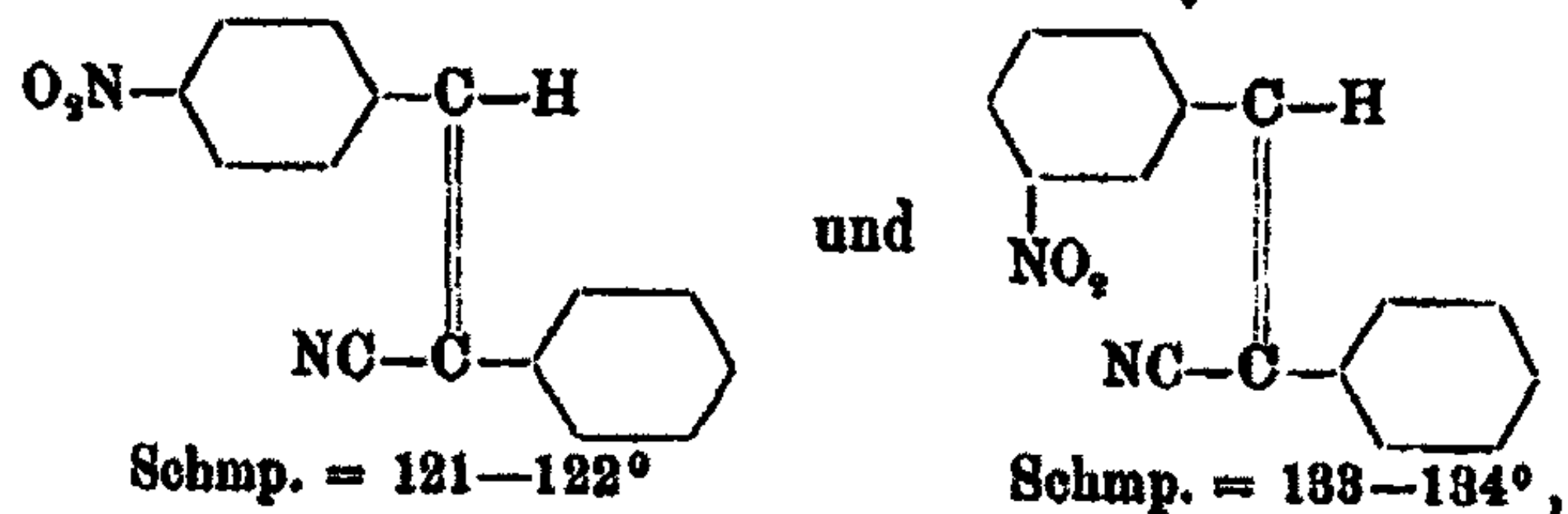
¹⁾ Über ihre Darstellung vgl. P. Pfeiffer, J. Engelhardt und W. Alfuss, a. a. O.



auf ihre Indonbildung hin zu prüfen. Erwärmt man das cis-Nitril nur kurze Zeit auf dem Wasserbade mit konzentrierter Schwefelsäure, so entsteht eine tiefviolette Lösung, aus der mit Wasser ein orangerotes Indon ausfällt¹⁾; das isomere trans-Nitril aber wird durch Schwefelsäure in der gleichen Zeit nicht in ein Indon verwandelt. Die Schwefelsäurelösung färbt sich nur goldgelb und gibt mit Wasser eine hellgelbe krystallinische Fällung.

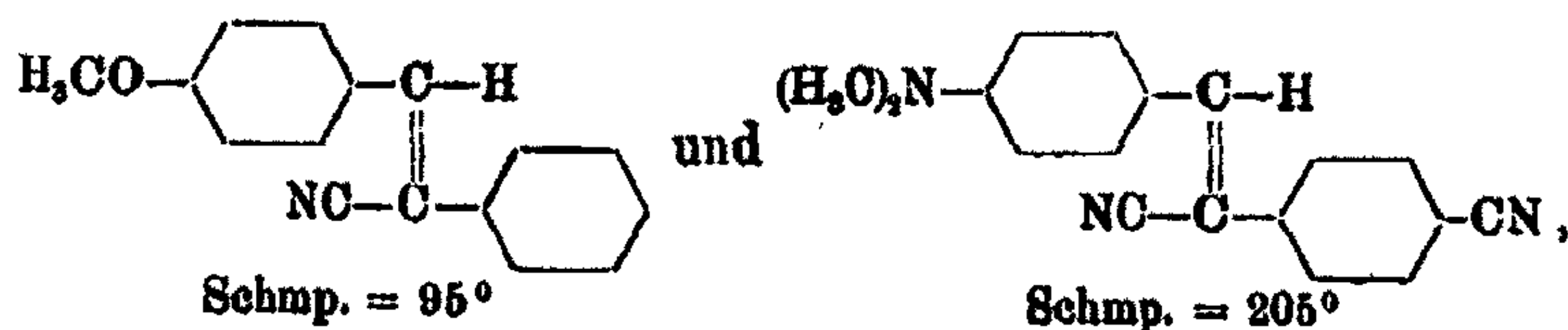
Die Phenylindonbildung aus Phenylzimtsäurenitrilen ist also ein sterisch ganz eindeutiger Vorgang, der, ähnlich wie die Indonringbildung aus substituierten Zimtsäuren mit Phosphorpenoxyd, zu Konfigurationsbestimmungen verwandt werden kann. Voraussetzung ist aber dabei, daß die Reaktion positiv ausfällt, da das Ausbleiben des Ringschlusses auch strukturchemisch bedingt sein kann.

So lassen sich die beiden nitrierten Phenylzimtsäurenitrile:



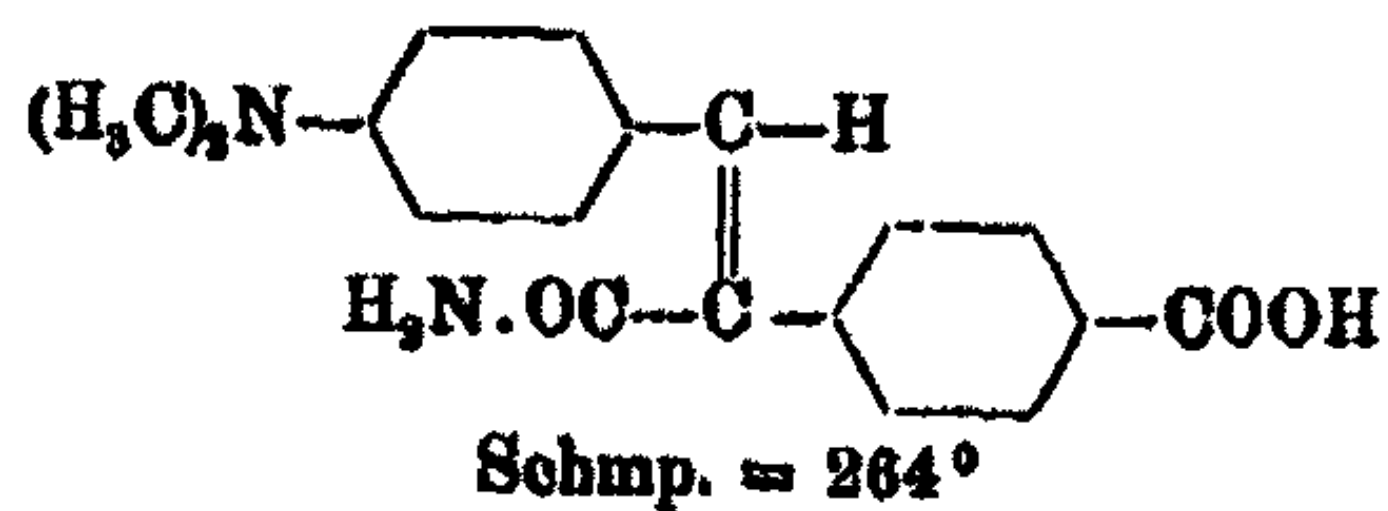
obgleich sie ihrer Entstehung nach ganz sicher der cis-Reihe angehören, ebensowenig mit Schwefelsäure in Indone überführen, wie die zugehörigen trans-Formen.

Bei den beiden cis-Nitrilen:



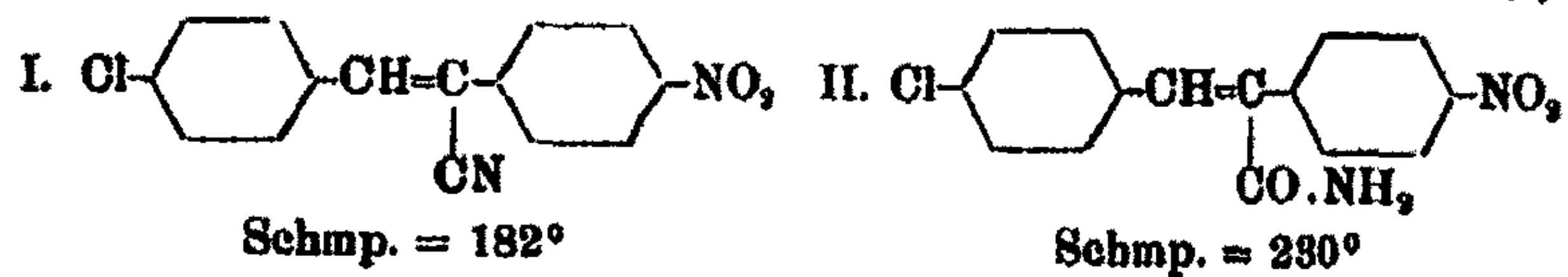
¹⁾ Es wurde nicht näher untersucht, da neben der Indonringbildung Sulfurierung erfolgt.

deren Konfiguration eindeutig aus ihrem Verhalten gegen Methylalkohol und Chlorwasserstoff folgt — die erstere Verbindung wird überhaupt nicht angegriffen, die letztere nur in bezug auf die p-ständige Cyangruppe —, haben wir ebenfalls keinen Indonringschluß mit Schwefelsäure nachweisen können. Das Dinitril geht mit Schwefelsäure in ein Diamid über, welches beim Verseifen mit Kalilauge die Amidsäure:



gibt, die wir durch ihr Bariumsalz, ihren Methylester und ihren Äthylester näher charakterisiert haben.

Eine solche Säureamidbildung haben wir auch beim Nitril (I):



nachweisen können. Außer dem Säureamid (II) entsteht in diesem Falle aber auch das zugehörige Indonderivat, dessen Bildung wir schon weiter oben besprochen haben.

Zusammenfassend können wir sagen, daß der Indonringschluß dann besonders leicht erfolgt, wenn der Phenylkern, in den die Cyangruppe eingreifen soll, nicht substituiert ist. Befindet sich in diesem Ring in p-Stellung zur Äthylenslücke eine Methoxygruppe, eine Dimethylaminogruppe oder auch eine Nitrogruppe, so bleibt unter den von uns angewandten Bedingungen die Indonringbildung aus. Ist die p-Stellung durch ein Chloratom besetzt, so tritt der Indonringschluß zwar noch ein, er erfolgt aber mit merklich geringerer Geschwindigkeit.

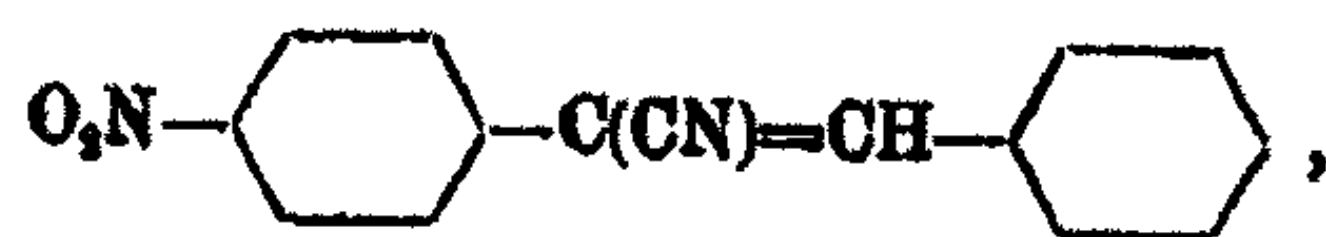
Zum Schluß sei noch darauf hingewiesen, daß unsere Darstellungsweise phenylierter Indone der Houben-Höschschen Synthese offener aromatischer Ketone aus Nitrilen und Benzolderivaten mit Chlorwasserstoff an die Seite zu stellen ist.

Versuchsteil

a) Versuche von H. Rüping

1. 4'-Nitro-2-phenylindon

Als Ausgangsmaterial diente das Nitril:



welches nach P. Remse¹⁾ dargestellt wurde. Gelbe Nadeln vom Schmp. 175—176°.

Erwärmt man 1 g Nitril mit 20 ccm konzentrierter Schwefelsäure auf dem Wasserbade, so geht die Substanz mit carminroter Farbe in Lösung. Nach etwa $\frac{1}{2}$ stündiger Versuchsdauer läßt man erkalten und gießt die Flüssigkeit in viel Wasser. Es fällt ein rotbrauner, flockiger Niederschlag aus, der abgesaugt, gut mit Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet wird. Schmelzpunkt des Rohproduktes 142—145°. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig erhält man schöne, rote Nadelchen vom Schmp. 156—157°. Ausbeute an reiner Verbindung 0,4 g. Sehr leicht löslich in Benzol, etwas schwerer in Äther, Alkohol und Eisessig; konzentrierte Schwefelsäure löst mit tief braunroter Farbe.

4,981 mg gaben 18,210 mg CO₂ und 1,68 mg H₂O.
7,566 mg „ 0,374 ccm N bei 23° und 764,5 mm.

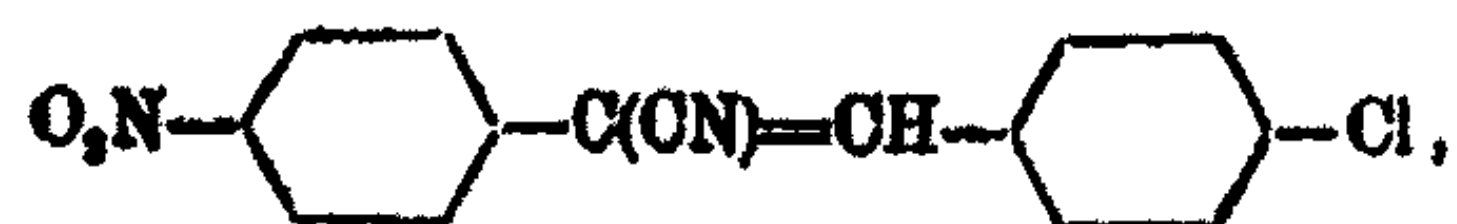
Berechnet für C ₁₆ H ₉ O ₂ N:		Gefunden:
C	71,72	72,88 %
H	3,60	3,77 „
N	5,58	5,78 „

Versuch zur Veresterung des Nitrils. 0,2 g Nitril wurden in 20 ccm absolutem Methylalkohol aufgeschlämmt; dann wurde in das Gemisch auf dem Wasserbade 3 Stunden lang trockener Chlorwasserstoff eingeleitet. Beim Aufarbeiten des über Nacht verschlossen aufbewahrten Reaktionsgemisches resultierte in einer Ausbeute von 0,2 g unverändertes Nitril vom Schmp. 176°; Mischprobe mit dem Ausgangsmaterial keine Depression.

¹⁾ Ber. 23, 3188 (1890).

2. 4'-Nitro-5-chlor-2-phenylindon

Ausgangsmaterial ist das Nitril:



welches sich leicht nach v. Walther und W. Raetze¹⁾ darstellen läßt. Gelbe Nadeln vom Schmp. 182°.

Man erhitzt 1 g Nitril 3 Stunden lang auf dem Wasserbade mit 25 ccm konzentrierter Schwefelsäure. Das Nitril geht bald in Lösung, die sich über gelbbraun allmählich braunrot färbt. Trägt man die erkaltete Lösung in viel Wasser ein, so fällt ein gelb-orange gefärbter Niederschlag aus, der nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen auf Ton bei etwa 170° schmilzt.

Es liegt ein Gemisch des gesuchten Indons und des Säureamids



vor. Durch fraktioniertes Krystallisieren aus Eisessig lassen sich die beiden Verbindungen leicht voneinander trennen. Zunächst scheidet sich das rote Indon aus, dann das farblose Säureamid. Ausbeute an Indon 0,25 g, an Säureamid 0,45 g.

Das Indon bildet tiefrote Nadeln, welche nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 195° schmelzen, das Säureamid, ebenfalls aus Eisessig krystallisiert, farblose Nadelbüschel vom Schmp. 230°. Das Indon löst sich leicht in Benzol, Alkohol, Äther und Eisessig, das Säureamid leicht in Alkohol und Eisessig. Die Lösungsfarbe des Indons in konzentrierter Schwefelsäure ist tiefrot; das Säureamid gibt mit konzentrierter Schwefelsäure zunächst eine schwach gelb gefärbte Lösung, deren Farbe auf dem Wasserbade allmählich in Violettröt übergeht (Indonbildung).

Analyse des Indons.

4,658 mg gaben 10,820 mg CO₂ und 1,30 mg H₂O.
6,498 mg „ 0,298 ccm N bei 23° und 750,5 mm.

Berechnet für C ₁₆ H ₉ O ₂ NCl:		Gefunden:
C	63,05	62,25 %
H	2,82	3,18 „
N	4,90	5,28 „

¹⁾ Dies. Journ. [2] 65, 282 (1902).

Analyse des Säureamids.

4,887 mg gaben 10,720 mg CO₂ und 1,57 mg H₂O.
 6,740 mg „ 0,548 ccm N bei 23° und 754 mm.

Berechnet für C ₁₅ H ₁₁ O ₂ N ₂ Cl:		Gefunden:
C	59,50	58,82 %
H	8,67	8,59 „
N	9,26	9,80 „

Versuch zur Veresterung des Nitrils. 0,2 g Nitril wurden, wie unter 1. angegeben, mit 80 ccm absolutem Methylalkohol und trockenem Chlorwasserstoff behandelt. Es resultierte in quantitativer Ausbeute unverändertes Nitril vom Schmp. 182°, dessen Mischprobe mit dem Ausgangsmaterial keine Depression gab.

b) Versuche von H. Kübler

1. p,μ-Dicyanstilben

Man erhitzt 3 g p-Cyanbenzylcyanid¹⁾ mit 2 g frisch destilliertem Benzylaldehyd und einigen Tropfen Piperidin am Steigrohr auf 100—110°. Nach etwa einer Stunde ist das Reaktionsgemisch zu einer festen, gelbbraunen Masse erstarrt, die auf Ton abgepreßt wird. Rohausbeute 5 g. Aus siedendem Alkohol umkrystallisiert: Farblose, seidenglänzende Nadelchen vom Schmp. 146—147°. Reinausbeute 3,5 g.

0,1580 g gaben 15,7 ccm N bei 18° und 753 mm.

Berechnet für C ₁₆ H ₁₀ N ₂ :		Gefunden:
N	12,17	11,93 %

2. μ-Cyanstilben-p-carbonsäuremethylester

Leitet man in die Aufschlammung von 1 g Dicyanstilben in 50 ccm Methylalkohol auf dem Wasserbade unter Rückfluß einen kräftigen Strom von trockenem Chlorwasserstoff ein, so geht das Nitril allmählich mit schwach gelber Farbe in Lösung. Dann beginnt die Ausscheidung einer farblosen, krystallinischen Substanz. Nach zweistündiger Versuchsdauer gießt man den abgekühlten, breiartigen Kolbeninhalt in 200 ccm kaltes Wasser. Ausscheidung einer schwach rosa gefärbten Krystallmasse, die nach dem Trocknen auf Ton (Ausbeute 1,2 g) aus siedendem

¹⁾ Mellinghoff, Ber. 22, 3209 (1889).

Alkohol umkrystallisiert wird. Fast farblose, schwach rosa gefärbte Nadelchen von seidenartigem Glanz, die bei 146—147° klar durchschmelzen. Das Gemisch von Ester und Dicyanstilben zeigt starke Schmelzpunktsdepression (Schmp. 132°).

0,1586 g gaben 7,8 ccm N bei 15° und 760 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{13}O_2N$:		Gefunden:
N	5,88	5,46 %

3. α -Cyanstilben-p-carbonsäureäthylester

Die Darstellung dieses Esters entspricht ganz der des Methylesters der Reihe, nur muß die Veresterung des Nitrils wiederholt werden, um ein völlig analysenreines Produkt zu erhalten. Ausbeute fast quantitativ. Aus 96 Prozent. Alkohol umkrystallisiert: Farblose, feine Nadelchen vom Schmp. 133 bis 134°.

0,1570 g gaben 6,8 ccm N bei 17° und 762 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{15}O_2N$:		Gefunden:
N	5,06	5,11 %

4. 2-Phenylindon-4'-carbonsäureamid

2 g Dicyanstilben werden mit 15 g konzentrierter Schwefelsäure eine Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wird die tief carminrote Lösung in 200 ccm abgekühltes Wasser gegossen und die rotorangefarbene Fällung abfiltriert. Ausbeute fast quantitativ. Beim Umkrystallisieren aus Toluol erhält man kleine, orangefarbene Kryställchen, die bei 198° schmelzen. Aus Eisessig krystallisiert die Verbindung in schönen, orangefarbenen Nadelbüscheln vom gleichen Schmelzpunkt. Leicht löslich in siedendem Eisessig, kaum löslich in wäßriger Natronlauge; bei längerem Kochen mit Natronlauge entsteht eine rotorangefarbene Lösung. Unlöslich in wäßrigem Ammoniak.

2,487 mg gaben 6,815 mg CO_2 und 1,03 mg H_2O .

0,0704 g „ 3,2 ccm N bei 17° und 764 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{11}O_2N$:		Gefunden:
C	77,11	76,27 %
H	4,42	4,73 „
N	5,88	5,98 „

5. *p,μ*-Dicyan-*p'*-methoxystilben

Erhitzen von 5 g *p*-Cyanbenzylcyanid mit 6 g Anisaldehyd und einigen Tropfen Piperidin auf dem Ölbad am Steigrohr. Reaktionstemperatur zunächst 100°, dann 110—130°; Reaktionsdauer stark eine Stunde. Umkrystallisieren der auf Ton abgepreßten und getrockneten Reaktionsmasse aus siedendem Alkohol. Grünstichig hellgelbe, filzige Nadelchen vom Schmp. 161—162°; Ausbeute an reiner Substanz 7,5 g.

0,1716 g gaben 15,9 ccm N bei 21° und 756 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{13}ON_2$:

N 10,77

Gefunden:

10,70 %

Erwärmt man Dicyan-methoxystilben etwa eine Stunde lang mit konzentrierter Schwefelsäure auf dem Wasserbade, so entsteht eine braunrote Lösung, in der kein Indonderivat enthalten ist. Es lassen sich beim Aufarbeiten mit Wasser und wäßrigem Ammoniak nur farblose Nadeln isolieren, in denen das Ammoniumsalz einer Sulfonsäure vorliegt.

6. *μ*-Cyan-*p'*-methoxystilben-*p*-carbonsäuremethylester

Behandeln von Dicyan-methoxystilben mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff auf dem Wasserbade. Aus siedendem Alkohol umkrystallisiert: Hellgelbe Nadelchen, die bei 158° zu einer orangefarbenen Flüssigkeit schmelzen.

0,1541 g gaben 6,4 ccm N bei 24° und 767 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{16}O_3N$:

N 4,78

Gefunden:

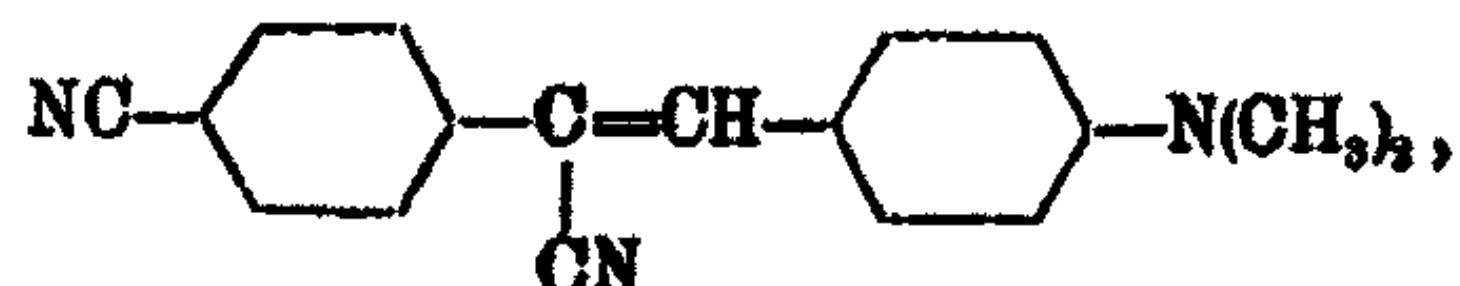
4,82 %

c) Versuche von H. Behr

1. Monoamid

der *p'*-Dimethylaminostilben-*μ,p*-dicarbonsäure

Ausgangsmaterial ist das Dinitril:



dessen Darstellung von P. Pfeiffer und H. Behr¹⁾ bereits beschrieben worden ist.

¹⁾ Ann. Chem. 465, 49 (1929).

Eine Lösung von 5 g Dinitril in 75 g konz. Schwefelsäure wurde eine Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt, über Nacht stehen gelassen, dann in Wasser gegossen und die wäßrige Lösung mit wäßrigem Ammoniak neutralisiert. Es schieden sich gelbe Flocken ab, die auf Ton getrocknet wurden. Ausbeute 7 g. Aus Eisessig umkrystallisiert: Gelbbraune Nadelbüschel vom Schmp. 268°, in denen wahrscheinlich das Diamid der Reihe vorliegt.

7 g des rohen Amids wurden nun so lange mit 500 g 10 Prozent Natronlauge am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt, bis vollständige Lösung eingetreten war (Versuchsdauer etwa 10 Stunden). Dann wurde die siedend heiße Lösung durch Asbest filtriert und 12 Stunden lang stehen gelassen. Es schied sich ein hellgelber, krystallinischer Niederschlag ab (Na-Salz der Amidsäure), der abfiltriert und in Wasser gelöst wurde. Die filtrierte wäßrige Lösung gab mit Essigsäure hellgelbe Flocken der freien Amidsäure. Ausbeute 3,5 g.

Dieses gelbe Pulver ist ein Hydrat der Amidsäure, welches beim Erhitzen auf stark 100° in die rotorange, wasserfreie Form übergeht. Krystallisiert man die gelbe Amidsäure aus heißem Alkohol um, so erhält man die wasserfreie Form in rotorangen Blättchen vom Schmp. 264°. Sie lösen sich in Alkohol mit gelber Farbe; auf Zusatz von Wasser fällt wieder das Hydrat in gelben Flocken aus. In krystallinischer Form erhält man das Hydrat, wenn man die siedend heiße, wäßrige Lösung des Natriumsalzes der Amidsäure mit verdünnter Essigsäure versetzt.

H₂O-Bestimmung des Hydrats (4 Tage neben CaCl₂ getrocknet).

0,8088 g gaben beim Erhitzen 0,0209 g H₂O.

Berechnet für C ₁₃ H ₁₃ O ₂ N ₂ , H ₂ O:		Gefunden:
H ₂ O	5,49	6,78 %

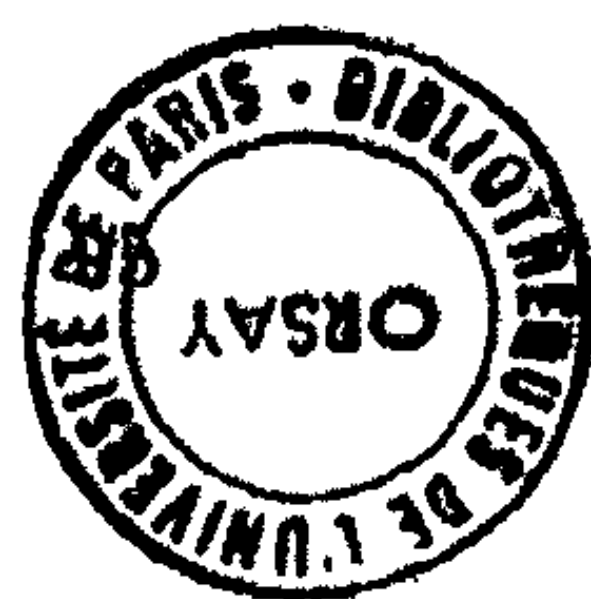
Analyse der wasserfreien Krystalle.

0,1588 g gaben 0,8907 g CO₂ und 0,0788 g H₂O.

5,081 mg „ 12,805 mg CO₂ und 2,58 mg H₂O.

0,1051 g „ 8,2 ccm N bei 22° und 765 mm.

Berechnet für C ₁₃ H ₁₃ O ₂ N ₂ :		Gefunden:	
C	69,68	69,51	69,42 %
H	5,80	5,75	5,68 „
N	9,04	9,09	— „



2. Bariumsalz der Amidsäure

Man kocht die Aufschlammung der Amidsäure in Wasser mit einem Überschuß von Bariumcarbonat, bis keine rotorangen Teilchen mehr zu erkennen sind, filtriert heiß ab und läßt erkalten. Allmähliche Abscheidung hellgelber, spießiger Nadeln, die zunächst über Chlorcalcium und dann bei 120—130° getrocknet werden.

0,1166 g gaben 0,0852 g BaSO₄.

Berechnet für (C ₁₅ H ₁₇ O ₃ N ₂) ₂ Ba:	Gefunden:
Ba 18,19	17,77 %

Löst man das Bariumsalz unter Erwärmen in verdünnter Salzsäure und versetzt die saure Lösung nach dem Filtrieren mit Natriumacetat, so fällt ein rotoranger Niederschlag von unveränderter Amidsäure aus. Aus Alkohol umkrystallisiert: Schmp. 264°.

3. Methylester der Amidsäure

Man leitet in eine Aufschlammung von 0,5 g Amidsäure in 30 ccm Methylalkohol auf dem Wasserbade trockenen Chlorwasserstoff ein. Nach etwa 2 Stunden läßt man erkalten, gießt die rötlichgelbe, alkoholische Lösung in Wasser, übersättigt mit wäßrigem Ammoniak und saugt die grünstichig gelben Flocken ab. Aus Alkohol umkrystallisiert: Kanariengelbe Blättchen, aus Benzol umkrystallisiert: Kanariengelbe Nadelchen; beide Ausbildungsformen schmelzen bei 217° zu einer gelbbraunen Flüssigkeit. Leicht löslich in der Wärme in Alkohol, Benzol und Eisessig. Ausbeute an reinem Ester 48% der Theorie. Beim Erwärmen des Esters mit 10 proz. wäßriger Natronlauge auf dem Wasserbade tritt Verseifung ein. Schmelzpunkt der regenerierten, rotorangen Amidsäure 264°.

Analyse:

0,1457 g gaben 0,8748 g CO₂ und 0,0800 g H₂O.
 0,0920 g „ 6,7 ccm N bei 20° und 762 mm.
 6,208 mg „ 0,445 ccm N bei 18° und 754 mm.

Berechnet für C ₁₅ H ₂₃ O ₃ N ₂ :	Gefunden:
C 70,87	70,16 — %
H 8,17	6,14 — „
N 8,64	8,51 8,85 „

Molekulargewichtsbestimmung nach Rast:

0,0186 g Methylester, gelöst in 0,2162 g Campher vom Schmp. 180,5°, gaben eine Schmelzpunktniedrigung von 7,5°; Konstante = 400.

Mol.-Gew.: Ber. 324. Gef. 335.

4. Äthylester der Amidsäure

Einleiten von Chlorwasserstoff auf dem Wasserbade während 2 Stunden in eine Aufschlammung von 0,5 g Amidsäure in 40 ccm absolutem Alkohol, Eingießen des erkalteten Reaktionsgemisches in Wasser und Übersättigen der wäßrigen Lösung mit 25 Prozent. wäßrigem Ammoniak. Aus Benzol umkrystallisiert: Kanariengelbe, seidenglänzende Nadelchen, die bei 168° weich werden und bei 185° klar durchschmelzen. Ausbeute an reinem Ester, der in Alkohol, Benzol und Eisessig in der Wärme leicht löslich ist, 54% der Theorie.

0,1085 g gaben 7,3 ccm N bei 21° und 762 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{23}O_3N_2$:

N 8,29

Gefunden:

8,21%

Bonn, November 1928.

Mitteilung aus dem Chemischen und Pharmazeutischen Institut
der Universität Halle a/S.

Zur Kenntnis des Euphorbons aus Euphorbiumharz

Von Julius August Müller

258209

(Eingegangen am 27. Januar 1929)

Meine Untersuchung über Euphorbium wurde im Jahre 1926 auf Anregung des im Jahre 1926 verstorbenen Prof. Heinrich Schulze begonnen und hatte die Isolierung von Produkten aus *Euphorbia palustris* (Rumänien) zum Ziele. Da aber diese Produkte ganz ungewöhnlich mannigfaltig und schwer zu kennzeichnen waren, so wandte ich mich unter Leitung von Prof. Vorländer dem Euphorbon aus dem officinellen Euphorbium (Stammpflanze: *Euphorbia resinifera*) zu. Inzwischen erschienen die Mitteilungen von Huppert, Swiatowski und Zellner¹⁾ und von K. H. Bauer und Schenkel²⁾ über denselben Gegenstand. Meine Untersuchung erstreckte sich besonders auf die Acylierung des Euphorbons und die Trennung und Reinigung der verschiedenen Acylderivate. Im Gegensatz zu älteren Angaben fand ich, daß das Euphorbon sich leicht acetylieren läßt. Ich erhielt zwei verschiedene Acetylderivate, die ich durch Krystallisation aus Aceton voneinander trennen konnte. Da ich auch zwei p-Brombenzoylderivate darstellen konnte und zwar unter Bedingungen, bei denen eine Veränderung der Stammkörper als wenig wahrscheinlich anzusehen ist, so darf als erwiesen gelten, daß in dem bisher für einheitlich gehaltenen Euphorbon ein Gemisch von wenigstens zwei Körpern vorliegt.

¹⁾ Monatsh. 48, 491 (1927).

²⁾ Arch. Pharm. 266, 633 (1928).

Eine Acetylverbindung des Euphorbons hat Ottow bereits in Händen gehabt, und nur der ungünstige Ausfall der Acetylbestimmung verhinderte ihn, seine Verbindung als Acetat anzusprechen. Ottow erwähnt aber nur eine Verbindung. Da er sein Produkt aus Methylalkohol umkrystallisierte, so ist ihm die zweite Verbindung entgangen. Die Löslichkeit der beiden von mir abgeschiedenen Acetylverbindungen in Methylalkohol ist ziemlich die gleiche, und beim Abkühlen der heißen alkoholischen Lösung kann man beide kaum trennen. Das änderte sich jedoch, als ich Aceton als Lösungsmittel benutzte, in welchem das eine Acetat bedeutend schwerer löslich ist als das andere.

Es erscheint zweckmäßig, die beiden Produkte, die als Acylderivate von Vitorbol und Novorbol bezeichnet sein mögen, einzeln zu besprechen.

Die Hauptmenge des Euphorbons besteht aus Vitorbol, dessen Acylverbindungen die größere Löslichkeit in Aceton haben. Auf Grund der Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen, die ich von dem Vitorbol selbst, sowie von seinen Derivaten ausführte, könnte man die Formel $C_{37}H_{49}OH$ ableiten. Dieselbe Formel hatte Ottow¹⁾ dem „Euphorbon“ gegeben. Indessen ist auf diese und andere Formeln einstweilen kein allzu großer Wert zu legen. Das Vitorbol verhält sich beim Schmelzen wie ein Gemisch: es beginnt bei $120,5^{\circ}$ zu sintern, schmilzt bei $122,5$ — $123,5^{\circ}$ zu einer trüben Flüssigkeit, die sich bei 125° klärt. Ein ähnliches Verhalten zeigen auch die Acylderivate des Vitorbols. Spätere Versuche müssen entscheiden, wie weit diese Präparate sich weiter zerlegen lassen. Mit Digitonin ist das Vitorbol nicht fällbar; die von Klein und Pirschle²⁾ erhaltenen Niederschläge kommen lediglich von Sterinen her, die im rohen Euphorbon enthalten sind. Die von mir dargestellten Präparate von Vitorbol sind optisch aktiv, rechtsdrehend, auch dann, wenn sie keine Sterine enthalten. Bei der Reinigung auf dem Wege über das Acetat und durch seine Verseifung sinkt das Drehungsvermögen von $[\alpha]_D^{20} + 16,58^{\circ}$ auf $[\alpha]_D^{20} + 12,85^{\circ}$ in Benzollösung.

¹⁾ Arch. Pharm. 1903, 287.

²⁾ Biochem. Ztschr. 143, 472 (1923).

Der Schmelzpunkt des Vitorbolacetats liegt bei 85° (Sintern), 90 bis 91° (trübe Schmelze), 98° (klar). Die Acetylbestimmung ergab 7,19% und 7,56% CH_3CO anstatt 10,09%; es ist optisch aktiv, rechtsdrehend, $[\alpha]_D^{20} + 11,34^\circ$.

Bei der Addition von Brom entsteht aus dem Vitorbolacetat ein Körper, dem nach Analyse und Molekulargewichtsbestimmung die Zusammensetzung $\text{C}_{27}\text{H}_{43}\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{Br}_2$ zukommen könnte; $[\alpha]_D^{20} - 5,62^\circ$. Demnach würde nur eine Doppelbindung in dem Molekül vorhanden sein. Bemerkenswert ist die große Beständigkeit des Vitorbols, besonders gegen Alkalien. Auch von der konzentrierten Phosphorsäure, wie ich sie bei der Acetylbestimmung verwandte, wurde das Vitorbol kaum angegriffen.

Das Novorbolacetat wird bei der Trennung der Acylverbindungen nur in wenigen Prozenten vom Gewicht des Euphorbons als der in Aceton schwerer lösliche Teil gewonnen. Im Gegensatz zu den Vitorbolverbindungen haben die leichter zu reinigenden Acyl-Novorbol-Verbindungen ziemlich scharfe Schmelzpunkte. Doch entspricht anscheinend die Zusammensetzung der Acylderivate nicht durchaus der des ursprünglich im Euphorbon enthaltenen Stoffes. Das Novorbolacetat ist linksdrehend, $[\alpha]_D^{20} - 12,52^\circ$. Die Berechnung der Analyse führte zu der Formel $\text{C}_{26}\text{H}_{41}\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, die sich vom Vitorbolacetat annähernd um 1 CH_2 unterscheidet. Die Acetylbestimmung lieferte auch hier einen niedrigeren Wert als die Formel verlangt — gefunden 7,93%, berechnet 10,43% $\text{CH}_3 \cdot \text{CO}$ —; aber es kann kein Zweifel darüber bestehen, daß eine Acetylverbindung vorliegt, zumal der Essigsäurenachweis einwandfrei geführt werden konnte. Wie wenig widerstandsfähig dieser Körper ist, erhellt daraus, daß die bei der Acetylbestimmung zurückgebliebene Substanz bei der Analyse 80,28 und 79,79% C, 11,08 und 11,38% H ergibt, während $\text{C}_{26}\text{H}_{43}\text{O}$ 84,25% C und 11,43% H erfordert. Aber auch bei ganz milder Verseifung mit Alkalien in der Kälte erhielt ich keine auf die zu erwartende Substanz passenden Analysenwerte.

Mit der Zusammensetzung des Novorbolacetats läßt sich die des p-Brombenzoates nicht vereinigen. Da bei seiner Darstellung, die in der Winterkälte erfolgte, eine Veränderung der

Ausgangssubstanz wenig wahrscheinlich ist, so könnte diese Substanz als das Brombenzoylderivat des eigentlichen Novorbols gelten.

Experimenteller Teil

Gewinnung des Euphorbons

4 kg von der Firma Caesar & Loretz in Halle bezogenes Euphorbium wurden ungepulvert in Perkolatoren aus Glas fest eingedrückt und mit niedrig siedendem Petroläther (Sdp. 46° bis 56°) erschöpfend bei Zimmertemperatur ausgezogen.

Die nach dem Abdestillieren des Petroläthers hinterbliebenen Rückstände stellten ein hellgelbes Harz dar, in dem teils lange, seidenglänzende Nadeln in sternförmiger Anordnung, teils dichtere, weiße Massen eingebettet waren. Man kann nun diese Rückstände aus Aceton-Alkohol umkrystallisieren. Auch gelingt es zuweilen, die zerstückelte Masse mit sehr wenig Petroläther aufzuweichen, so daß die harzigen Bestandteile sich verflüssigen und abgießen lassen, während die festen weißen Teile zurückbleiben. Wenn man die vom Petroläther möglichst befreite Masse mit kochendem Aceton aufnimmt, so scheidet sich beim Erkalten und nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Aceton ein schwach gelbstichiges Roheuphorbon von kreidiger Beschaffenheit aus.

Dieses rohe Euphorbon wurde nun mit der vierfachen Menge Petroläther 5 Minuten lang unter Rückflußkühlung im Sieden gehalten. Nach dem Filtrieren vom Ungelösten habe ich den Rückstand noch fünfmal in gleicher Weise mit Petroläther ausgezogen. Dabei war überraschend, daß sich das Roheuphorbon nicht völlig löste, welches anfangs beim Ausziehen der Droge in Petroläther leicht in Lösung gegangen war. Als nun zu dem ersten vollständig blanken Filtrate der zweite und die folgenden Auszüge hinzuliefen, trübte sich die Flüssigkeit und die Trübung nahm immer mehr zu, je mehr Lösungsmittel zugegeben wurde. Schon nach kurzer Zeit bildeten sich in dieser Suspension Flocken aus, die sich bei längerem Stehen als ein fast weißer Niederschlag auf dem Boden des Gefäßes absetzten. Von diesem Niederschlag ließ sich gut ab-

filtrieren. Ein solches selektives Verhalten zeigen die anderen Lösungsmittel — Äther, Alkohol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Aceton, Essigester — nicht.

Die in Petroläther ungelöst gebliebenen Anteile betragen bei einem Versuche etwa 18%, die durch Petroläther gefällten Teile 2,4% und die gelöste Menge 79,5% des rohen Euphorbons.

Weder durch fraktionierte Behandlung mit Petroläther, noch durch die Krystallisation aus Aceton gelingt es, die Sterine zu entfernen. Eine Probe des beim Verdunsten der Petrolätherlösung in schönen, langen, tafeligen Prismen ausgeschiedenen Euphorbons gab, in Alkohol gelöst, mit Digitoninlösung (1 g Digitonin in 100 ccm Alkohol 90%) immer noch eine Fällung. Zur Entfernung der Sterine löste ich 8 g des aus der Petrolätherlösung erhaltenen Euphorbons in Alkohol, gab dazu eine zur vollständigen Fällung der Sterine mehr als ausreichenden Menge Digitoninlösung und ließ die Mischung einen Tag lang stehen. Danach filtrierte ich vom Niederschlage ab. 8 g aus Petroläther krystallisiertes Euphorbon lieferten 0,772 g Sterin-Digitoninniederschlag. Den Rückstand, der nach dem Abdunsten des Alkohols zurückgeblieben war, und der neben Euphorbon noch unverändertes Digitonin enthielt, zog ich mit kaltem Äther aus, in dem das Digitonin unlöslich ist. Aus der ätherischen, eingeengten Lösung krystallisiert das Euphorbon in langen, glänzenden Nadeln, die rosettenartig angeordnet sind. Nach viermaligem Umkrystallisieren aus Aceton änderten sich die Schmelz- und Sinterungspunkte nicht mehr. Aus Aceton krystallisiert dieses sterinfreie Euphorbon in kleinen Kügelchen, die aus mikrokristallinen, doppeltbrechenden Nadeln bestehen. Es schmilzt nach dem Trocknen im Vakuum bei 121,5—122,5° zu einer trüben Flüssigkeit, die bei 125° klar wird; einige Grade unterhalb des Schmelzpunktes, bei 118°, beginnt die Masse zu sintern. In Petroläther, Äther, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Essigester ist Euphorbon sehr leicht löslich, etwas schwerer in Aceton und ziemlich langsam in Alkohol, besonders in kaltem Alkohol.

Zur Analyse habe ich das sterinfreie, aus Aceton umkrystallisierte Euphorbon bei 75° unter 20 mm Druck ge-

trocknet. Hierbei änderten sich die Schmelz- und Sinterungspunkte nicht.

1.	0,1518 g	gaben	0,4716 g	CO ₂	und	0,1594 g	H ₂ O.
2.	0,1618 g	"	0,4968 g	CO ₂	"	0,1674 g	H ₂ O.
3.	0,1441 g	"	0,4440 g	CO ₂	"	0,1501 g	H ₂ O.
4.	0,3699 g	"	1,1898 g	CO ₂	"	0,3820 g	H ₂ O.
Gef.:	C	84,78	88,98	84,01		88,98	%.
	H	11,75	11,61	11,66		11,56	„

Im Mittel wurden gefunden 84,17% C und 11,65% H, Zahlen, die nicht wesentlich abweichen von denen, welche Ottow sowie Tschirch und Paul angeben.

Molekulargewichtsbestimmungen waren bisher nur von Tschirch und Paul, und zwar ebullioskopisch in Aceton, vorgenommen worden. Dagegen habe ich die Bestimmung kryoskopisch in Benzol als Lösungsmittel ausgeführt.

1. 0,1566 g, gelöst in 8,80 g Benzol, gaben eine Depression von 0,285°.
2. 0,1502 g, gelöst in 8,78 g Benzol, gaben eine Depression von 0,284°.

Gef.: Mol.-Gew. 386, 378.

Das sterinfreie Euphorbon ist rechtsdrehend. Ich fand:

0,3068 g, gelöst in 17,580 g Benzol, $d_4^{20} = 0,8886$, ergaben $\alpha_D^{20} = +0,559^\circ$ im 220 mm-Rohr. $[\alpha]_D^{20} = +16,58^\circ$.¹⁾

Einwirkung von Acetylierungsmitteln auf Euphorbon

Vitorbolacetat und Novorbolacetat

Ein Gemisch von 10 g Euphorbon und 10 g wasserfreiem Natriumacetat wurde am Rückflußkühler mit 50 g Essigsäureanhydrid erhitzt. Beim Anwärmen gingen Euphorbon und Natriumacetat in Lösung; kurz vor dem Sieden erfolgt ein eigenartiges Aufschäumen, welches nicht von dem aus der Reaktion Essigsäureanhydrid + Natriumacetat herkommenden Kohlendioxyd stammt. Vermutlich entweichen bei dem Aufschäumen die am Euphorbon festhaftenden Reste von Kohlenwasserstoffen (aus dem Petroläther) und von Aceton (vom

¹⁾ Hesse, Ann. Chem. 192, S. 193 (1878) gibt an $[\alpha]_D^{15} = +16,8^\circ$ (Chloroform), $[\alpha]_D^{15} = +11,7^\circ$ (Äther); Henke, Arch. Pharm. 1886, S. 733, $[\alpha]_D^{15} = +15,88^\circ$ (Chloroform); Ottow, ebenda 1903, S. 236, $[\alpha]_D^{15} = +16,542^\circ$; Tschirch und Paul, ebenda 1905, S. 281: inaktiv; Emmerling, Ber. 41, S. 1874, $[\alpha]_D^{15} = +16,46^\circ$.

Umkrystallisieren). Nachdem die Gasentwicklung vorüber war, wurde das Gemisch noch 10 Minuten lang gekocht, dann in kaltes Wasser gegossen und mit Soda übersättigt. Die dabei abgeschiedenen Öltropfen wurden allmählich zäher, und zuletzt schwamm das Reaktionsprodukt in festen Klumpen auf der Flüssigkeit. Auf diese Weise wurden 11 g eines etwas grau gefärbten Rohproduktes gewonnen, welches ich aus heißem Aceton umkrystallisierte. Beim Erkalten der Acetonlösung scheiden sich zuerst nadelige Krystalle von Novorbolacetat aus, welches man rasch absaugt. Bei weiterem Abkühlen der Acetonlösung krystallisiert das Vitorbolacetat in Form von Kügelchen oder auch Blättchen aus. Der Unterschied zwischen den beiden Acetaten wird um so deutlicher, je besser das Euphorbon von harzigen Bestandteilen gereinigt war.

a) Vitorbolacetat. Von diesem Körper, der nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Aceton den Schmp. 85° (Sintern), $90/1^{\circ}$ (trübe Schmelze), 98° (klar) zeigte, erhielt ich 5,96 g aus 10 g Euphorbon. Er bildet farblose, vierseitige, schiefwinklige, ziemlich große Blättchen, die sehr zerbrechlich sind. Er ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich, ausgenommen in Alkohol, worin er sich sehr langsam, erst bei längerem Kochen, löst.

Die Betrachtung des Körpers unter dem Polarisations- und Heizmikroskop ergab folgendes Bild: Bruchstücke von doppelbrechenden prismatischen Täfelchen und daneben flockige Teilchen; letztere schmelzen anscheinend etwas niedriger als die Täfelchen; nicht kr. fl., die geschmolzene Masse bleibt nach dem Erkalten amorph lackig oder glasig.

1. 0,1814 g gaben 0,5489 g CO_2 und 0,1773 g H_2O .
2. 0,1977 g „ 0,5948 g CO_2 „ 0,1939 g H_2O .

Gef.: C 81,80 81,98; H 10,94 10,98 %.

Das Molekulargewicht wurde auf kryoskopischen Wege in Benzol ermittelt:

1. 0,1120 g, gelöst in 8,815 g Benzol, gaben eine Depression von $0,154^{\circ}$;
2. 0,2818 g, gelöst in 8,820 g Benzol, gaben eine Depression von $0,8775^{\circ}$.

Gef.: Mol.-Gew. 1. 421; 2. 481.

Acetylbestimmung (nach Rich. Meyer und Ernst Hartmann¹⁾):

¹⁾ Ber. 38, 8958 (1905).

1. 0,6046 g Subst.; zur Neutralisation der Essigsäure gebraucht: 10,10 ccm n/10-KOH;

2. 0,7189 g Subst.; zur Neutralisation der Essigsäure gebraucht: 12,55 ccm n/10-KOH.

Gef.: CH_3CO : 7,19 7,56 %.

Ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{41}\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$: C 81,48; H 10,76; CH_3CO 10,48%
Mol.-Gew. 412.

Ber. für $\text{C}_{27}\text{H}_{39}\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$: C 81,62; H 10,87; CH_3CO 10,09%
Mol.-Gew. 426.

Vitorbolacetat ist rechtsdrehend. Ich fand:

0,8988 g, gelöst in 17,685 g Benzol, $d_4^{20} = 0,8828$, ergaben $[\alpha]_D^{20} = +0,480^\circ$ im 220 mm-Rohr. $[\alpha]_D^{20} = +11,34^\circ$.

b) Novorbolacetat. Im Gegensatz zu dem unter a) beschriebenen Acetat schmilzt dieses Produkt ohne vorhergehende Sinterung bei $128\text{--}124^\circ$ klar auf. Es krystallisiert aus Aceton in gut ausgebildeten, sechseitigen länglichen Krystallen oder Nadeln, die sich außer in Alkohol und Aceton, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht auflösen. Die Löslichkeit in Alkohol ist fast die gleiche wie die des Vitorbolacetats, so daß sich daraus die Unmöglichkeit erklärt, die beiden durch Krystallisation aus diesem Lösungsmittel voneinander zu trennen.

Die Analysen des bei 50° und 20 mm Druck getrockneten Materials ergaben:

1. 0,1298 g gaben 0,3878 g CO_2 und 0,1292 g H_2O .

2. 0,1262 g „ 0,3764 g CO_2 „ 0,1223 g H_2O .

Gef.: C 81,47 81,85; H 11,14 10,85 %.

Molekulargewichtsbestimmungen:

1. 0,2198 g, gelöst in 8,810 g Benzol, gaben eine Depression von $0,302^\circ$.

2. 0,1685 g, gelöst in 8,820 g Benzol, gaben eine Depression von $0,223^\circ$.

Gef.: Mol.-Gew. 420, 437.

Acetylbestimmung:

0,4288 g Subst.; zur Neutralisation der Essigsäure gebraucht: 7,90 ccm n/10-KOH.

Gef.: CH_3CO 7,93 %.

Die Betrachtung des Novorbolacetats unter dem Polarisations- und Heilmikroskop ergab folgendes: Lange prismatische, stark doppelbrechende Krystalle; gerade Auslöschung; nach dem Schmelzen bildet sich beim Erkalten eine schwach doppelbrechende sphärolytische Form mit Achsenkreuz (optisch-negativ). Eine Rückverwandlung dieser Form

in die ursprünglichen prismatischen Krystalle ließ sich nicht beobachten; nicht kr. fl.

Ogleich die Analysendaten für Vitorbol- und für Novorbolacetat fast die gleichen Werte gaben, sind die beiden Acetate doch vollständig verschieden voneinander.

Novorbolacetat ist linksdrehend. Ich fand:

0,8888 g, gelöst in 17,63 g Benzol, $d_4^{20} = 0,8826$, ergaben $\alpha_D^{20} = -0,524^\circ$ im 220 mm-Rohr; $[\alpha]_D^{20} = -12,52^\circ$.

Dieselben Acetate entstehen auch, wenn man die Acetylierung in anderer, milderer Weise durchführt.

Etwa 0,5 g Euphorbon hielt ich mit ungefähr 5 ccm Essigsäureanhydrid 10 Stunden lang (ohne Natriumacetat) im Sieden. Die Aufarbeitung erfolgte in der früher beschriebenen Weise. Dabei wurden wiederum zwei Produkte gewonnen, die sich als mit Vitorbol- und Novorbolacetat identisch erwiesen, was durch die Schmelzpunkte und durch die betreffenden Mischschmelzpunkte festgestellt wurde. Als ich eine Lösung von 0,3 g Euphorbon in 5 ccm Essigsäureanhydrid mit 20 Tropfen Pyridin eine Woche lang stehen ließ, erhielt ich zwei Körper, von denen der eine mit Sicherheit als Vitorbolacetat identifiziert wurde. Dagegen war es nicht möglich, die Gleichheit des anderen Produktes mit dem Novorbolacetat einwandfrei festzustellen. Man kann die Möglichkeit nicht von der Hand weisen, daß das oben beschriebene Novorbolacetat das Produkt einer tiefergehenden Umwandlung eines im Euphorbon befindlichen unbekanntes Stoffes ist. Als ich das Euphorbon mit Essigsäureanhydrid 4 Wochen in der Kälte stehen ließ, wurde es unverändert wiedergewonnen.

Verseifung der Acetate von Vitorbol und Novorbol

In der bei der Acetylbestimmung hinterbliebenen phosphorsäuren Flüssigkeit befand sich eine weiße, flockige Masse, welche mit Äther gesammelt und aus Aceton bis zu konstantem Schmelzpunkte umkrystallisiert wurde.

a) Das Verseifungsprodukt des Vitorbolacetats bildet kleine Kügelchen, die aus mikrokristallinen Nadelchen bestehen. Der Schmelzpunkt liegt bei 120,5 (Sintern) 122,5/123,5° bis 125°. Nach Aussehen und Schmelzpunkt ist dieses Produkt

mit dem „Ausgangseuphorbon“ identisch, oder fast identisch. Vielleicht liegt hier der Hauptbestandteil des Euphorbons in gereinigter Form vor. Besonders auffallend ist, wie übereinstimmend die Sinterungspunkte wiederkehren, trotz der immerhin angreifenden Zwischenbehandlung: Schmelzpunkt des „Euphorbons“ 118,5 (Sintern) 122/123 bis 125°.

Dieser als Vitorbol bezeichnete Körper war etwas schwächer rechtsdrehend als das ursprüngliche Euphorbon:

0,2608 g, gelöst in 17,620 g Benzol, $d_4^{20} = 0,8830$, ergaben $\alpha_D^{20} = +0,864^\circ$, $[\alpha]_D^{20} = +12,85^\circ$.

Zur Elementaranalyse wurde das bei 75° und 20 mm Druck getrocknete Vitorbol verwandt:

1.	0,1068 g	gaben	0,3296 g	CO ₂	und	0,1107 g	H ₂ O.
2.	0,1304 g	„	0,4033 g	CO ₂	„	0,1368 g	H ₂ O.
3.	0,1218 g	„	0,3759 g	CO ₂	„	0,1277 g	H ₂ O.
		Gef.:	C 84,56	84,36		84,53 %	
			H 11,66	11,74		11,78 „	
		Ber. für	C ₂₆ H ₄₄ OH:	C 84,25;		H 11,43 %	
			C ₂₇ H ₄₆ OH:	C 84,30;		H 11,54 „	

b) Das Verseifungsprodukt des Novorbolacetats (von der Acetylbestimmung) bildet weiße, lange und sehr dünne Krystallfäden, die oft von einem Punkte ausgehen und ein watteartiges Aussehen haben, von dem nach dem Trocknen nichts mehr zu erkennen ist; Krystalle sind dann, auch unter dem Mikroskop, nicht nachweisbar. Ein scharfer Schmelzpunkt war nicht festzustellen; um 120° begann die Masse zu sintern, wurde bei 130° durchscheinend, über 140° fing sie an, sich zu bräunen und bei etwa 150° trat ein allmähliches Schmelzen ein.

Im Gegensatz zu dem linksdrehenden Novorbolacetat war das Verseifungsprodukt rechtsdrehend.

0,1655 g, gelöst in 17,620 g Benzol, $d_4^{20} = 0,8828$, ergaben $\alpha_D^{20} = +0,585^\circ$, $[\alpha]_D^{20} = +29,61^\circ$.

Die aus der benzolischen Lösung wiedergewonnene Substanz wurde nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Aceton bei 75° und 20 mm Druck getrocknet und zur Mikroanalyse nach Pregl verwandt.

1.	5,571 mg	gaben	18,399 mg	CO ₂	und	5,518 mg	H ₂ O.
2.	4,760 mg	„	13,925 mg	CO ₂	„	4,841 mg	H ₂ O.
		Gef.:	C 80,28	79,99;		H 11,08	11,38.

Die Analysenwerte zeigen, daß bei der Verseifung des Novorbolacetats (unter den Bedingungen der Acetylbestimmung) eine tiefgreifende Umwandlung erfolgt ist; hierfür spricht auch das gänzlich abwegige Verhalten der Substanz beim Schmelzen.

Ich habe nun die Verseifung des Acetats in ganz milder Weise dadurch herbeigeführt, daß ich es mit 10-prozentiger alkoholischer Kalilauge 5—8 Tage bei Zimmertemperatur unter gelegentlichem Umschütteln stehen ließ. Beim Verdünnen des Verseifungsgemisches mit Wasser fiel ein weißer, flockiger Niederschlag aus, der nach dem Auswaschen mit Wasser aus Aceton umkrystallisiert wurde. Im Aussehen glich dieses Spaltprodukt dem oben beschriebenen Körper (weiße Krystallfäden), doch erwies es sich als optisch inaktiv, und der Schmelzpunkt lag bei 123,5—124,5° (ziemlich scharf).

Mikro-Beobachtung:

Sehr schwach doppelbrechende Krystalltrümmer werden beim Anwärmen stärker doppelbrechend. Die amorph geschmolzene Masse erstarrt fast ohne Überkühlung sphärolithisch (opt. negativ).

1. 5,927 mg gaben 18,142 mg CO₂ und 6,534 mg H₂O.

2. 5,579 mg „ 17,046 mg CO₂ „ 6,105 mg H₂O.

Gef.: C 88,48 88,33; H 12,34 12,24 %.

Diese Analysenzahlen passen auf die Formel C₂₈H₄₄O mit 88,2% C und 12,3% H, oder für C₂₆H₄₀O mit 88,4% C und 12,4% H, und auch zu den Analysenergebnissen des Novorbolacetats.

Verhalten des Vitorbolacetats gegen Brom

Eine Brom-Chloroformlösung, die in 1 ccm 0,179 g Brom enthielt, ließ ich zu einer Lösung von 3,75 g Vitorbolacetat in 30 g Chloroform fließen. Dabei erwärmte sich die Mischung, so daß wiederholt gekühlt werden mußte. Das Brom wurde glatt addiert. Das Ende der Reaktion stellte ich durch fortgesetztes Tüpfeln auf angefeuchtetem Jodkaliumstärkepapier fest. Ich verbrauchte 8,05 ccm Bromlösung = 1,52 g Br, d. h. der Körper nimmt 40,53% Br auf.

Ber. für C₂₀H₃₁O.CO.CH₃ + Br₂: Br 38,76%

C₁₇H₂₈O.CO.CH₃ + Br₂: Br 37,49 „

In einem Krystallisierschälchen ließ ich nun das Chloroform freiwillig verdunsten. Es hinterblieb ein zäher, stark

klebender, brauner Sirup, aus dem sich feste Teile auch beim Verreiben mit wenig Alkohol nicht abscheiden ließen. Der Sirup wurde nun in Alkohol, in dem er schwer löslich ist, durch Kochen gelöst. Beim Abkühlen schied sich eine weiche, hellbraun gefärbte, amorphe Masse aus, die nur sehr langsam fest wurde. Aus der eingeengten Mutterlauge konnte noch eine geringe Menge Rohprodukt gewonnen werden. Dieses versuchte ich nun aus kochendem Aceton umzukristallisieren. Beim Erkalten schieden sich farblose, gut ausgebildete, rhombenförmige Krystallblättchen aus, die nach zweimaligem Umkristallisieren ziemlich rein waren. Sie begannen bei 156° zu sintern und schmolzen bei $163\text{--}164^{\circ}$ unter Zersetzung (Braunfärbung und geringe Gasentwicklung). Der Körper ist leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform, sehr schwer dagegen in Alkohol und Aceton.

Die Ausbeute ist sehr gering; nur etwa 0,6 g reines Produkt aus 3,75 g Acetat.

Wegen der geringen zur Verfügung stehenden Menge wurden zunächst das Molekulargewicht und die spezifische Drehung bestimmt, weil hierbei die Substanz nicht verloren geht.

Molekulargewichtsbestimmungen:

1. 0,1654 g, gelöst in 8,810 g Benzol, gaben eine Depression von $0,163^{\circ}$.
2. 0,1347 g, gelöst in 8,805 g Benzol, gaben eine Depression von $0,1365^{\circ}$.

Gef.: Mol.-Gew. 587, 572.

Ber. für $(C_{30}H_{41}O.CO.CH_2)Br_2$: 572.

$(C_{27}H_{38}O.CO.CH_2)Br_2$: 586.

Dibrom-Vitorbolacetat ist linksdrehend.

0,8001 g, gelöst in 17,615 g Benzol, $d_4^{20} = 0,8845$, ergaben $\alpha_D^{20} = -0,183^{\circ}$, $[\alpha]_D^{20} = -5,615^{\circ}$.

Das aus den benzolischen Lösungen wiedergewonnene Produkt wurde nochmals aus Aceton umkristallisiert, bei 70° und 20 mm Druck getrocknet und dann zur Elementaranalyse verwandt:

1. 0,1837 g gaben 0,4003 g CO_2 und 0,1347 g H_2O .
2. 0,1714 g „ 0,1087 g AgBr.
3. 0,1658 g „ 0,1056 g AgBr.

Gef.: C 59,42; H 8,21; Br 26,98 27,10%.

Ber. für $(C_{30}H_{41}O.CO.CH_2)Br_2$: C 58,72; H 7,75; Br 27,94%
 $(C_{27}H_{38}O.CO.CH_2)Br_2$: C 59,37; H 7,91; Br 27,27 „

Einwirkung von p-Brombenzoylchlorid auf Euphorbon

Zu einer Lösung von 2 g Euphorbon in 5 g Pyridin wurden 2,5 g, im Wasserbade zum Schmelzen gebrachtes, p-Brombenzoylchlorid¹⁾ zugegeben. Unter Erwärmung bildete sich ein schwerer, feinkristallinischer Niederschlag. Der Krystallbrei wurde mit Äther und Sodalösung durchgeschüttelt, wobei keine vollständige Lösung des krystallinen Niederschlages erfolgte. Dieser wurde aus Chloroform umkrystallisiert und erwies sich als p-Brombenzoesäureanhydrid (Schmp. 219°). Die ätherische Lösung enthielt nur geringe Mengen vom Reaktionsprodukt, so daß ich bei den folgenden Versuchen die Umsetzung mit Brombenzoylchlorid unter Kühlung vornahm.

Ich löste 4 g p-Brombenzoylchlorid in 20 g Petroläther, außerdem 3 g Euphorbon in 12 g Pyridin. Beide Lösungen wurden auf -8° abgekühlt und zusammengegossen. Die Mischung blieb über Nacht bei Winterkälte stehen. Anderen Tages wurde das Gemisch, das einen dicken Krystallbrei bildete, mit Äther und Sodalösung durchgeschüttelt und von ungelöstem p-Brombenzoesäureanhydrid getrennt. Der nach dem Verdunsten des Äthers bzw. des Petroläther-Äthergemisches bleibende Rückstand wird aus heißem Aceton umkrystallisiert. Auch hier wurde dieselbe Beobachtung gemacht, wie bei der Acetylierung des Euphorbons; es lagen mindestens zwei Brombenzoylderivate vor, die sich durch Schmelzpunkt und Löslichkeit deutlich voneinander unterschieden. Beim Abkühlen der heißen Acetonlösung krystallisiert zuerst, schon fast rein, das Novorbolbenzoat aus, während das Vitorbolbenzoat beim Abdunsten des Acetons erscheint; beide wurden durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Aceton gereinigt.

a) Das Vitorbol-p-brombenzoat besteht aus feinen Krystallnadelchen, die zu Drusen vereinigt sind. Es ist leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform, etwas schwerer in Aceton und sehr schwer in Alkohol. Das Präparat schmilzt bei 132°

¹⁾ Zur Darstellung dieses Säurechlorids wurde p-Brombenzoesäure mit der fünffachen Menge Thionylchlorid am Rückflußkühler bis zur vollständigen Lösung gekocht. Nach dem Abdestillieren des überschüssigen Thionylchlorids wurde das zurückgebliebene p-Brombenzoylchlorid im Vakuum fraktioniert. Unter 15 mm Druck ging es bei 117° bis 120° über.

bis 138° zu einer trüben Flüssigkeit, welche sich bei 137° klärt. Ausbeute etwa 2,5 g aus 9 g Euphorbon.

Die Mikroelementaranalyse des bei 75° und 20 mm Druck getrockneten Materials ergab:

1. 4,580 mg gaben 11,986 mg CO₂ und 3,554 mg H₂O.
2. 5,186 mg „ 12,586 mg CO₂ „ 4,011 mg H₂O.
3. 0,1554 g „ 0,0505 g AgBr.

Gef.: C 72,16 71,88; H 8,78 8,74; Br 13,82 %.

Molekulargewichtsbestimmungen:

1. 0,1049 g, gelöst in 8,810 g Benzol, gaben eine Depression von 0,110°.
2. 0,1049 g, gelöst in 17,620 g Benzol, gaben eine Depression von 0,054°.

Gef.: Mol.-Gew. 552, 562.

Ber. für C₂₈H₁₁O(CO.C₆H₅.Br): C 71,58; H 8,20; Br 14,45 %
Mol.-Gew. 553.

Ber. für C₂₇H₁₃O(CO.C₆H₅.Br): C 71,92; H 8,85; Br 14,09 %
Mol.-Gew. 567.

Vitorbol-p-brombenzoat ist rechtsdrehend.

0,1049 g gaben 17,620 g Benzol; $d_4^{20} = 0,8830$, $\alpha_D^{20} = + 0,235^\circ$ im 220 mm-Rohr, $[\alpha]_D^{20} = + 20,45^\circ$.

b) Das Novorbol-p-brombenzoat wurde in zwei verschiedenen Krystallformen erhalten. Die eine stellte gut ausgebildete rhombenförmige, längliche Blättchen dar, die andere kurze Nadeln. Beide Formen haben den gleichen scharfen Schmelz- und Mischschmelzpunkt: 183,5—184,5°. Die Verbindung löst sich leicht in Äther, Benzol, Chloroform, sehr schwer in Alkohol und, im Gegensatz zum vorher beschriebenen Vitorbolbenzoat auch sehr schwer in Aceton. Ausbeute 0,3 g aus 3 g Euphorbon.

Die Analyse des bei 75° und 20 mm Druck getrockneten Materials ergab:

1. 4,916 mg (Blättchen) gaben 13,329 mg CO₂ und 3,928 mg H₂O.
2. 4,397 mg „ „ 11,910 mg CO₂ „ 3,608 mg H₂O.
3. 5,126 mg (Nadeln) „ 13,992 mg CO₂ „ 4,119 mg H₂O.
4. 4,948 mg „ „ 13,397 mg CO₂ „ 3,900 mg H₂O.
5. 0,1771 g gaben 0,0542 g AgBr.

Gef.: C 73,95 73,87 74,44 73,92 %

H 8,94 9,18 8,99 8,83 „ ; Br 13,03 %.

Molekulargewichtsbestimmung:

0,0984 g, gelöst in 8,790 g Benzol, gaben eine Depression von 0,095°.

Gef.: Mol.-Gew. 615.

Diese Analysenwerte passen zu keiner der früher angeführten Formeln. Für $C_{23}H_{31}O(CO.C_6H_4.Br)$ würde sich berechnen: C 73,66; H 8,72; Br 12,58%. Mol.-Gew. 635.

Die Betrachtung unter dem Polarisations- und Heizmikroskop ergab folgendes: Trümmer stark doppelbrechender tafeliger Krystalle. Nach dem Schmelzen erstarrt die amorphe Masse krystallinisch strahlig, solange Reste der tafelligen Krystalle vorhanden sind. Nach vollständigem Aufschmelzen erhält man beim Erkalten oder Überkühlen eine sphärolithische Masse (opt. negativ), die beim gelinden Anwärmen sich in eine zweite feste, strahlig krystallinische Phase umwandelt.

Novorbol-p-brombenzoat ist rechtsdrehend.

0,0984 g, gelöst in 8,790 g Benzol, $d_4^{20} = 0,8886$, ergaben $\alpha_D^{20} = +0,166^\circ$, $[\alpha]_D^{20} = +18,88^\circ$.

Verseifung der p-Brombenzoate von Vitorbol und Novorbol

a) Bei der Verseifung des Vitorbol-p-brombenzoates mit alkoholischer Kalilauge entsteht das bei der Verseifung des Acetats beschriebene Vitorbol neben p-Brombenzoesäure.

b) Die Verseifung des Novorbol-p-brombenzoates erfolgte in der Weise, daß ich das Benzoylderivat mit 10 Prozent alkoholischer Kalilauge übergieß, das Gemisch einmal kurz aufkocht und es dann 2 Tage lang unter gelegentlichem Umschütteln stehen ließ. Bis auf einen ganz geringen Bodensatz war Lösung eingetreten. Die klare Flüssigkeit wurde nun in Wasser gegossen, wobei sich ein weißer, flockiger Niederschlag ausschied, der nach dem Auswaschen mit Wasser durch Umkrystallisieren aus Aceton gereinigt wurde: sehr lange dünne Nadeln, die sternförmig angeordnet sind, Schmp. 124° (scharf), fast gleich mit dem aus der Verseifung des Novorbolacetats hervorgegangenen Produkt. Jedoch gaben die Analysen abweichende Zahlen:

1. 5,450 mg gaben 16,180 mg CO_2 und 5,611 mg H_2O .
2. 5,514 mg „ 16,879 mg CO_2 „ 5,557 mg H_2O .
3. 4,705 mg .. 13,986 mg CO_2 .. 4,916 mg H_2O .

Gef.: C 80,97 81,00 81,01; H 11,52 11,28 11,66%.

Das alkalische Filtrat von dem Verseifungsprodukt des Novorbol-p-brombenzoates gibt mit verdünnter Salzsäure eine Fällung von p-Brombenzoesäure.

**Anwendung der Reaktion nach Salkowski-Hesse
auf Vitorbol, Novorbol, sowie auf deren Derivate**

Das Verfahren bei dieser Reaktion ist folgendes: Wenig Substanz, in Chloroform gelöst, schüttelt man mit dem gleichen Volumen konz. H_2SO_4 und beobachtet die auftretenden Färbungen. Nach Trennung der Flüssigkeiten läßt man einige Tropfen der Chloroformlösung auf einer Porzellanschale verdunsten und beobachtet wieder die auftretende Färbung.

Diese mit den von mir beschriebenen Präparaten aus Euphorbon vorgenommene Reaktion verlief in allen Fällen in der Weise, daß die Berührungszone zwischen dem Chloroform und der Schwefelsäure — Schütteln erfolgte erst nach 24 Stunden¹⁾ — sich sofort gelb bis orange, dann allmählich blutrot färbte unter Ausbreitung der Färbung in die Schwefelsäure. Zugleich mit der Zunahme und der Ausbreitung der Färbung entstand eine olivgrüne Fluoreszenz. Beim Umschütteln nach 24 Stunden teilten sich Färbung und Fluoreszenz der ganzen Schwefelsäure mit, während das Chloroform noch immer farblos blieb.

Es sei noch erwähnt, daß Färbung und Fluoreszenz bei Verwendung der p-Brombenzoylverbindungen viel langsamer einsetzen und die Färbung heller erschien, während in der Intensität der Fluoreszenz kaum ein Unterschied gegenüber den anderen Präparaten festzustellen war.

Bei der Reaktion nach Liebermann mit Essigsäureanhydrid und wenigen Tropfen konz. Schwefelsäure entsteht eine rote bis braune, grün fluoreszierende Lösung. Hierdurch unterscheiden sich die Euphorbonpräparate von den Sterinen, die bei der Reaktion nach Liebermann violette, blaue und grüne Lösungen geben.

Da die Farbenreaktion sowohl bei Vitorbolderivaten als auch bei denen des Novorbols auftrat, so könnte man meinen, daß sie beide trotz ihrer sonstigen Verschiedenheiten ein gemeinsames Gerüst im Molekül enthalten.

¹⁾ Ich fand, daß, auf diese Weise ausgeführt, bei Vergleichung verschiedener Proben die Farbtondifferenzen besser erkennbar sind.

Mitteilung aus dem Chemisch-techn. Laboratorium der Technischen Hochschule München¹⁾

Über die Einwirkung schwefligsaurer Salze auf aromatische Amino- und Hydroxylverbindungen

13. Mitteilung:

Über Erweiterungen der Sulfitreaktionen
auf Resorcin (Synthese von m-Oxy-azofarbstoffen),
p-Phenylendiamin und ihre Derivate

Von Hans Th. Bucherer und Erich Hoffmann

(Eingegangen am 11. Dezember 1928)

A. Theoretischer Teil

Einleitung

Die praktische Ausführung der Sulfitreaktionen wird bekanntlich wesentlich stark durch den Umstand beeinflusst, daß die Reaktionsfähigkeit des Bisulfits gegenüber den einzelnen aromatischen Amino- und Hydroxylverbindungen eine sehr verschiedene ist. Hierdurch ist z. B. die Möglichkeit gegeben, mittels der Sulfitreaktionen aus einer leicht reagierenden β -Naphthol- oder β -Naphthylamin-sulfonsäure und einer den Sulfitreaktionen nicht zugänglichen Aminoverbindung, wie dem p-Phenylendiamin, in einer einzigen Kochung trotz überschüssigen Bisulfits zu einem einheitlichen Reaktionsprodukt, nämlich in diesem Falle zu einer p-Aminophenyl- β -naphthylaminsulfonsäure zu gelangen, da das p-Phenylendiamin mit Bisulfit nicht reagiert, sondern sich lediglich mit dem allein veresterten Naphthalinderivat kondensiert.

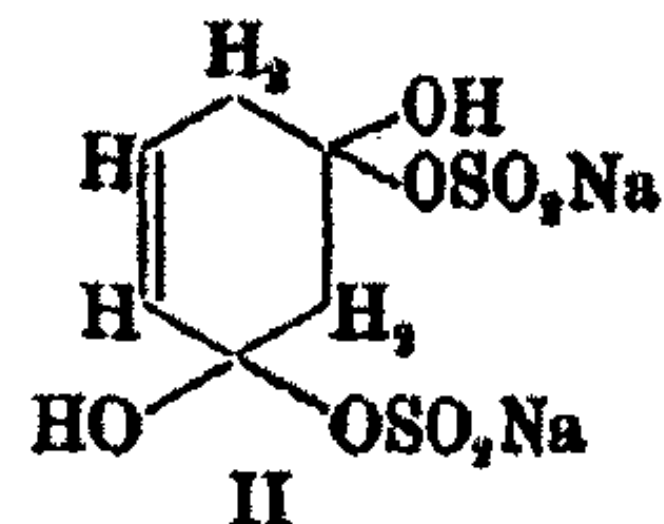
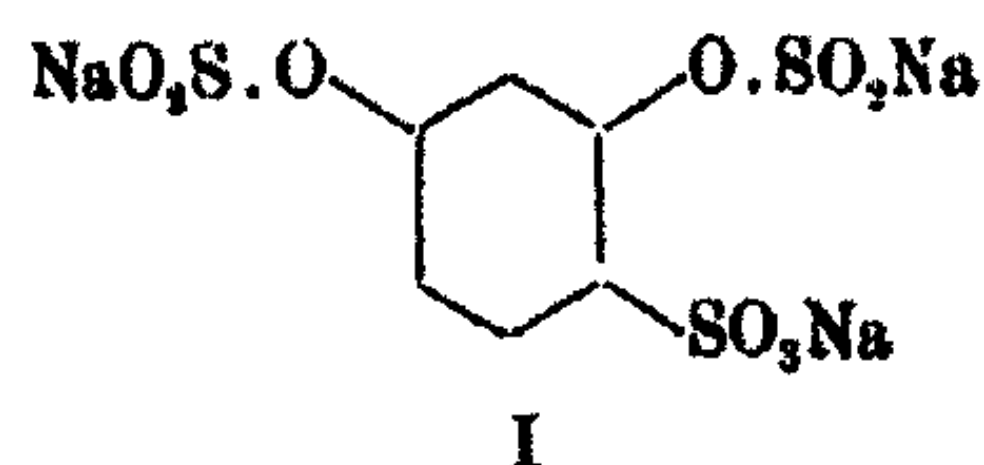
¹⁾ Abgeschlossen wurde die Arbeit im Technisch-chemischen Laboratorium der Techn. Hochschule Berlin bereits vor mehreren Jahren; rein äußerliche Gründe haben ihre Veröffentlichung verzögert.

1. Einwirkung von Bisulfit auf Resorcin.

Bei dem Versuch, die Sulfitreaktionen auch bei den Amino- und Hydroxyderivaten des Benzols durchzuführen, war jedoch schon erkannt worden, daß gewisse Benzolabkömmlinge, und zwar die in meta-Stellung auxochrom disubstituierten Verbindungen¹⁾, eine Ausnahme bilden und leicht mit Bisulfit reagieren. Insbesondere wurde beim Resorcin festgestellt²⁾, daß außer den zwei für die Veresterung benötigten Molekülen noch ein drittes Molekül Bisulfit mit dem Resorcin unter Sulfonierung des Benzolkerns in Reaktion tritt (I).

Später wurden diese Versuche am Resorcin von Fuchs und Elsner³⁾ wiederholt und die experimentellen Befunde im wesentlichen bestätigt.

Allerdings glauben Fuchs und Elsner das erhaltene Produkt als Ketonbisulfitverbindung ansehen zu sollen (II).



Diese Auffassung von Fuchs und Elsner ist jedoch nicht imstande, die auffallende Beständigkeit der aus Resorcin und Bisulfit erhältlichen Verbindung gegen kochende verdünnte Mineralsäuren zu erklären. Denn Ketonbisulfite werden nach den bisherigen Erfahrungen von verdünnten Mineralsäuren außerordentlich leicht, meist augenblicklich zersetzt.

Für die praktischen Ergebnisse der vorliegenden Arbeit besitzt jedoch die Frage nach der Konstitution der aus Resorcin und Bisulfit entstehenden Verbindung keine wesentliche Bedeutung.

Das Ziel der Arbeit bestand vielmehr zunächst darin, die durch alkalische Verseifung dieser Di-Ester-Sulfonsäure entstehende Resorcinsulfonsäure auf ihr Verhalten als Azokomponente zu untersuchen und weiterhin durch Einwirkung von Ammoniak und aromatischen Aminverbindungen auf den „Di-

¹⁾ H. Th. Bucherer, dies. Journ. [2] 69, 71 (1904).

²⁾ H. Th. Bucherer, Z. f. angew. Chem. 17, 1078 (1904).

³⁾ Ber. 53, 886 (1920).

Ester“ zu Aminverbindungen und analogen Kondensationsprodukten zu gelangen, wie solche bisher, mit Hilfe der Sulfitreaktionen, ausschließlich aus Naphthalinderivaten dargestellt worden waren.

Eine Resorcinmonosulfonsäure unbekannter Konstitution ist bereits durch Schmelzen von 1 Teil Resorcindisulfonsäure mit 4 Teilen Ätzkali bis zum Eintritt einer lebhaften Wasserstoffentwicklung dargestellt worden.

Auch unmittelbar durch Vermischen von Resorcin mit eisgekühlter Schwefelsäure von 66 Bé. soll zum Teil eine Resorcinmonosulfonsäure gebildet werden.¹⁾

Resorcin selbst kuppelt bekanntlich als Azokomponente in normaler Weise mit Diazoniumverbindungen und liefert hierbei Farbstoffe, die zum Teil technische Verwendung finden, z. B. das Resorcingelb (Kalle) aus Resorcin und diazotierter Sulfanilsäure. Aus Resorcin und diazotiertem p-Nitranilin erhält man einen gelben, in Wasser unlöslichen Farbstoff, der mit Alkali eine blauviolette Färbung liefert.

Die beiden Hydroxylgruppen des Resorcins lassen sich mittels Benzoylchlorids vollkommen verschließen. Das so erhaltene Dibenzoylresorcin vom Schmp. 117° ist nach der üblichen Schotten-Baumannschen Methode zuerst von Malin²⁾ dargestellt worden und ist, wie zu erwarten, nicht mehr kuppelungsfähig. Resorcin läßt sich auch bereits bei schwach sodaalkalischer Reaktion durch Schütteln mit Benzoylchlorid in der Kälte vollkommen in Dibenzoylresorcin überführen. Verwendet man frisch gefälltes Calciumcarbonat, so braucht die Reaktion zu ihrer Durchführung etwas erhöhte Temperatur und eine längere Dauer als beim Verschuß in Soda oder Alkali, der bereits nach wenigen Minuten auch in der Kälte vollständig ist.

Ebenso wie das Dibenzoylresorcin zeigt auch das mittels p-Toluolsulfochlorids veresterte Resorcin keine Kupplungsfähigkeit mehr. Auch mit Sulfochlorid ließ sich der Verschuß bei Gegenwart von schwachem Alkali oder Soda leicht und schon

¹⁾ Monatsh. f. Chem. 2, 398; Bull. soc. chim. 7, 713.

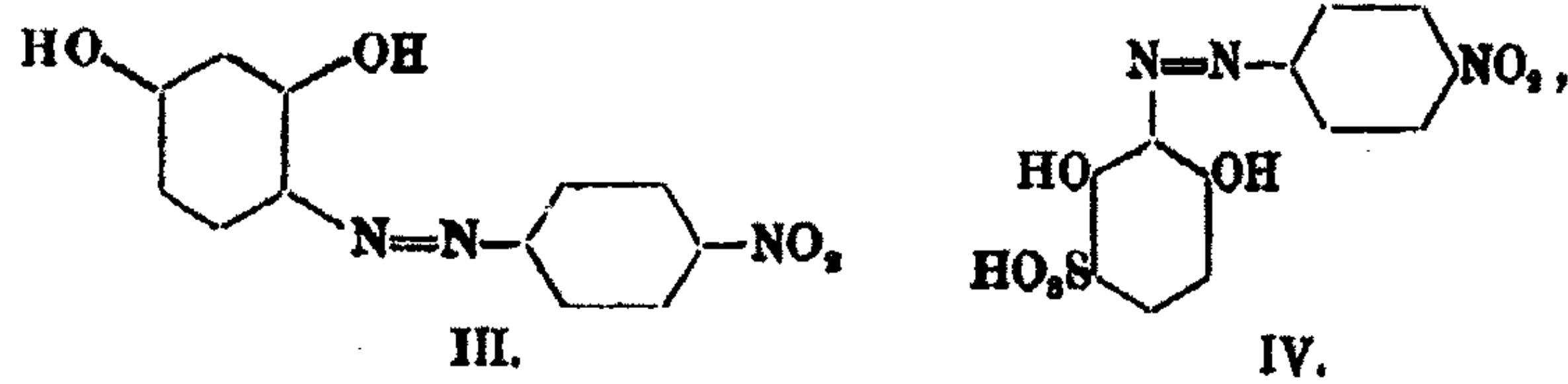
²⁾ Ann. Chem. 138, 78.

in der Kälte, mittels aufgeschlämmten Calciumcarbonats zwar langsamer aber ebenfalls vollständig durchführen.

Die Resorcinmonosulfonsäure, von der eine Lösung durch Verseifung ihres zunächst entstehenden Schwefligsäure-di-Esters mittels schwachen Alkalis hergestellt wurde, besitzt wie Resorcin selbst eine gute Kupplungsfähigkeit. Sie bildet mit der Diazolösung aus p-Nitranilin augenblicklich einen gelben Farbstoff, der sich von dem entsprechenden Resorcinfarbstoff durch seine gute Wasserlöslichkeit unterscheidet, wie infolge des Eintritts der Sulfogruppe in den Benzolkern zu erwarten war. Wird die Resorcinmonosulfonsäure längere Zeit mit stärkeren Mineralsäuren gekocht, so wird die Sulfogruppe anscheinend zum Teil abgespalten, und man erhält beim Kuppeln mit der Diazoniumverbindung aus p-Nitranilin ein Farbstoffgemisch, das teils in Äther, teils in Wasser löslich ist.

Bei der Behandlung mit Alkali ergibt sich beim Resorcinsulfonsäurefarbstoff ein Umschlag zu einer dunkelroten Tönung, ohne jeden Blaustich. Dies wird besonders beim starken Verdünnen der alkalischen Farbstofflösung deutlich: beim Resorcinfarbstoff erhält man dann eine schwach blaue, im vorliegenden Falle jedoch eine rötlichgelbe Lösung.

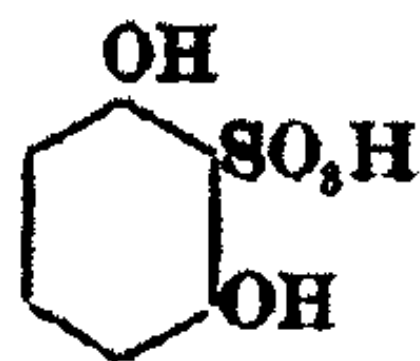
Ein derart verschiedenes Verhalten zweier einfacher Azofarbstoffe kann nach den bisher gemachten Erfahrungen nicht allein auf die Anwesenheit oder Abwesenheit einer Kernsulfogruppe zurückzuführen sein, sondern findet seine Erklärung wohl durch die Annahme eines verschiedenartigen Eingriffs der Diazokomponente am Resorcinkern. Da p-Oxyazofarbstoffe erfahrungsgemäß mit Alkali stark umschlagen, so kann wohl angenommen werden, daß die Diazokomponente beim Resorcin selbst in o,p-Stellung zu den beiden Hydroxylgruppen eintritt (III), d. h. an der gleichen Stelle, an der aus weiter unten dargelegten Gründen auch bei der Bildung von Resorcinmonosulfonsäure der Eintritt der Sulfogruppe angenommen wird. Bei dem, nach Art der o-Oxyazofarbstoffe, mit Alkali wenig umschlagenden Resorcinsulfonsäurefarbstoff dürfte dagegen der Eingriff der Diazokomponente in o,o-Stellung erfolgt sein (IV):



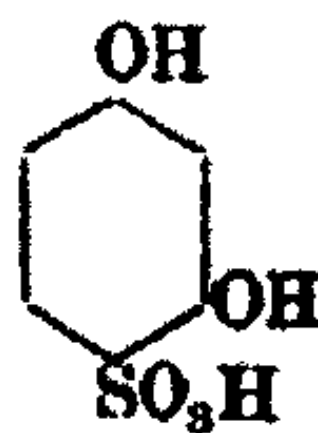
zumal ja bei der Resorcinsulfonsäure, zufolge der unten begründeten Annahme, die eine *o*, *p*-Stellung schon von der Sulfo-Gruppe besetzt ist.

Bezüglich der Stellung der, bei der Behandlung von Resorcin mit Bisulfit, in den Kern eintretenden Sulfo-Gruppe kommen drei Möglichkeiten in Frage. Der Eintritt kann erfolgen:

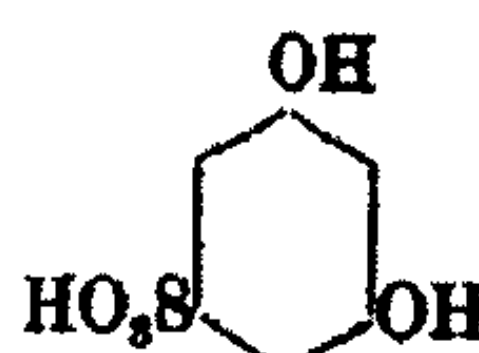
1. in *o*, *o*-Stellung zu den Hydroxylgruppen (2-Stellung, V);
2. in *o*, *p*-Stellung zu den Hydroxylgruppen (den identischen 4- und 6-Stellungen, VI);
3. in *m*, *m*-Stellung zu den Hydroxylgruppen (5-Stellung, VII).



V



VI



VII

Die letztere Möglichkeit darf, den bekannten Substitutionsregelmäßigkeiten zufolge, von vornherein als ausgeschlossen gelten.

Bezüglich der beiden übrigen unter 1 und 2 angegebenen Möglichkeiten ist zu bemerken, daß beim Eintritt der Sulfo-Gruppe in *o*, *o*-Stellung die beiden Hydroxyle im Molekül symmetrisch angeordnet bleiben, während beim Eintritt der Sulfo-Gruppe in *o*, *p*-Stellung die Symmetrie verloren geht.

Die in den folgenden Abschnitten näher beschriebenen experimentellen Befunde bestimmten uns dazu, für die Resorcinsulfonsäure die Sulfo-Gruppe in *o*, *p*-Stellung anzunehmen (VI). Mit dieser Annahme befinden sich auch die oben geschilderten, bei den Farbstoffen des Resorcins bzw. der Resorcinsulfonsäure auftretenden Unterschiede in Übereinstimmung.

2. Die Einwirkung von Ammoniak auf Resorcinester-sulfonsäure.

Nachdem so die Reaktionen (u. a. die Farbstoffbildung) der Resorcinsulfonsäure selbst festgestellt waren, wurde ihr Schwefligsäure-di-Ester mittels Ammoniaks amidiert. Das Ammoniak wurde unter verschiedenen Bedingungen, sowohl bei Wasserbadtemperatur als auch bei höheren Temperaturen und unter Druck zur Einwirkung gebracht. Bezüglich des zu erwartenden Einwirkungsproduktes kamen drei Möglichkeiten in Betracht:

1. Es findet überhaupt keine Einwirkung des Ammoniaks statt. In diesem Falle müßte sich der unverändert gebliebene Ester der Resorcinsulfonsäure nach der alkalischen Verseifung beim Ansäuern durch SO_2 -Entwicklung bemerkbar machen, und die dadurch entstehende Resorcinsulfonsäure würde bei der Bildung von Azofarbstoffen die im vorigen Kapitel beschriebenen Farbreaktionen zeigen.

2. Durch Amidierung beider Hydroxylgruppen würde eine m-Phenylendiaminsulfonsäure erhalten. Das Reaktionsprodukt würde dann in der Reaktionsflüssigkeit bereits fertig gebildet vorliegen, müßte demgemäß nach Vertreiben des überschüssigen SO_2 und NH_3 bei der Azo-Kupplung ohne weiteres die den Metadiaminen eigentümlichen braunen Farbstoffen bilden, ferner selbst diazotierbar sein und zur Eigenkupplung neigen (Bismarckbraun).

3. Nur eine Hydroxylgruppe ist amidiert worden und ein Abkömmling des m-Aminophenols entstanden. In diesem Falle würden bei der Kupplung mit Diazokomponenten Farbstoffe entstehen, die wie die bekannten Azofarbstoffe des m-Aminophenols bedeutend weniger nach Rot und Braun neigen wie die Farbstoffe der Metadiamine, sondern die vielmehr den gelben Resorcinfarbstoffen ähneln. Andererseits würde sich auch ein etwa gebildetes m-Aminophenolderivat von der Resorcinsulfonsäure durch die Diazotierbarkeit scharf unterscheiden lassen.

Der experimentelle Befund ergab, daß bei der Einwirkung von Ammoniak auf den Ester der Resorcinsulfonsäure unter den verschiedensten Bedingungen von Druck und Temperatur stets eine Verbindung entstanden war, die beim Kuppeln mit

Diazolösung ein schwach rötliches Gelb lieferte, was zusammen mit der Diazotierbarkeit des erhaltenen Produktes darauf schließen ließ, daß nur die eine Hydroxylgruppe der Resorcinsulfonsäure amidiert worden ist und also eine *m*-Aminophenolsulfonsäure entstanden war (Konstitution vgl. S. 187).

8. Einwirkung von Phenylhydrazin und Bisulfit auf Resorcin.

Die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Schwefligsäureester aromatischer Hydroxylverbindungen ist zuerst von Bucherer und Seyde¹⁾, und zwar an Derivaten der Naphthalinreihe, studiert worden. Dagegen waren angesichts der Mißerfolge bei den Versuchen, Resorcin mit aromatischen Aminen, z. B. mit Anilin, zu kondensieren, in der Benzolreihe bisher noch keine Untersuchungen über die Einwirkung des Phenylhydrazin-Bisulfitgemisches angestellt worden. Demgemäß wurde in der vorliegenden Arbeit die Reaktion auf Resorcin ausgedehnt.

Hierbei waren zunächst die gleichen drei Möglichkeiten in Betracht zu ziehen, wie bei der Einwirkung von Ammoniak auf Resorcinestersulfonsäuren, nämlich:

1. Keine Einwirkung.
2. Einwirkung auf beide Hydroxylgruppen.
3. Einwirkung auf nur eine Hydroxylgruppe.

Darüber hinaus liegen die Verhältnisse beim Phenylhydrazin aber noch verwickelter als bei der Einwirkung von Ammoniak, weil die Kondensation zwischen einem Molekül Phenylhydrazin und einer Hydroxylgruppe, nach den bisher bei den Naphthalinderivaten gemachten Erfahrungen, in verschiedener Weise vor sich gehen kann und ferner nicht nur die Möglichkeit von Nebenreaktionen zwischen Phenylhydrazin und Bisulfit, sondern auch reduzierende Wirkungen und dergleichen ins Auge gefaßt werden mußten.

Die Kondensation mit Arylhydrazinen führt im allgemeinen zunächst zu Hydrazoverbindungen, die sich dann, je nach den Versuchsbedingungen und dem angewandten Hydroxyl- bzw. Aminoderivat, bisweilen zu Azoverbindungen bzw. deren Bi-

¹⁾ Dies Journ. [2] 77, 408 (1908).

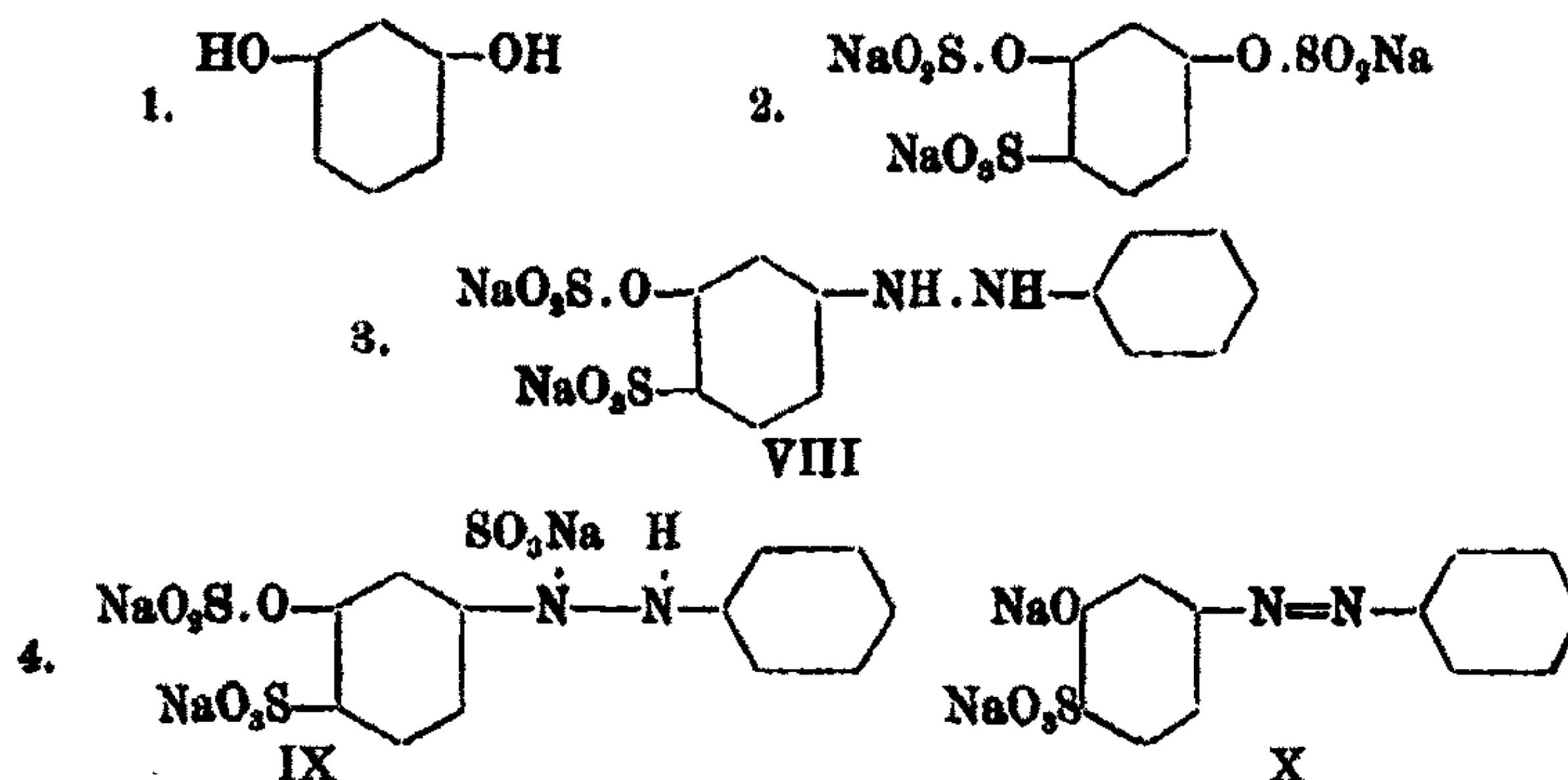
sulfit-Anlagerungsprodukten oxydieren, bisweilen unter NH_3 -Abspaltung in Carbazolderivate übergehen, oder auch Umlagerungen zu Amino-Diphenylderivaten usw. erleiden.

Auf Grund dieser bei Naphthalinderivaten festgestellten Reaktionen konnte auch beim Resorcin in der Hauptsache mit der Bildung einer Mono- (oder Dis-) Azoverbindung, oder eines Diphenocarbazols, oder eines Diphenylderivates gerechnet werden.

Der experimentelle Befund ergab, daß beim Kochen von Resorcin mit Phenylhydrazin-Bisulfit die Reaktion bei der Bildung der N-Sulfonsäure einer Mono-Hydrazoverbindung stehen bleibt. Es tritt also, genau wie bei der Amidierung mittels Ammoniaks, nur die eine Hydroxylgruppe der Resorcinsulfonsäure in Reaktion.

Auch bei Anwendung von überschüssigem Phenylhydrazin und unter verschiedenen Versuchsbedingungen konnte keine Disazoverbindung erhalten werden. Ebensowenig trat unter NH_3 -Abspaltung ein Ringschluß zum Diphenocarbazol, oder eine Umlagerung zum Diphenylderivat ein.

Der primäre Reaktionsverlauf bei der Einwirkung von Bisulfit und Phenylhydrazin auf Resorcin dürfte demnach wohl folgenden Stufen entsprechen:



Hierbei mag zunächst angenommen sein, daß die mit Phenylhydrazin nicht reagierende Hydroxylgruppe auch nach der Bildung des Hydrazokörpers noch mit Schwefligsäure verestert ist. Bei der später beschriebenen Kondensation mit p-Phenylendiamin wird hierauf nochmals zurückzukommen sein (vgl. Abschnitt 6, S. 126).

Um aus dem primären Reaktionsprodukt (IX) den Oxyazofarbstoff (X) selbst zu erhalten, ist es nur nötig, das an die Azogruppe angelagerte Bisulfit und die an das Hydroxyl gebundene Schwefligsäure durch Alkali abzuspalten, was schon in der Kälte leicht ausführbar ist.

Der Farbstoff (X) bildet zinnoberrote Krystalle, die aus Alkohol umkrystallisiert werden können und in Wasser mit goldgelber Farbe löslich sind. Aus essigsauerm Bade zieht der Farbstoff gut auf Wolle und färbt diese je nach der Konzentration gelb, goldorange bis rotgelb.

Der neue Farbstoff dürfte der erste bekannt gewordene meta-Oxyazofarbstoff sein. Nach den Substitutionsregelmäßigkeiten muß es als ausgeschlossen gelten, einen m-Oxyazofarbstoff auf dem üblichen Wege durch Kupplung zu erzeugen. Die Bisulfitreaktion gibt jedoch hier ein Mittel an die Hand, um durch einen verhältnismäßig einfachen Kondensationsvorgang zu derartigen Körpern zu gelangen.¹⁾

Die Eigenschaften des m-Oxyazofarbstoffes weichen, wie nicht anders zu erwarten, in starkem Maße von den Eigenschaften der bekannten ortho- und para-Oxyazofarbstoffe ab. Besonders auffällig ist der starke Farbenumschlag der sowohl bei der Behandlung mit Säuren als auch bei der Behandlung mit Alkali auftritt. Der neue Farbstoff zeigt beim Ansäuern ein kräftiges Ultramarinblau und schlägt mit Alkali nach grün um. Er ist jedoch weder in saurer noch in alkalischer Lösung beständig. Die blaue wie auch die grüne Lösung verblassen nach einigen Stunden schon bei gewöhnlicher Temperatur vollkommen, und der Farbstoff kann auch bei nachfolgender Neutralisation nicht zurückgewonnen werden.

Dagegen kann der m-Oxyazofarbstoff dadurch stabilisiert werden, daß er mit Diazolösung behandelt wird. Hierbei bildet sich ein etwas schwerer löslicher braungelber Farbstoff, der mit Säuren nicht, mit Alkali nur wenig nach Rotbraun umschlägt.

Da bei dem m-Oxyazofarbstoff sowohl die p-Stellung als auch die eine o-Stellung zur Hydroxylgruppe noch unbesetzt sind, so dürfte sich wohl ein Disazofarbstoff gebildet haben.

¹⁾ Vgl. die peri-Azoverbindungen gemäß dies. Journ. [2] 103, 233 ff. (1922).

Die primäre Reaktion, in deren Verlauf aus Resorcin, Bisulfit und Phenylhydrazin der *m*-Oxyhydrazokörper (VIII) gebildet wird, ist von einer zweiten Reaktion überlagert, die durch das überschüssige Bisulfit bedingt ist. Die Einwirkung des kochenden Bisulfits bleibt jedoch nicht bei der Bildung der *N*-sulfonylierten Hydrazoverbindung (IX) stehen, sondern sie führt durch Reduktion schließlich zu einer Spaltung der Stickstoffbrücke, so daß das Farbstoffmolekül in zwei Teile zerfällt. Im vorliegenden Falle erhält man als Spaltstücke eine *m*-Aminophenolsulfonsäure und Anilin.

Durch diese Spaltung des Farbstoffes (IX) wird die Ausbeute stark beeinträchtigt. Wenn man Resorcin, Bisulfit und Phenylhydrazin besonders lange aufeinander einwirken läßt, um möglichst alles Resorcin zu verestern und mit Phenylhydrazin zu kondensieren, so erhält man schließlich überhaupt keine Ausbeute an Farbstoff, da die inzwischen gebildeten Mengen von dem überschüssigen Bisulfit nachträglich vollkommen gespalten sind.

Zu Vergleichszwecken wurde Resorcingelb (Sulfanilsäure-diazo-Resorcin) der Einwirkung von Bisulfit unterworfen. Die sattgelbe Lösung entfärbt sich beim Kochen mit Bisulfit nach einigen Minuten. Es ist in der Hauptsache durch Anlagerung von Bisulfit eine *N*-Sulfonsäure des entsprechenden Hydrazokörpers entstanden. Aus der schwach gefärbten Lösung dieser *N*-Sulfonsäure entweicht beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure nur das SO_2 des Bisulfits. Erst bei alkalischer Behandlung wird das Resorcingelb wieder zurückgebildet, jedoch nur ein Teil der ursprünglich angewandten Farbstoffmenge. Bei genügend langer Kochung des Resorcingelbs mit Bisulfit läßt sich durch nachfolgende Behandlung mit Alkali überhaupt kein Farbstoff mehr wiedergewinnen, da inzwischen die gesamte Menge des *N*-sulfonylierten Hydrazokörpers gespalten und zu Sulfanilsäure und Aminoresorcin reduziert worden ist. In der Tat ließ sich auch die Sulfanilsäure nach dem Sauerkochen des Reduktionsgemisches durch Diazotieren und Kuppeln mit *R*-Salz gut nachweisen. Es wurde ein in sodaalkalischer Lösung gelbroter Farbstoff erhalten, der mit Säure seinen Ton nach Rot verschiebt.

Aus diesen am Resorcingelb angestellten Vergleichsver-

suchen geht hervor, daß es der reduzierenden und spaltenden Einwirkung von Bisulfit bedeutend langsamer unterliegt als der m-Oxyazofarbstoff. Dieser verbindet sich mit Bisulfit bei längerem Stehen auch schon in der Kälte, beim Erwärmen jedoch fast augenblicklich. Die weitere Reduktion und Spaltung vernichtet den Farbstoff beim Kochen bald vollständig.

4. Einwirkung von Phenylhydrazin auf Resorcinestersulfonsäure

Um sich ein Bild von den verschiedenen Geschwindigkeiten machen zu können, mit denen die einzelnen Reaktionsstufen bei der Bildung und Zersetzung des m-Oxyazofarbstoffes ablaufen, wurde die Kondensation mit Phenylhydrazin auch noch mit einer bisulfithaltigen Lösung durchgeführt, in der das Resorcin schon als fertig gebildete Resorcinestersulfonsäure vorlag.

Beim Kochen dieses Gemisches mit Phenylhydrazin bilden sich schon in kurzer Zeit große Mengen des Farbstoffes. Wird aber längere Zeit gekocht, so kann man wachsende Mengen von Anilin abdestillieren, da der Farbstoff in zunehmendem Maße gespalten wird. Die Ausbeute ist dann entsprechend geringer.

Hieraus ergibt sich, daß bei der Entstehung des Farbstoffes (IX), durch gemeinsames Kochen von Resorcin, Phenylhydrazin und Bisulfit, die geringere Geschwindigkeit der Bildung der Resorcinestersulfonsäure ausschlaggebend ist, und daß sich diese sofort in dem Maße, wie sie gebildet wird, mit bedeutend höherer Geschwindigkeit mit Phenylhydrazin kondensiert. Die Geschwindigkeit, mit der sich dann die Spaltung vollzieht, scheint etwa von der gleichen Größenordnung zu sein, wie die der Esterbildung, derart, daß die Esterbildung und damit auch die Farbstoffbildung (in Form der Hydrazo-N-Sulfonsäure) anfangs überwiegt, während bei länger andauerndem Kochen, wenn infolge Verschwindens des anfänglichen Resorcinüberschusses, die Ester- und Farbstoffbildung nur noch in geringem Maße erfolgt, die Spaltungsreaktion des Farbstoffes die führende ist.

Um eine gute Ausbeute an Farbstoff zu erhalten, ist es also unerlässlich, das Phenylhydrazin mit vorher fertig gebil-

deter Resorcinestersulfonsäure reagieren zu lassen, da diese Reaktion die geschwindeste ist, so daß bis zu ihrer Beendigung noch nicht viel von dem entstandenen Produkt gespalten sein kann.

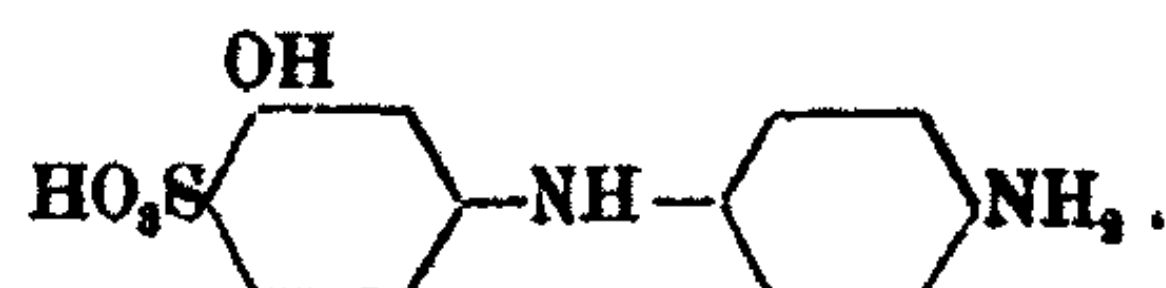
Außer der Farbstoffbildung und -Spaltung wurde eine, auch schon bei früheren Versuchen beobachtete Nebenreaktion, nämlich die Entstehung der Phenylhydrazin-N-Sulfonsäure, festgestellt.

5. Einwirkung von p-Phenylendiamin auf das Resorcin-Bisulfitgemisch.

Bei Versuchen in der Naphthalinreihe war schon erkannt worden, daß p-Phenylendiamin eine geeignete Substanz zur Kondensation mit Schwefligsäureestern ist.¹⁾

Derartige Kondensationsreaktionen mit p-Phenylendiamin verlaufen deshalb besonders glatt, weil p-Phenylendiamin von Bisulfit überhaupt nicht verestert wird und auch keinerlei andere Nebenreaktionen hiermit eingeht.

Es wurde nun nachgewiesen, daß der Schwefligsäureester der Resorcinsulfonsäure ebenfalls fähig ist mit p-Phenylendiamin zu reagieren. Durch Kochung von 1 Mol Resorcin, 1 Mol p-Phenylendiamin und 4 Mol Bisulfit wird verhältnismäßig schnell (2—3 Stunden) mit 70% Ausbeute ein gut krystallisierender gelber Körper gebildet, der sich als p-Amino-m'-oxydiphenylamin-p'-sulfonsäure erwies:



Diese Verbindung ist infolge der Anwesenheit einer Sulfo-Gruppe in Wasser, wenn auch ziemlich schwer, löslich. In den üblichen organischen Lösungsmitteln ist sie aus dem gleichen Grunde unlöslich. Im übrigen hat sie, wegen der gleichzeitigen Anwesenheit saurer und basischer Gruppen, amphoterer Charakters und ist sowohl in verdünnten Säuren, wie auch in Ätzkali spielend löslich. In Anbetracht der Anwesenheit einer Sulfo-Gruppe ist die geringe Löslichkeit in Soda auffällig.

¹⁾ Zeitschr. f. Farb- u. Textilchemie 3, 60 ff. (1904); dies Journ. [2] 75, 265 (1907).

Die übrigen chemischen Eigenschaften dieser Verbindung sind vorwiegend von dem in den Molekülverband eingetretenen p-Phenylendiamin beherrscht und lassen deutlich den Paradiamincharakter erkennen. Vor allem fällt die leichte Oxydierbarkeit auf. Bald nach dem Absaugen des Bisulfits vom Reaktionsprodukt beginnt dieses sich an der Luft oberflächlich zu verändern, indem die anfangs kräftig gelbe Farbe der Kristalle einem gelbgrünen Tone weicht.

Wird eine schwache Lösung der Verbindung auf Fließpapier ausgegossen und mit FeCl_3 betupft, so entsteht ein blauer Flecken, der nach einigen Minuten grün wird, eine Reaktion, die p-Phenylendiamin selbst ebenfalls gibt.

Auch beim Diazotieren des neuen Aminodiphenylaminderivates macht sich das große Oxydationsvermögen dieser Verbindung dadurch bemerkbar, daß sich ihre saure, gut gekühlte Lösung beim Zusatz von Nitrit dunkelgrün färbt. Trotzdem diazotiert sich die Verbindung hierbei und kuppelt mit sodaalkalischem R-Salz zu einem gelbroten Farbstoff, der mit Säure nach gelb umschlägt.

Gießt man die grüne diazotierte Lösung in Soda, so tritt durch innere Kupplung ebenfalls Farbstoffbildung ein; dieser Farbstoff hat einen etwas helleren Ton als der mit R-Salz erhaltene.

Wird die Diphenylaminverbindung selbst als Azokomponente in alkalischer Lösung mit Benzoldiazoniumchlorid gekuppelt, so entsteht ebenfalls ein gelbroter Farbstoff, der bei Anwendung entsprechender Mengen der Diazokomponente in einen braunen Disazofarbstoff (?) übergeht, der nunmehr mit Säure nicht mehr umschlägt.

6. Einwirkung von p-Phenylendiamin auf Resorcinestersulfonsäure und Bisulfit

Entsprechend den mit Phenylhydrazin durchgeführten Versuchen (vgl. Abschnitt 4) wurde auch p-Phenylendiamin auf eine Bisulfitlösung zur Einwirkung gebracht, die schon die fertig gebildete Resorcinestersulfonsäure enthielt. Auch hier konnte festgestellt werden, daß die eigentliche Kondensation zwischen Ester und Diamin mit großer Geschwindigkeit verläuft. Schon nach einigen Minuten begann sich die erhitzte Lösung zu trüben,

und bald schieden sich schöne gelbe Krystalle ab, die sich als identisch mit der durch stundenlanges Kochen (vgl. Abschnitt 5) aus Resorcin, p-Phenylendiamin und Bisulfit erhaltenen kristallisierten p-Amino-m-oxydiphenylaminsulfonsäure erwiesen.

Aus diesen Beobachtungen ist zu schließen, daß auch bei der Kondensation mit p-Phenylendiamin die Reaktion fast augenblicklich und in dem Maße Platz greift, als Resorcinestersulfonsäure gebildet wird.

Bemerkenswert ist, daß sowohl bei diesem wie auch bei dem im vorigen Abschnitt erhaltenen Kondensationsprodukt die nicht mit p-Phenylendiamin in Reaktion getretene Hydroxylgruppe in dem ausfallenden Reaktionsprodukt nicht mehr an Schwefligsäure gebunden ist. Bei der in Abschnitt 5 befolgten Darstellungsweise könnte wohl angenommen werden, daß es überhaupt nicht zur Veresterung der zweiten Hydroxylgruppe kommt. Da aber auch bei der Anwendung von fertiger Resorcin-Diestersulfonsäure das Kondensationsprodukt eine freie Hydroxylgruppe aufweist (es gab beim alkalisch-sauer-Kochen keine SO_2 -Entwicklung), so muß vielmehr angenommen werden, daß während oder sofort nach der Kondensation der einen Estergruppe mit p-Phenylendiamin die andere ihre Schwefligsäure verliert.

7. Einwirkung von 2 Molen p-Phenylendiamin auf 1 Mol Resorcin bei Gegenwart von Bisulfit

Bei den Versuchen, mittels der Bisulfitreaktion eine Kondensation von 2 Molekülen p-Phenylendiamin mit je einem Molekül Resorcin herbeizuführen, konnte auch bei Anwendung eines größeren Überschusses an p-Phenylendiamin nur das gleiche Produkt erhalten werden, wie bei Anwendung von 1 Mol p-Phenylendiamin. Das gesamte überschüssige p-Phenylendiamin ließ sich in der Mutterlauge unverändert nachweisen.

Dieses Ergebnis stimmt mit der schon bei der Einwirkung von Ammoniak und von Phenylhydrazin auf die Resorcinestersulfonsäure festgestellten Tatsache überein, daß nur eine Hydroxylgruppe des sulfonierten Resorcins der Amidierung bzw. Kondensation mit Hydrazin zugänglich ist.

Dieses Verhalten findet seine Erklärung durch die im Abschnitt 6 beschriebene Beobachtung, daß die 2. Ester-

gruppe ihre Schweflige Säure nach der 1. Kondensation eingebüßt hat, so daß damit die wesentlichste Voraussetzung für ihre Reaktionsfähigkeit entfällt. Wie weit an dieser eigenartigen sekundären Reaktion die Sulfogruppe beteiligt ist, und inwieweit die sonstigen Substituenten des Benzolkerns, bedarf noch näherer Untersuchung.

8. Einwirkung von 1 Mol p-Phenylendiamin auf 2 Mole Resorcin bei Gegenwart von Bisulfit

Da sich das p-Phenylendiamin als sehr geeignet zur Kondensation mit Schwefligsäureestern gezeigt hatte, so konnte besonders im Hinblick auf das Verhalten des p-Phenylendiamins zur 2,6-Naphtholsulfonsäure, mit der es beiderseits, unter Entstehung der Di- β -naphthyl-p-phenylendiamin-6,6'-disulfonsäure, kondensiert, vermutet werden, daß eventuell beide Aminogruppen des p-Phenylendiamins befähigt sind, derartige Reaktionen einzugehen. Es wurde daher 1 Mol p-Phenylendiamin der Einwirkung von 2 Molen Resorcinestersulfonsäure ausgesetzt. Die Kondensation trat jedoch auffallenderweise nur auf der einen Seite des Paradiamins ein, und es entstand lediglich die auch bei den voraufgehenden Versuchen regelmäßig erhaltene p-Amino-m-oxydiphenylaminsulfonsäure, während das überschüssige Mol Resorcin, nach dem Verseifen der Mutterlange, als Resorcinsulfonsäure nachgewiesen wurde.

Es zeigte sich also, daß im vorliegenden Falle nach erfolgter Bindung der einen Aminogruppe die weitere Kondensationsfähigkeit des p-Phenylendiamins aufgehoben ist. Diese Feststellung erhielt ein Seitenstück durch einen weiteren, im folgenden Abschnitt beschriebenen Versuch.

9. Einwirkung von Monoaceto-p-phenylendiamin auf Resorcin bei Gegenwart von Bisulfit

Auch durch mehrtägiges Kochen konnte keine Reaktion zwischen Monoaceto-p-phenylendiamin und einem Resorcin-Bisulfitgemisch herbeigeführt werden; ebensowenig gelang dies, als fertige Resorcinestersulfonsäure in Bisulfitlösung angewandt wurde. Allerdings konnten vom vierten Tage ab geringe Mengen eines Kondensationsproduktes festgestellt werden, das sich aber

mit der in den Abschnitten 5 und 6 erhaltenen Verbindung identisch erwies, und das augenscheinlich nur in dem Maße entstehen konnte, als durch das andauernde Kochen die Acetylgruppe vom p-Phenylendiamin abgespalten wurde, wodurch das p-Phenylendiamin kondensationsfähig geworden war.

10. Einwirkung von p-Aminophenol auf Resorcin bei Gegenwart von Bisulfit

Im Gegensatz zu der glatt verlaufenden Kondensation des p-Phenylendiamins mit Resorcinestersulfonsäure reagiert p-Aminophenol überhaupt nicht. Auch nach mehrtägigem Kochen krystallisierte das angewandte p-Aminophenol nach dem Abkühlen der Reaktionsflüssigkeit wieder aus und konnte als solches identifiziert werden.

11. Einwirkung von p-Aminosalicylsäure auf Resorcin bei Gegenwart von Bisulfit

Entsprechend dem bei der Anwendung von p-Aminophenol erhaltenen negativen Ergebnis mangelt auch der p-Aminosalicylsäure die Fähigkeit, mit Resorcinestersulfonsäure zu kondensieren. Auch nach tagelangem Erhitzen des Gemisches auf dem Wasserbade blieb die darin enthaltene p-Aminosalicylsäure unverändert und konnte aus der Bisulfitlösung nach dem Erkalten in schön ausgebildeten Krystallen zurückgewonnen werden.

12. Einwirkung von Bisulfit auf m-Toluyldiamin

Bei den bisher mitgeteilten Ergebnissen hatte stets das Resorcin, bzw. die Resorcinestersulfonsäure die Grundlage für alle Untersuchungen gebildet. Nunmehr wurden, auf Grund der Erfahrungen am Resorcin, die Versuche auch auf andere Benzolabkömmlinge ausgedehnt. Bereits früher¹⁾ war erkannt worden, daß die Einwirkung von Bisulfit auf m-Phenylendiamin unter NH_2 -Abspaltung zu einer in Wasser leicht löslichen Sulfonsäure führt, die mit der aus Resorcin erhaltenen identisch ist. Es fragte sich nun, welchen Einfluß weitere, am Benzolkern befindliche Substituenten auf die Bisulfitreaktion

¹⁾ Dies. Journ. [2] 69, 71 und 85 (1904).

austüben. Um dieses festzustellen, wurde *m*-Toluyldiamin der Einwirkung von Bisulfit unterworfen.

Hierbei war schon nach kurzer Reaktionsdauer die beginnende Esterbildung durch die Abspaltung von Ammoniak nachzuweisen. Nach längerem Kochen konnten große Mengen von abgespaltenem Ammoniak festgestellt werden. Danach kann es keinem Zweifel unterliegen, daß die Bildung von Schwefligsäureester beim *m*-Toluyldiamin durch die Anwesenheit der Methylgruppe nicht gehindert wird.

Ein anderes Bild ergibt sich aber bezüglich der Sulfonierung des Benzolkerns, die beim Toluyldiamin, gegenüber dem *m*-Phenylendiamin und dem Resorcin, durch die Anwesenheit der CH_3 -Gruppe gänzlich unterbunden ist. Auch bei Anwendung von 10 Mol Bisulfit und mehrtägigem Kochen bildete das Reaktionsprodukt, das durch Ausäthern von dem Rest unveränderten *m*-Toluyldiamins befreit worden war, nach dem sauer-alkalisch-sauer-Anarbeiten beim Kuppeln mit diazotiertem *p*-Nitranilin einen rotbraunen, in Wasser völlig unlöslichen Farbstoff, der jedoch beim Schütteln mit Äther leicht und restlos aufgenommen wurde.

Das *m*-Toluyldiamin wurde dann noch mit Bisulfit und *p*-Phenylendiamin behandelt, wobei die oben gemachten Feststellungen bestätigt werden konnten. Es tritt Esterbildung und in gleichem Maße Kondensation mit *p*-Phenylendiamin zu einem gelben, krystallisierten Körper ein, dessen Eigenschaften ebenfalls auf die Abwesenheit einer Sulfogruppe und die Natur eines *p*-Phenylendiaminderivates schließen lassen.

Die oben mitgetheilten, am Toluyldiamin angestellten Versuche sollen nur für spätere Untersuchungen richtungweisend sein; sie wurden nicht mehr in dem Maße durchgearbeitet wie beim Resorcin.

13. Die Einwirkung von *p*-Phenylendiamin auf Phenol und Bisulfit

Schon früher war angenommen worden, daß Monoxy- und Monoaminverbindungen der Benzolreihe nicht merklich mit Bisulfit zu reagieren vermögen.¹⁾ Durch die in der vor-

¹⁾ Dies. Journ. 69, 71 (1904).

liegenden Arbeit erzielten Ergebnisse war nun ein Mittel an die Hand gegeben, um die früheren Beobachtungen einer scharfen Nachprüfung zu unterziehen.

Dieses Mittel ist die beim p-Phenylendiamin ins Auge fallende große Neigung zur Kondensation mit Schwefligsäureestern. Sollte bei der Behandlung von Phenol mit Bisulfit etwa doch ein Phenolschwefligsäureester in geringen Mengen entstehen und die weitere Bildung von Phenolester nur deshalb verhindert werden, weil das Gleichgewicht bei der Reaktionstemperatur ganz zu ungunsten des Esters liegt, so konnte nach den Gesetzen der physikalischen Chemie erwartet werden, daß die Esterbildung durch die Gegenwart des p-Phenylendiamins einen Antrieb erfahren würde, der zu erheblichen Ausbeuten an p-Aminodiphenylamin führen könnte.

Die Versuche ergaben jedoch, daß nach mehrtägigem Kochen von Phenol und p-Phenylendiamin in Bisulfit das gesamte Phenol unverändert durch Wasserdampf abgetrieben werden konnte, während das p-Phenylendiamin als schwefligsaures Salz zurückblieb. Weder ein Kondensationsprodukt noch die Bildung von Phenolester ließ sich nachweisen.

14. Die Einwirkung von p-Phenylendiamin auf 1,4-Naphthylaminsulfonsäure bei Gegenwart von Bisulfit

Hatte so beim Phenol das p-Phenylendiamin dazu gedient, die bezüglich des Ausbleibens der Bisulfitreaktion schon früher gemachte Feststellung zu bestätigen, so werden im Gegensatz dazu die folgenden Abschnitte zeigen, daß es nicht nur beim Resorcin, sondern auch in der Naphthalinreihe gelingt, mittels des p-Phenylendiamins Verbindungen zur Reaktion zu bringen, von denen man bisher angenommen hatte, sie seien der Kondensation mit aromatischen primären Aminen mit Hilfe der Bisulfitreaktion nicht zugänglich.

Auf Grund früher ausgeführter Untersuchungen¹⁾ war festgestellt worden, daß bei den Sulfitreaktionen die α - und β -Naphthylderivate ein unterschiedliches Verhalten insofern zeigen, als die α -Naphtholschwefligsäureester bei der Kondensation mit

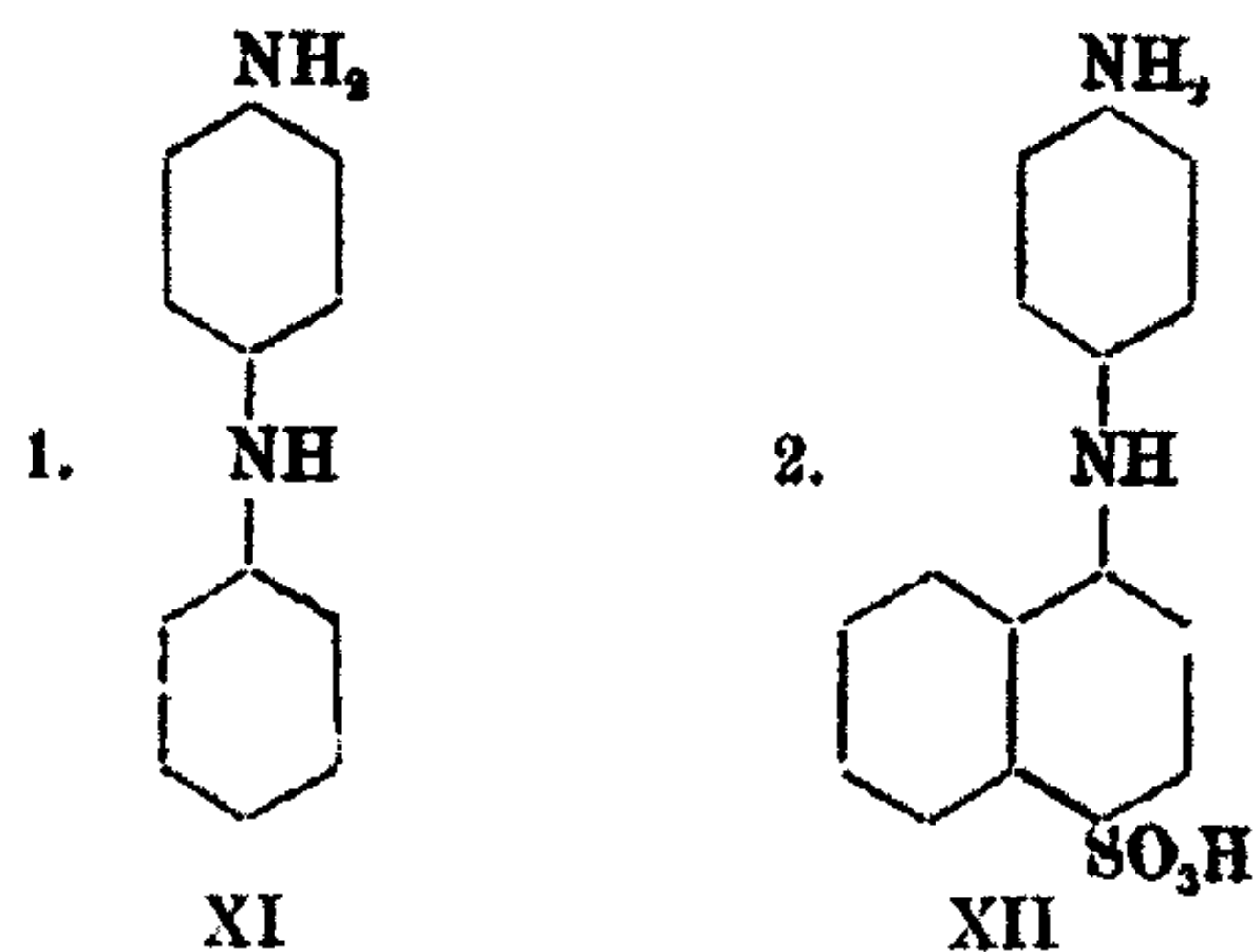
¹⁾ Dies. Journ. 71, 484 (1905) und 103, 262 (1922).

primären aromatischen Monaminen regelmäßig versagen, während in der β -Reihe derartige Kondensationen leicht ausführbar sind, soweit sie nicht beispielsweise durch Sulfogruppen in m-Stellung zur Hydroxylgruppe verhindert werden. Nunmehr sollte mittels des p-Phenylendiamins nochmals die Reaktionsfähigkeit der α -Naphtholschwefligsäureester gegenüber aromatischen Aminen nachgeprüft werden.

Für den ersten Versuch wurde die 1,4-Naphthylaminsulfonsäure ausgewählt, weil diese Verbindung erfahrungsgemäß leicht in den Schwefligsäureester übergeht und auch durch ihre große Kondensationsfähigkeit gegenüber Ammoniak ausgezeichnet ist.

Nach mehrstündigem Kochen der 1,4-Säure mit Bisulfit bei Gegenwart von p-Phenylendiamin wurde nun tatsächlich in guter Ausbeute ein Kondensationsprodukt erhalten, das sich als p-Aminophenyl-naphthylaminsulfonsäure (XII) erwies. Das beim Erkalten des Reaktionsgemisches in schönen grünlichen Nadeln auskristallisierende Kondensationsprodukt ist freie Sulfonsäure, die vollkommen aschefrei verbrennt und durch ein stark ausgeprägtes Oxydationsvermögen ausgezeichnet ist. Vermöge der im Naphthalinkern enthaltenen Sulfogruppe zieht die fast farblose Lösung der p-Amino-phenyl-1,4-Säure aus essigsaurem Bade direkt auf Wolle. Auf der so behandelten Wolle wird nach dem Spülen der dunkelbraune bis schwarze Farbstoff dann durch Oxydation mittels Bichromat entwickelt.¹⁾

Dieses Verhalten des Kondensationsproduktes (XII) ist erklärlich, wenn man seine Konstitution mit derjenigen der Anilinschwarzbase (XI) vergleicht:



¹⁾ Vgl. D.R.P. 271 821.

Der Charakter als p-Phenylendiaminderivat tritt bei der p-Aminophenyl-naphthylaminsulfonsäure noch besonders bei dem Versuch hervor, diese Verbindung mit Diazolösung zu kuppeln. Hierbei erfolgt statt einer Farbstoffkupplung lediglich eine vollkommene Zerstörung der zugefügten Diazokomponente. Dagegen ist das Kondensationsprodukt selbst diazotierbar und liefert, mit R-Salz gekuppelt, einen löslichen violetten Farbstoff, der mit Säuren blauer wird, während er bei der Behandlung mit Alkali nach Gelbbraun umschlägt.

Der entsprechende R-Salz-Farbstoff der 1,4-Naphthylaminsulfonsäure selbst ist dagegen bordeauxrot; er verändert sich zwar mit Alkali nach Gelbbraun, ist aber gegen Säure unempfindlich.

15. Die Einwirkung von p-Phenylendiamin auf 1,5-Naphthylaminsulfonsäure bei Gegenwart von Bisulfit

Nachdem bei der 1,4-Naphthylaminsulfonsäure die Kondensation mit p-Phenylendiamin gelungen war, wurden zur weiteren Sicherung des Befunds noch andere α -Naphthylaminsulfonsäuren der gleichen Reaktion unterworfen.

Aus der 1,5-Naphthylaminsulfonsäure wurde bei etwas träger verlaufender Reaktion ein Körper in zart lindenblütengrünen Krystallen erhalten, der sich aus Wasser leicht umkristallisieren läßt und sich als das Natriumsalz der p-Aminophenyl-1-naphthylamin-5-sulfonsäure erwies, während unter den gleichen Bedingungen bei der Kondensation der 1,4-Säure die freie Sulfonsäure entstanden war (s. oben). Diese unterschiedlichen Ergebnisse dürften nach dem Massenwirkungsgesetz aus den stark verschiedenen Löslichkeitsverhältnissen der Reaktionsprodukte zu erklären sein. Die 1,5-Säure selbst ist bedeutend leichter löslich und viel stärker sauer als die 1,4-Säure, bei der die p-ständige Aminogruppe die Acidität der Sulfogruppe erheblich schwächt.

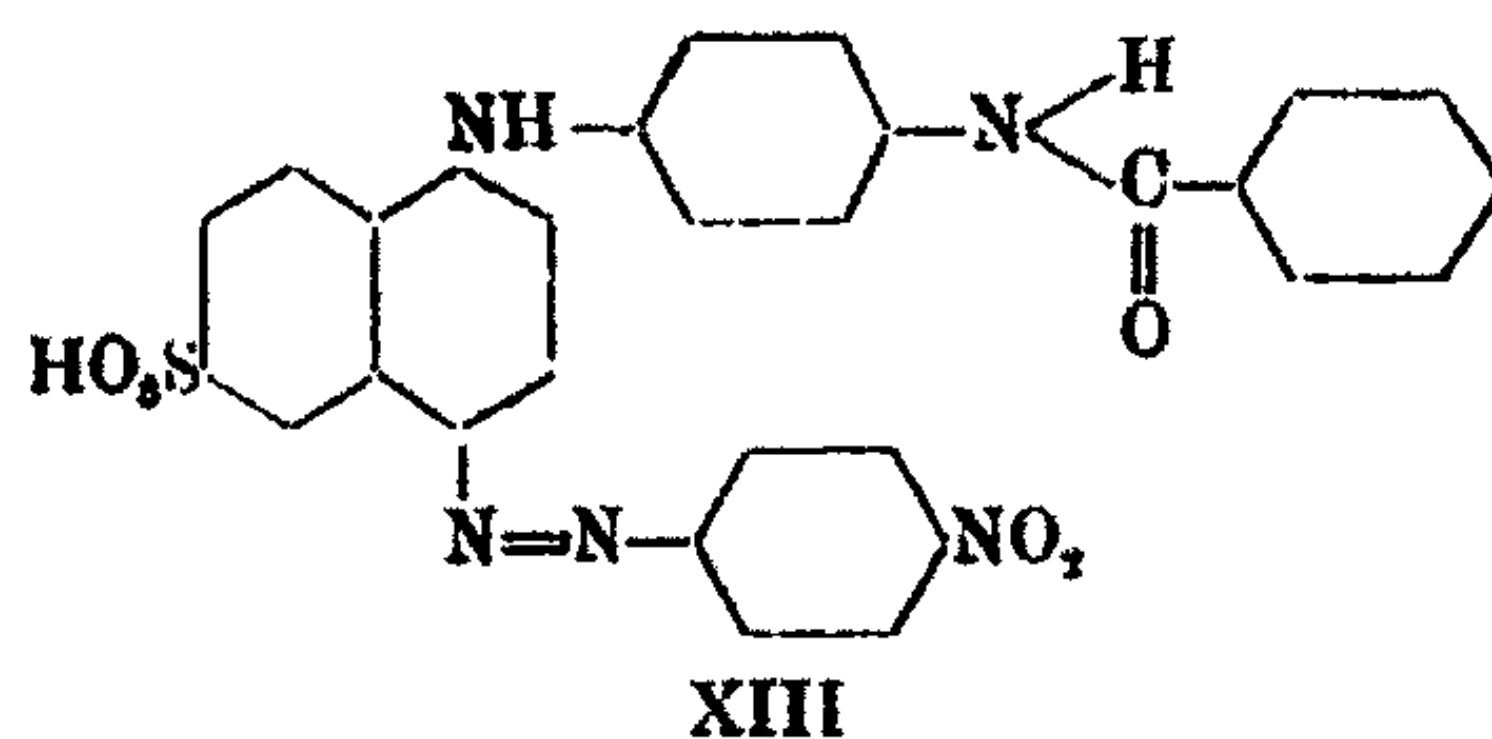
Im übrigen entsprechen die Eigenschaften des aus 1,5-Säure erhaltenen Kondensationsproduktes ganz denen des 1,4-Säurederivates. Mit Diazolösung tritt keine Kupplung ein, sondern lediglich Zerstörung der Diazokomponente unter Ausscheidung brauner Flocken.

Selbst diazotiert und mit R-Salz gekuppelt, liefert das Kondensationsprodukt einen violetten Farbstoff, der mit Alkali nach Gelbbraun umschlägt und mit Säuren etwas blauer wird. Jedoch ist der so erhaltene violette Farbstoff nicht vollkommen rein, da beim Diazotieren des 1,5- wie auch des 1,4-Säurederivates nebenbei noch gefärbte Oxydationsprodukte gebildet werden.

16. Die Einwirkung von p-Phenylendiamin auf 1,6-Naphthylaminsulfonsäure bei Gegenwart von Bisulfit

Auch der aus der 1,6-Naphthylaminsulfonsäure erhaltliche Schwefligsäureester kondensiert sich mit p-Phenylendiamin und gibt ein blaugrünes Krystallpulver, das beim Lagern an der Luft infolge Oxydation blauschwarz wird. Die Eigenschaften der entstandenen p-Aminophenyl-naphthylamin-6-sulfonsäure entsprechen im wesentlichen denen der aus 1,4- und 1,5-Säure erhaltenen Isomeren.

In Acetat gelöst ist die Verbindung nicht kupplungsfähig, wohl aber nachdem die primäre Aminogruppe verschlossen ist, z. B. durch Behandlung mittels Benzoylchlorids in schwach erwärmter sodaalkalischer Lösung. Das verschlossene Produkt koppelt mit diazotiertem p-Nitranilin zu einem blauvioletten Farbstoff (XIII), der mit Alkali bzw. Ammoniak seinen Ton nach Violett, mit Säuren aber nach Blau verschiebt.



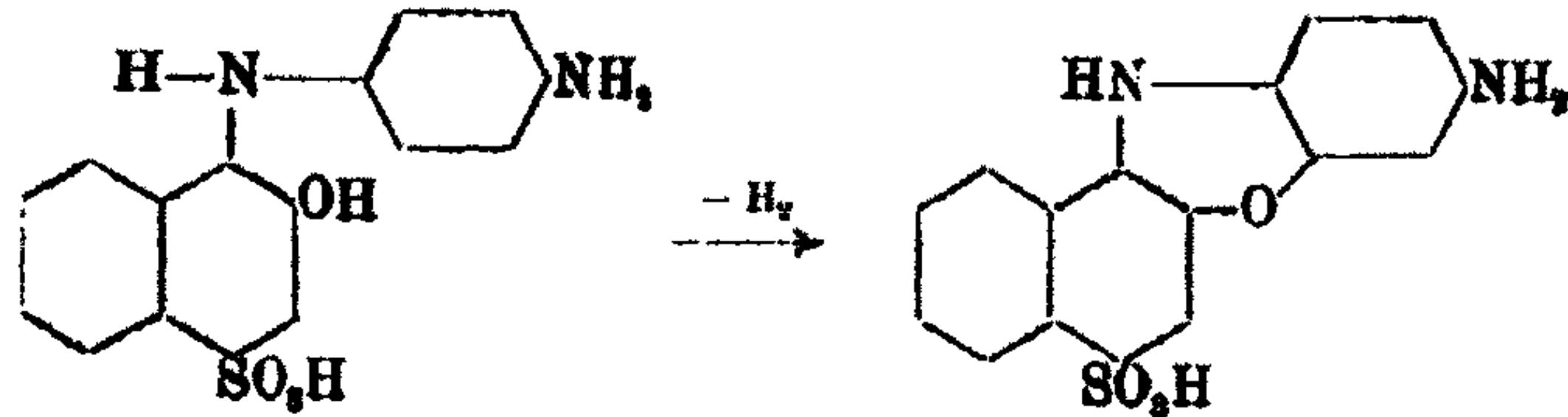
Auch unverschlossen koppelt die p-Aminophenyl-naphthylamin-6-sulfonsäure, falls in schwach saurer Lösung gearbeitet wird, und zwar vermutlich in p-Stellung. Es entsteht dann ein Farbstoff von blauvioletter Farbe, der sich auch auf Zusatz von starker Säure nicht rötet, wie dies beim Farbstoff aus 1,6-Säure selbst der Fall ist. Mit Alkali, auch mit Am-

moniak, tritt starker Umschlag nach Gelbbraun ein; beim Ansäuern tritt jedoch wieder die blaviolette Farbe auf.

Die *p*-Aminophenyl-naphthylamin-6-sulfonsäure ist leicht diazotierbar und liefert Farbstoffe, die den isomeren Verbindungen der 1,4- und 1,5-Säure sehr ähnlich sind.

17. Einwirkung von *p*-Phenylendiamin auf 1,2,4-Aminonaphtholsulfonsäure

Das bei den Kondensationsprodukten aus α -Naphthylamin-derivaten und *p*-Phenylendiamin stets beobachtete große Oxydationsbestreben regte dazu an, ähnliche Versuche bei der 1,2,4-Aminonaphtholsulfonsäure anzustellen. Bei dem aus dieser Säure und *p*-Phenylendiamin entstehenden Kondensationsprodukt konnte erwartet werden, daß bei eintretender Oxydation ein Oxazinring gebildet wird:



Auf diese Weise wäre ein neuer Weg für die Darstellung von Oxazinen usw. erschlossen worden.

Bei den angestellten Versuchen wurde auch tatsächlich ein Kondensationsprodukt aus 1 Mol 1,2,4-Aminonaphtholsulfonsäure und 1 Mol *p*-Phenylendiamin erhalten. Das Reaktionsprodukt ist sehr leicht oxydierbar, und die ausgeschiedene grüne Substanz wird an der Luft sofort schwarz. Sie löst sich jedoch in Hydrosulfit wieder mit hellgrüner Farbe und kann aus dieser Lösung durch Essigsäure in hellgrünen Flocken ausgefällt werden, die sofort nach dem Absaugen wieder blau-schwarz wurden.

Demnach dürfte bei der Kondensation zunächst wohl eine *p*-Aminophenyl-1-amino-2-naphthol-4-sulfonsäure entstanden sein, die in Alkali, Säuren sowie auch in Soda leicht löslich und vermutlich durch Oxydation in das entsprechende Oxazin überführbar ist. Der im Molekül enthaltene *p*-Phenylendiamin-komplex macht sich auch hier wieder durch seine zersetzende Wirkung gegenüber Diazolösungen bemerkbar. Dagegen ist

die Verbindung leicht diazotierbar und kuppelt mit R-Salz zu einem blauroten Farbstoff, der beim Erwärmen blau wird und Baumwolle substantiv färbt. Gegen Säuren ist der Farbstoff unempfindlich, mit Alkali rötet er sich etwas. Seine Beständigkeit ist auffallend und stützt die Vermutung, daß es sich um ein Oxazinderivat handelt.

B. Experimenteller Teil

1. Einwirkung von Bisulfit¹⁾ auf Resorcin

a) 11 g Resorcin (0,1 Mol) wurden mit 205 g Bisulfitlösung (0,6 Mol) 3 Wochen lang täglich 6—8 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Hierbei betrug die Temperatur in der Flüssigkeit 92°. Während der Dauer der Einwirkung wurde der Reaktionsverlauf durch Entnahme von Proben verfolgt, die in folgender Weise behandelt wurden:

1 ccm der Lösung wird mit verdünnter Schwefelsäure bei schwach kongosaurer Reaktion gekocht, bis das Aufhören der SO₂-Entwicklung anzeigt, daß keine freie schweflige Säure mehr vorhanden ist. Beim Ausäthern der sauren Flüssigkeit geht das noch nicht in Reaktion getretene Resorcin in den Äther über, während der aus Resorcin gebildete Schwefligsäureester in der wäßrigen Lösung verbleibt. Nach dem Abdunsten des Äthers läßt sich das Resorcin an seinem Schmp. 118° sowie daran erkennen, daß es, in Bicarbonat gelöst und mit Diazolösung²⁾ gekuppelt, einen sattgelben, in Säure unlöslichen Farbstoff bildet, der mit wenig Alkali in ein blaustichiges Violett umschlägt.

Wird nach Abtrennen des Äthers die wäßrige Lösung bei schwach ätzalkalischer Reaktion 1—2 Minuten aufgekocht und schließlich wieder bei kongosaurer Reaktion erhitzt, so zeigt eine von neuem eintretende SO₂-Entwicklung an, daß Resorcinschwefligsäureester bereits gebildet ist.

Schon nach achtstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade wurde beim zweiten Sauerkochen eine reichliche Ent-

¹⁾ Lösung vom spez. Gew. 1,288—1,292; Gehalt an NaHSO₃ etwa 30—31 Gew.-%.

²⁾ Eine etwa n/10-Lösung von p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid.

wicklung von schwefliger Säure wahrgenommen. Die Menge des Resorcins verminderte sich im Laufe der nächsten Tage weiter recht stark, so daß am 4. Tage der überwiegende Teil des Resorcins bereits in Reaktion getreten war und am Ende der 1. Woche sich nur noch kleine Mengen von unverändertem Resorcin nachweisen ließen. Weiterhin nahm die Menge des noch nicht umgesetzten Resorcins immer langsamer ab. Erst am Ende der 3. Woche war die Reaktion so weit fortgeschritten, daß der ätherische Auszug der sauer gekochten Lösung nur noch geringe Spuren von Resorcin enthielt. Durch Steigerung der Bisulfitmenge oder der Temperatur läßt sich die Veresterung des Resorcins beschleunigen (s. unten).

Das Reaktionsprodukt ist infolge der durch die Esterbildung bewirkten Verschließung der Hydroxylgruppen nicht kupplungsfähig. Eine angesäuerte Probe der Reaktionsflüssigkeit wurde bis zur völligen Vertreibung der schwefligen Säure gekocht, dann mit Äther ausgezogen, um die letzten Spuren von unverändertem Resorcin zu entfernen, mit Bicarbonat stark übersättigt und mit Diazolösung versetzt. Es trat keine Farbstoffbildung ein.

Die bei der Verseifung des Esters entstehende ätherunlösliche Resorcinsulfonsäure ist infolge ihrer beiden freien Hydroxylgruppen, ähnlich wie das Resorcin selbst, zur Farbstoffbildung durch Kupplung mit Diazokomponenten befähigt. Die Kupplung mit Diazolösung geht in Bicarbonat oder Natriumacetat glatt vonstatten und führt zu einem gelben Farbstoff, der von dem auf entsprechende Weise dargestellten Resorcinfarbstoff leicht zu unterscheiden ist, da letzterer beim Ansäuern seiner Lösung in gelbroten Flocken ausfällt und dann beim Schütteln mit Äther leicht in diesen übergeht. Demgegenüber bleibt der Resorcinsulfonsäurefarbstoff sowohl in Bicarbonatlösung wie auch nach dem Ansäuern gelöst und läßt sich aus diesen Lösungen nicht mit Äther ausziehen.

b) Bei einem weiteren Versuch wurden 33 g Resorcin (0,3 Mol) mit 615 g Bisulfitlösung (1,8 Mol) 30 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Der durch Probeentnahme verfolgte Verlauf der Veresterung war der gleiche wie bei der Behandlung auf dem Wasserbade, nur bedeutend verkürzt. Am Ende des vierten Tages waren durch Sauerkochen und Ätherauszug

neben der Ester-Sulfonsäure nur noch geringste Spuren von unverändertem Resorcin nachweisbar.

2. Einwirkung von Ammoniak auf Resorcinester-sulfonsäure

a) Von dem aus Versuch a) des vorigen Abschnittes gewonnenen Reaktionsprodukt wurde die Hälfte, enthaltend 0,05 Mol Schwefligsäureester der Resorcinsulfonsäure, mit Ammoniak (25%) übersättigt und zwei Wochen auf dem Wasserbade erwärmt. Die Temperatur in der Flüssigkeit betrug 90°, und es wurde durch gelegentlichen Zusatz von Ammoniak dafür gesorgt, daß stets ein gewisser durch seinen Geruch nachzuweisender Überschuß an Ammoniak zugegen war. Darauf wurde ein Teil des Reaktionsproduktes verseift sowie von SO₂ und NH₃ befreit; er bildete, mit Bicarbonat übersättigt, beim Kuppeln mit Diazolösung einen orangefarbenen Farbstoff, dessen Ton bedeutend weiter nach Rot liegt, als bei dem aus Resorcinsulfonsäure erhaltenen. Zum Vergleich wurden auch die entsprechenden Farbstoffe aus m-Phenylendiamin und m-Tolylendiamin dargestellt, deren Ton noch weiter nach Rot, z. T. mit beginnender Blaustichigkeit, verschoben ist.

Die aus diesem Ergebnis gezogene Schlußfolgerung, daß die Einwirkung des Ammoniaks sich auf die eine veresterte Hydroxylgruppe beschränkt hatte und demzufolge der Schwefligsäureester einer o-Oxysulfanilsäure von der Konstitution



entstanden war, wurde durch die beiden folgenden Versuche bestätigt:

1. 2 ccm des sauer-alkalisch-sauer aufgearbeiteten Reaktionsproduktes wurden in überschüssiger Sodalösung mit Toluolsulfochlorid eine Stunde lang erwärmt. Beim Kuppeln in Bicarbonatlösung bildete sich jedoch wieder der orangefarbene Farbstoff des aufgearbeiteten (verseiften) Reaktionsproduktes, das also durch Toluolsulfochlorid in Sodalösung nicht verschlossen worden war. Dies stimmt mit der Erfahrung überein, daß auch Sulfanilsäure in Sodalösung nicht leicht mit Toluolsulfochlorid in Reaktion tritt.

2. Eine gleiche Probe wie unter 1. wurde in einer Aufschlämmung von frisch gefälltem Calciumcarbonat mit Toluolsulfochlorid erwärmt und darauf ein Teil in Bicarbonat mit Diazolösung gekuppelt. Es bildete sich ein gelber Farbstoff, ähnlich dem Resorcinsulfonsäurefarbstoff. Ein anderer Teil wurde mit verdünnter Lauge gekocht. Es trat jedoch keine Verseifung ein, denn es entstand beim Kuppeln der gleiche gelbe Farbstoff, wie vorher. Da es bekannt ist, daß mit Toluolsulfochlorid verschlossene Aminogruppen, im Gegensatz zu verschlossenen Hydroxylgruppen, nicht durch verdünnte Alkalien verseifbar sind, so kann daraus, daß der Farbton nach dem Kochen mit Lauge unverändert bleibt, geschlossen werden, daß der Verschuß an der Aminogruppe erfolgt ist. Hiermit steht auch der gelbe Ton des Azofarbstoffs in Übereinstimmung, da durch den Toluolsulfonylrest verschlossene Aminogruppen oft in gleicher Weise auf den Farbton einwirken wie offene Hydroxylgruppen.

b) Von der unter 1b (s. S. 136) erhaltenen Lösung von Schwefligsäureester der Resorcinsulfonsäure wurden 20,5 ccm (0,01 Mol) mit Ammoniak neutralisiert, unter Zugabe von weiteren 2,8 ccm 25 Prozent. Ammoniaks (0,04 Mol) im Bombenrohr eingeschlossen und 10 Stunden lang auf 145° erhitzt.

Auch unter diesen Versuchsbedingungen konnte ein Diamin nicht erhalten werden; das Reaktionsprodukt bildete einen orangefarbenen Farbstoff, der sich als identisch mit dem unter a) erhaltenen erwies, und zeigte auch mit Toluolsulfochlorid die gleichen unter a 1 und a 2 beschriebenen Reaktionen.

3. Einwirkung von Phenylhydrazin und Bisulfit auf Resorcin

11 g Resorcin (0,1 Mol) wurden in 170 g Bisulfitlösung (0,5 Mol) gelöst und mit 11 g Phenylhydrazin (0,1 Mol) am Rückflußkühler erhitzt. Nach 16 stündiger Reaktionsdauer konnte mit Benzaldehyd kein freies Phenylhydrazin mehr nachgewiesen werden. Am Boden des Gefäßes befanden sich 4,5 g eines hellen krystallinen Niederschlages, der aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Man erhält glänzende, farblose Blättchen, die in Wasser leicht löslich sind.

Nachdem auf die übliche Weise festgestellt worden war, daß der gebildete Niederschlag lediglich die infolge einer Nebenreaktion zwischen Phenylhydrazin und Bisulfit entstandene Phenylhydrazin-N-Sulfonsäure war, wurde die abfiltrierte Reaktionsflüssigkeit selbst untersucht. Beim Ansäuern entweicht zunächst schweflige Säure und beim Eintreten der sauren Reaktion fällt ein Körper in gelbbraunen Flocken aus. Beim Behandeln der Flüssigkeit mit Alkali löst sich der Niederschlag zu einer stark rotorange gefärbten Flüssigkeit. Beim Kochen dieser alkalischen Lösung tritt keine NH_3 -Entwicklung ein, was schon darauf hindeutet, daß nach der Kondensation mit Phenylhydrazin keine Carbazolbildung stattgefunden hat, mit der eine Ammoniakabspaltung verbunden sein müßte. Beim Ansäuern der alkalischen Lösung schlug deren Farbe in ein kräftiges Ultramarinblau um. Hierbei konnte Geruch nach schwefliger Säure wahrgenommen werden.

Bei späteren Versuchen wurde das Reaktionsprodukt sofort alkalisch aufgearbeitet, d. h. alles Bisulfit wurde zunächst durch Lauge in Neutralsulfit übergeführt und dann, durch weiteres Zutropfen von Lauge und gelindes Erwärmen, aus dem zunächst noch als Hydrazo-N-Sulfonsäure vorliegenden Farbstoff Bisulfit abgespalten. Die Beendigung der Neutralisation des Bisulfites ist leicht daran zu erkennen, daß sich von diesem Augenblick an die Lösung stark zu färben beginnt, da nun, bei weiterem Zusatz von Lauge, die Bildung der Azogruppe beginnt. Es wird so lange Alkali zugegeben, bis auch bei gelindem Erwärmen einer Probe eine deutliche alkalische Reaktion bestehen bleibt. Viel überschüssiges Alkali darf nicht angewandt werden, da der Farbstoff hiergegen sehr empfindlich ist. Durch die große Menge des vorhandenen Neutralsulfits wird schon ein beträchtlicher Teil des gebildeten m-Oxyazofarbstoffes ausgesalzen. Durch weiteren Zusatz von Kochsalz kann man die Lösung fast vollkommen entfärben.

Der Farbstoff wurde abgesaugt und aus Alkohol, in dem er recht gut löslich ist, umkrystallisiert. Er stellt ein dunkelrotes Krystallpulver dar, das sich in den sonstigen organischen Lösungsmitteln nicht, aber leicht in Wasser mit gelbroter Farbe löst.

Die Analyse des zweimal aus Alkohol umkrystallisierten und bei 70° getrockneten Farbstoffs ergab folgende Werte:

0,1643 g gaben 0,2680 g CO₂ und 0,0985 g H₂O.
 0,1588 g „ 11,8 ccm N bei 20° und 756 mm.
 0,1801 g „ 0,1269 g BaSO₄.

Berechnet für C ₁₁ H ₈ O ₄ N ₂ SN ₂ (322):		Gefunden:
C	44,72	44,50 %
H	2,48	2,61 „
N	8,70	8,89 „
S	9,94	9,68 „

Aus schwach essigsauerm Bade zieht der Farbstoff leicht auf Wolle und Seide, auf Baumwolle dagegen nicht. Mit Mineralsäuren schlägt der Farbstoff in ein kräftiges Ultramarinblau um, das jedoch schon nach einigen Stunden verblaßt. Der Farbstoff ist dann beim Neutralisieren nicht wieder zurückzugewinnen, sondern hat Zersetzung erlitten. Ähnlich empfindlich ist er gegen Alkalien, die ihn moosgrün verfärben und bei längerer Einwirkung ebenfalls zersetzen.

Beim Zusatz von Diazolösung zu einer Lösung des m-Oxyazofarbstoffes bildet sich ein neuer, schwerer löslicher, gelbbrauner Farbstoff, der mit Säure sich nur wenig verändert, mit Alkali aber nach Violett umschlägt. Der vermutlich entstandene Disazofarbstoff ist im Gegensatz zum m-Oxyazofarbstoff sowohl in saurer als auch in alkalischer Lösung beständig.

Überraschend war die geringe Ausbeute, in der der Farbstoff bei allen nach der oben angegebenen Vorschrift ausgeführten Versuchen erhalten wurde (nur wenige Prozent der Theorie). Die Erklärung hierfür wurde gefunden, als die alkalische Mutterlauge nach der Aussalzung des Farbstoffes mit Wasserdampf abgeblasen wurde. In der Vorlage sammelten sich große Mengen Anilin an. Aus dem Destillat konnten durch Eindampfen mit HCl über 6 g Anilinchlorhydrat gewonnen werden. Der m-Oxyazofarbstoff wird nämlich schon in der Kälte von Bisulfit entfärbt, indem sich eine, durch Behandlung mit Alkali, leicht wieder in den Farbstoff zurückzuverwandelnde Hydrazo-N-Sulfonsäure bildet. Wird er aber eine Zeitlang mit Bisulfit gekocht, so ist der Farbstoff nicht mehr zurückzugewinnen. Er ist nunmehr gespalten, und zwar

in Anilin und 1,3,4(?)-m-Aminophenolsulfonsäure, die weiterhin wohl der Veresterung durch Bisulfit unterliegt.

4. Einwirkung von Phenylhydrazin auf Resorcinestersulfonsäure

Um eine bessere Ausbeute an m-Oxyazofarbstoff zu erhalten, wurde wie folgt verfahren: Zunächst wurde, nach dem in Abschnitt 1 beschriebenen Vorgang, Resorcinestersulfonsäure hergestellt. Ein Teil dieser Lösung (0,1 Mol Ester) wurde dann, nach Zugabe von 11 g Phenylhydrazin (0,1 Mol), $\frac{3}{4}$ Std. unter Rückfluß gekocht. Schon nach dieser kurzen Zeit war mittels Benzaldehyds ein freies Phenylhydrazin nicht mehr nachzuweisen. Die Reaktionsflüssigkeit wurde filtriert, mit Alkali neutralisiert und dann unter Erwärmen auf 50—60° so lange Natronlauge zugetropft, bis eine deutliche alkalische Reaktion auch bei längerem Schütteln erhalten blieb. Beim Abkühlen fiel bereits ein Teil des Farbstoffes aus, der Rest wurde durch konz. Kochsalzlösung ausgefällt. Nach diesem Verfahren betrug die Ausbeute 6 g. Aus der Mutterlauge konnte wieder Anilin abdestilliert werden (s. S. 140).

Der so erhaltene Farbstoff ist mit dem auf S. 139 beschriebenen m-Oxyazofarbstoff identisch. Nach der Reinigung aus Alkohol ergab seine Analyse folgenden Wert:

0,1674 g gaben 12,4 ccm N bei 19° und 752 mm.

Berechnet für $C_{12}H_9O_4N_7SNa_2$ (322):	Gefunden:
N 8,70	8,57%

5. Einwirkung von p-Phenylendiamin auf das Resorcin-Bisulfitgemisch

16,5 g Resorcin (0,15 Mol) und 16,2 g p-Phenylendiamin (0,15 Mol) werden mit 205 g (0,6 Mol) Bisulfitlösung am Rückflußkühler auf dem Sandbade gekocht. Nach 4 stündigem Erhitzen fängt die Flüssigkeit an sich zu trüben, und es beginnt die Ausscheidung gelblicher Krystalle. Nach 18 Stunden wurde der inzwischen stark vermehrte krystallisierte Niederschlag abgesaugt und mit kaltem Wasser ausgewaschen; Ausbeute 25 g. Aus der Mutterlauge waren nach dem Ansäuern nur noch Spuren von Resorcin durch Äther zu extrahieren.

Nach dem sauer-alkalisch-Kochen konnte beim zweiten Sauerkochen keine SO_2 -Entwicklung mehr bemerkt werden. Das gelbliche Reaktionsprodukt ist als p-Phenylendiaminderivat leicht oxydierbar und färbt sich beim Stehen an der Luft bald grünlich. Die freie Sulfonsäure ist in kaltem Wasser kaum, etwas in heißem Wasser und in Soda löslich. In verdünnten Mineralsäuren und in Alkali oder Ammoniak tritt augenblicklich Lösung ein. In den üblichen organischen Lösungsmitteln ist das Reaktionsprodukt unlöslich. Bis 180° ist die Substanz beständig, dunkelt dann stark und verkohlt bei 270° ohne zu schmelzen.

Zur Analyse wurde der Körper aus alkalischer Lösung durch Essigsäure umgefällt und bei 80° getrocknet:

0,1719 g gaben 0,3281 g CO_2 und 0,0680 g H_2O .
 0,1498 g „ 13,1 ccm N bei 22° und 764 mm.
 0,1677 g „ 0,1418 g BaSO_4 .

Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}$ (280):		Gefunden:
C	51,48	51,28 %
H	4,29	4,10
N	10,00	10,17
S	11,48	11,61

In Alkali gelöst kuppelt die p-Amino-m'-oxy-diphenylamin-p'-sulfonsäure mit Diazolösung zu einem rotgelben, mit Säure nach Gelb umschlagenden Farbstoff. Bei Zusatz von überschüssiger Diazolösung bildet sich anscheinend ein braungelber und gegen Säuren beständiger Disazofarbstoff.

Wird zu der in verdünnter Salzsäure gelösten p-Aminodiphenylaminverbindung Nitritlösung gegeben, so tritt hauptsächlich Diazotierung, teilweise aber auch Oxydation ein. Die Diazolösung ist moosgrün und liefert, mit R-Salz in Soda gekuppelt, einen gelbroten Farbstoff, der beim Ansäuern gelb wird. Auch Eigenkupplung tritt ein, wenn man die diazotierte Substanz in Sodalösung gießt. Der hierbei erhaltene Farbstoff ist nicht so rotstichig wie der mit R-Salz gebildete.

In schwachem Alkali gelöst verschließt sich die neue Verbindung mit Benzoylchlorid schon beim Schütteln in der Kälte. Der grauweiße Niederschlag zeigt nach dem Auswaschen, aus Alkohol umkrystallisiert, den Schmelzp. 107° .

6. Einwirkung von p-Phenylendiamin auf Resorcinestersulfonsäure

Von einer nach Abschnitt 1 hergestellten Lösung der Resorcinestersulfonsäure in Bisulfit wurden 0,05 Mol mit 5,4 g p-Phenylendiamin (0,05 Mol) auf dem Wasserbade erhitzt. Als die Temperatur nach einigen Minuten auf etwa 60° gestiegen war, begann die anfangs klare Lösung sich zu trüben. Nach einer weiteren Viertelstunde, als die Temperatur auf 90° gestiegen war, hatten sich schon beträchtliche Mengen von gelblichen Krystallen aus der Reaktionsflüssigkeit abgeschieden. Das erhaltene Produkt erwies sich mit der im vorigen Abschnitt 5 erhaltenen Substanz identisch.

7. Einwirkung von 2 Molen p-Phenylendiamin auf 1 Mol Resorcin bei Gegenwart von Bisulfit

5,5 g Resorcin (0,05 Mol) wurden zusammen mit 11 g p-Phenylendiamin (0,1 Mol) und 140 g Bisulfitlösung (0,4 Mol) 20 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Die Untersuchung des gelbgrünen, krystallinen Bodensatzes ergab, daß sich auch in diesem Falle p-Amino-m'-oxydiphenylaminsulfonsäure gebildet hatte, da seine Eigenschaften, insbesondere auch seine Farbstoffreaktionen, vollkommen mit den Eigenschaften der in den Abschnitten 5 und 6 beschriebenen Sulfonsäure übereinstimmen.

Die Mutterlauge wurde sauer-alkalisch gekocht und dann mit Äther ausgeschüttelt. Beim Verdunsten des Äthers wurde das mit der Resorcinestersulfonsäure nicht in Reaktion getretene zweite Mol p-Phenylendiamin zurückgewonnen und als solches nachgewiesen.

8. Einwirkung von 1 Mol p-Phenylendiamin auf 2 Mole Resorcin bei Gegenwart von Bisulfit

22 g Resorcin (0,2 Mol) und 10,8 g (0,1 Mol) p-Phenylendiamin wurden mit 140 g Bisulfitlösung (0,4 Mol) im ganzen 20 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Nach einiger Zeit schwimmt eine Ölschicht obenauf, wohl eine Lösung von Resorcin in dem sich bildenden Reaktionsprodukt. Späterhin verschwindet die Ölschicht, und es treten gelbliche Krystalle

auf, die nach dem Absaugen die gleichen Eigenschaften wie die oben beschriebene Monosulfonsäure aufweisen. Daß tatsächlich die zweite Aminogruppe des p-Phenylendiamins nicht mit Resorcinestersulfonsäure in Reaktion getreten war, wurde insbesondere durch die Diazotierbarkeit der entstandenen Verbindung sowie dadurch nachgewiesen, daß diese, in schwacher Natronlauge gelöst, mit Benzoylchlorid verschließbar ist und hierbei denselben, aus Alkohol umzukristallisierenden Körper vom Schmp. 107° (s. S. 142) liefert.

Aus der Mutterlauge konnten nach dem Sauerkochen zunächst nur geringe Mengen von Resorcin ausgezogen werden. Als die Mutterlauge aber sauer-alkalisch-sauer aufgearbeitet wurde, trat beim zweiten Sauerkochen heftige SO₂-Entwicklung auf, und das nicht mit p-Phenylendiamin kondensierte zweite Mol Resorcin trat beim Zusatz von Diazolösung in Gestalt des in Abschnitt 1 beschriebenen Resorcinsulfonsäurefarbstoffs in die Erscheinung.

9. Einwirkung von Monoaceto-p-phenylendiamin auf Resorcin bei Gegenwart von Bisulfit

5,5 g Resorcin (0,05 Mol) und 8 g 94 prozent. Monoaceto-paraphenylendiamin (0,05 Mol) wurden mit 70 g Bisulfitlösung (0,2 Mol) am Rückflußkühler gekocht. Auf der Flüssigkeit befindet sich während des Siedens eine Ölschicht, die beim Erkalten zu einem krystallinen Kuchen erstarrt. Dieser Zustand blieb im wesentlichen auch nach viertägigem Kochen erhalten. Eine dem Gemisch entnommene Durchschnittsprobe wurde mit Äther extrahiert. Nach dem Verdunsten des Äthers blieben geringe Mengen unveränderten Resorcins zurück. Der von der ätherischen Resorcinlösung abgetrennte wäßrige Teil der Lösung wurde zum Vertreiben des Bisulfits sauer gekocht und dann in der Kälte mit Nitrit versetzt. Hierbei bildete sich die Diazoverbindung des Monoaceto-p-phenylendiamins, die beim Kuppeln mit R-Salz den bekannten blauroten Farbstoff lieferte.

Es ergab sich demnach, daß zwar der größte Teil des Resorcins in üblicher Weise verestert und sulfoniert worden war, jedoch nicht mit Monoaceto-p-phenylendiamin reagiert hatte, das fast unverändert in dem kochenden Gemisch erhalten geblieben war. Nur geringe Spuren eines gelblichen Nieder-

schlages (0,2 g), die sich schließlich nach mehrtägigem Kochen abgesetzt hatten, zeigten die Eigenschaften der Aminoxydiphenylaminsulfonsäure (Näheres hierüber s. im theoretischen Teil, S. 127 f.).

10. Einwirkung von p-Aminophenol auf Resorcin bei Gegenwart von Bisulfit

a) 5,5 g Resorcin (0,05 Mol) und 5 g p-Aminophenol (0,05 Mol) wurden mit 70 g Bisulfitlösung (0,2 Mol) am Rückflußkühler gekocht. Auch nach 15 stündigem Kochen war noch keine Einwirkung des p-Aminophenols auf den inzwischen in großen Mengen entstandenen Resorcinsulfonsäureester zu bemerken. Beim Abkühlen kristallisierte das angewandte p-Aminophenol in schön ausgebildeten Krystallen aus der Bisulfitlösung wieder aus. Es wurde durch seinen Schmp. 184° als unverändertes p-Aminophenol identifiziert und zeigte auch, nachdem es in schwach saurer Lösung diazotiert war, das für p-Aminophenol kennzeichnende Verhalten (s. u. 11 a).

b) Von einer, nach der Vorschrift in Abschnitt 1 (s. S. 135 f.) bereiteten Bisulfitlösung von Resorcinestersulfonsäure wurden 0,05 Mol zu 5 g p-Aminophenol (0,05 Mol) gegeben. Auch nach 20 stündigem Kochen gelang es nicht, das p-Aminophenol zur Einwirkung zu bringen, es wurde vielmehr unverändert wieder abgeschieden.

11. Einwirkung von p-Aminosalicylsäure auf Resorcin bei Gegenwart von Bisulfit

a) 11 g Resorcin (0,1 Mol) und 15,5 g p-Aminosalicylsäure (0,1 Mol) wurden mit 205 g Bisulfitlösung (0,6 Mol) am Rückflußkühler gekocht. In der Siedehitze ist alles gelöst. Beim Erkalten kristallisierte die p-Aminosalicylsäure — trotz 20-stündigen Kochens — in gut entwickelten Krystallen quantitativ wieder aus und wurde durch ihren Zersetzungspunkt (280°) sowie durch das unterschiedliche Verhalten ihrer diazotierten Lösung gegenüber R-Salz bzw. Resorcin, das ganz dem des p-Aminophenols entspricht, als solche wiedererkannt.

b) Von einer nach der Vorschrift in Abschnitt 1 bereiteten Bisulfitlösung von Resorcinestersulfonsäure wurden 0,05 Mol mit 8 g p-Aminosalicylsäure am Rückflußkühler gekocht. Auch

hierbei trat keine Einwirkung der p-Aminosalicylsäure ein, sondern es wurde das gleiche negative Resultate erhalten, wie oben unter a.

12. Einwirkung von Bisulfit auf m-Toluyldiamin

a) 12,2 g m-Toluyldiamin (0,1 Mol) und 205 g Bisulfitlösung (0,6 Mol) wurden am Rückflußkühler gekocht. Nach dreistündiger Einwirkung zeigte eine Probe beim sauer-alkalisch-Kochen schon deutliche NH_3 -Entwicklung; beim zweiten Sauerkochen der gleichen Probe konnte SO_2 -Entwicklung festgestellt werden. Nach weiterem etwa 24stündigen Erhitzen konnten mit Äther aus der Reaktionsflüssigkeit nur noch Spuren von m-Toluyldiamin ausgezogen werden. Beim sauer-alkalisch-Kochen trat reichliche NH_3 -Entwicklung und beim zweiten Sauerkochen reichliche SO_2 -Entwicklung auf. Hier-nach hat also zweifelsohne eine Einwirkung des Bisulfits auf m-Toluyldiamin im Sinne einer Schwefligsäureesterbildung unter NH_3 -Abspaltung stattgefunden.

Eine andere Probe des, vor der Aufarbeitung, von unverändertem m-Toluyldiamin durch Ausäthern vollkommen befreiten Reaktionsgemisches wurde sauer-alkalisch-sauer aufgearbeitet und dann in Acetat mit Diazolösung gekuppelt. Es bildete sich ein rotbrauner Farbstoff, der in der wäßrigen Lösung ausflockte und beim Ausschütteln mit Äther schnell und restlos in diesen überging. Hieraus darf geschlossen werden, daß bei der Veresterung des m-Toluyldiamins, anders wie beim Resorcin, eine Sulfogruppe in den Benzolkern nicht eingetreten ist.

b) Eine Probe des unter a) erhaltenen Reaktionsgemisches wurde mit p-Phenylendiamin $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Es bildete sich ein krystalliner gelblicher Niederschlag, der ein Kondensationsprodukt des veresterten m-Toluyldiamins mit p-Phenylendiamin sein dürfte. Der Niederschlag wurde nicht weiter untersucht; Näheres s. S. 129.

13. Die Einwirkung von Bisulfit auf Phenol bei Gegenwart von p-Phenylendiamin

9,4 g Phenol (0,1 Mol) wurden zusammen mit 10,8 g p-Phenylendiamin (0,1 Mol) und 170 g Bisulfitlösung (0,5 Mol) im

ganzen 5 Tage lang am Rückflußkühler gekocht. Hierauf wurde das Gemisch mit Wasserdampf behandelt. Gleich anfangs ging das gesamte Phenol mit dem Wasserdampf über, so daß nach einer Stunde nur noch reines Wasser überging. Das in der Vorlage angesammelte Phenol bildete beim Kuppeln mit Diazolösung den für Phenol typischen Farbstoff.

An der Oberfläche des mit Wasserdampf behandelten Reaktionsgemisches bildete sich beim Abkühlen ein farbloser Krystallkuchen, der aus dem Bisulfit Salz des unverändert gebliebenen p-Phenylendiamins bestand; bei der Behandlung mit Säure entwickelten die vorher gereinigten Krystalle SO_2 . Darauf wurde die Probe sodaalkalisch gemacht und das darin befindliche p-Phenylendiamin zur Identifizierung mit p-Toluolsulfochlorid verschlossen. Der Verschluß tritt an beiden Aminogruppen ein, und es entsteht ein in Alkali leicht, in Säuren unlöslicher grauweißer Niederschlag, der, aus heißem Alkohol in glänzenden Blättchen umkrystallisiert, den richtigen Schmelzpunkt 262° zeigte.

14. Die Einwirkung von p-Phenylendiamin auf 1,4-Naphthylaminsulfonsäure bei Gegenwart von Bisulfit

11,7 g gereinigte 1,4-Säure (0,05 Mol) wurden zusammen mit 5,4 g p-Phenylendiamin (0,05 Mol) und 70 g Bisulfitlösung (0,2 Mol) auf dem Sandbade am Rückflußkühler gekocht. Die beiden Substanzen lösen sich rasch und während der ersten Stunden bleibt die Flüssigkeit klar. Nach dreistündigem Kochen beginnt sich das Reaktionsgemisch zu trüben. Es bildet sich ein grünlicher krystalliner Niederschlag, dessen Menge rasch zunimmt. Beim Absaugen (nach 8 Stunden) wurden aus dem erkalteten Reaktionsgemisch 11 g einer grünlich gefärbten Substanz in schön ausgebildeten kurzen Krystallspeießen gewonnen. Als die Mutterlauge noch einen Tag erhitzt wurde, ließen sich noch weitere 0,5 g des Reaktionsproduktes gewinnen, während bei weiterem dreitägigen Kochen sich nichts mehr aus der Flüssigkeit abschied.

In siedendem Wasser löst sich das Reaktionsprodukt, wenn auch schwer. Die Lösung färbt sich beim Kochen bald tief schwarz, und nur die Hälfte der gelösten Substanz kann

beim Abkühlen in kleinen grünlichen Krystallen zurückgewonnen werden. Der Rest ist durch Oxydation verändert. Die umkrystallisierte Substanz verbrennt ohne Aschenrückstand, ist also freie Sulfosäure. Die Analyse ergab folgende Werte:

0,1780 g gaben 0,8898 g CO₂ und 0,0668 g H₂O.
0,1688 g „ 12,6 ccm N bei 20° und 768 mm.

Berechnet für C ₁₀ H ₁₄ O ₂ N ₂ S (314):		Gefunden:
C	61,15	61,89 %
H	4,46	4,92 „
N	8,92	8,78 „

Die Verbindung ist in Mineralsäuren, Alkalien und in Soda leicht löslich, in den üblichen organischen Lösungsmitteln unlöslich. Sie zeigt, wie viele Sulfonsäuren, keinen deutlichen Schmelzpunkt. Weiteres über die Eigenschaften der Säure s. S. 181 f.

Die Mutterlauge des Reaktionsproduktes entwickelte, saueralkalisch behandelt, große Mengen NH₃. Aus der alkalischen Lösung konnte noch p-Phenylendiamin mit Äther ausgezogen werden; jedoch war beim zweiten Sauerkochen eine SO₂-Entwicklung nicht mehr wahrzunehmen.

15. Die Einwirkung von p-Phenylendiamin auf 1,5-Naphthylaminsulfonsäure bei Gegenwart von Bisulfit

Von einer ziemlich reinen, 97% kupplungsfähige Substanz enthaltenden 1,5-Naphthylaminsulfonsäure wurden 11,6 g (0,05 Mol) mit 5,4 g p-Phenylendiamin (0,05 Mol) und 70 g Bisulfitlösung (0,2 Mol) am Rückflußkühler gekocht.

Die Reaktionsflüssigkeit bleibt zunächst durch ungelöste Säure getrübt. Nach dreistündigem Kochen beginnt sich ein schwerer krystalliner Bodensatz abzuscheiden, und mit dessen dauernder Zunahme klärt sich schließlich die darüber befindliche Flüssigkeit vollkommen auf. Nach 10stündigem Kochen wurde des starken Stoßens wegen von dem gebildeten Bodensatz, dessen Menge beim Erkalten noch beträchtlich zugenommen hatte, abgesaugt. Es wurden 5,5 g Substanz erhalten. Die Mutterlauge wurde 3 Tage weiter erhitzt und hierbei nochmals 1,7 g, nach weiteren 4 Tagen noch 1 g Sub-

stanz gewonnen. Hiernach schied sich bei der Fortsetzung der Kochung nichts mehr ab. Das Reaktionsprodukt (8,2 g) ist in heißem Wasser leicht löslich und krystallisiert in der Kälte in lebhaft glänzenden farblosen Blättchen wieder vollständig aus. Die Substanz wurde daher durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Wasser gereinigt. Die glänzenden Blättchen sind beim Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen bis 150° beständig, färben sich dann gelbgrün und verkohlen über 200°, ohne einen scharfen Schmelzpunkt zu zeigen. Auf Platinblech verascht, hinterließ eine Probe der Substanz einen geschmolzenen Aschenrückstand, der, in Wasser gelöst, mit BaCl₂ in salzsaurer Lösung einen Niederschlag von BaSO₄ gab.

Die durch die Analyse gefundenen Zahlen bestätigen, daß sich in diesem Falle bei der Kochung das Na-Salz der Sulfonsäure gebildet hatte:

0,1498 g gaben 0,8121 g CO₂ und 0,0585 g H₂O.
 0,1608 g „ 11,6 com N bei 24° und 754 mm.

Berechnet für C ₁₂ H ₁₂ O ₂ N ₂ SNa (336):		Gefunden:
C	57,14	57,08 %
H	3,87	4,01 „
N	8,88	8,22 „

In Äther, Alkohol, Benzol ist die Substanz unlöslich. Die wäßrige Lösung ist anfangs fast farblos, färbt sich aber bei längerem Stehen, rascher in der Wärme, erst zart grün und schließlich moosgrün. Auch die getrocknete, krystallisierte Substanz nimmt nach einiger Zeit an der Luft eine schwach grünliche Färbung an, die der leichten Oxydierbarkeit des im Molekül enthaltenen p-Phenylendiaminkomplexes zuzuschreiben ist. In ihrem Verhalten zu Diazoverbindungen entspricht die neue Säure vollkommen dem 1,4-Säurederivat; s. auch S. 132f.

Während das unverschlossene Kondensationsprodukt in verdünnten Mineralsäuren löslich und diazotierbar ist, sind demgegenüber die in sodaalkalischer Lösung mit Benzoylchlorid oder mit p-Toluolsulfochlorid erhaltenen verschlossenen Körper in Säure unlöslich und nicht mehr diazotierbar, zeigen also das für acylierte primäre Amine kennzeichnende Verhalten.

Eine Probe der Mutterlauge wurde, nachdem schweflige Säure und Ammoniak vertrieben waren, mit Äther extrahiert.

Das nicht in Reaktion getretene p-Phenylendiamin ging in diesen über und konnte durch Verschuß mit Toluolsulfochlorid als Di-p-toluolsulfonyl-p-phenylendiamin vom Schmp. 262° nachgewiesen werden.

16. Die Einwirkung von p-Phenylendiamin auf 1,6-Naphthylaminsulfonsäure bei Gegenwart von Bisulfit

Die zur Verfügung stehende technische 1,6-Säure wurde mittels des hierfür sehr geeigneten p-Toluidins gereinigt. Zu diesem Zwecke müssen auf 1 Mol Säure etwa 2,5—3 Mol p-Toluidin angewandt werden. 1 Mol verbindet sich mit der Säure zum p-Toluidinsalz, ein zweites muß für die Herstellung einer gesättigten wäßrigen p-Toluidinlösung in Ansatz gebracht werden, und der Rest dient dann dazu, die Verunreinigungen aufzunehmen.

23 g 1,6-Säure (0,1 Mol) wurden unter Zusatz von 32 g p-Toluidin (0,3 Mol) in 1 Liter siedendem Wasser gelöst. Etwa $\frac{1}{3}$ des p-Toluidins bleibt ungelöst; es befindet sich in geschmolzenem Zustande und nimmt die Verunreinigungen auf. Man läßt dann soweit erkalten, bis, bei etwa 60°, die obenauf schwimmende Schmutzschicht erstarrt. Die geklärte Lösung wird durch ein Filter abgossen. Beim Erkalten kristallisiert neben dem p-Toluidinsalz der 1,6-Säure auch etwas freies p-Toluidin aus. Durch Ansäuern wird das p-Toluidin gelöst und die gereinigte freie 1,6-Säure abgeschieden; Ausbeute 12 g.

11,5 g der so gereinigten 1,6-Säure (0,05 Mol) wurden mit 5,5 g p-Phenylendiamin (0,05 Mol) und 70 g Bisulfitlösung (0,2 Mol) am Rückflußkühler gekocht. Beim Beginn des Kochens ist alles gelöst, dann beginnt eine Trübung und nach 12 Stdn. konnten 10 g des Reaktionsproduktes abgesaugt werden. Es bildet ein blaugrünes Krystallpulver, das die gleichen bzw. sehr ähnliche Reaktionen ergibt wie die entsprechenden Produkte aus 1,4- und 1,5-Säure.

Die Substanz verbrannte aschefrei. Es liegt hier also wieder, wie bei der 1,4-Säure, die freie Sulfonsäure vor. Näheres über ihre Eigenschaften s. S. 133 f.

17. Versuche über die Einwirkung von p-Phenylendiamin und Bisulfit auf 1,2,4-Aminonaphtholsulfonsäure.

12 g 1,2,4-Aminonaphtholsulfonsäure wurden mit 5,5 g p-Phenylendiamin und 105 g Bisulfitlösung (0,8 Mol) am Rückflußkühler gekocht. Die anfänglich klare rotbraune Flüssigkeit beginnt sich nach zweistündigem Kochen zu trüben, und ein grünliches feinkristallines Pulver scheidet sich in zunehmendem Maße ab. Am vierten Tage wurden nach dem Erkalten grünliche warzenförmige Krystallanhäufungen beobachtet, die abgesaugt wurden.

Der Körper ist in Soda, Alkali und Mineralsäuren löslich. Von organischen Lösungsmitteln löst ihn nur heißer Alkohol. Über seine sonstigen Eigenschaften s. S. 134 f.

C. Zusammenfassung

1. Die Eigenschaften der aus Resorcin durch Behandlung mit Bisulfit, über den entsprechenden Di-Schwefligsäureester, erhältlichen Resorcinmonosulfonsäure sprechen für die Konstitution $\text{OH}:\text{OH}:\text{SO}_2\text{H} = 1:3:4$.

2. Aus dem Schwefligsäureester dieser Verbindung lassen sich durch Einwirkung von Ammoniak, Phenylhydrazin und p-Phenylendiamin Kondensationsprodukte erhalten, wobei, selbst unter verschiedenen Bedingungen, immer nur je ein Molekül dieser Körper mit einem Molekül der Resorcinestersulfonsäure reagiert. Diese liefert

mit Ammoniak : m-Aminophenolsulfonsäure,
mit Phenylhydrazin : m-Oxyazobenzolsulfonsäure,
mit p-Phenylendiamin: p-Amino-m'-oxydiphenylaminsulfonsäure.

3. Dagegen findet bei Anwendung von Monoaceto-p-phenylendiamin, p-Aminophenol und p-Aminosalicylsäure eine Kondensation mit der Resorcinestersulfonsäure nicht statt.

4. Bei der Einwirkung von Bisulfit auf m-Tolylendiamin wird zwar auch, unter NH_3 -Abspaltung, ein Schwefligsäureester gebildet; im Gegensatz zum Resorcin tritt aber eine Sulfonierung des Benzolkerns nicht ein.

5. Phenol ist der Einwirkung von Bisulfit vollkommen unzugänglich, selbst in Gegenwart von p-Phenylendiamin.

6. Mittels der Bisulfitreaktion lassen sich auch in der Reihe der α -Naphthylamin- bzw. α -Naphtholderivate Kondensationsprodukte mit je einem Molekül p-Phenylendiamin gewinnen, wie am Beispiel der

1,4-Naphthylaminsulfonsäure,
1,5-Naphthylaminsulfonsäure,
1,6-Naphthylaminsulfonsäure und
1,2,4-Aminonaphtholsulfonsäure

gezeigt werden konnte. Die erhaltenen Verbindungen zeichnen sich durch ihr großes Oxydationsvermögen aus und dürften für die Bildung brauner bis schwarzer Farbstoffe in Betracht kommen. Das Kondensationsprodukt aus der 1,2,4-Aminonaphtholsulfonsäure scheint zur Oxazinbildung befähigt zu sein.

Mitteilung aus dem Organisch-chem. Laboratorium der Technischen
Hochschule Aachen

**Über die Konstitution
des Manasseschen α - und β -Oxycamphers
(Ortho-exo- und ortho-endo-Oxycamphers¹⁾)**

Zweite Mitteilung

Von J. Bredt

(Eingegangen am 14. Dezember 1926)

In einer früheren Abhandlung²⁾ habe ich mit Ahrens gezeigt, daß der Manassesche α -Oxycampher keine einheitliche Verbindung ist. Wir haben ferner darauf hingewiesen, daß wir die Bezeichnung α - und β - zur Unterscheidung der verschiedenen ortho-Oxycampher nur einstweilen beibehalten wollten, und daß diese Bezeichnungen geändert werden sollten³⁾, sobald die stereochemische Konstitution der Oxycampher aufgeklärt würde. In dieser Beziehung gehen wir mit den Einwendungen von Forster und Shukla gegen die Manassesche Nomenklatur einig.⁴⁾

Wir glauben nunmehr einen Anhaltspunkt für die räumliche Konfiguration der verschiedenen Oxycampher gefunden zu haben und werden dementsprechend in dieser Abhandlung eine eindeutige, rationelle Bezeichnungsweise in Vorschlag und zur Anwendung bringen.

Zum besseren Verständnis und zur kritischen Erläuterung des bisher Erreichten wollen wir einleitend einen Rückblick

¹⁾ Abgekürzt: o-ex- und o-en-Oxycampher.

²⁾ Dies. Journ. [2] 112, 278 (1926).

³⁾ Über Unstimmigkeiten bei Anwendung der Buchstaben α und β in der Campherreihe, vgl. Ann. Chem. 328, 339 (1903); vgl. die Definition in Beilsteins Handb., IV. Aufl., Bd. VII, S. 117.

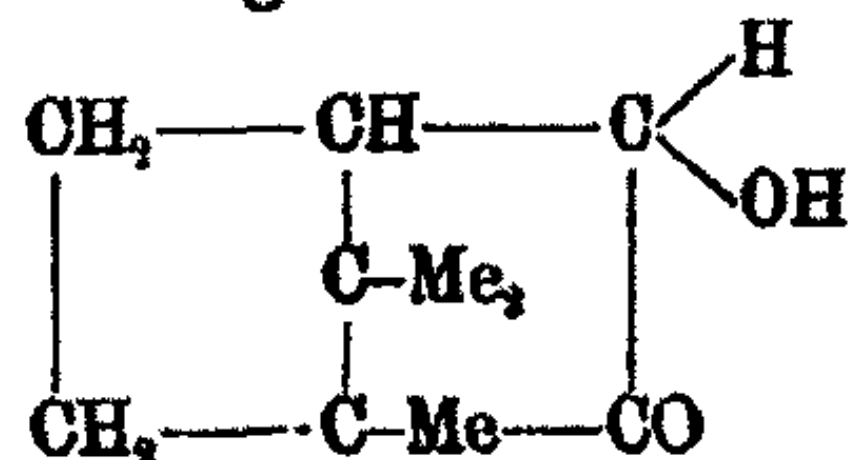
⁴⁾ Chem. Soc. 127, 1855 (1925).

auf unsere frühere Abhandlung¹⁾ über den Oxycampher werfen und im Zusammenhang damit auch auf die Untersuchungen von Manasse²⁾, von Karrer und Takashima³⁾ und von Forster und Shukla⁴⁾ über das gleiche Thema. Bei dieser einleitenden Auseinandersetzung werden wir der Einfachheit wegen die bisherige Bezeichnung α und β für die verschiedenen Oxycampher beibehalten.

Manasse beschreibt das Reduktionsprodukt des Campherchinons in seiner ersten Abhandlung als einen einheitlichen Stoff und führt eine ganze Reihe von Derivaten an, die sich, soweit wir sie untersucht haben, mit wenigen Ausnahmen als Gemenge erwiesen.

In seiner zweiten Abhandlung stellt er fest, daß man aus diesem ursprünglichen Reduktionsprodukt durch Behandeln mit Alkohol und Salzsäure und darauf folgende Verseifung des gebildeten „Äthers“ einen zweiten Oxycampher erhalten kann. Diese beiden Oxycampher unterscheidet er durch die Buchstaben α und β , ohne sich darüber zu äußern, ob beide bei der Reduktion des Campherchinons nebeneinander entstehen, oder ob sich der α -Oxycampher allein bildet und bei der Behandlung mit Alkohol und Salzsäure durch Umlagerung in den „Äther“ des β -Oxycamphers verwandelt wird.

Allerdings macht Manasse darauf aufmerksam, „daß bei Annahme der Bredtschen Campherformel der Oxycampher folgendes Strukturbild zeigt:



und daß hier eine ähnliche geometrische Isomerie möglich ist, wie beim Tropin und Pseudotropin“.⁵⁾

Ferner stellt Manasse die Benzolsulfonate des β -Oxycamphers (Schmp. 111—113°) sowie des sogenannten α -Oxycamphers (Schmp. 95—96°) dar und fügt hinzu:

¹⁾ A. a. O.

²⁾ Ber. 30, 659 (1897); 35, 3811 (1902).

³⁾ Helvet. Chim. Acta 8, 242 (1925).

⁴⁾ A. a. O.

⁵⁾ Ber. 29, 986 (1896).

„An dieser Stelle möchte ich die spätere Beobachtung erwähnen, daß bei der Darstellung des α -Oxycampherbenzolsulfonats zwei Derivate entstehen. Durch Umkrystallisieren des Rohproduktes aus Sprit läßt sich das leichter lösliche zweite Derivat durch Wasser ausfällen. Trotz mehrmaligen vorsichtigen Umkrystallisierens ging der Schmelzpunkt dieser Verbindung nicht über 79—80° hinaus. Man kann sie als isomeres Benzolsulfonat des α -Oxycamphers ansprechen.“

Nach unserer Beobachtung entsteht bei der Einwirkung von Benzolsulfochlorid auf das Gemisch von $\alpha + \beta$ -Oxycampher, wie solches bei der Reduktion von Campherchinon sich bildet (Manasses α -Oxycampher), ein konstant schmelzendes Sulfonatgemisch vom Schmp. 95—96°, während das Sulfonat des reinen α -Oxycamphers bei 79—80° schmilzt, so daß die Angabe von Manasse sich dahin erklären läßt, daß er aus dem Gemisch der beiden Sulfonate von α - und β -Oxycampher die leichter lösliche und niedriger schmelzende Komponente des α -Oxycamphers herauskrystallisiert hat (vgl. den experimentellen Teil).

Th. Mennicken¹⁾ stellte durch die Molekulargewichtsbestimmung nach der kryoskopischen Methode einerseits und andererseits durch die Ermittlung der Dampfdichte unter vermindertem Druck nach dem Verfahren von Bleier und Cohn fest, daß sowohl der aktive, als auch der racemische feste β -Oxycampher-methyläther dimere Struktur besitzen. Aus der großen Beständigkeit dieses Äthers bis zu Temperaturen von 300° schlossen wir auf die Struktur eines Bisacetals im Sinne der Auffassung von E. Fischer²⁾, während die Formulierung eines dimeren Cyclo-acetals, in dem die beiden Molekülhälften durch Partialvalenzen des Sauerstoffs zusammengehalten werden, wie dies von Bergmann und seinen Mitarbeitern für die Äther der 1,2-Oxyketone in Vorschlag gebracht wurde, hier ausgeschlossen ist.

Karrer³⁾ kam einige Monate später als Mennicken und unabhängig von diesem, bezüglich der doppelten Molekular-

¹⁾ Dies. Journ. [2] 112, 276 Anm.

²⁾ Ber. 26, 2406 (1893); 28, 1148 und 1162 (1895).

³⁾ Helvet. Chim. Acta 8, 243 (März 1925).

größe des β -Oxycampher-methyläthers zu demselben Ergebnis, er arbeitete aber bei der Molekulargewichtsbestimmung ausschließlich nach der kryoskopischen Methode, auch stellte er in Übereinstimmung mit uns fest, daß der β -Oxycampher in Benzollösung monomolekular ist.¹⁾ Über die genetischen Beziehungen des α - zum β -Oxycampher äußern sich Karrer und Takashima wie folgt:

„Während der Methylierung des α -Oxycamphers oder bei der Verseifung des entstandenen Methylderivates findet eine Konfigurationsänderung statt.“

Im Sinne dieser Auffassung bezeichnen sie den festen Oxycampher-methyläther vom Schmp. 150° nicht als β -, sondern als α -Oxycampher-methyläther und dessen Verseifungsprodukt vom Schmp. 212° als β -Oxycampher.

In einer vorhergehenden Anmerkung²⁾ heißt es dagegen:

„Ein Beweis, daß α -Oxycampher stereochemisch einheitlich ist, liegt nicht vor. Durch Reduktion des Campherchinons zu Oxycampher entsteht ein neues asymmetrisches C-Atom und es ist darum möglich, daß der α -Oxycampher eine Mischung stereochemischer Formen repräsentiert.“

Forster und Shukla³⁾ haben aus dem Gemisch der verschiedenen Oxycampher, welche sich bei der Reduktion des Campherchinons nebeneinander bilden, zwei Phthalate erhalten, von denen das eine in seinem Schmp. 164—165° mit dem β -Oxycampherphthalat übereinstimmt, während das andere den Schmp. 147° zeigt; sie konnten aber die Muttersubstanzen aus diesen Phthalaten nicht zurückgewinnen. Die englischen Autoren behaupten, daß sich weder der β - noch der α -Oxycampher grignardieren ließen und daß heide bei der Behandlung mit einem Überschuß von Grignard-reagens unverändert zurückerhalten würden. Sie schließen daraus, daß diese Oxycampher keine freien Ketongruppen enthielten und daß die von Karrer und Takashima⁴⁾ aufgestellte Cycloform (I) für

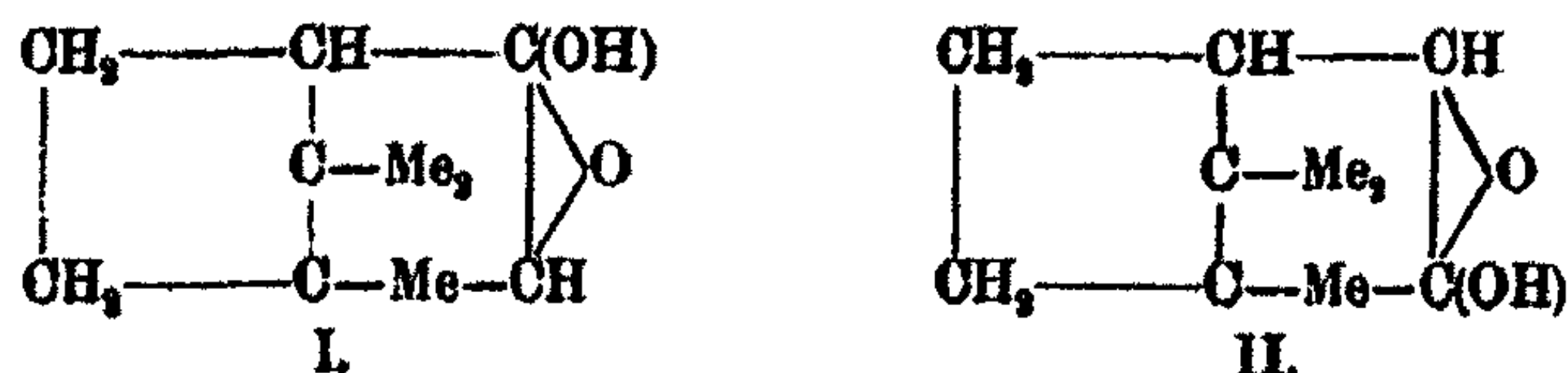
¹⁾ A. a. O. S. 243.

²⁾ A. a. O. S. 242; vgl. Manasse, Ber. 29, 936 (1896).

³⁾ Journ. Chem. Soc. 127, 1855 (1925).

⁴⁾ A. a. O. S. 243.

Oxycampher in der von Forster und Shukla abgeänderten Modifikation (II) die richtige sei:



Wir werden dagegen im nachfolgenden experimentellen Teil zeigen, daß sich sowohl β - als auch α -Oxycampher unter geeigneten Bedingungen restlos griguardieren lassen.

Somit sprechen bisher alle Tatsachen für unsere frühere Annahme¹⁾, daß beide Oxycampher die offene Oxy-ketonform und nicht die Cycloform besitzen.

Im Sinne einer brieflichen Mitteilung des Herrn Kollegen Karrer berichtige ich eine frühere Angabe²⁾ dahin, daß er die von ihm angeführte Bergmannsche Assoziationstheorie nicht direkt auf den dimeren β -Oxycampher-methyläther bezogen hat, andererseits heißt es in seinem Schreiben:

„Damit will ich nicht sagen, daß ich die Auffassung habe, die Gründe, welche Sie für den Sechering im dimeren Oxycampher-methyläther anführen, seien ausreichend, diese Frage im einen oder anderen Sinn bereits zu lösen.“

Die bisher rätselhafte Tatsache, daß der β -Oxycampher bei der Behandlung mit Alkohol und Salzsäure in das Bisacetal und durch Thionylchlorid in das polymere Dichlorid übergeführt wird, während der stereoisomere α -Oxycampher unter gleichen Bedingungen ausschließlich monomere Verbindungen bildet, läßt sich nach unserer Auffassung durch die räumliche Konfiguration des Campher- bzw. Oxycampher-Moleküls und die dadurch bedingte einseitige Behinderung mancher Aufbaureaktionen erklären.

Über die sterische Konfiguration des Camphans als Grundkohlenwasserstoff der Campherreihe habe ich früher³⁾ folgende Anschauung entwickelt, die hier wiedergegeben sein mag, weil

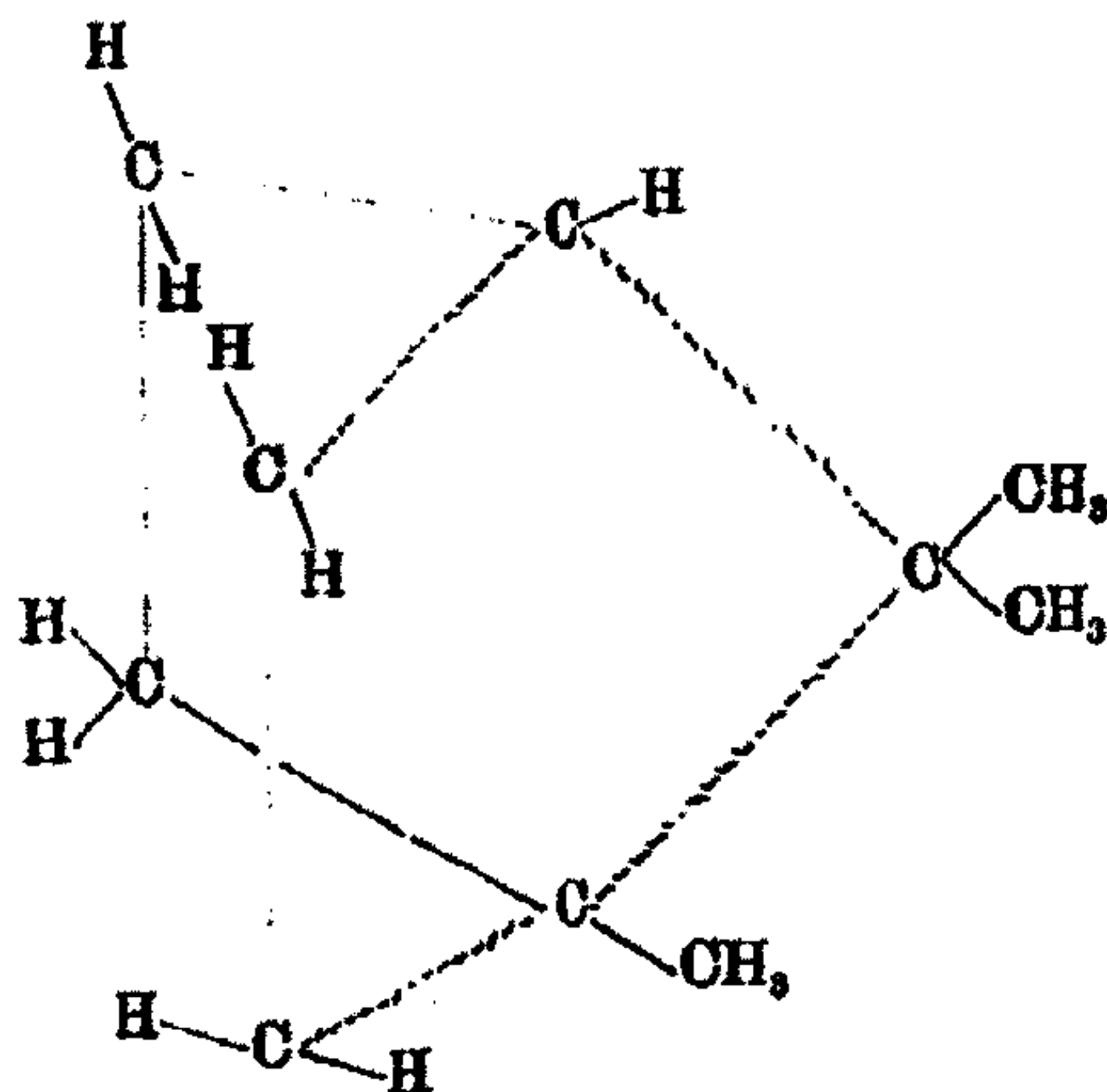
¹⁾ Dies. Journ. [2] 112, 279 u. 283 (1926).

²⁾ A. a. O. S. 276.

³⁾ Wüllner, Festschrift, S. 114. 13. Juni 1905.

das Original der betreffenden Abhandlung durch den Buchhandel nicht mehr zu beziehen ist.

Das Camphan erscheint, von der Seite gesehen, in folgender Gestalt:



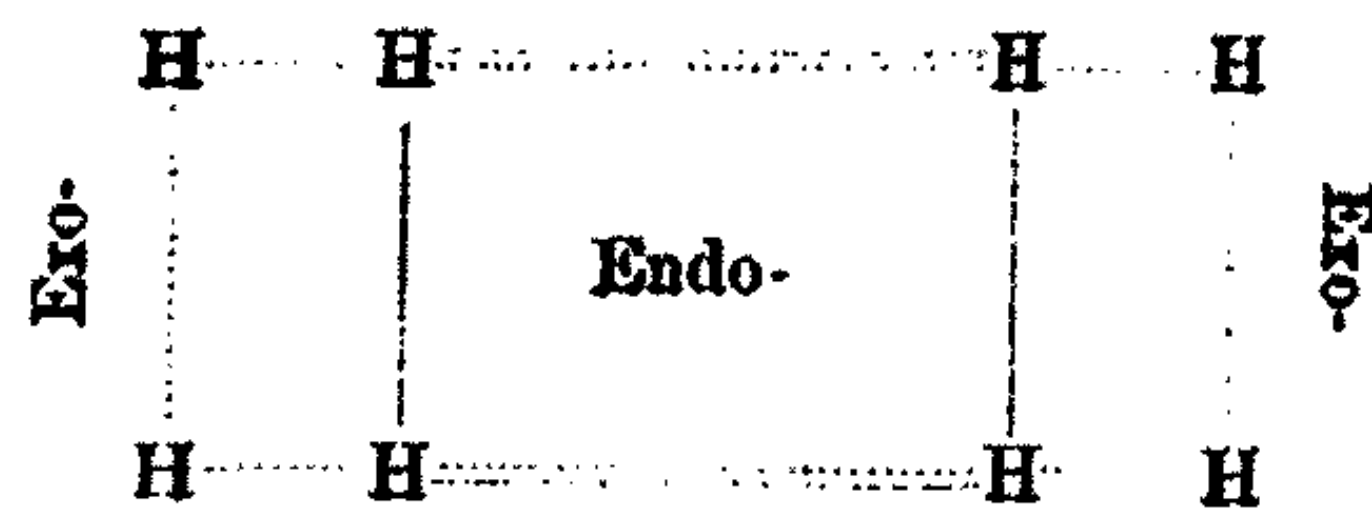
Das Molekül des Camphans läßt sich als eine unregelmäßige Pyramide auffassen, an der man drei Zonen unterscheiden kann.

Die erste Zone, oder die Spitze der Pyramide wird durch die Gruppe $\text{CH}_3\text{—C—CH}_3$ gebildet, die ich als dimethylierten Meso-methylenrest bezeichne, sie bildet die Brücke im Hexamethylenring.

Die zweite oder die Mittelzone besteht aus den Gruppen >CH und >C—CH_3 ; Wasserstoff und Methyl stehen hier zueinander in entgegengesetzter Stellung, ähnlich wie die Wasserstoffe des Acetylen und liegen in der Ebene der Brücke.

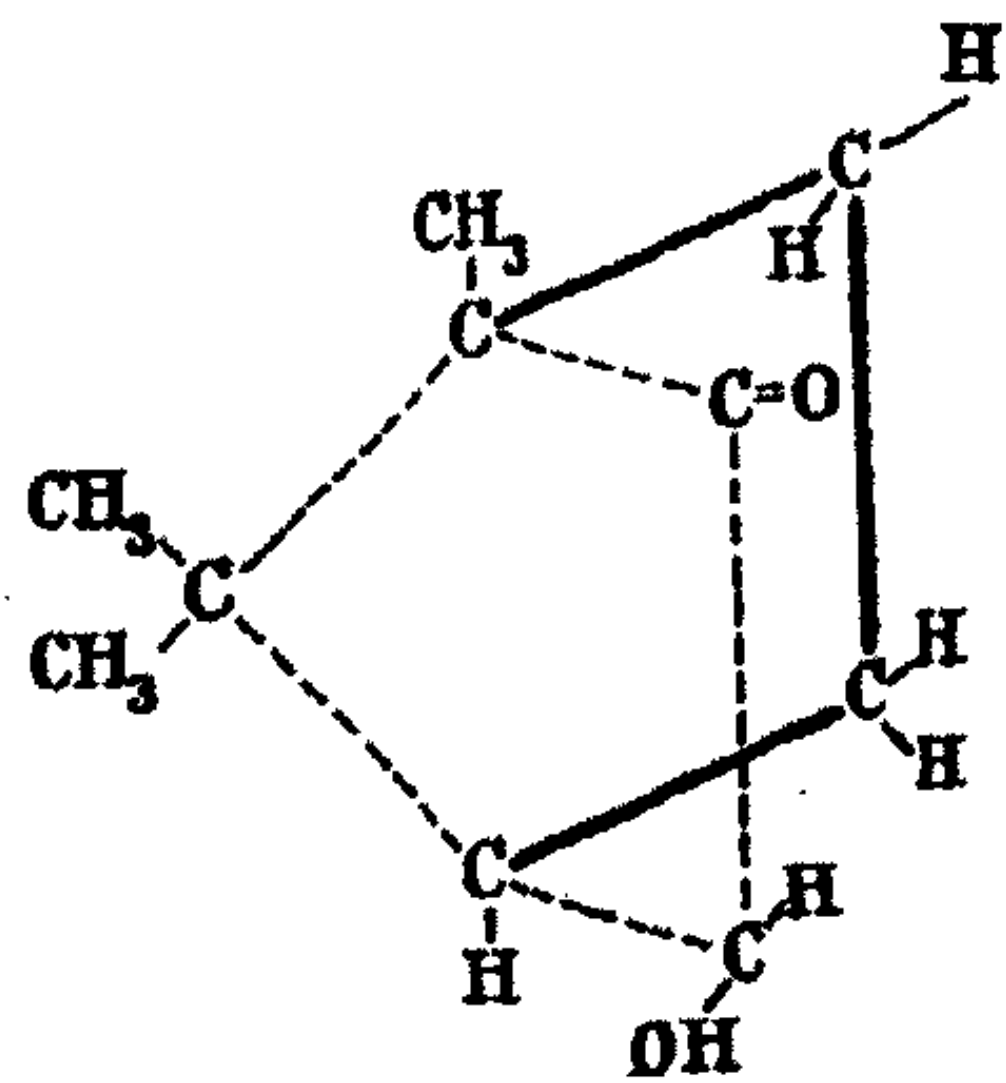
Die dritte Zone, als Basis der Pyramide, setzt sich aus vier CH_2 -Resten zusammen. Die vier Kohlenstoffe liegen in einer Ebene. Von den acht Wasserstoffen liegen je vier und vier ebenfalls in einer Ebene; vier oberhalb und vier unterhalb der Kohlenstoffbasis. Betrachtet man die Lage dieser Wasserstoffe am Modell, so findet man, daß die Wasserstoffe unterhalb der Kohlenstoffbasis dem Inneren der Pyramide zugewandt sind und räumlich näher aneinander gerückt liegen, als die vier Wasserstoffe oberhalb der Kohlenstoffbasis, welche auf den Außenflächen der Pyramide voneinander abgewandt

stehen. Ich bezeichnete daher die Wasserstoffe, welche das kleinere Viereck am Fuße der Pyramide bilden, als in endo-Stellung¹⁾ befindlich; in dem größeren Viereck, welches um die Pyramide herumläuft, stehen die Wasserstoffe in exo-Stellung:

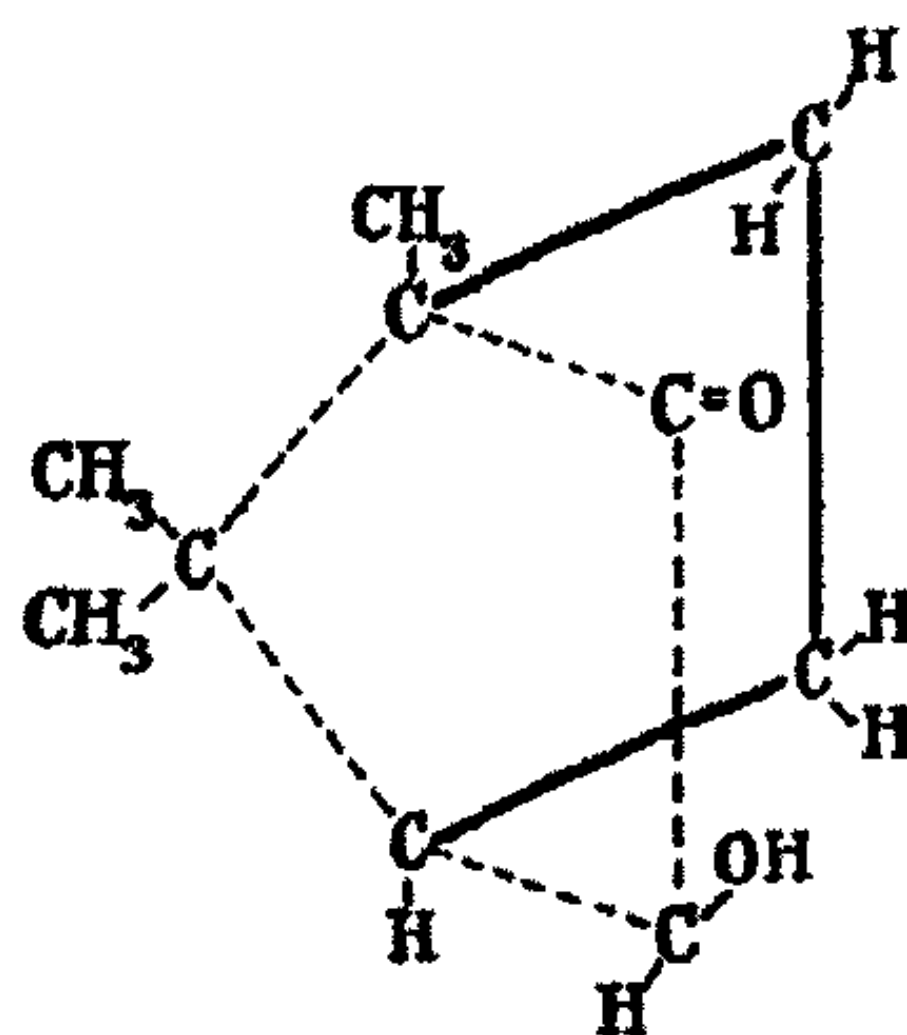


Diese Unterscheidung einer endo- und einer exo-Stellung ist für die Konstitutionsbetrachtung der zahlreichen Substitutionsprodukte des Camphans und des Camphers, deren Substituenten in eine der vier inneren oder der vier äußeren CH_2 -Gruppen eingetreten sind, von besonderer Bedeutung.

Die beiden raumisomeren Oxycampher lassen sich dementsprechend durch folgende Formelbilder darstellen:



exo-Oxycampher

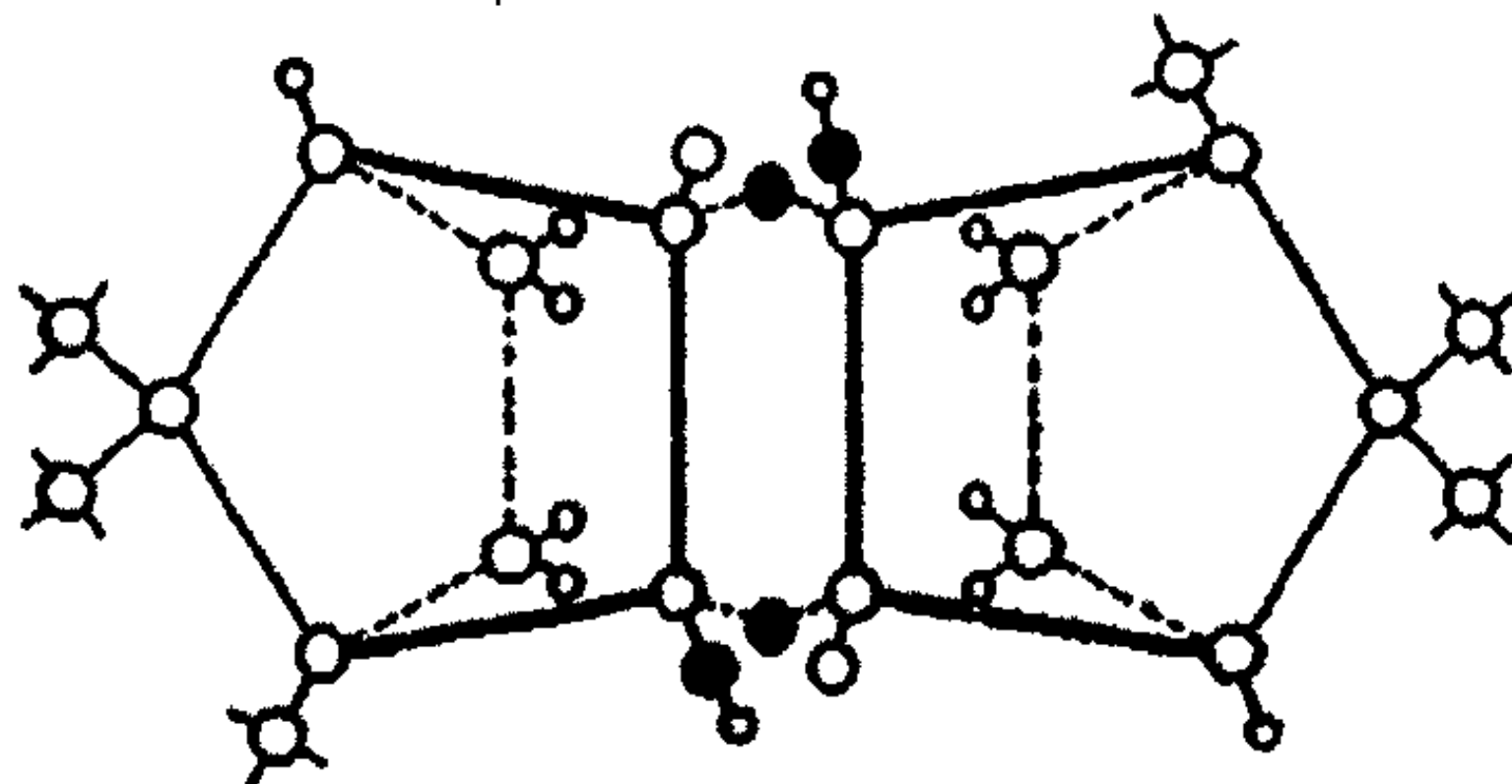


endo-Oxycampher

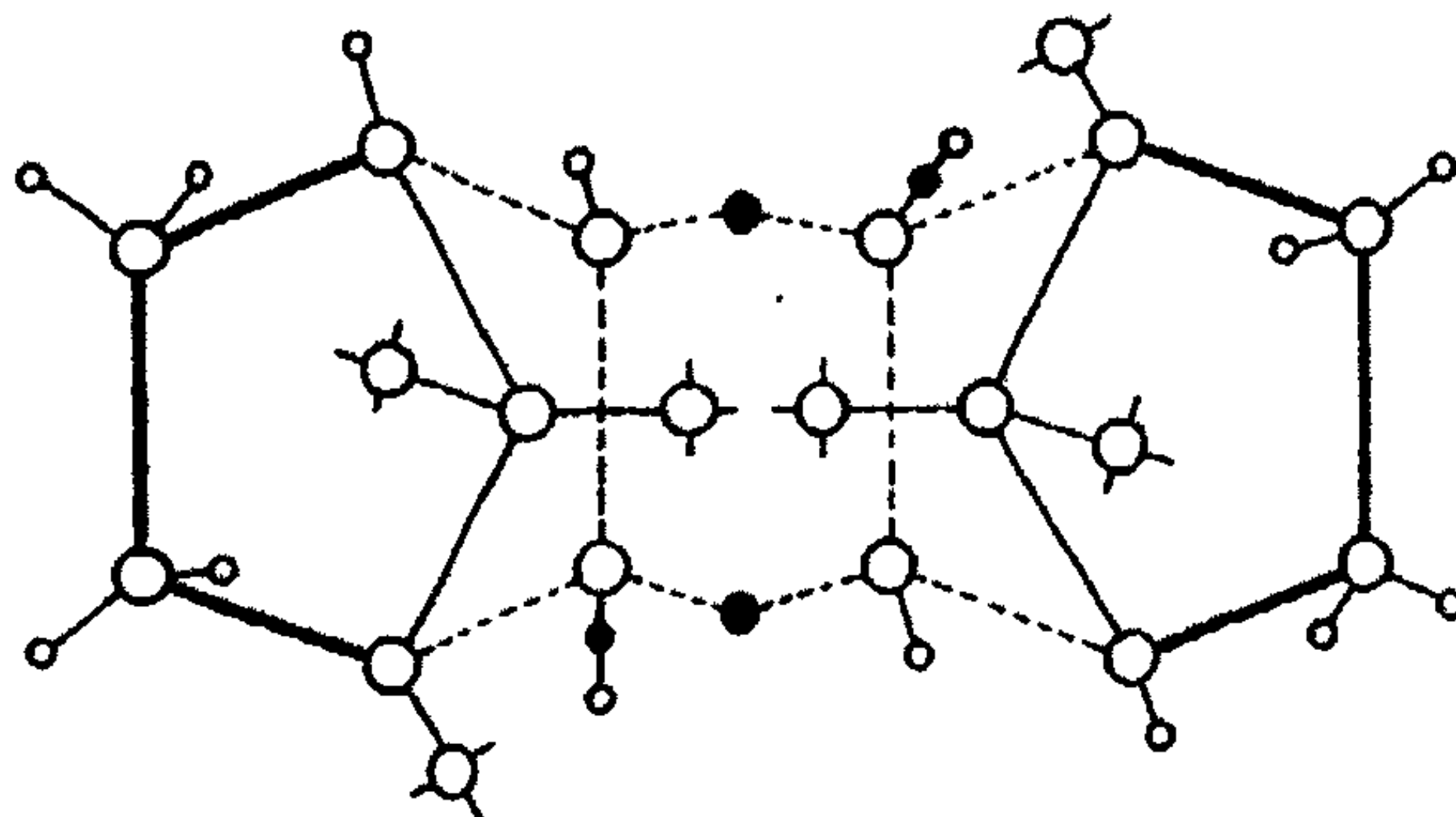
Daß von diesen Oxycamphern der eine bei der Behandlung mit Alkohol und Salzsäure bzw. mit Thionylchlorid ein

¹⁾ O. Diels u. K. Alder [Ann. Chem. 460, 98 (1928)] bezeichnen bei ihren Synthesen von kondensierten Verbindungen der Camphanreihe [vgl. Staudinger, Ann. Chem. 467, 78 (1928)] die Hexamethylenringe mit Brückenbindungen als Endomethylenverbindungen. Ich habe für die CH_2 -Brücke schon 1896 (Ann. Chem. 292, 123) die Bezeichnung Mesomethylen eingeführt. Da sich die Benennung „Endo“ in dem von mir angegebenen Sinne bereits in die chemische Literatur eingebürgert hat, so könnte besagte Abänderung der Nomenklatur zu unliebsamen Verwechslungen führen.

dimolekulares Acetal oder Chlorid, der andere dagegen nur monomolekulare Verbindungen bildet, läßt sich aus der räumlichen Verschiedenheit der endo- und exo-Stellung erklären. In der endo-Stellung kann der acetalartige Anschluß eines zweiten Mol Oxycampher an zwei benachbarten Sauerstoffen unbehindert erfolgen, weil hier freier Raum dafür vorhanden ist; in der exo-Stellung würde dagegen bei der gleichen Anlagerung Kollision in den oberen Teilen der Pyramiden eintreten.



Bisacetal des endo-Oxycamphers



Bisacetal des exo-Oxycamphers (nicht existenzfähig) ¹⁾

Unsere früheren Angaben über die Trennung der stereoisomeren Oxycampher haben wir im nachfolgenden experimentellen Teil ergänzt und durch ein kombiniertes Verfahren verbessert. Dabei hat sich gezeigt, daß o-ex-Oxycampher, der bisher als leicht veränderliche Verbindung beschrieben war,

¹⁾ In der Zeichnung läßt sich das nicht existenzfähige Doppelmolekül des exo-Oxycamphers nur schematisch durch Auseinanderziehen der beiden auf dem Papier sich überdeckenden Molekülhälften wiedergeben.

in chemisch reinem Zustande recht beständig wird. Wir konnten Proben davon in gut verschlossenen dunklen Flaschen mehrere Monate lang aufheben, ohne daß sich die optische Drehung und der Schmelzpunkt änderten (vgl. den experimentellen Teil).

Es ist uns auch gelungen, die monomolekularen Äther des o-en- und o-ex-Oxycamphers in reinem Zustande zu gewinnen und näher zu charakterisieren. Dabei fanden wir, daß der monomolekulare Methyläther des o-en-Oxycamphers (β -Oxycamphers), im Gegensatz zu der früheren Angabe¹⁾, nicht flüssig bleibt, sondern bei längerem Aufbewahren krystallinisch erstarrt (Schmp. 37—38°), während der Methyläther des o-ex-Oxycamphers flüssig bleibt. Da der monomere Äther des o-en-Oxycamphers (β -Oxycamphers) bei längerem Behandeln des Bisacetals mit alkoholischer Salzsäure in der Wärme entsteht, so folgt daraus, daß bei dieser energischen Behandlung keine Umlagerung in den o-ex-Oxycampher-methyläther eintritt. Ferner ist bemerkenswert, daß der monomere o-en-Oxycampher-methyläther sich nicht wieder zum Bisacetal polymerisiert.

Derselbe monomolekulare Methyläther des o-en-Oxycamphers entsteht auch, wenn man das Bisacetal längere Zeit mit Methylalkohol und Salzsäure bei Zimmertemperatur stehen läßt; so kommt es, daß der flüssige monomolekulare Äther, den man aus dem ursprünglichen Reduktionsprodukt des Campherchinons beim Behandeln mit Methylalkohol und Salzsäure erhält, ein Gemisch von festem und flüssigem monomolekularem Äther des o-en- und o-ex-Oxycamphers ist.²⁾ Um den reinen o-ex-Oxycampher-methyläther zu erhalten, muß man von reinem o-ex-Oxycampher ausgehen. Die Bestimmung der Molekularrefraktion schließt für beide monomeren Äther die Cycloform aus.

Das dimolekulare Chlorid des o-en-Oxycamphers (β -Oxycamphers) ist in unserer früheren Abhandlung³⁾ ausführlich beschrieben worden. Was nun das monomolekulare Chlorid des o-en-Oxycamphers betrifft, so konnten wir es damals aus dem

¹⁾ A. a. O. S. 293.

²⁾ Vgl. dies. Journ. [2] 112, 281 u. 292 (1926).

³⁾ A. a. O. S. 289.

Gemenge mit dimolekularem Chlorid nicht isolieren; wir schlossen trotzdem auf seine Existenz aus der Bildung des monomolekularen Äthers bei der Behandlung mit Alkohol. Neue Versuche mit reinem o-ex-Oxycampher, der uns damals in der erforderlichen Menge noch nicht zu Gebote stand, haben uns gezeigt, daß Thionylchlorid darauf durchaus anders reagiert, als auf o-en-Oxycampher (β -Oxycampher). Es bildet sich aus ersterem kein Chlorid, sondern ausschließlich der Schwefligsäureester des o-ex-Oxycamphers, als recht beständige, schön kristallisierende Verbindung. Damit fällt auch der letzte Anhaltspunkt, welcher für eine cyclische Form des o-ex-Oxycamphers hätte sprechen können, fort.¹⁾ Der flüssige o-ex-Oxycampher-methyläther entsteht nicht, wie wir annahmen über die Zwischenstufe des Chlorids, sondern unmittelbar aus o-ex-Oxycampher und Methylalkohol durch Wasserentziehung bei Gegenwart von Salzsäure.

Experimenteller Teil²⁾

Gemeinschaftlich mit H. Ahrens und P. Scholl.

Darstellung von Campherchinon.

Das Ausgangsmaterial zur Gewinnung des d- und d,l-Campherchinons bildete der d- und d,l-Isonitrosocampher, zu dessen Darstellung die früher angegebene Methode benutzt wurde.³⁾ Die Anwendung von Natrium-Kaliumamid ist deshalb von Vorteil, weil sich dieses spröde Gemisch viel leichter durch Pulverisieren im Mörser in den für die Reaktion erforderlichen fein verteilten Zustand bringen läßt, als die steinharten Komponenten.

Der inaktive Campher reagiert schwerer als der aktive. Aus aktivem Campher wurden Ausbeuten an Isonitrosocampher bis zu 89% der Theorie erzielt, aus inaktivem dagegen höchstens 73—74%, meist nur 60%. Die Umwandlung sowohl des aktiven wie inaktiven Isonitrosocamphers in das entsprechende

¹⁾ Vgl. a. a. O. S. 282.

²⁾ Die Arbeit wurde zum Teil mit den Mitteln der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft ausgeführt, der ich auch an dieser Stelle meinen Dank auspreche.

B.

³⁾ Dies. Journ. [2] 95, 65 (1917).

Chinon erfolgt gleich gut nach der eleganten Formaldehyd-
methode von Lapworth und Royle.¹⁾

Reduktion von Campherchinon zu o-ex- und o-en-Oxycampher

Die Reduktion in essigsaurer Lösung mittels Zinkstaub nach Manasse ist bereits in unserer ersten Abhandlung beschrieben worden. Ergänzend ist noch hinzuzufügen, daß der mit Chlornatrium ausgesalzene und dann ausgeätherte Oxycampher²⁾ in der ätherischen Lösung mit wäßrigem kohlen-saurem Natron geschüttelt werden muß, um die mitgelöste Essigsäure zu entfernen. Wie damals gezeigt wurde, enthält das Rohprodukt der Reduktion (Manasses α -Oxycampher, vom Schmp. 203—205°) 40—50% o-en-Oxycampher vom Schmp. 212°. Dieser konnte bei der Veresterung des Rohproduktes mit methylalkoholischer Salzsäure als in Methyl-alkohol schwer löslicher bis-o-en-Oxycampher-methyläther vom Schmp. 149—150° abgeschieden werden. Erfolgt die Reduktion des Campherchinons in neutraler (ätherischer) Lösung mit Alu-miniumamalgam, so entsteht ein Oxycamphergemisch, welches bei der Esterifikation nur 80—85% bis-o-en-Oxycampher-methyläther liefert und dementsprechend mehr o-ex-Oxycampher enthält.

Im Gegensatz zu unseren früheren Angaben³⁾ haben wir neuerdings gefunden, daß sich der chemisch reine und durch längeres Liegenlassen an der Luft sorgfältig getrocknete o-ex-Oxycampher ebensogut unverändert hält, wie der o-en-Oxy-campher. Wir konnten Proben davon in gut verschlossenen dunklen Flaschen mehrere Monate aufheben, ohne daß sich der Schmelzpunkt und die optische Drehung änderten. Man hat es aber nicht in der Hand, mit Sicherheit zu verhindern, daß sich nicht doch, ohne erkennbaren Grund, die Krystalle nach einigen Tagen oder Wochen durch Chinonbildung gelb färben und dann unter Camphersäurebildung zerfließen. Eine rechtzeitige Behandlung mit Sodalösung ermöglicht in diesem Falle die Wiedergewinnung des intakten Oxycamphers.

¹⁾ Chem. Zentralbl. 1920, III, 480; Chem. Soc. 91, 1184.

²⁾ Dies Journ. [2] 112, 285 (1926).

³⁾ A. a. O. S. 298.

Verfahren zur Trennung des Gemisches von o-ex- und o-en-Oxycampher

Die mit Zinkstaub und Eisessig oder mit Aluminiumamalgam in ätherischer Lösung gewonnenen Reduktionsprodukte des aktiven oder inaktiven Campherchinons wurden mit so viel Methylalkohol, der 10% HCl-Gas enthielt, in der Kälte versetzt, bis die fein zerriebenen Krystalle eben gelöst waren. Nach eintägigem Stehenlassen hatte sich der größte Teil des bis-o-en-Oxycampher-methyläthers abgeschieden. Dieser wurde abgenutscht und mit wenig Methylalkohol ausgewaschen. In die Mutterlauge leitet man nochmals Salzsäuregas ein und läßt stehen, bis keine Krystallabscheidung mehr erfolgt, was nach weiteren 24 Stunden meist der Fall ist. Das Filtrat wird nochmals geprüft, ob sich nach längerem Stehen unter Eiskühlung keine Krystalle mehr abscheiden und dann nach der Neutralisation durch Natriumcarbonat mit Wasserdämpfen destilliert.

Zuerst geht der Methylalkohol über, der für sich aufgefangen wird, dann folgt der mit Wasserdämpfen schwer flüchtige o-ex-Oxycampher.¹⁾ Um 10 g von diesem mit Wasserdämpfen überzutreiben, sind etwa 2 Liter Wasser erforderlich. Will man sich von der Beendigung der Destillation überzeugen, so fängt man einen Teil des Destillates im Reagenzglas auf und sättigt die Lösung mit fettem K_2CO_3 ; etwa noch vorhandener Oxycampher wird dann in fester Form ausgesalzen und ist in Äther löslich. Das gesamte wäßrige Destillat wird mit Kochsalz gesättigt und dann mit Äther 4—5 mal ausgeschüttelt, bis eine Probe davon beim Verdunsten keinen Rückstand mehr hinterläßt. Vom Ätherextrakt wurde nach dem Trocknen mit ausgeglühtem Natriumsulfat der Äther abdestilliert. Der Rückstand, aus Pentan durch Ausfrierenlassen wiederholt umkrystallisiert, zeigte den Schmp. 197—198°. Das racemische Produkt schmolz bei 199—200°.

¹⁾ Wenn man obige Vorschrift einhält, so bildet sich nur wenig oder kein monomolekularer Äther des o-en- und o-ex-Oxycamphers (vgl. diese), die auch mit Wasserdämpfen viel leichter flüchtig sind, als der o-ex-Oxycampher selbst und erforderlichenfalls dadurch, oder durch einmaliges Extrahieren mit eiskaltem Pentan getrennt werden können.

Um sicher zu sein, reinen aktiven und racemischen o-ex-Oxycampher unter Händen zu haben, unterzogen wir die Produkte einem weiteren Reinigungsverfahren, indem wir daraus die Semicarbazone (vgl. diese) darstellten und letztere durch Kochen mit Oxalsäure zerlegten. Nach der Wasserdampfdestillation mit Äther extrahiert, zeigte der nach dem Trocknen und Abdunsten des Äthers zurückbleibende

Aktive o-ex-Oxycampher den Schmp. 197—198°. $[\alpha]_D^{20} = +17,8^\circ$ (2 g in 40 ccm Alkohol).

Der racemische o-ex-Oxycampher schmolz bei 200°.

Aktiver o-en-Oxycampher¹⁾ zeigt den Schmp. 211°. $[\alpha]_D^{20} = +9,05$ (4 g in 40 ccm Äthylalkohol).

Racemischer o-en-Oxycampher hat den Schmp. 212—213°.

Semicarbazone des aktiven und racemischen o-en-Oxycamphers

Die Darstellung des aktiven o-en-Oxycampher-semicarbazons (β -Oxycampher-semicarbazons) wurde bereits¹⁾ beschrieben. Der Schmelzpunkt variiert je nach der Schnelligkeit des Erhitzens. Bei schnellem Erhitzen im Berlschen Schmelzpunktsapparat liegt er bei 215—216° (die frühere Angabe 223—224° war zu hoch), bei langsamem Erhitzen im Apparat von Anschütz-Schultz erfolgt das Schmelzen bei 210—211° unter lebhafter Zersetzung. Das Semicarbazon des racemischen o-en-Oxycamphers, in derselben Weise dargestellt, schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Wasser im Berlschen Apparat bei 215—216°.

Semicarbazone des aktiven und racemischen o-ex-Oxycamphers

a) 2,8 g aktiver o-ex-Oxycampher (Schmp. 197—198°) wurden in 8 ccm Methylalkohol gelöst und mit einer Lösung von 2,8 g Semicarbazid-chlorhydrat und 2,8 g essigsaurem Natron in 8 ccm Wasser versetzt. Das sich zunächst abscheidende Kochsalz wurde abfiltriert. Nach mehrtägigem Stehenlassen bei Zimmertemperatur schieden sich große, kompakte Krystalle des aktiven o-ex-Oxycampher-semicarbazons aus. Diese zeigten nach dem

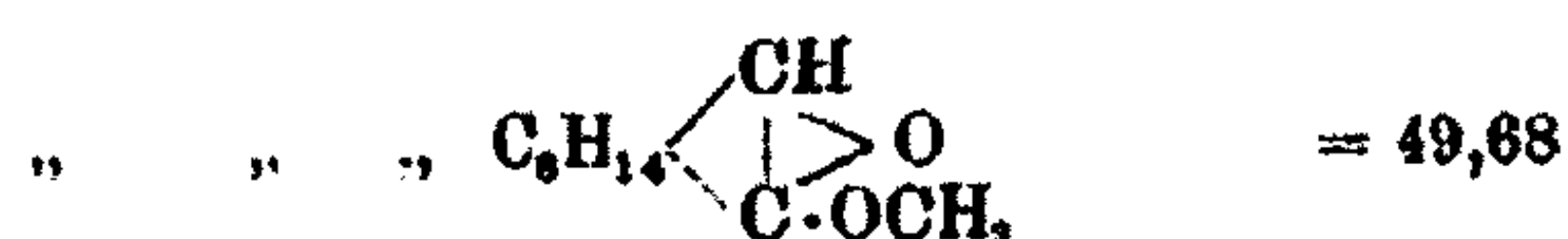
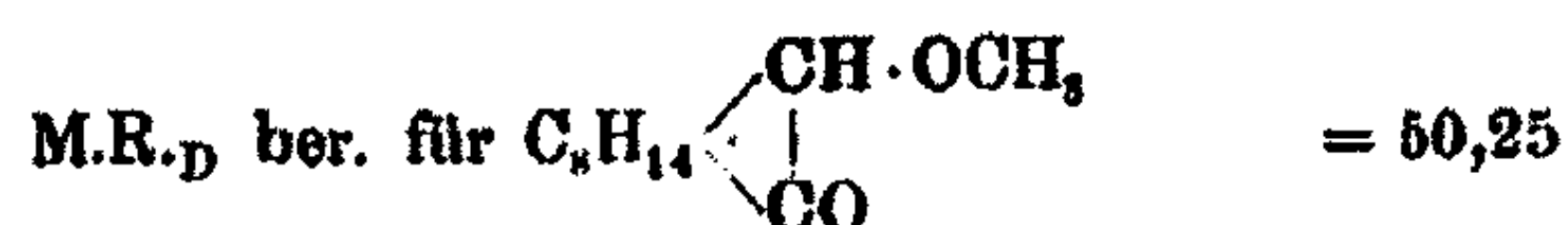
¹⁾ Dies. Journ. [2] 112, 288 (1926).

Umkristallisieren aus verdünnter Essigsäure den Schmp. 183° bis 184°.

b) 3,7 g racemischer o-ex-Oxycampher (Schmp. 200°) wurden in 5 ccm Methylalkohol gelöst, mit einer Lösung von 3,7 g Semicarbazid-chlorhydrat und 3,7 g essigsaurem Natron in 9 ccm Wasser versetzt. Das sich bald abscheidende Kochsalz wurde abfiltriert. Nach längerem Stehenlassen schied sich das racemische o-ex-Oxycampher-semicarbazon in Nadeln ab und zeigte nach dem Umkristallisieren aus verdünnter Essigsäure den Schmp. 182—183°. Das Semicarbazon kristallisiert auch aus einer gesättigten heißen Lösung in Methylalkohol.

Monomerer o-en-Oxycampher-methyläther. Aktiver bis-o-en-Oxycampher-methyläther (Schmp. 149—150°) wurde mit absolutem Methylalkohol am Rückflußkühler unter Einleiten von trockenem Salzsäuregas so lange auf dem Wasserbade gekocht, bis klare Lösung eintrat (2—3 Stunden lang); dann wurde der Alkohol abgedampft und der Rückstand im Vakuum destilliert. $\text{Sdp.}_4 = 81^\circ$, $\text{Sdp.}_{12} = 105\text{—}106^\circ$. Die Substanz erstarrt nach längerer Zeit¹⁾ und zeigt den Schmp. 37—38°.

$$d_D^{42,3} = 0,9996. \quad n_D^{42,3} = 1,4636. \quad \text{M.R.}_D \text{ gef.} = 50,20$$



campher-methyläther (Schmp. 37—38°) wurden in Methylalkohol gelöst, mit einer wäßrigen Lösung von 3 g Semicarbazid-chlorhydrat und der entsprechenden Menge Kaliumacetat versetzt; dann wurde so viel Alkohol zugegeben, daß eine klare Lösung entstand. Als nach zweitägigem Stehenlassen bei Zimmertemperatur sich kein Semicarbazon abgeschieden hatte, wurde

¹⁾ In der früheren Abhandlung (dies. Journ. [2] 112, 293 und 294) wurde der erst nach längerem Aufbewahren erstarrende Äther als flüssiger Äther bezeichnet; auch der aus dem Natriumsalz des o-en-Oxycamphers mit Jodmethyl dargestellte Äther ist mit der Zeit erstarrt und zeigt denselben Schmelzpunkt.

die Lösung einen Tag lang auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erwärmt und dann mit Wasserdämpfen destilliert. Hierbei ging zuerst der Methylalkohol und dann der unverändert gebliebene feste Methyläther über, während das entstandene Semicarbazon im Destillierkolben zurückblieb; letzteres wurde ausgeäthert, die ätherische Lösung mit ausgeglühtem Natriumsulfat getrocknet und nach dem Verdampfen des Äthers der Rückstand aus Ligroin Sdp. 75—95° umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt des wiederholt umkrystallisierten Semicarbazons lag bei 124°.

2,105 mg gaben 0,880 ccm N, $t = 23^{\circ}$, $p = 788$ mm.

3,901 mg „ 0,608 ccm N, $t = 17^{\circ}$, $p = 788$ mm.

$C_{13}H_{21}O_2N_2$: gef. für N = 17,57 (– 0,02)% (+ 0,11)%¹⁾

Monomerer o-ex-Oxycampher-methyläther

o-ex-Oxycampher wird in der zehnfachen Menge Methylalkohol gelöst und im Wasserbade am Rückflußkühler unter Einleiten von trockenem Salzsäuregas 24 Stunden gekocht, indem der sich verflüchtigende Methylalkohol erneuert wird. Als dann wird mit Wasserdämpfen destilliert, wobei zuerst der Methylalkohol und dann der entstandene Methyläther als in Wasser schwer lösliches Öl übergeht. Das Destillat wird mit Eis gekühlt und dann mit eiskaltem Pentan ausgeschüttelt, wovon der Äther leicht aufgenommen wird, während unverändert mit übergegangener o-ex-Oxycampher nur wenig darin löslich ist. Die Pentanlösung wird mit Natriumsulfat getrocknet und nach dem Abfiltrieren vom Sulfat im Vakuum destilliert. Der o-ex-Oxycampher-methyläther siedet unter 15 mm Druck bei 105—107° (Badtemperatur: 125°). Er wird auch bei längerem Stehen in der Kälte nicht fest.

$d_4^{20} = 1,0202$; $n_D^{20} = 1,47426$; M.R._D gef. = 50,16,

M.R._D ber. für $C_{11}H_{18}O''O^* = 50,25$.

„ $C_{11}H_{18}O_2 = 49,68$.

Das Semicarbazon entsteht in der gleichen Weise wie dasjenige des monomeren o-en-Oxycampher-methyläthers, es wird mit Ligroin Sdp. 75—100°, worin es fast unlöslich ist, aus-

¹⁾ Die Mikroanalyse wurde von Herrn Dr. Ing. W. Schwan ausgeführt.

gekocht und dann aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt, im Berleschen Apparat bestimmt, liegt bei 204°.

0,1000 g gaben 15,1 ccm N, $t = 14,0^\circ$, $p = 754$ mm.

$C_{19}H_{21}O_2N_3$: gef. für N = 17,57 (+0,23) %.

Grignard-Verbindung des aktiven,
bei 211—212° schmelzenden, o-en-Oxycamphers
Allo-methyl-bornylen-glykol

6 g o-en-Oxycampher, dargestellt aus dem bis -o-en-Oxycampher-methyläther durch Verseifen mit Salzsäure, wurden in absolutem Äther gelöst und zu einer Grignardlösung von 3,5 g Mg + 20 g Jodmethyl (vierfache theoretische Menge) unter Eiskühlung tropfenweise zugegeben; hernach wurde das Reaktionsgemisch 5—6 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt und dann mit Chlorammoniumlösung zersetzt. Die Ätherschicht wurde von der Lauge im Scheidetrichter getrennt und die Lauge erneut mit Äther ausgeschüttelt. Die beiden ätherischen Lösungen wurden vereinigt, über Natriumsulfat getrocknet, vom Natriumsulfat abfiltriert und der Äther verdampft. Der Rückstand wurde, um unveränderten o-en-Oxycampher von dem gebildeten Grignardprodukt zu trennen, mit Semicarbazid-chlorhydrat und Natriumacetat in wäßriger methylalkoholischer Lösung behandelt. Nach zweitägigem Stehen in der Kälte — während dieser Zeit mußte unverändert gebliebener o-en-Oxycampher in das Semicarbazon umgewandelt sein — wurde mit Soda schwach alkalisch gemacht und im Wasserdampfstrom destilliert, bis eine Probe des Destillates mit kohlensaurem Alkali gesättigt, kein Grignardprodukt mehr abschied. Mit Wasserdämpfen ist das Grignardprodukt schwer flüchtig, es scheidet sich bereits im Kühlrohr fest ab und unterscheidet sich hierdurch von dem Oxycampher, der in Wasser leichter löslich ist. Das Destillat wurde ausgeäthert, die ätherische Lösung über Natriumsulfat getrocknet, abfiltriert und der Äther verdampft. Es blieb ein weißer krystalliner Rückstand, der schon durch sein Aussehen von dem blasenförmig sich abscheidenden o-en-Oxycampher verschieden war. Das Produkt schmilzt, aus Ligroin (Sdp. 75—100°) umkrystallisiert, bei 163° bis 164° (o-en-Oxycampher schmilzt bei 212°). Die Grignardie-

rung erfolgt fast quantitativ, da sich in dem Rückstand der Wasserdampfdestillation kein Semicarbazon des o-en-Oxycamphers nachweisen ließ. Daher haben wir bei späteren Grignardierungen des Oxycamphers die Behandlung mit Semicarbazid unterlassen.

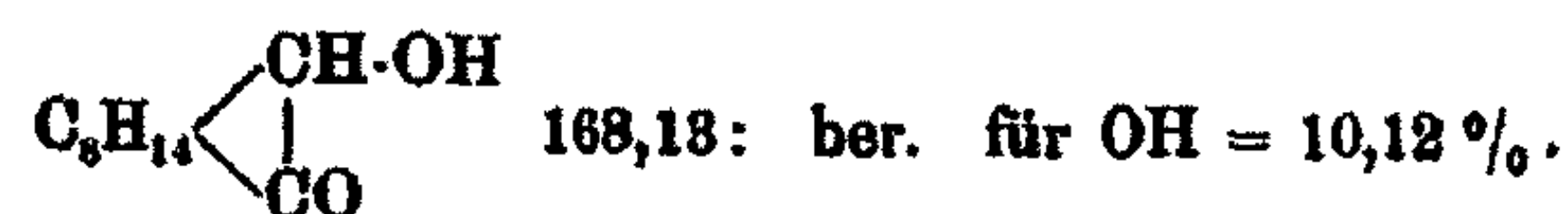
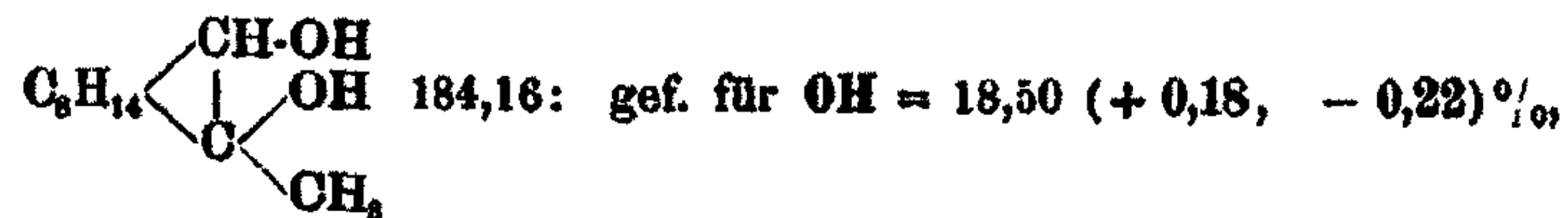
0,1564 g, 0,1476 g gaben 0,4100 g, 0,3886 g CO₂ und 0,1586 g, 0,1447 g H₂O.

C₁₁H₂₀O₂: gef. ¹⁾ für C = 71,69 (− 0,2, + 0,11) %.
H = 10,98 (+ 0,06, + 0,04) %.

C₁₀H₁₈O₂ (Oxycampher) hat C = 71,87 % und H = 9,59 %.

Da die theoretisch berechneten Zahlen für die Grignardverbindung und für den Oxycampher beim Kohlenstoff untereinander nur wenig differieren, so haben wir die Hydroxylbestimmung nach Zerewittinoff ausgeführt und dadurch den sicheren Beweis geliefert, daß die Verbindung zwei Hydroxyle enthält, also ein Grignardierungsprodukt darstellt.

0,0800 g gaben 21,1 ccm CH₄, t = 13°, p = 737 mm.
0,0903 g „ 23,8 ccm CH₄, t = 13°, p = 737 mm.



Die Grignardverbindung des inaktiven, bei 215° bis 216° schmelzenden Oxycamphers wurde in der vorstehend beschriebenen Weise dargestellt, sie schied sich zum Teil bei der Wasserdampfdestillation im Kühlrohr ab und zeigte im rohen Zustande den Schmp. 97—100°. In den meisten Lösungsmitteln, wie Ligroin, Pentan, Äther, Essigester ist die Verbindung sehr leicht, in Wasser schwer löslich; ein brauchbares Krystallisationsmittel konnten wir bisher nicht finden.

Das Grignardprodukt aus dem aktiven, bei 197° bis 198° schmelzenden o-ex-Oxycampher läßt sich ebenso leicht gewinnen, wie das der vorstehend beschriebenen Stereo-

¹⁾ Die Analyse wurde von Herrn cand. chem. Otto Hebestreit ausgeführt.

isomeren. Bei der Wasserdampfdestillation geht ein Teil über, der sich in schönen Krystallen im Kühler absetzt und den Schmp. 209—210° hat; er läßt sich weder aus Ligroin, noch Pentan, noch Alkohol umkrystallisieren, aus viel Wasser mit wenig Alkohol kommt das Produkt krystallin heraus.

Der zweite und größere Teil bleibt bei der Wasserdampfdestillation im Wasser gelöst, er wurde durch Ausäthern gewonnen. Dieses Produkt läßt sich aus Pentan sehr gut umkrystallisieren und hat den Schmp. 217—218°.

Allen vorstehend beschriebenen Grignardverbindungen ist die Eigentümlichkeit gemeinsam, daß sie beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Wasser abspalten und in ein mit Wasserdämpfen leicht flüchtiges Öl vom Sdp. 217—218° übergehen, welches nach Campher riecht, aber ungesättigt ist.

Acetat des optisch-aktiven o-ex-Oxycamphers. Das Acetat des optisch-aktiven o-en-Oxycamphers (β -Oxycamphers) ist bereits in unserer ersten Abhandlung¹⁾ beschrieben worden. Aus Pentan durch Ausfrierenlassen wiederholt umkrystallisiert, zeigt es den Schmp. 61—62° (früher wurde 63—64° angegeben). Das Acetat des optisch-aktiven o-ex-Oxycamphers wurde gewonnen, indem optisch-aktiver o-ex-Oxycampher in Pyridin, welches wiederholt über Kalihydrat und zuletzt über metallisches Kalium (nicht Natrium) destilliert worden war, mit der dreifachen Menge Essigsäureanhydrid zum Kochen erhitzt wurde. Dann dampft man das Pyridin und überschüssiges Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade im Vakuum ab. Der Rückstand mit Wasser gewaschen, getrocknet und durch wiederholtes Ausfrierenlassen aus Pentan gereinigt, zeigt den Schmelzpunkt 61—62°. Dieser ist also derselbe, wie der des o-en-Oxycampheracetats. Während aber das o-en-Oxycampheracetat in weichen Nadeln krystallisiert, bildet das Acetat des o-ex-Oxycamphers kompakte spröde Krystalle. Mischt man gleiche Teile der beiden Verbindungen im Mörser, so verflüssigt sich die Masse, ein Zeichen, daß der Mischschmelzpunkt erniedrigt wird. Nach längerer Zeit erstarrt das Gemisch wieder und zeigt dann den Schmelzpunkt von etwa 20°.

¹⁾ A. a. O. S. 289.

Analyse des o-ex-Oxycampher-acetats:

0,1453 g, 0,1335 g gaben 0,3642 g, 0,3494 g CO₂ und 0,1117 g, 0,1062 g H₂O.

Gef. für C₁₇H₂₀O₃: 68,58 (− 0,2 : + 0,21) % C.
8,58 (+ 0,08: ± 0,0) % H.

Das Benzoat des optisch-aktiven o-en-Oxycamphers wurde dargestellt, indem der aktive o-en-Oxycampher in wasserfreier Pyridinlösung mit der berechneten Menge reinen, frisch destillierten Benzoylchlorid auf dem Wasserbade erwärmt wurde. Es fiel auf Zusatz von verdünnter Salzsäure aus und wurde nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen an der Luft aus Pentan wiederholt umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt lag bei 84—85°.

0,1316 g, 0,1216 g gaben 0,3633 g, 0,3354 g CO₂ und 0,0885 g, 0,0772 g H₂O.

Gef. für C₁₇H₂₀O₃: 74,95 (+ 0,34; + 0,28) % C.
7,41 (− 0,31; − 0,3) % H.

Das Benzoat des aktiven o-ex-Oxycamphers in gleicher Weise dargestellt, ist ölförmig. Es wurde, nachdem das Pyridin mit Salzsäure neutralisiert war, mit Äther ausgeschüttelt. Der Äther wurde, um freie Benzoesäure zu entfernen, mit Na₂CO₃-Lösung behandelt und nach dem Trocknen mit Natriumsulfat abdestilliert. Es blieb ein Öl zurück, welches auch nach dem Destillieren im Hochvakuum nicht fest wurde. Sdp_{0,33} = 168°. (Badtemperatur 190°.) Der Ester ist sehr empfindlich gegen Feuchtigkeit und scheidet beim Stehenlassen an der Luft nach einiger Zeit feste Benzoesäure ab. Er konnte nicht vollkommen frei von Benzoesäure erhalten werden und ist deshalb nicht analysiert worden.

Die Benzolsulfonate des aktiven o-en- und o-ex-Oxycamphers wurden in gleicher Weise wie die Benzoate mit der berechneten Menge Benzolsulfochlorid in Pyridinlösung gewonnen. Auf Zusatz von verdünnter Mineralsäure fallen die Sulfonate aus; sie werden zur Zerstörung etwa noch unzersetzt gebliebenen Benzosulfochlorids mit Ameisensäure gekocht, bis die Substanz chlorfrei ist. Nach dem Umkrystallisieren aus verdünnter Ameisensäure und dann aus Methylalkohol zeigt das Sulfonat vom aktiven o-en-Oxycampher den Schmp. 110°.

Das Sulfonat des aktiven und racenischen o-ex-Oxycamphers hat den Schmp. 79—80°. Das Benzolsulfonat des Gemenges von o-en- und o-ex-Oxycampher, wie letzteres bei der Reduktion des aktiven Campherchinons entstanden war, hat den Schmelzpunkt 95—96°. Es ist uns nicht gelungen, dies konstant schmelzende Gemenge durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Methylalkohol in die Komponenten zu zerlegen. (Vgl. die Einleitung.)

Schwefligsäure-ester des aktiven o-ex-Oxycamphers. Man versetzt aktiven o-ex-Oxycampher, Schmp. 197—198°, in wasserfreiem Pyridin gelöst, mit dem Doppelten der berechneten Menge Thionylchlorid und erwärmt mehrere Stunden am Rückflußkühler auf dem Wasserbade. Nach dem Erkalten wird mit verdünnter Salzsäure versetzt. Dabei fällt der Schwefligsäure-ester aus und wird nach dem Auswaschen mit Wasser aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt des chlorfreien und schwefelhaltigen Produktes liegt bei 130°.

Mitteilung aus dem II. Chemischen Institut der Technischen
Hochschule zu Moskau

Allyl- β -oxyäthylsulfid und seine Derivate

Von S. M. Scherlin und W. W. Wasilewsky

(Eingegangen am 20. Dezember 1928)

Bei der Einwirkung von Äthylenchlorhydrin auf Kaliumallylmercaptid gelang es uns, das entsprechende Allyl- β -oxyäthylsulfid zu erhalten. Durch Essigsäure-anhydrid läßt es sich leicht acetylieren und liefert dabei ein Produkt mit recht angenehmem, etwas an Isoamylacetat erinnernden Geruch.

Allyl- β -oxyäthylsulfid sowie das entsprechende Acetat entfärben Bromlösung in Schwefelkohlenstoff in der Kälte fast momentan. Bei vorsichtiger Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Allyl- β -oxyäthylsulfid wird das entsprechende Allyl- β -chloräthylsulfid gebildet. Eine Bromlösung in CS_2 wird durch diese Verbindung viel langsamer entfärbt. Es ist interessant zu bemerken, daß dieses Produkt keine physiologische Wirkung besitzt, obwohl seine Struktur außerordentlich ähnlich ist derjenigen von Äthyl- β -chloräthylsulfid. Dies ist wohl dadurch zu erklären, daß der Schwefel durch benachbarte ungesättigte Radikale abgesättigter erscheint.

Um völlige Gewißheit über die Struktur des Chlorids zu gewinnen, ließen wir einen kleinen Überschuß von Silberacetat auf letzteres einwirken. Als Reaktionsprodukt wurde eine mit dem oben erwähnten Acetat vollständig identische Verbindung erhalten.

Beide, Allyl- β -oxyäthylsulfid und sein Acetat, wurden nach Gasparini und Savini¹⁾ mittels elektrolytischer Oxydation analysiert, denn beim Versuch, die Analyse nach Carius durchzuführen, explodierte die Substanz mit großer Heftigkeit

¹⁾ Gasparini u. Savini, Gazz. chim. ital. 37, II, 497.

in dem Augenblick, als die Spitze des zugeschmolzenen Röhrchens abgebrochen wurde.

Experimenteller Teil

Allyl- β -oxyäthylsulfid, $\text{CH}_3\text{OH}\cdot\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$

87 g rohen undestillierten Allylmercaptans wurden unter fortwährendem Rühren und starkem Eiskühlen zu einer konzentrierten wäßrigen Lösung von 73 g Kaliumhydroxyd gegossen. Zu dem entstandenen Kaliummercaptid wurden vorsichtig unter Kühlen tropfenweise 104 g Äthylenchlorhydrin zugefügt. Nachdem alles Äthylenchlorhydrin zugegeben war, wurde die Reaktionsmasse auf dem Wasserbade so lange erwärmt, wie sich noch Äthylenoxyd entwickelte. Gegen Ende der Reaktion scheidet sich eine ansehnliche Menge Kaliumchlorid aus und die Lösung teilt sich in zwei Schichten, eine obere ölige und darunter eine gesättigte farblose Lösung von Kaliumchlorid.

Die Reaktionsmasse wurde mit Wasser bis zum vollständigen Auflösen des abgeschiedenen Kaliumchlorids verdünnt, das Öl abgetrennt, die wäßrige Schicht mit Äther extrahiert, das Öl zum Ätherextrakt gegossen, mit Kaliumcarbonat getrocknet und der Äther abdestilliert. Es hinterbleibt ein hellgelbes Öl von widrigem Geruch. Nach Fraktionierung im Vakuum erhält man eine Fraktion, die unter 12—13 mm Druck bei 87—97° übergeht. Ausbeute 42 g, was 60% ausmacht, wenn man auf das im rohen Allylmercaptan enthaltene reine Mercaptan rechnet.

Das so erhaltene Produkt stellt noch kein ganz reines Allyl- β -oxyäthylsulfid dar. Zur völligen Reinigung muß es noch einmal im Vakuum bei 12 mm Druck überdestilliert werden, wobei eine Fraktion, die bei 90—92° übergeht, gesammelt wird. Ausbeute 34,5 g, oder etwa 50%.

Schwefelbestimmung nach Gasparini und Savini.

0,8085 g gaben 0,8085 g BaSO_4 .

Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{OS}$:

S 27,14

Gefunden:

27,08%

Vollständig reines Allyl- β -oxyäthylsulfid stellt ein farbloses Öl dar, fast ohne Geruch, das in Alkohol und Äther

leicht, in Wasser fast unlöslich ist. Brom in CS_2 wird von ihm schon in der Kälte entfärbt.

Sdp.₁₂ 91°. $D_{15}^{16} = 1,0825$, $D_{20}^{20} = 1,0283$.

Molekularrefraktion:

Berechnet für $\text{OHCH}_2\text{CH}_2\text{S}\cdot\text{CH}=\text{CH}_2$
84,18

Gefunden:
34,27 ($n = 1,5079$)

Allyl- β -chloräthylsulfid, $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$

Zu einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben mit 52 g Allyl- β -oxyäthylsulfid werden unter Eiskühlung vorsichtig 30 g PCl_3 zugetropft. Dann wird die Reaktionsmasse 1 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und nach dem Abkühlen in Eiswasser gegossen.

Das gebildete Öl wird abgetrennt, mit Wasser gewaschen und in Benzol gelöst. Die Benzollösung wird mit 2prozent. Sodalösung bis zur neutralen Reaktion gewaschen und mit CaCl_2 getrocknet. Nach Abdestillieren des Benzols wird das Öl im Vakuum fraktioniert und die bei 12–13 mm Druck und 64–71° übergehende Fraktion gesammelt. Ausbeute 36 g, d. h. 60%.

Das erhaltene Öl ist noch kein reines Allyl- β -chloräthylsulfid; zur Reindarstellung wird es noch einmal bei 12 mm Druck fraktioniert und die Fraktion vom Sdp. 67,5–69° gesammelt. Es werden 27 g vollständig reines Produkt erhalten, was 45% ausmacht.

Bestimmung von Chlor und Schwefel nach Carius.

I. 0,5026 g gaben 0,5243 g AgCl und 0,8662 g BaSO_4 .

II. 0,1845 g „ 0,1402 g AgCl .

	Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_9\text{ClS}$:	Gefunden:	
		I.	II.
Cl	25,96	25,80	25,78 %
S	23,48	23,87	— „

Die Verbindung ist eine farblose Flüssigkeit von schwachem unangenehmen Geruch; sie ist in Wasser unlöslich, in Alkohol, Äther und Benzol dagegen leicht löslich. Eine Bromlösung in CS_2 wird von ihr langsam entfärbt, wobei eine schwachgelbe Färbung bestehen bleibt.

Sdp.₁₂ 68°. $D_{20}^{20} = 1,0768$.

Molekularrefraktion:

Berechnet für $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$:
37,52

Gefunden:
37,79 ($n = 1,5078$)

Acetyl- β -oxyäthyl-allylsulfid,
 $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$.

5,3 g reinen Allyl- β -Oxyäthylsulfids werden unter Kühlung mit 6 g Essigsäureanhydrid und einem Tropfen Schwefelsäure versetzt und etwa 20 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Das Produkt wird im Vakuum fraktioniert und die bei 93° bis 97,5° und 12,5 mm Druck übergehende Fraktion gesammelt. Ausbeute 5 g Acetat oder 70%. Nach einer zweiten Destillation wurden 3,5 g vollständig reines Produkt vom Sdp. 94,5 bis 96° erhalten.

Eine vollständig identische Verbindung wurde aus Silberacetat und Allyl- β -chloräthylsulfid erhalten.

15 g Silberacetat werden in 22 ccm 86 prozent. Alkohols suspendiert, 10,5 g Chlorid dazugegeben und etwa 10 Stunden auf dem Wasserbade unter Rückfluß erhitzt. Von Zeit zu Zeit wird die Masse geschüttelt. Nach Beendigung der Reaktion wird die Lösung vom AgCl abgesogen, der Niederschlag mit Äther gewaschen, die Ätherschicht abgetrennt und mit CaCl_2 getrocknet. Nach Verjagen des Äthers wird der Rückstand destilliert und die Fraktion vom Sdp. 93,5—96,5° unter 12 mm Druck gesammelt. Ausbeute 8 g, was 65% ausmacht.

Schwefelbestimmung nach Gasparini und Savini.

0,3721 g gaben 0,5610 g BaSO_4 .

Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_2\text{S}$:

S 20,02

Gefunden:

20,32%

Das Acetat des β -Oxyäthyl-allylsulfids ist eine farblose, angenehm nach Früchten riechende Flüssigkeit, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Äther und Alkohol. Entfärbt eine Bromlösung in CS_2 momentan.

Sdp.₁₂ 95°. $D_{20}^{20} = 1,0469$.

Molekularrefraktion:

Berechnet für $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{SCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$:

43,55

Gefunden:

43,67 ($n = 1,4824$)

Mitteilungen aus der Chem. Abt. des Deutschen Hygienischen
Institutes, Prag

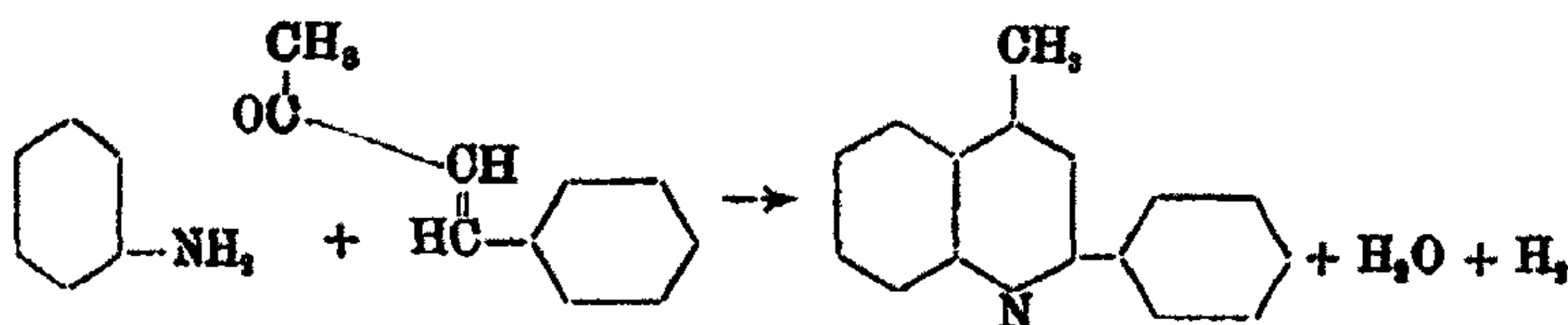
Chinolinderivate. XI

Synthese substituierter 2-Phenyl-4-äthyl-chinoline

Von Hanns John

(Eingegangen am 24. Dezember 1928)

Im Hinblick auf die in diesem Journal beschriebene Synthese substituierter 2-Phenyl-4-methyl-chinoline¹⁾, welche im Sinne der nachfolgenden Gleichung



durchgeführt wurde, erschien es interessant, an Stelle des Benzal-acetons das Benzal-äthylmethylketon in Verwendung zu nehmen, um auf diese Weise zu bisher unbekanntem, substituierten 2-Phenyl-4-äthyl-chinolin zu gelangen.

Es konnte gezeigt werden, daß sich das Benzal-äthylmethylketon bei der Kondensation mit primären aromatischen Aminen dem früher angewandten Benzal-aceton analog verhält.

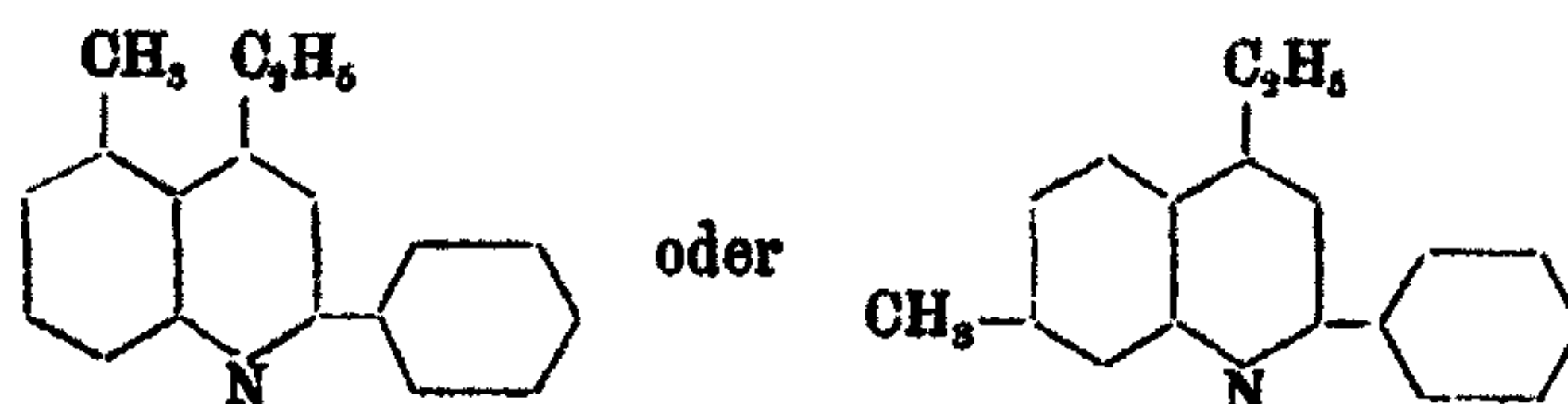
Je nach der Art und der Stellung des im Benzolkern des Anilins vorhandenen Substituenten verläuft die Reaktion hinsichtlich der Höhe der Ausbeute an der jeweilig erwarteten Verbindung verschieden:

Anilin lieferte unter den bisher angewandten Bedingungen im besten Falle 14,0% 2-Phenyl-4-äthyl-chinolin — bezogen

¹⁾ H. John u. Fr. Noziczka, dies. Journ. [2] 111, 65 (1925); H. John u. G. Weber, dies. Journ. [2] 111, 83 (1925).

auf Benzal-äthylmethylketon. — *m*-(1,3,4)-Xylidin ergab 7,5% 2-Phenyl-4-äthyl-6,8-dimethyl-chinolin, *o*-Anisidin 13,1% 2-Phenyl-4-äthyl-8-methoxy-chinolin. — *m*-substituierte Aniline ließen die besten Ausbeuten erlangen: *m*-Toluidin 20,0%, *m*-Aminophenol 18,9%, *m*-Phenetidin 35,7% der jeweilig angestrebten tertiären Base. — Das 2-Phenyl-4-äthyl-5 (oder -7)-methoxy-chinolin wurde durch Verätherung des 2-Phenyl-4-äthyl-5- (oder -7)-oxy-chinolins gewonnen.

Bei der Kondensation dieser *m*-substituierten Aniline besteht die Möglichkeit der Bildung zweier Isomeren. z. B.



Der Beantwortung der Frage, welches dieser beiden Produkte oder ob Gemische davon in den vorliegenden Fällen erhalten wurden, wurde vorläufig nicht näher getreten.

p-substituierte Aniline zeitigten im Mittel 8,1% der gesuchten Substanz: *p*-Toluidin 10,8%, *p*-Chloranilin 2,3%, *p*-Aminophenol 3,6%, *p*-Anisidin 14,1%, *p*-Phenetidin 9,9%. — Die Darstellung des 2-Phenyl-4-äthyl-6-(iso)butyloxy-chinolins, 2-Phenyl-4-äthyl-6-(iso)amyloxy-chinolins, 2-Phenyl-4-äthyl-6-allyloxy-chinolins und des 2-Phenyl-4-äthyl-6-phenacyloxy-chinolins erfolgte durch Behandlung des Kaliumsalzes des 2-Phenyl-4-äthyl-6-oxy-chinolins mit den entsprechenden Halogenalkylen bzw. Phenacylchlorid.

o-Toluidin, *o*-Aminophenol, *o*-Phenetidin, Anthranilsäure, Pseudo-cumidin, *m*-Chloranilin, *m*-Amidobenzoessäure, *p*-Bromanilin, *p*-Amidodimethylanilin, *p*-Aminobenzoessäure, β -Naphthylamin und 7-Aminonaphthol-(2) lieferten unter den angewandten Bedingungen in den besten Fällen Spuren von mit Quecksilberchlorid oder Pikrinsäure fällbaren Produkten.

Beschreibung der Versuche

(Mitbearbeitet von Max E. Schmied)

**2-Phenyl-4-äthyl-chinolin,
C₆H₅ · C₆H₄N · C₂H₅**

10 g Anilin-chlorhydrat und 7,5 g des nach C. Harries und G. H. Müller¹⁾ dargestellten Benzal-äthylmethylketons vom Schmp. 38—39° werden in einem Rundkolben durch Erwärmen auf dem Wasserbade gut miteinander vermischt. Nach dem Erkalten werden 15 Tropfen konz. Salzsäure (D. 1,19) und 3,75 ccm Wasser zugesetzt und der Kolbeninhalt unter Rückflußkühlung 16 Stunden auf dem Drahtnetz in gelindem Sieden erhalten.

Die dunkelgefärbte, dicke Flüssigkeit samt dem ausgeschiedenen braunen, spröden Harz wird mit 1:100 verdünnter Salzsäure portionsweise so lange ausgekocht — hierzu werden etwa 300 ccm davon gebraucht —, als noch kalte, heiß gesättigte Sublimatlösung in einer filtrierten Probe der gelb gefärbten trüben Auszüge eine Fällung erzeugt. Die gesamte Flüssigkeit wird nach Zusatz von ein wenig Tierkohle erhitzt und kalt filtriert. Zu dieser nun klaren, goldgelben salzsauren Lösung wird gesättigte Sublimatlösung so lange zugesetzt, bis sich der gelbe, flockige Niederschlag, der sich bei längerem Stehen in eine klebrige Masse verwandelt, nicht mehr vermehrt. Dieser wird in etwa 190 ccm n/10-Salzsäure gelöst, die Lösung filtriert und dem Filtrat nochmals ein wenig Sublimatlösung zugefügt. Das nach längerem Stehen im Kühlschränk ausfallende hellgrüne, körnige Produkt wird auf einer Nutsche gesammelt und bei Zimmertemperatur gewichtskonstant getrocknet. Die Menge desselben beträgt dann 3,53 g.

Zur Gewinnung der freien Base wird dieses Quecksilberdoppelsalz in verdünnter Salzsäure gelöst und in die siedende Lösung so lange Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis alles Quecksilber gefällt ist. Dann wird die Flüssigkeit nach Zusatz von ein wenig Tierkohle nochmals erhitzt, heiß filtriert, der Rückstand mit verdünnter Salzsäure gewaschen und das gesamte klare, gelbe Filtrat auf dem Wasserbade eingeengt. Diese,

¹⁾ Ber. 35, 966 (1902).

gegebenenfalls nochmals filtrierte, Lösung wird in der Kälte mit konz. Ammoniak im Überschuß versetzt. Es scheidet sich eine rötlich gefärbte Substanz aus, die unter dem Mikroskop ein farbloses Öl darstellt, das erst nach längerem Verweilen im Eisschrank zu Krystallen erstarrt, die auf einer stets kalt gehaltenen Nutsche abgesaugt und mit Eiswasser alkalifrei gewaschen werden. Zwecks Reinigung wird diese im Vakuum über Schwefelsäure getrocknete Rohbase aus Äther, Petroläther und Alkohol umkrystallisiert. Sie kommt dann aus letzterem in farblosen, schön ausgebildeten Rhomboedern, die bei 50° schmelzen.

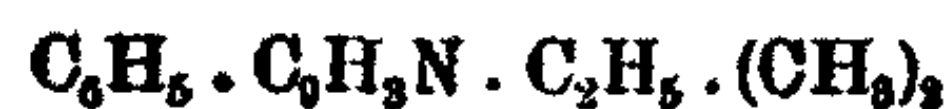
0,2147 g gaben 12,09 ccm N bei 25° und 740 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{15}N$:	Gefunden:
N 6,00	6,08 %

Das 2-Phenyl-4-äthyl-chinolin löst sich in kaltem Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Benzin.

Das Chlorhydrat bildet farblose starke, seidenglänzende, zugespitzte Nadeln. Das Sulfat stellt leicht lösliche, feine kurze, meist zu Drusen vereinigte Nadeln dar. Das Nitrat erscheint in Form farbloser stark glänzender, langer breiter Nadeln. Quecksilberchlorid fällt aus der salzsauren Lösung dieses Chinolinderivates farblose, lange, lanzettförmige, schwer lösliche Nadeln, Kaliumchromat kurze gelbe, oft zu Drusen vereinigte Nadeln, Ferrocyan kalium kleine undeutliche Krystalle. Jod-Jodkalium erzeugt in der schwefelsauren Lösung der Base eine Fällung dunkelgefärbter, meist verfilzter Nadeln. Das Pikrat kommt aus Alkohol in gelben, schön ausgebildeten, hexagonalen bei 189—190° schmelzenden Krystallen.

2-Phenyl-4-äthyl-6,8-dimethyl-chinolin,



3 g m-(1,3,4)-Xylidin-chlorhydrat, 3 g Benzal-äthylmethylketon, 0,2 ccm konz. Salzsäure (D. 1,19) und 2,4 ccm Wasser werden wie vorstehend angegeben 18 Stunden unter Rückflußkühlung auf dem Drahtnetz im Sieden erhalten. Das zur Extraktion des Kolbeninhaltes erforderliche Quantum 1:100 verdünnter Salzsäure beträgt etwa 180 ccm. Das Quecksilberdoppelsalz wird aus 250—300 ccm n/5-Salzsäure umkrystallisiert. Es wiegt dann 0,8 g. Die Rohbase stellt eine weiße krystallinische, bei 82° schmelzende Substanz dar. Umkry-

stallisation aus absolutem Alkohol und Benzol erhöht den Schmelzpunkt auf 88°.

0,1865 g gaben 9,22 ccm N bei 22° und 741 mm.

Berechnet für C ₁₉ H ₁₉ N:		Gefunden:
N	5,86	5,57 %

Das 2-Phenyl-4-äthyl-6,8-dimethyl-chinolin kristallisiert aus Alkohol in farblosen, meist fächerförmig angeordneten Nadeln, die sich leicht in Benzol, Benzin und Tetrachlorkohlenstoff lösen.

Das Chlorhydrat bildet kleine, farblose, leicht lösliche, das Sulfat lange farblose Nadeln. Das Nitrat erscheint in Form glänzender, langer, starker, in verdünnter Salpetersäure schwer löslicher Nadeln. Quecksilberchlorid fällt aus der salzsauren Lösung der in Frage stehenden Base farblose, meist verfilzte, Kaliumchromat kurze, gelbe Nadeln, Ferrocyankalium kleine dunkle Krystalle. Jod-Jodkalium erzeugt in der schwefelsauren Lösung dieses Chinolinderivates einen Niederschlag dunkler, undeutlich ausgebildeter Krystalle. Das Pikrat kommt aus Alkohol in schönen gelben, prismatischen Krystallen vom Schmp. 158°.

2-Phenyl-4-äthyl-8-methoxy-chinolin,



5 g o-Anisidin-chlorhydrat, 5 g Benzal-äthylmethylketon, 0,35 ccm konz. Salzsäure (D. 1,19) und 3,1 ccm Wasser werden unter den bereits genannten Bedingungen 24 Stunden erhitzt. Dann wird das gesamte Reaktionsprodukt mit Äther und 1:100 verdünnter Salzsäure im Scheidetrichter behandelt, die vereinigten, filtrierten salzsauren Auszüge mit Sublimatlösung versetzt und das erlangte Quecksilberdoppelsalz aus 100 Teilen n/10-Salzsäure umkristallisiert. Die Menge desselben beträgt nach dem Trocknen 2,33 g. Die freie Base — durch Zerlegung dieses Salzes mit Schwefelwasserstoff erhalten — bildet ein hellbraunes, sehr niedrig schmelzendes Pulver, welches aus trockenem Äther farblose, starke prismatische Krystalle ergibt. Schmp. 70°. Umkristallisation dieses Produktes aus Benzin liefert große, an den Enden abgeschrägte Prismen vom Schmp. 76°.

0,1487 g gaben 7,31 ccm N bei 20° und 786 mm.

Berechnet für C ₁₈ H ₁₇ ON:		Gefunden:
N	5,82	5,41 %

Das 2-Phenyl-4-äthyl-8-methoxy-chinolin löst sich leicht in kaltem Benzol und Tetrachlorkohlenstoff, etwas schwerer in absolutem Alkohol, in Benzin erst beim Erwärmen.

Das Chlorhydrat bildet sehr leicht lösliche, meist strahlig angeordnete Nadeln. Das Sulfat farblose, oft zu Rosetten vereinigte Krystalle. Das Nitrat erscheint in Form undeutlicher Krystalle. Quecksilberchlorid fällt aus der salzsauren Lösung dieses Chinolinderivates farblose verästelte Nadeln, Kaliumchromat einen beim Erwärmen leicht löslichen Niederschlag, der aus langen gelben, schön ausgebildeten Nadeln besteht, Ferrocyanium undeutliche Krystalle. Jod-Jodkalium erzeugt in der schwefelsauren Lösung der Base eine Fällung kleiner dunkler Krystalle. Das Pikrat kommt aus Alkohol in gut ausgebildeten, meist rosettenförmig angeordneten Nadeln vom Schmp. 140°.

2-Phenyl-4-äthyl-5- (oder -7)-methyl-chinolin,
 $C_6H_5.C_2H_4.N.C_2H_5.CH_3$

5,2 g m-Toluidin-chlorhydrat und 5,6 g Benzal-äthylmethylketon, 0,55 ccm konz. Salzsäure (D. 1,19) und 3,8 ccm Wasser werden wie beschrieben 24 Stunden erhitzt. Zum Auskochen des Kolbeninhaltes werden etwa 300 ccm 1:100 verdünnter Salzsäure benötigt. Das Quecksilberdoppelsalz wird aus ungefähr 900 ccm n/10-Salzsäure umkrystallisiert. Die Menge beträgt dann 3,6 g. Zerlegung desselben mit Schwefelwasserstoff und Alkalisieren der erhaltenen salzsauren Lösung mit Soda liefert ein Öl, das erst nach längerer Zeit zu prismatischen Krystallen erstarrt. Zwecks Reinigung wird dieses Produkt in absolutem Alkohol gelöst, die Lösung filtriert, der Alkohol bei Zimmertemperatur abgedunstet, der Rückstand auf Ton gestrichen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Umkrystallisation der nun erlangten Substanz aus Äther und absolutem Alkohol ergibt farblose, kleine undeutliche Krystalle, die bei 112° schmelzen.

0,1753 g gaben 8,46 ccm N bei 19° und 748 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{17}N$:		Gefunden:
N	5,87	5,89 %

Das 2-Phenyl-4-äthyl-5- (oder -7)-methyl-chinolin löst sich leicht in kaltem Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Benzin und Alkohol, schwerer in Äther.

Das Chlorhydrat bildet kleine undeutliche Krystalle, das Sulfat starke glänzende Nadeln, das Nitrat farblose lange, meist verfilzte

Nadeln. Quecksilberchlorid fällt aus der salzsauren Lösung dieses Chinolinderivates lange verfilzte Nadeln, Kaliumchromat gelbe, haarförmige Nadeln, Ferrocyankalium einen aus kleinen undeutlichen Krystallen bestehenden, schwer löslichen Niederschlag. Jod-Jodkalium erzeugt in der schwefelsauren Lösung der Base eine Fällung langer, oft zu Büscheln vereinigter Nadeln. Das Pikrat kommt aus Alkohol in plattenförmigen, in Drusen angeordneten Krystallen, die bei 185° schmelzen und sich bei 198° zersetzen.

2-Phenyl-4-äthyl-5- (oder -7)-oxy-chinolin,
 $C_6H_5 \cdot C_6H_4N \cdot C_2H_5 \cdot OH$

Erhitzen der Komponenten im offenen Gefäß lieferte im vorliegenden Falle kein befriedigendes Resultat. Hingegen nahm die Kondensation einen günstigen Verlauf, als die Ausgangsstoffe und Zusätze im geschlossenen Rohr längere Zeit im siedenden Wasserbade erwärmt wurden.

1,5 g m-Aminophenol-chlorhydrat, 3 g Benzal-äthylmethylketon, 3 Tropfen konz. Salzsäure (D. 1,19) und 5 Tropfen Wasser werden in einer Bombe 48 Stunden im siedenden Wasserbade erhitzt. Zur Extraktion des Reaktionsproduktes werden etwa 300 ccm 1:100 verdünnte Salzsäure gebraucht. Die Menge des aus 150 ccm n/10-Salzsäure umkrystallisierten Quecksilberdoppelsalzes beträgt 1,45 g. Die daraus gewonnene freie Base bildet ein gelbbraunes krystallinisches Pulver, das bei 203° schmilzt. Mehrmalige Umkrystallisation dieses Produktes aus absolutem Alkohol liefert farblose Nadeln vom Schmp. 219°.

0,1786 g gaben 8,87 ccm N bei 19° und 738 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{15}ON$:	Gefunden:
N 5,82	5,51 %

Das 2-Phenyl-4-äthyl-5- (oder -7)-oxychinolin löst sich leicht in kaltem Benzol und Tetrachlorkohlenstoff.

Das Chlorhydrat bildet lange, farblose, oft zu Drusen vereinigte prismatische Krystalle, das Sulfat kleine, meist zu kugeligen Aggregaten zusammengesetzte Nadeln. Das Nitrat erscheint in Form langer zugespitzter, büschelförmig angeordneter Nadeln. Quecksilberchlorid fällt aus der salzsauren Lösung dieses Chinolinderivates schwer lösliche, stark verfilzte Nadeln, Kaliumchromat kleine gelbe, meist zu Rosetten vereinigte Nadeln, Ferrocyankalium kleine bläuliche, undeutliche Krystalle. Jod-Jodkalium erzeugt in der schwefelsauren Lösung der Base eine Fällung dunkel gefärbter Nadeln. Das Pikrat

kommt aus Alkohol in gut ausgebildeten gelben, würfelförmigen Krystallen vom Schmp. 211°.

2-Phenyl-4-äthyl-5- (oder -7)-methoxy-chinolin,
 $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot N \cdot C_2H_5 \cdot OCH_3$

0,5 g 2-Phenyl-4-äthyl-5- (oder -7)-oxychinolin (Schmp. 218°) werden mit 7 g absolutem Alkohol, der 0,19 g Kalilauge enthält, bis zur völligen Lösung der Substanz auf dem Wasserbad unter Rückflußkühlung erwärmt. Dann wird abgekühlt, 0,47 g Methyljodid zugefügt und die Flüssigkeit 24 Stunden im Sieden erhalten.

Der Kolbeninhalt wird in Wasser gegossen, dieses mit etwas Kalilauge versetzt, mit Äther ausgeschüttelt, die vereinigten ätherischen Extrakte mit Stangenkali getrocknet und durch Destillation eingeengt. Die braune, wachsartige Ausscheidung wird in verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung nach Zusatz von ein wenig Tierkohle heiß filtriert, kalt alkaliert und wie vorstehend mit Äther behandelt. Das nun gewonnene bei 45° schmelzende Produkt ist krystallinisch. Ausbeute 0,25 g. Umkrystallisation aus Äther und Petroläther liefert farblose, glänzende lange Nadeln vom Schmp. 52°.

0,1886 g gaben 9,47 ccm N bei 24° und 741 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{17}ON$:	Gefunden:
N	5,46%
5,32	

Das 2-Phenyl-4-äthyl-5- (oder -7)-methoxychinolin löst sich leicht in Äther, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, etwas schwerer in Alkohol und Petroläther.

Das Chlorhydrat bildet farblose, breite, meist sternförmig angeordnete Nadeln, das Sulfat prismatische Krystalle, das Nitrat große, glänzende, oft zu Büscheln vereinigte Nadeln, welche sich in heißer verdünnter Salpetersäure schwer lösen. Quecksilberchlorid fällt aus der salzsauren Lösung dieses Chinolinderivates kurze farblose Nadeln, Kaliumchromat einen beim Erhitzen leicht löslichen Niederschlag, der aus langen, gelben, zugespitzten Nadeln besteht, Ferrocyankalium kleine Nadeln. Jod-Jodkalium erzeugt in der schwefelsauren Lösung der Substanz eine Fällung dunkelgefärbter, stark verfilzter Nadeln.

2-Phenyl-4-äthyl-5- (oder -7)-äthoxy-chinolin,
 $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot N \cdot C_2H_5 \cdot OC_2H_5$

5,4 g m-Phenetidin-chlorhydrat, 5 g Benzal-äthylmethylketon, 0,5 ccm konz. Salzsäure (D. 1,19) und 3,3 ccm

Wasser werden 20 Stunden wie früher erhitzt, hierauf der Inhalt des Kolbens sechsmal mit je 80 ccm 1:100 verdünnter Salzsäure ausgekocht und das Quecksilberdoppelsalz aus 320 Teilen n/10-Salzsäure umkrystallisiert. Ausbeute 6,5 g. Die Rohbase stellt ein hellbraunes krystallinisches Pulver dar. Schmp. 115°. Umkrystallisation aus absolutem und verdünntem Alkohol liefert farblose, große würfelförmige Krystalle vom Schmp. 118°.

0,1642 g gaben 7,68 ccm N bei 22° und 756 mm.

Berechnet für $C_{19}H_{19}ON$:		Gefunden:
N	5,05	5,21 %

Das 2-Phenyl-4-äthyl-5- (oder -7) - äthoxy-chinolin löst sich leicht in kaltem Benzol und Tetrachlorkohlenstoff, schwerer in Alkohol und Benzin.

Das Chlorhydrat bildet farblose, schwer lösliche Nadeln, das Sulfat meist zu kugelförmigen Drusen vereinigte Nadeln. Das Nitrat erscheint in Form von farblosen haarförmigen Nadeln. Quecksilberchlorid fällt aus der salzsauren Lösung der Base schwer lösliche, unendlich ausgebildete Nadeln, Kaliumchromat einen in der Wärme löslichen Niederschlag, der aus gelben zugespitzten Nadeln besteht, Ferrocyankalium feine Nadeln. Jod-Jodkalium erzeugt in der schwefelsauren Lösung dieses Chinolinderivates eine Fällung dunkelgefärbter, oft zu Dusen vereinigter Nadeln. Das Pikrat kommt aus Alkohol in gelben, schön ausgebildeten, hexagonalen Krystallen, welche bei 215—216° schmelzen.

2-Phenyl-4-äthyl-6-methyl-chinolin,



5 g p-Toluidin-chlorhydrat, 5,5 g Benzal-äthylmethylketon, 0,35 ccm konz. Salzsäure (D. 1,19) und 2,5 ccm Wasser werden 20 Stunden wie vorstehend erhitzt. Das zur Extraktion des Reaktionsproduktes erforderliche Quantum 1:100 verdünnter Salzsäure beträgt 300 ccm. Das Quecksilberdoppelsalz wird aus der 100fachen Menge 1:5 verdünnter Salzsäure umkrystallisiert. Es wiegt dann 2,05 g. Die Rohbase ist ein gelblich-weiß gefärbtes Pulver, das bei 101—103° schmilzt. Umkrystallisation aus Alkohol und Benzin liefert weiße lange, stumpfe Nadeln vom Schmp. 109°.

0,1222 g gaben 6,6 ccm N bei 26° und 748 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{17}N$:		Gefunden:
N	5,67	5,86 %

Das 2-Phenyl-4-äthyl-6-methyl-chinolin löst sich leicht in Benzol und Tetrachlorkohlenstoff, schwerer in absolutem Alkohol und Benzin.

Das Chlorhydrat bildet farblose, an den Enden zugespitzte Nadeln, das Sulfat glänzende prismatische Nadeln, das Nitrat lange Nadeln, welche in siedender Salpetersäure schwer in Lösung gehen. Quecksilberchlorid fällt aus der salzsauren Lösung dieses Chinolin-derivates weiße, haarförmige verfilzte Nadeln, Kaliumchromat einen Niederschlag, der aus kurzen gelben, oft zu Drusen vereinigten Nadeln besteht, Ferrocyanium schwer lösliche, undeutliche Krystalle. Jod-Jodkalium erzeugt in der schwefelsauren Lösung der Base eine Fällung kurzer, dunkler, in Büscheln angeordneter Nadeln. Das Pikrat kommt aus Alkohol in gelben, rhomboedrischen Krystallen vom Schmelzpunkt 188°, die auch in siedendem Alkohol schwer löslich sind.

2-Phenyl-4,6-diäthyl-chinolin,
 $C_6H_5 \cdot C_6H_4N \cdot (C_2H_5)_2$

2 g p-Amido-äthylbenzol-chlorhydrat, 3,2 g Benzal-äthylmethylketon, 4 Tropfen konz. Salzsäure (D. 1,19) und 2 ccm Wasser werden wie früher 12 Stunden erhitzt und die angestrebte Base als Pikrat isoliert. Seine Menge beträgt im Mittel 0,03 g. Mehrmalige Umkrystallisation aus Äther liefert große, gelbe, plattenförmige Krystalle, die bei 158° schmelzen.

0,1252 g gaben 13,24 ccm N bei 19° und 738 mm.

Berechnet für $C_{22}H_{27}O_7N_4$:		Gefunden:
N	11,42	11,74 %

Mehrfache Variation der Bedingungen ließen keine bessere Ausbeute erlangen. — Zufolge Mangels an Ausgangsstoff unterblieb vorläufig die Darstellung des freien 2-Phenyl-4,6-diäthyl-chinolins.

2-Phenyl-4-äthyl-6-chlor-chinolin,
 $C_6H_5 \cdot C_6H_4N \cdot C_2H_5 \cdot Cl$

5,6 g p-Chloranilin-chlorhydrat, 5,6 g Benzal-äthylmethylketon, 3 Tropfen konz. Salzsäure (D. 1,19) und 1,25 ccm Wasser werden 16 Stunden wie beschrieben erhitzt. Für das Auskochen des Kolbeninhaltes sind etwa 800 ccm 1:100 verdünnter Salzsäure erforderlich. 1 Teil des Quecksilberdoppelsalzes löst sich in 100 Teilen n/10-Salzsäure. Aus dieser um-

krystallisiert, beträgt die Menge desselben 0,47 g. Die Rohbase stellt ein weißes niedrig schmelzendes Pulver dar, welches sich beim Liegen an der Luft braun färbt. Umkrystallisation aus absolutem Alkohol und Benzin liefert aus ersterem farblose, kleine undeutliche Krystalle vom Schmp. 65—66°.

0,1654 g gaben 7,81 ccm N bei 19° und 738 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{14}NCl$:	Gefunden:
N 5,23	5,24 %

Das 2-Phenyl-4-äthyl-6-chlor-chinolin löst sich leicht in Benzol und Benzin, etwas schwerer in Alkohol.

Das Chlorhydrat bildet farblose lange Nadeln, das Sulfat lange stark verfilzte Nadeln, das Nitrat glänzende, lange, starke Nadeln. Quecksilberchlorid fällt aus der salzsauren Lösung dieses Chinolin-derivates lange haarförmige Nadeln, Kaliumchromat kleine gelbe Nadeln, Ferrocyankalium kleine dunkle Krystalle. Jod-Jodkalium erzeugt in der schwefelsauren Lösung der Base eine Fällung dunkel gefärbter, langer, meist verfilzter Nadeln. Das Pikrat kommt aus Alkohol in großen, prismatischen Krystallen vom Schmp. 170°.

2-Phenyl-4-äthyl-6-oxy-chinolin,



3,6 g p-Amino-phenol-chlorhydrat, 4 g Benzal-äthyl-methylketon, 0,4 ccm Salzsäure (D. 1,19) und 2 ccm Wasser werden 40 Stunden wie mitgeteilt erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird mit etwa 400 ccm 1 : 100 verdünnter Salzsäure extrahiert, das Quecksilberdoppelsalz aus der 100fachen Menge n/10-Salzsäure umkrystallisiert. Es wiegt dann 0,5 g. Die Rohbase bildet ein gelbes krystallinisches Pulver, dessen Schmelzpunkt bei 143—145° liegt. Zur Reinigung wird diese Substanz zunächst in Salzsäure gelöst, die Lösung filtriert, in der Kälte mit Ammoniak alkalisch gemacht und nun der erhaltene und im Vakuum getrocknete Niederschlag aus absolutem Alkohol und Benzol umkrystallisiert. Aus ersterem kommen schön ausgebildete farblose, meist zu Rosetten vereinigte Nadeln, die bei 149° schmelzen.

0,1921 g gaben 9,54 ccm N bei 17° und 743 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{15}ON$:	Gefunden:
N 5,62	5,61 %

Das 2-Phenyl-4-äthyl-6-oxy-chinolin löst sich leicht in Methyläthylketon, schwerer in Alkohol, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff.

Das Chlorhydrat bildet schwer lösliche, farblose, kurze, meist sternförmig angeordnete Nadeln, das Sulfat hellgelbe Nadeln, das Nitrat farblose, gut ausgebildete, verästelte Nadeln. Quecksilberchlorid fällt aus der salzsauren Lösung dieses Chinolinderivates farblose, haarförmige Nadeln. Kaliumchromat kleine gelbe, meist zu Drusen vereinigte Krystalle, Ferrocyankalium bläuliche, kleine undeutliche Krystalle. Jod-Jodkalium erzeugt in der schwefelsauren Lösung der Base einen Niederschlag kleiner, dunkel gefärbter, stark verfilzter Nadeln. Das Pikrat kommt aus Alkohol in gelben, schön ausgebildeten, hexagonalen Krystallen, welche bis 204° unter Zersetzung schmelzen. Das Kalisalz erscheint aus 88-prozent. Lauge, in, in dieser schwer lösliche, farblose, lange, feine Nadeln.

2-Phenyl-4-äthyl-6-methoxy-chinolin,
 $C_6H_5 \cdot C_6H_4N \cdot C_2H_5 \cdot OCH_3$

5,4 g o-Anisidin-chlorhydrat, 5,5 g Benzal-äthylmethylketon, 0,33 ccm konz. Salzsäure (D. 1,19) und 4,5 ccm Wasser werden 24 Stunden wie vorstehend angegeben erhitzt. Der Inhalt des Kolbens wird mit 400 ccm 1:100 verdünnter Salzsäure ausgekocht und das Quecksilberdoppelsalz aus 200 Teilen n/10-Salzsäure umkrystallisiert. Ausbeute 2,75 g. Die freie Base ist ein hellbraunes Pulver, das unter dem Mikroskop aus großen, meist zu Drusen vereinigten Krystallen vom Schmelzpunkt 189° besteht. Umkrystallisation aus absolutem und verdünntem Alkohol, welche — stark verdünnte — Lösung fluoresciert, liefert, oft sternförmig angeordnete Nadeln, die bei 193° schmelzen.

0,1945 g gaben 8,95 ccm N bei 19° und 736 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{17}ON$:		Gefunden:
N	5,32	5,10 %

Das 2-Phenyl-4-äthyl-6-methoxy-chinolin löst sich leicht in absolutem Alkohol, schwerer in Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Benzin.

Das Chlorhydrat bildet farblose, stark glänzende, lange Nadeln, das Sulfat farblose, stark glänzende, meist verfilzte Nadeln. Das Nitrat erscheint in Form langer, starker, prismatischer Krystalle. Quecksilberchlorid fällt aus der salzsauren Lösung dieses Chinolinderivates schwer lösliche kurze Nadeln, Kaliumchromat gelbe, oft zu

Drusen vereinigte zugespitzte Nadeln, Ferrocyanokalium einen aus kleinen undeutlichen Krystallen bestehenden Niederschlag. Jod-Jodkalium erzeugt in der schwefelsauren Lösung der Base eine Fällung kleiner, dunkler stark verfilzter Nadeln. Das Pikrat kommt aus Alkohol in schön ausgebildeten gelben, rhomboedrischen Krystallen vom Schmp. 178°.

2-Phenyl-4-äthyl-6-äthoxy-chinolin,
 $C_6H_5 \cdot C_6H_4N \cdot C_2H_5 \cdot OC_2H_5$

4,5 g p-Phenetidin-chlorhydrat, 4,1 g Benzal-äthylmethylketon, 0,25 ccm konz. Salzsäure (D. 1,19) und 2 ccm Wasser werden 24 Stunden unter den bereits genannten Bedingungen erhitzt. Zur Extraktion der Reaktionsmasse werden etwa 250 ccm 1:100 verdünnter Salzsäure benötigt. Das Quecksilberdoppelsalz wird aus 260 Teilen n/10-Salzsäure umkrystallisiert. Es wiegt dann 1,49 g. Die Rohbase bildet ein gelbes krystallinisches Pulver vom Schmp. 118°. Umkrystallisation aus absolutem Alkohol und Benzin ergibt aus ersterem Lösungsmittel farblose, starke und sehr lange Nadeln, die bei 122—128° schmelzen.

0,1866 g gaben 9,02 ccm N bei 21° und 742 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{16}ON$:

Gefunden:

N

5,05

5,84 %

Das 2-Phenyl-4-äthyl-6-äthoxy-chinolin löst sich leicht in Benzol und Tetrachlorkohlenstoff, schwerer in absolutem Alkohol und Benzin.

Das Chlorhydrat bildet farblose, stark glänzende, haarförmige Nadeln, welche sich in verdünnter Salzsäure in der Siedehitze lösen. Das Sulfat stellt seidenglänzende, haarförmige Nadeln dar. Das Nitrat erscheint in Form von farblosen, dünnen, meist verfilzten Nadeln. Quecksilberchlorid füllt aus der salzsauren Lösung des in Frage stehenden Chinolinderivates feine farblose, schwer lösliche Nadeln, Kaliumchromat einen leicht löslichen Niederschlag, der aus kleinen gelben, meist zu Drusen vereinigten, undeutlichen Krystallen besteht. Ferrocyanokalium kleine zugespitzte, leicht lösliche, farblose Nadeln. Jod-Jodkalium bildet in der schwefelsauren Lösung der Base eine Fällung gelber, stark verfilzter Nadeln. Das Pikrat kommt aus Alkohol in gelben würfelförmigen Krystallen vom Schmp. 189°.

2-Phenyl-4-äthyl-6-(iso)-butyloxy-chinolin,
 $C_6H_5 \cdot C_6H_4N \cdot C_2H_5 \cdot OC_4H_9$

0,2 g 2-Phenyl-4-äthyl-6-oxy-chinolin (Schmp. 149°), gelöst in 2 ccm absolutem Alkohol, werden mit 1 g einer

7,5 Prozent. absoluten alkoholischen Kalilauge versetzt und diese Lösung nach Hinzufügen von 0,25 g Iso-butyljodid 14 Stdn. unter Rückflußkühlung auf dem Wasserbad erwärmt. Dann wird der Inhalt des Kolbens in Eiswasser gegossen, wobei ein weißer flockiger Niederschlag entsteht, einige Zeit Luft durch die Flüssigkeit geleitet, diese mit einigen Tropfen Kalilauge alkalisch gemacht und 8 Tage im Kühlschrank stehen gelassen. Es fällt ein krystallinischer Niederschlag aus, welcher abgesaugt und halogenfrei gewaschen wird. Nach Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure beträgt die Menge desselben 0,22 g. Der Schmelzpunkt liegt bei 96°. Mehrmalige Umkrystallisation aus absolutem Alkohol liefert lange farblose, achteckige Plättchen, die bei 102° schmelzen.

0,1810 g gaben 5,40 ccm N bei 23° und 740 mm.

Berechnet für $C_{21}H_{23}ON$:	Gefunden:
N 4,59	4,50 %

Das 2-Phenyl-4-äthyl-6-(iso)-butyl-oxy-chinolin löst sich leicht in den gebräuchlichsten der organischen Lösungsmittel.

Das Chlorhydrat bildet farblose, haarförmige Nadeln. Das Sulfat unendlich ausgebildete Krystalle, welche sich in heißer verdünnter Schwefelsäure leicht lösen. — Diese Lösung fluoresciert grün. — Das Nitrat erscheint in Form glänzender, dünner langer Nadeln. Quecksilberchlorid fällt aus der salzsauren Lösung dieses Äthers kleine, farblose, stark verfilzte Nadeln, Kaliumchromat einen in der Wärme leicht löslichen Niederschlag, der aus gelben, kleinen undeutlichen Krystallen besteht, Ferrocyankalium kleine grüne, oft zu Drusen vereinigte Nadeln. Jod-Jodkalium erzeugt in der schwefelsauren Lösung dieses Chinolinderivates eine Fällung dunkler, feiner Nadeln.

2-Phenyl-4-äthyl-6-(iso)-amyloxy-chinolin,
 $C_6H_5 \cdot C_6H_4N \cdot C_2H_5 \cdot OC_5H_{11}$

0,2 g 2-Phenyl-4-äthyl-6-oxy-chinolin, gelöst in 2 ccm absolutem Alkohol, 1 g einer 7,5 Prozent. absoluten alkoholischen Kalilauge und 0,21 g Iso-amylobromid werden wie eben beschrieben erhitzt, und der Versuch in gleicher Weise aufgearbeitet. Ausbeute 0,25 g. Schmp. 87°. Mehrmalige Umkrystallisation aus verdünntem Alkohol liefert farblose, zugespitzte Nadeln, welche bei 91° schmelzen.

0,1020 g gaben 6,61 ccm N bei 22° und 744 mm.

Berechnet für $C_{13}H_{12}ON$:		Gefunden:
N	4,88	4,50 %

Das 2-Phenyl-4-äthyl-6-(iso)amyl-oxy-chinolin löst sich leicht in kaltem Benzol und Tetrachlorkohlenstoff, etwas schwerer in Alkohol und Benzin.

Das Chlorhydrat bildet lange, farblose, in verdünnter Salzsäure schwer lösliche Nadeln. Das Sulfat stellt kleine, farblose, meist zu Drusen vereinigte, undeutliche Krystalle dar, welche in siedender verdünnter Schwefelsäure leicht in Lösung gehen. — Diese Lösung zeigt eine bläuliche Fluorescenz. — Das Nitrat erscheint in Form großer farbloser, stark glänzender, schwer löslicher Nadeln. Quecksilberchlorid fällt aus der salzsauren Lösung dieses Äthers farblose Nadeln, Kaliumchromat einen schwer löslichen Niederschlag, der aus kurzen, gelben starken Nadeln besteht, Ferrocyanium dunkle, kleine Nadeln. Jod-Jodkalium erzeugt in der schwefelsauren Lösung der Base Ausscheidung eines dunkelroten Öles, das nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt.

2-Phenyl-4-äthyl-6-allyloxy-chinolin.



0,4 g 2-Phenyl-4-äthyl-6-oxy-chinolin, gelöst in 4 ccm absolutem Alkohol, 2 g einer 7,5 prozent. absoluten alkoholischen Kalilauge und 0,32 g Allylbromid werden wie früher erhitzt und der Versuch in gleicher Weise aufgearbeitet. Ausbeute 0,35 g. Schmp. 109°. Umkrystallisation aus absolutem Alkohol und Benzin liefert aus ersterem breite, farblose, an den Enden abgeschrägte Nadeln, die bei 116° schmelzen.

0,0940 g gaben 4,09 ccm N bei 20° und 738 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{18}ON$:		Gefunden:
N	4,84	4,82 %

Das 2-Phenyl-4-äthyl-6-allyloxy-chinolin löst sich leicht in Benzol und Tetrachlorkohlenstoff und Benzin, etwas schwerer in absolutem Alkohol.

Das Chlorhydrat bildet farblose, seidig glänzende, haarförmige Nadeln, das Sulfat große starke, beim Erhitzen leicht lösliche Nadeln. Das Nitrat farblose, würfelförmige Krystalle, welche in siedender verdünnter Salpetersäure mit bläulicher Fluorescenz in Lösung gehen. Quecksilberchlorid fällt aus der salzsauren Lösung des Äthers kleine farblose, verfilzte Nadeln, Kaliumchromat einen in der Hitze leicht löslichen Niederschlag, der aus gelben, schön ausgebildeten, zugespitzten

Nadeln besteht, Ferrocyankalium leicht lösliche, grüne, undeutliche Krystalle. Jod-Jodkalium erzeugt in der schwefelsauren Lösung der Substanz einen Niederschlag kurzer, stark verfilzter Nadeln.

2-Phenyl-4-äthyl-6-phenacyloxy-chinolin,
 $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot N \cdot C_6H_5 \cdot OCH_2CO C_6H_5$

0,2 g 2-Phenyl-4-äthyl-6-oxy-chinolin, gelöst in 2 ccm absolutem Alkohol, 1 g einer 7,5 prozent. absoluten alkoholischen Kalilauge und 0,21 g Phenacylchlorid werden wie oben angegeben erhitzt und aufgearbeitet. Ausbeute an rohem, bei 91° schmelzendem Äther 0,16 g. Mehrmalige Umkrystallisation aus Alkohol und Benzol liefert aus ersterem dicke, farblose, glänzende quadratische Platten, deren Schmelzpunkt bei 136° liegt.

0,1190 g gaben 3,96 ccm N bei 19° und 742 mm.

Berechnet für $C_{26}H_{21}O_2N$:	Gefunden:
N	3,81
	3,72%

Das 2-Phenyl-4-äthyl-6-phenacyloxy-chinolin ist leicht löslich in den gebräuchlichsten der organischen Lösungsmittel.

Das Chlorhydrat bildet, in heißer verdünnter Salzsäure schwer lösliche, farblose, oft zu Drusen vereinigte, prismatische Krystalle, das Sulfat farblose würfelförmige Krystalle, das Nitrat glänzende, lange zugespitzte Nadeln, die in siedender verdünnter Salpetersäure schwer löslich sind. Quecksilberchlorid fällt aus der salzsauren Lösung dieser Substanz leicht lösliche, farblose, haarförmige Krystalle, Kaliumchromat einen leicht löslichen Niederschlag, der aus kleinen, gelben, oft verästelten Nadeln besteht, Ferrocyankalium farblose undeutliche Krystalle. Jod-Jodkalium erzeugt in der schwefelsauren Lösung in Frage stehender Base eine Fällung dunkel gefärbter langer Nadeln.

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Deutschen
Universität in Prag

Zur Kenntnis der Arylamide aromatischer Carbon- und Sulfosäuren

Von Kurt Heller

(Eingegangen am 18. Dezember 1928)

Das Bestreben, Reagenzien für die anorganische Analyse zu erhalten, führte zur Darstellung der hier beschriebenen Stoffe. Als Ausgangssubstanzen dienten hauptsächlich Säurechloride und Amine. Die erhaltenen Arylamide der aromatischen Säuren wurden, soweit sie Nitrogruppen enthielten, reduziert und aus den entsprechenden Amino- bzw. Azoverbindungen durch Kondensation der Hydrazinchlorhydrate mit Acet- bzw. Benzoylessigester Pyrazolone erhalten. Später zeigte sich, daß viele der hergestellten Arylamide und Pyrazolone sehr schön mit Diazokörpern zu in Alkali unlöslichen Farbstoffen kuppeln.

Experimenteller Teil

(Mit Heinrich Sturm)

Sulfarylamide

Ihre Darstellung erfolgt aus Säurechloriden und Arylamiden derart, daß diese, in Anlehnung an die Vorschriften von Frederice Reverdin und Pierre Crepieux¹⁾, unter Zusatz des zur Neutralisation nötigen Äquivalentgewichtes an Soda in Gegenwart eines Überschusses von Toluol, Xylol oder Solventnaphtha auf dem Wasserbade unter Rühren erhitzt werden. Das Kondensationsprodukt befreit man durch Wasserdampfdestillation des Carbonat-alkalischen Gemisches von

¹⁾ Ber. 34, 2992 (1901).

Kohlenwasserstoff und dem unveränderten Arylamid. Die Hauptmenge des Sulfarylamids krystallisiert gewöhnlich beim Erkalten aus, der Rest kann durch Neutralisation mit Salzsäure gefällt werden. Lösen in Kalilauge und Fällen mit Salzsäure gestatten eine weitere Reinigung.

Zur Reduktion von Nitroprodukten werden in Anlehnung an die Angaben von H. Rupe und A. Braun¹⁾ 25 g Ferrum reductum mit 100 ccm Wasser und 5 ccm Eisessig zur Einleitung der Reaktion auf dem Wasserbade 15 Minuten erhitzt, in dieses Reaktionsgemisch 15 g des mit Wasser aufgeschlämmten Nitroproduktes allmählich eingetragen und unter Rühren 3 bis 4 Stunden am Wasserbade erwärmt. Die in Wasser meist schwer löslichen Anilide können gewöhnlich durch Lösen in Kalilauge und Neutralisation des Filtrats mit Salzsäure isoliert werden. Die Ausbeuten der nach diesem Verfahren erhaltenen Nitrokörper sind im Mittel 90%, die der Aminoprodukte etwa 80% bezogen auf die Nitrokörper.

Amino-naphthalin-sulfanilide,
($H_2N.C_{10}H_8.SO_2.HN.C_6H_5$)

Die nach den Angaben von Erdmann und Suevern²⁾ hergestellten 1,5-, 1,8-, 1,6- und 1,7-Nitronaphthalinsulfchloride wurden durch Verreiben mit 2 Mol Anilin in die Anilide verwandelt.³⁾

1,5-Aminonaphthalinsulfanilid. Das 1,5-Nitronaphthalinsulfanilid konnte bisher nicht krystallisiert erhalten werden. Es wurde daher die gewonnene hellbraune Masse zu 1,5-Aminonaphthalinsulfanilid reduziert, das aus Benzol in hellgelben Blättchen vom Schmp. 171° krystallisiert.

9,140 mg gaben 0,780 ccm N bei 22° und 744 mm.

Ber. 9,40% N. Gef. 9,67% N.

Das 1,8-Aminonaphthalinsulfanilid wird in Äther gelöst, wobei das schwer lösliche Nitroprodukt im Rückstande bleibt. Beim Abdunsten des Äthers bleiben gelbe Nadeln, welche durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Wasser ge-

¹⁾ Ber. 34, 3522 (1901).

²⁾ Ann. Chem. 275, 230—256 (1893).

reinigt werden. Das Anilid ist schwer löslich in verdünnter Salzsäure und schmilzt bei 132—140°.

3,197 mg gaben 0,268 ccm N bei 23° und 744 mm.

Ber. 9,40% N. Gef. 9,46% N.

1,6-Aminonaphthalinsulfanilid läßt sich aus Wasser umkrystallisieren. Es bildet feine Nadelchen vom Schmp. 127 bis 128°.

6,022 mg gaben 0,491 ccm N bei 19° und 749 mm.

Ber. 9,40% N. Gef. 9,39% N.

1,7-Aminonaphthalinsulfanilid, erhalten durch Reduktion des entsprechenden Nitroproduktes, krystallisiert aus Wasser in Nadeln vom Schmp. 146—147°.

3,700 mg gaben 0,308 ccm N bei 22° und 746 mm.

Ber. 9,40% N. Gef. 9,46% N.

1,4-Aminonaphthalinsulfanilid wird aus 7 g 1,4-Acetylnaphthionsäureanilid¹⁾ durch 3stündiges Kochen mit 60 ccm n/2-alkoholischer Kalilauge gewonnen. Der Rückstand wird nach dem Abdestillieren des Alkohols in Wasser aufgenommen und die Lösung mit Salzsäure neutralisiert. Es entsteht ein flockiger Niederschlag, aus welchem durch Umkrystallisation aus 50prozent. Alkohol das reine 1,4-Aminonaphthalinsulfanilid erhalten wird. Es schmilzt bei 190°.

6,524 mg gaben 0,546 ccm N bei 20° und 745 mm.

Ber. 9,40% N. Gef. 9,56% N.

o-Amino-p-toluolsulfo-p'-toluid ($H_2N.CH_3.C_6H_3.SO_2.HN.C_6H_4.CH_3$) erhalten aus o-Nitro-p-toluolsulfo-p'-toluid²⁾, ist löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Äther und Ligroin. Es schmilzt aus Alkohol umkrystallisiert bei 128°.

3,989 mg gaben 0,357 ccm N bei 20° und 748 mm.

Ber. 10,14% N. Gef. 10,26% N.

o-Amino-p-toluolsulfo-o'-toluid wird auf die gleiche Weise wie das entsprechende p'-Toluid durch Reduktion des Nitroproduktes²⁾ gewonnen. Löslichkeit und Krystallform sind die der vorher beschriebenen Substanz. Der Schmelzpunkt liegt bei 148°.

¹⁾ Schröter, Ber. 39, 1559 (1906).

²⁾ F. Reverdin, Ber. 34, 3000 (1901).

2,923 mg gaben 0,262 ccm N bei 21° und 742 mm.

Ber. 10,14% N. Gef. 10,16% N.

o-Nitro-*p*-toluolsulfo-*o'*-anisidid, $(O_2N.CH_3.C_6H_4.SO_2.HN.C_6H_4.OCH_3)$, wird durch Kondensation von einem Mol *o*-Nitro-*p*-toluolsulfochlorid mit einem Mol *o*-Anisidin erhalten. Es krystallisiert aus Alkohol und Eisessig in gelben Nadeln, welche bei 135° schmelzen.

3,276 mg gaben 0,251 ccm N bei 27° und 742 mm.

Ber. 8,69% N. Gef. 8,50% N.

o-Amino-*p*-toluolsulfo-*o'*-anisidid läßt sich durch Umkrystallisieren aus Eisessig bequem reinigen. Man erhält es in schönen farblosen Nadeln vom Schmp. 128°.

3,409 mg gaben 0,285 ccm N bei 20° und 748 mm.

Ber. 9,58% N. Gef. 9,59% N.

Naphtholsulfanilide

Die Darstellung der 2,6- und 1,5-Acetylnaphtholsulfochloride gelingt auf die gleiche Weise wie die von 1,2-Acetylnaphtholsulfochlorid nach Anschütz.¹⁾

Das 2,6-Acetylnaphtholsulfochlorid, $(CH_3.COO.C_{10}H_6.SO_2.Cl)$ krystallisiert aus Chloroform und Ligroin in Nadeln vom Schmp. 107°.

7,861 mg gaben 8,972 mg AgCl.²⁾

Ber. 12,46% Cl. Gef. 12,50% Cl.

8,762 mg gaben 7,017 mg BaSO₄.³⁾

Ber. 11,27% S. Gef. 11,00% S.

1,5 - Acetylnaphtholsulfochlorid krystallisiert aus Chloroform und Ligroin in Nadeln vom Schmp. 129°.

4,257 mg gaben 2,168 mg AgCl.²⁾

Ber. 12,46% Cl. Gef. 12,31% Cl.

Das 2,6-Acetylnaphtholsulfochlorid ergibt bei Behandlung mit Anilin nach den Angaben von Anschütz (a. a. O.) bei leicht erfolgender Abspaltung der Acetylgruppe das schon von Zinke³⁾ hergestellte 2,6-Naphtholsulfanilid, $(OH.C_{10}H_6.SO_2.HN.C_6H_5)$, vom Schmp. 104°.

6,050 mg gaben 0,247 ccm N bei 21° und 749 mm.

Ber. 4,68% N. Gef. 4,67% N.

¹⁾ Ann. 415, 91 (1918).

²⁾ Z. f. analyt. Chemie 71, 117 (1927).

³⁾ Ber. 51, 355 (1918).

Das 1,5-Naphtholsulfanilid, das auf die gleiche Weise wie das 2,6-Naphtholsulfanilid erhalten wird, krystallisiert aus verdünnter Essigsäure in kleinen, meist sternförmig angeordneten Nadelchen vom Schmp. 200°.

9,276 mg gaben bei 0,382 ccm N 28° und 748 mm.

Ber. 4,68% N. Gef. 4,67% N.

Carbonsäureanilide

Eine ziemlich allgemein anwendbare Darstellungsmethode von Carbonsäureaniliden hat Schöpf¹⁾ beschrieben, indem er Säure und Arylamid im Molverhältnis zusammenschmilzt und Phosphor-tri-chlorid zufügt. Eine bedeutende Verbesserung dieser Methode erzielt man durch Zusatz eines indifferenten Lösungsmittels (Toluol, Xylol, Solventnaphtha²⁾) und tropfenweise Zugabe von Phosphor-tri-chlorid bei Siedehitze unter Rühren. Nach 3stündigem Erhitzen wird das Reaktionsprodukt mit Natriumbicarbonat alkalisch gemacht und der Wasserdampfdestillation unterworfen.

Die Reduktion der Nitrokörper zu Aminen erfolgt, wie bei den Sulfaniliden bereits angegeben wurde. Die meisten Aminokörper können durch heißes Wasser aus dem Reaktionsgemisch isoliert und durch Umkrystallisation aus demselben Lösungsmittel gereinigt werden.

o-Chlorbenzoyl-p'-phenylendiamin, (Cl.C₆H₄.CO.HN.C₆H₄.NH₂). Das von Hübner³⁾ erhaltene, nach den Angaben des D.R.P. Nr. 293 897 dargestellte o-Chlorbenzoyl-p-nitranilid ergibt bei der Reduktion — aus Wasser umkrystallisiert — schmutzige violette Nadeln vom Schmelzp. 153°, die bisher nicht entfärbt werden konnten. Die Stickstoffwerte sind im Mittel um 1% zu tief.

p-Nitrobenzoyl-o'-chloranilid, (O₂N.C₆H₄.CO.HN.C₆H₄.Cl), erhält man aus o-Chloranilin und p-Nitrobenzoesäure in Nadeln, die aus Alkohol und Eisessig umkrystallisiert bei 160° schmelzen.

3,638 mg gaben 0,318 ccm N bei 16° und 738 mm.

Ber. 10,14% N. Gef. 10,03% N.

¹⁾ Ber. 25, 2744 (1892).

²⁾ D.R.P. Nr. 264 527 und 293 897.

³⁾ Ann. 222, 194 (1868).

Das p-Aminobenzoyl-o'-chloranilid ist ein farbloses leichtes Pulver vom Schmp. 145°. Es wurde aus dem entsprechenden Nitrokörper durch Reduktion mit Natriumhydro-sulfit in Anlehnung an die Vorschrift von J. Aloy und Rabaut¹⁾ gewonnen.

5,391 mg gaben 0,528 ccm N bei 16° und 748 mm.

Ber. 11,86% N. Gef. 11,20% N.

2,3-Amino-naphthoesäure-arylamide

Diese Substanzen werden aus den Oxykörpern nach den Angaben über die Darstellung von 2,3-Aminonaphthoesäure aus Oxynaphthoesäure²⁾ erhalten.

2,3-Aminonaphthoesäureanilid, ($H_2N.C_{10}H_8.CO.HN.C_6H_5$) aus 2,3-Oxynaphthoesäureanilid ist in Ammoniak und verdünntem Alkohol löslich. Es schmilzt bei 192°.

7,153 mg gaben 0,658 ccm N bei 18° und 748 mm.

Ber. 10,69% N. Gef. 10,55% N.

2,3-Aminonaphthoesäure-2'-naphthylamid, ($H_2N.C_{10}H_6.CO.HN.C_{10}H_7$), bildet ein gelbliches, in Alkohol und Eisessig lösliches Pulver. Aus Wasser umkrystallisiert, schmilzt es bei 110°. Es wird aus 2,3-Oxynaphthoesäure-2'-naphthylamid erhalten.³⁾

6,548 mg gaben 0,501 ccm N bei 17° und 742 mm.

Ber. 8,97% N. Gef. 8,80% N.

Hydrazinchlorhydrate und Pyrazolone

Die meisten Säureanilide mit freien Aminogruppen werden über den Azokörper in das Hydrazinchlorhydrat übergeführt und dieses mit Acet- oder Benzoylessigester zu Pyrazolonen kondensiert. Zum Beispiel werden 8,4 g Aminobenzoesäureanilid mit 10 ccm konzentrierter Salzsäure und wenig Wasser zu einem ganz gleichmäßigen feinen Brei verrieben, dieser mit Wasser auf etwa $\frac{1}{2}$ Liter verdünnt und mit einer Lösung von 3,5 g Natriumnitrit in wenig Wasser bei Zimmertemperatur unter Eiszusatz diazotiert. Die den Azokörper zum Teil abscheidende Mischung bleibt eine Stunde stehen, dann wird sie in eine stark

¹⁾ Bull. Soc. Chim. 33, 654 (1905).

²⁾ Schw. Patent Nr. 115 987.

³⁾ D. R. P. Nr. 264 527.

alkalische Lösung von 15 g Natriumpyrosulfit (etwa 200 ccm) oder der entsprechenden Menge alkalisch gemachter Natriumbisulfitlösung eingegossen, wobei darauf zu achten ist, daß die Flüssigkeit stets deutlich alkalisch auf Phenolphthaleinpapier reagiert; die Temperatur wird durch Eiszusatz auf 10—15° gehalten. Bei 1—2stündigem Stehen fällt ein Teil des Azokörpers aus. Die Abscheidung vervollständigt man durch Zusatz von Salzsäure und filtriert den Azokörper ab. Zu seiner Überführung in das Hydrazinchlorhydrat wird er mit 100 ccm Eisessig übergossen, aufgekocht und mit Wasser verdünnt, wobei größtenteils Lösung eintritt. Mit Salzsäure und Zinkstaub wird bis zur Entfärbung der Lösung reduziert, diese dabei etwa auf die Hälfte eingedampft und filtriert. Durch Verdünnen mit Wasser scheidet sich das Hydrazinchlorhydrat feinpulverig ab. Nach eintägigem Stehen wird filtriert und getrocknet. Die weitere Reinigung ist mit großen Verlusten an Substanz verbunden.

Zur Darstellung des Methylpyrazolons werden 2,5 g des Hydrazinchlorhydrates, 2,4 g entwässertes Natriumacetat und 10 ccm Eisessig bis zum Kochen erhitzt, mit 1,8 g frisch destilliertem Acetessigester versetzt, einige Minuten bis zur Lösung erwärmt und dann stehen gelassen. Das Pyrazolon scheidet sich dabei in kleinen Krystallen ab, die abgesaugt und zuerst mit wenig Eisessig, dann mit verdünnter Essigsäure gewaschen werden.

Die Hydrazinchlorhydrate lösen sich größtenteils in Alkohol und verdünntem Eisessig, woraus sie auch umkrystallisiert werden. Die Pyrazolone lösen sich in Alkohol und Eisessig leicht. Zu ihrer Reinigung werden sie in 2n-Kalilauge gelöst und mit 2n-Salzsäure aus ihrer Lösung abgeschieden. Die erreichten Ausbeuten betragen im Mittel 80—95%, bezogen auf das Hydrazinchlorhydrat.

Das Methylpyrazolon aus o-Amino-p-toluolsulfo-o'-toluid, $(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{O}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{HN} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$, ist ein krystallines hellbraunes Pulver vom Schmp. 116° (aus verdünntem Eisessig).

6,021 mg gaben 0,600 ccm N bei 15° und 740 mm.

Ber. 11,77% N. Gef. 11,50% N.

Das Hydrazinchlorhydrat löst sich in verdünntem Methylalkohol und fällt auf Zusatz von Salzsäure in Blättchen aus. Schmp. 199°.

3,126 mg gaben 0,854 ccm N bei 21° und 742 mm.
Ber. 12,88% N. Gef. 12,84% N.

Das Methylpyrazolon aus o-Amino-p-toluolsulfo-p'-toluid ist ein krystallines rotbraunes Pulver vom Schmelzpunkt 129° (aus verdünntem Eisessig).

4,890 mg gaben 0,483 ccm N bei 17° und 740 mm.
Ber. 11,77% N. Gef. 11,82% N.

Das Hydrazinchlorhydrat schmilzt bei 168°.

Pyrazolone aus p-Toluolsulfo-m'-phenylendiamin.¹⁾

Das Hydrazinchlorhydrat schmilzt bei 179—180°.

3,689 mg gaben 0,428 ccm N bei 17° und 786 mm.
Ber. 13,40% N. Gef. 13,28%.

Das Methylpyrazolon, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{HN} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot (\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3)$, schmilzt, aus verdünntem Alkohol oder Eisessig umkrystallisiert, bei 147°.

5,898 mg gaben 0,619 ccm N bei 17° und 786 mm.
Ber. 12,26% N. Gef. 11,97% N.

Das Phenylpyrazolon, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{HN} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot (\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)$, ist ein braunes Pulver vom Schmp. 168°.

7,769 mg gaben 0,692 ccm N bei 18° und 786 mm.
Ber. 10,87% N. Gef. 10,12% N.

Das Methylpyrazolon aus o-Amino-p-toluol-sulfo-o'-anisidid, $(\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{SO}_2 \cdot \text{HN} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3$, bildet weiße Krystalle vom Schmp. 118° (aus verdünntem Alkohol).

5,121 mg gaben 0,481 ccm N bei 18° und 740 mm.
Ber. 11,26% N. Gef. 10,72% N.

Das Hydrazinchlorhydrat schmilzt bei 196°.

Das Methylpyrazolon aus p-Aminobenzanilid²⁾, $(\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{HN} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, bildet farblose Krystalle vom Schmp. 271° (aus Alkohol und Eisessig).

¹⁾ Gilbert, Thomas, Morgan u. Micklethwait, Journ. Chem. Soc. London 89, 1289 (1906).

²⁾ D.R.P. Nr. 81152.

4,628 mg gaben 0,552 ccm N bei 10° und 744 mm.
Ber. 14,83% N. Gef. 14,10% N.

Ausfärbungen auf Baumwolle.

Entwickler	Farbe
Echtschwarz LB-Base	Rostbraun
Echtblausalz	Naphtholrot

Das Hydrazinchlorhydrat schmilzt, aus Wasser umkrystallisiert, bei 285°.

Pyrazolone aus p-Benzoylphenylendiamin¹⁾

Das Hydrazinchlorhydrat bildet ein weißes Pulver vom Schmp. 273°.

Das Methylpyrazolon, $C_6H_5 \cdot CO \cdot HN \cdot C_6H_4 \cdot (C_3H_3N_2O \cdot CH_3)$, schmilzt bei 233° (aus verdünntem Eisessig).

8,749 mg gaben 0,460 ccm N bei 16° und 744 mm.
Ber. 14,88% N. Gef. 14,19% N.

Ausfärbungen auf Baumwolle.

Entwickler	Farbe
Echtschwarz LB-Base	Lichtrostbraun
Echtblausalz	Hochrot

Das Phenylpyrazolon schmilzt bei 268° (aus 50prozent. Alkohol).

7,204 mg gaben 0,723 ccm N bei 15° und 744 mm.
Ber. 11,88% N. Gef. 11,64% N.

Ausfärbungen auf Baumwolle.

Entwickler	Farbe
Echtschwarz LB-Base	Mitteldrapp
Echtblausalz	Mittelfraise

Pyrazolone aus p-Aminobenzoyl-o'-chloranilid.

Das Hydrazinchlorhydrat stellt ein rosa gefärbtes Pulver vom Schmp. 180° dar.

Das Methylpyrazolon, $(C_3H_3N_2O \cdot CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot HN \cdot C_6H_4 \cdot Cl$, ist ein farbloses Pulver vom Schmp. 231° (aus Eisessig).

5,418 mg gaben 0,592 ccm N bei 15° und 744 mm.
Ber. 12,85% N. Gef. 12,69% N.

0,3521 g gaben 0,1519 g AgCl (nach Liebig).
Ber. 10,84% Cl. Gef. 10,67% Cl.

¹⁾ Hübner, Ann. Chem. 208, 295 (1881).

Ausfärbungen auf Baumwolle.

Entwickler	Farbe
Echtschwarz LB-Base	Dunkeldrapp
Echtblausalz	Helldrapp

Das Phenylpyrazolon schmilzt, aus 2n-Essigsäure umkrystallisiert, bei 238°.

Pyrazolone aus 2,3-Aminonaphthoesäureanilid.

Das Hydrazinchlorhydrat ist ein gelbliches Pulver, das bei 110° schmilzt.

Das Methylpyrazolon, $(C_3H_3N_3O \cdot CH_3) \cdot C_{10}H_6 \cdot CO \cdot HN \cdot C_6H_5$, schmilzt, aus verdünntem Eisessig umkrystallisiert, bei 179°.

5,871 mg gaben 0,544 ccm N bei 9° und 744 mm.

Ber. 12,24% N. Gef. 12,00% N.

Ausfärbungen auf Baumwolle.

Entwickler	Farbe
Echtschwarz LB-Base	Dunkelstahlblau
Echtblausalz	Kornblumenblau
Echtrot KB-Base	Dunkellachs

Das Phenylpyrazolon ist ein gelbliches Pulver vom Schmp. 186°.

4,198 mg gaben 0,378 ccm N bei 14° und 744 mm.

Ber. 10,37% N. Gef. 10,50% N.

Pyrazolone aus 2,3-Aminonaphthoesäure-2'-naphthylamid

Das Hydrazinchlorhydrat schmilzt bei 145°.

Das Methylpyrazolon, $(C_3H_2N_2O \cdot CH_3) \cdot C_{10}H_6 \cdot CO \cdot HN \cdot C_{10}H_7$, ist unlöslich in Kalilauge und läßt sich aus Alkohol, Eisessig und Chlorbenzol umkrystallisieren. Der Schmelzpunkt liegt bei 129°.

4,273 mg gaben 0,400 ccm N bei 18° und 742 mm.

Ber. 10,68% N. Gef. 10,72% N.

Das Phenylpyrazolon schmilzt bei 155° (aus verdünntem Eisessig.)

5,714 mg gaben 0,457 ccm N bei 12° und 742 mm.

Ber. 9,33% N. Gef. 9,35% N.

**Pyrazolone aus 2,3-Oxynaphthoesäure-nitraniliden,
(OH.C₁₀H₆.CO.HN.C₆H₄.NO₂)**

Es gelang unter den bisher angewandten Bedingungen nicht, das p- und m-Nitranilid der 2,3-Oxynaphthoesäure zu Aminokörpern zu reduzieren. Die entsprechenden Hydrazinchlorhydrate konnten aber direkt über die Azoxykörper¹⁾ dargestellt werden.

Pyrazolone aus dem p-Nitranilid

Das Hydrazinchlorhydrat zersetzt sich, ohne zu schmelzen, bei 295°. Es ist aus Chlorbenzol umkrystallisierbar.

Das Methylpyrazolon, OH.C₁₀H₆.CO.HN.C₆H₄.(C₂H₅N₂O.CH₃), stellt ein braunes Pulver dar, welches sich bei 310° zersetzt. Es krystallisiert aus Alkohol und Essigsäure.

6,525 mg gaben 0,692 ccm N bei 17° und 737 mm.

Ber. 11,71% N. Gef. 12,10% N.

Das Phenylpyrazolon krystallisiert aus Alkohol in Nadeln. Zersetzung bei 195°.

5,162 mg gaben 0,489 ccm N bei 17° und 737 mm.

Ber. 9,98% N. Gef. 9,71% N.

Pyrazolone aus dem m-Nitranilid

Das Hydrazinchlorhydrat wird als gelbbraunes Pulver vom Schmp. 175° erhalten.

Das Methylpyrazolon schmilzt bei 203—205°.

5,275 mg gaben 0,550 ccm N bei 16° und 740 mm.

Ber. 11,71% N. Gef. 11,99% N.

Das Phenylpyrazolon ist ein rotbraunes krystallinisches Pulver und schmilzt bei 194° (aus Essigsäure).

Die vorstehend beschriebenen Substanzen waren zum Teil nicht absolut rein.

¹⁾ D.R.P. Nr. 264527 und 424217.

Mitteilung aus dem Laboratorium der schwedischen Handelshochschule
in Helsingfors

Untersuchung des finnischen Flechtenharzbalsams¹⁾

Von A. M. Nordström

(Eingegangen am 18. Dezember 1928)

29.51

Die nativen Harzsäuren in dem finnischen Fichtenharzbalsam sind bisher wenig untersucht worden. Nur eine kleinere Arbeit Aschans²⁾ liegt vor. Der von ihm aus dem weißen krystallinen Fichtenharzbalsam isolierten Säure gab er den Namen Sondarsapinsäure.

Da jedoch ein solches weißes unoxydiertes Fichtenharz verhältnismäßig selten ist, muß zur Darstellung größerer Mengen auch das gelbe und braune oxydierte Harz zur Bearbeitung hinzugezogen werden. Die Methode, welche für diesen Zweck ausgearbeitet wurde, liefert bei nicht besonders ungünstigen Verhältnissen eine Ausbente von etwa 18%.

Die so isolierte natürliche Säure, welche bei 142—143° schmilzt, bildet ein in Nadeln krystallisierendes Ammoniumsalz. Aus diesem Grunde muß die Säure als zu der Pimarsäuregruppe gehörend betrachtet werden, ohne selbst jedoch Pimarsäure zu sein, da deren spezifische Drehung nur -102° ist.

Die von Aschan²⁾ isolierte sogenannte Sondarsapinsäure vom Schmp. 137—139° ist zweifellos dieselbe Säure, obwohl deren Drehungsvermögen und Schmelzpunkt niedriger sind.

¹⁾ Diese Untersuchung wurde schon im September 1923 angefangen. Auf Grund verschiedener Ursachen, in erster Linie Zeitmangel, konnte sie erst im Frühling 1928 zu einem gewissen Abschluß gebracht werden. Eine Mitteilung darüber wurde im Mai 1928 in der Versammlung des finnischen Chemikervereines (Finska Kemistsamfundet) in Åbo gemacht.

²⁾ Finska Kemistsamfundets meddelanden 31, 70 (1922); 32, 75 (1923).

³⁾ A. a. O.

Wahrscheinlich ist das gleiche der Fall mit der Säure Schatelow's¹⁾, deren Schmp. 143° und $(\alpha)_D = -79,59^\circ$ ist. Das höhere Drehungsvermögen bei der von Klason und Köhler²⁾ aus dem Fichtenharz dargestellten Sapinsäure schließt nicht aus, daß auch diese mit der von mir isolierten Säure identisch ist. Bei hier vorliegenden Verhältnissen kann es sich nur um den Reinheitsgrad der mit Schwierigkeit in reinem Zustande darstellbaren Harzsäuren handeln.

Abgesehen von dem Umstand, daß die Säuren gegenüber der Einwirkung des Luftsauerstoffs außerordentlich empfindlich sind, welches eine Verminderung des Drehungsvermögens zur Folge hat, muß auch die große Menge der in dem finnischen Fichtenharzbalsam enthaltenen Neutralsubstanzen (rund 25 %) die Schwierigkeiten der Reinigung der Säuren ausschließlich durch die Krystallisation vergrößern. Das reine Naturprodukt hat nämlich ein höheres Drehungsvermögen als die isolierte Harzsäure, was wahrscheinlich der Anwesenheit der Neutralsubstanzen zuzuschreiben ist. Der höchste Wert, den ich für das Naturprodukt gefunden hatte, erreicht etwa -158° .

Da bei der Ausführung dieser Arbeit die Neutralstoffe und Oxydationsprodukte nach Möglichkeit entfernt wurden, dürfte wenigstens angenommen werden, daß die dargestellte Säure in dieser Hinsicht rein ist. Die zahlreichen Krystallisationen unter ständiger Beobachtung der spezifischen Drehung sprechen auch dafür, daß die Säure eine einheitliche Substanz ist.

Bei der Umkrystallisation geschah die Auflösung der Säure auf dem kochenden Wasserbade. Nach Dupont³⁾ lagert sich die Lävopimarsäure schon bei 80° langsam um, weshalb diese Temperatur bei der Umkrystallisation nicht überschritten werden darf. Aus den in dem experimentellen Teil beschriebenen Versuchen geht jedoch hervor, daß die aus dem finnischen Fichtenharz isolierte Säure sich bei 100° so langsam isomerisiert, daß in der kurzen Zeit, während welcher die Auflösung in einem niedrig siedenden Lösungsmittel auf dem Wasserbade stattfindet, irgendwelche Umlagerung nicht vor sich gehen kann.

¹⁾ Ber. 21, Ref. 616 (1889).

²⁾ Arkiv för kemi usw. 2, No. 3, p. 11.

³⁾ Bull. [4] 29, 728 (1921).

Die Arbeitsweise bei dem Umkrystallisieren der Säure kann also auf den optischen Reinheitsgrad kaum von Einfluß gewesen sein.

Die Umlagerung der nativen Säure beim Erhitzen

Die Säuren des Kolophoniums sind im allgemeinen rechtsdrehend.¹⁾ Ruzicka²⁾ macht aus seinen Versuchen die Schlußfolgerung, daß die linksdrehenden Säuren des französischen und des amerikanischen Harzes bei der Erhitzung während der Kolophoniumherstellung isomerisiert werden und in rechtsdrehende übergehen. Diese rechtsdrehende Säuren werden bei fortgesetzter Erhitzung wieder linksdrehend und sollen bei stärkerer Erhitzung von neuem in den rechtsdrehenden Zustand übergehen. Dieser im großen ganzen scheinbar für alle natürlichen Säuren geltende Isomerisierungsprozeß ist bisher

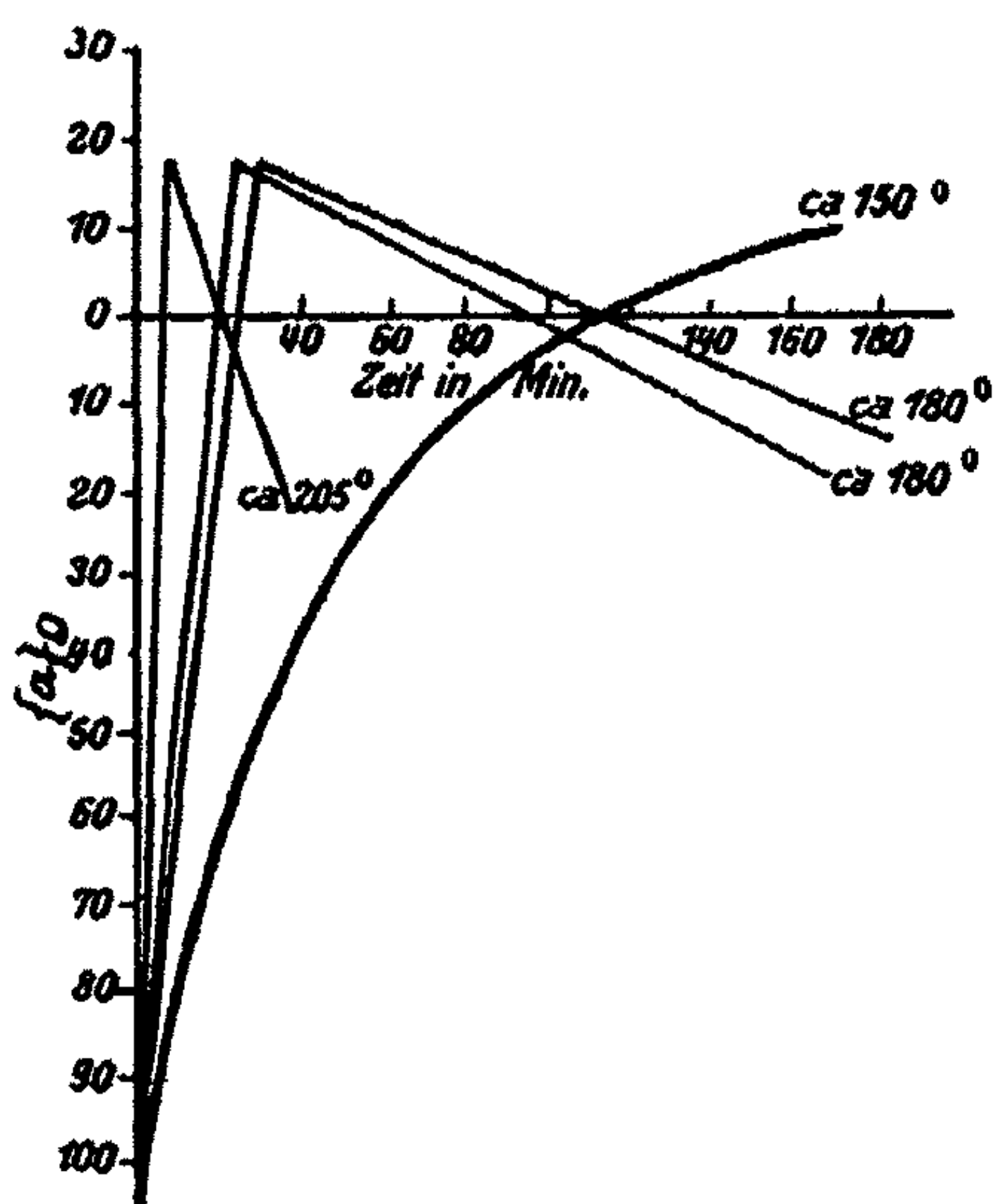


Fig. 1

noch nicht systematisch untersucht und zahlenmäßig wiedergegeben worden. Mit der von mir isolierten Säure habe ich in dem vorliegenden den Anfang zu einer solchen Untersuchung gemacht.

Aus den nebenstehenden Kurvenzeichnungen (Fig. 1) ist ersichtlich, daß die Umlagerung noch bei 150° verhältnismäßig langsam verläuft. Während der angewandten Versuchszeit sind nur positive Werte der spezifischen Drehung erreicht

worden. Es ist jedoch kaum dem Zweifel unterworfen, daß bei längerer Erhitzung die Drehung sinken und den negativen

¹⁾ Aschan, Svenska tekniska vetenskapsakademiens Acta Bd. I-III, 387 (1926); Ruzicka, Helv. chim. Acta 6, 662 (1923).

²⁾ A. a. O. S. 664.

Wert erreichen würde. Bei 180° und 205° ist der Verlauf gleichartig, jedoch viel schneller.

Aus dem Verlaufe dieser Kurven geht auch hervor, daß das Kolophonium ein positives Drehungsvermögen besitzt, vorausgesetzt, daß die Erhitzung nicht nennenswert 150° überschreitet und nicht zu lange Zeit fortgesetzt wird. Wird höhere Temperatur benutzt (180° und darüber), erhält das Kolophonium höchstwahrscheinlich ein negatives Drehungsvermögen. Nach Ruzicka¹⁾ wird nun tatsächlich bei der Herstellung des amerikanischen Kolophoniums eine Temperatur von 150° benutzt und nach Dupont²⁾ ist das gleiche der Fall für das französische Kolophonium.

Die Umlagerung der nativen Harzsäuren beim Schmelzen erklärt auch den günstigen Einfluß der Vakuumdestillation bei der Herstellung der Abietinsäure in reinem Zustande. Bei der hohen Temperatur von ungefähr 205—210°, welche hierbei in Frage kommt, werden die rechtsdrehenden Säuren des Kolophoniums schnell isomerisiert und das Destillat muß deshalb viel reicher an der Abietinsäure sein. Von einer Fraktionierung im gewöhnlichen Sinne des Wortes kann also kaum die Rede sein. Auch die Methode von Wislicenus³⁾, die im Kolophonium enthaltenen „komoliereten“ Harzsäuren mit überhitztem Wasserdampf zu „demolieren“, hat eine viel einfachere Erklärung darin, daß bei der hohen Temperatur eine Isomerisierung der rechtsdrehenden Säuren des Kolophoniums zur Abietinsäure stattfindet.

Beim Schmelzen der natürlichen Säure des Fichtenharzes hat also die folgende Isomerisierung stattgefunden:



Die Isomerisierung der nativen Säure mit Salzsäure

Dupont⁴⁾ hat die Isomerisierung mehrerer natürlichen Harzsäuren mittels Salzsäure untersucht. Der Verlauf der Isomeri-

¹⁾ Helv. chim. Acta 6, 662 (1923).

²⁾ Bull. [4] 35, 404 (1924).

³⁾ Z. f. angew. Chem. 40, 1502 (1927).

⁴⁾ Bull. [4] 29, 728 (1921); [4] 35, 1227, 1230 (1924); [4] 39, 1082 (1926).

sierung ist in den sämtlichen untersuchten Fällen gleichartig gewesen. Die negative Drehung ist relativ schnell numerisch gesunken, ohne jedoch positive Werte anzunehmen, um dann wieder langsamer in der Richtung der Linksdrehung anzusteigen. In bezug auf die Pimarsäure gibt Dupont eine folgende Formulierung der Umlagerung:

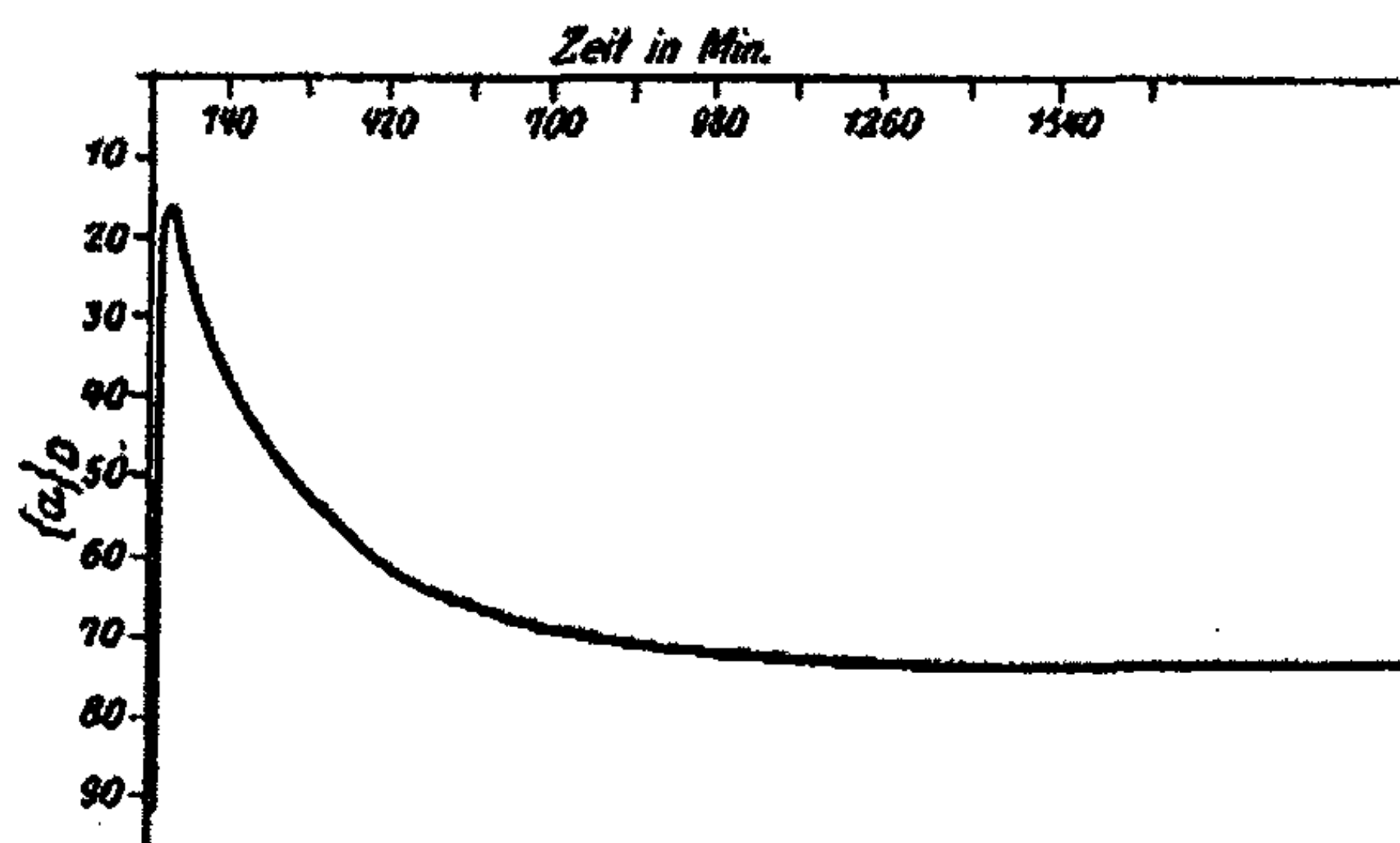


Fig. 2

Aus der Fig. 2 ersieht man, daß die native Säure des finnischen Fichtenharzes von der Salzsäure auf dieselbe Weise isomerisiert wird. Der Unterschied zwischen der Umlagerung durch Erhitzen und der durch Salzsäure liegt in erster Linie darin, daß in dem ersten Falle Säuren mit positivem, im letzteren Falle dagegen nur Säuren mit schwach negativem Drehungsvermögen erhalten werden. Es erscheint deshalb, als ob die Umlagerungen beim Erhitzen sukzessiv vor sich gehen, bei der Behandlung mit Salzsäure dagegen in gewissem Grade gleichzeitig verlaufen. Daß rechtsdrehende Säuren auch bei der Umlagerung mit Salzsäure sich bilden, geht daraus hervor, daß es Dupont¹⁾ gelungen ist, in einem Falle eine schwach rechtsdrehende Säure zu isolieren. Diese Annahme wird weiterhin dadurch gestützt, daß die durch Schmelzen erhaltene rechtsdrehende Säure von der Salzsäure in eine linksdrehende Abietinsäure umgelagert wird (Fig. 3).

¹⁾ Bull. [4] 35, 1233 (1924).

Sowohl die natürliche Linkssäure, als auch die daraus erhaltene Rechtssäure erreichen bei der Umlagerung mit Salzsäure, praktisch genommen, denselben Schlußwert für die spezifische Drehung (ungefähr) 73° . Danach zu urteilen, ist die entstandene Abietinsäure entweder optisch unrein, oder aber sie enthält andere rechtsdrehende Säuren.

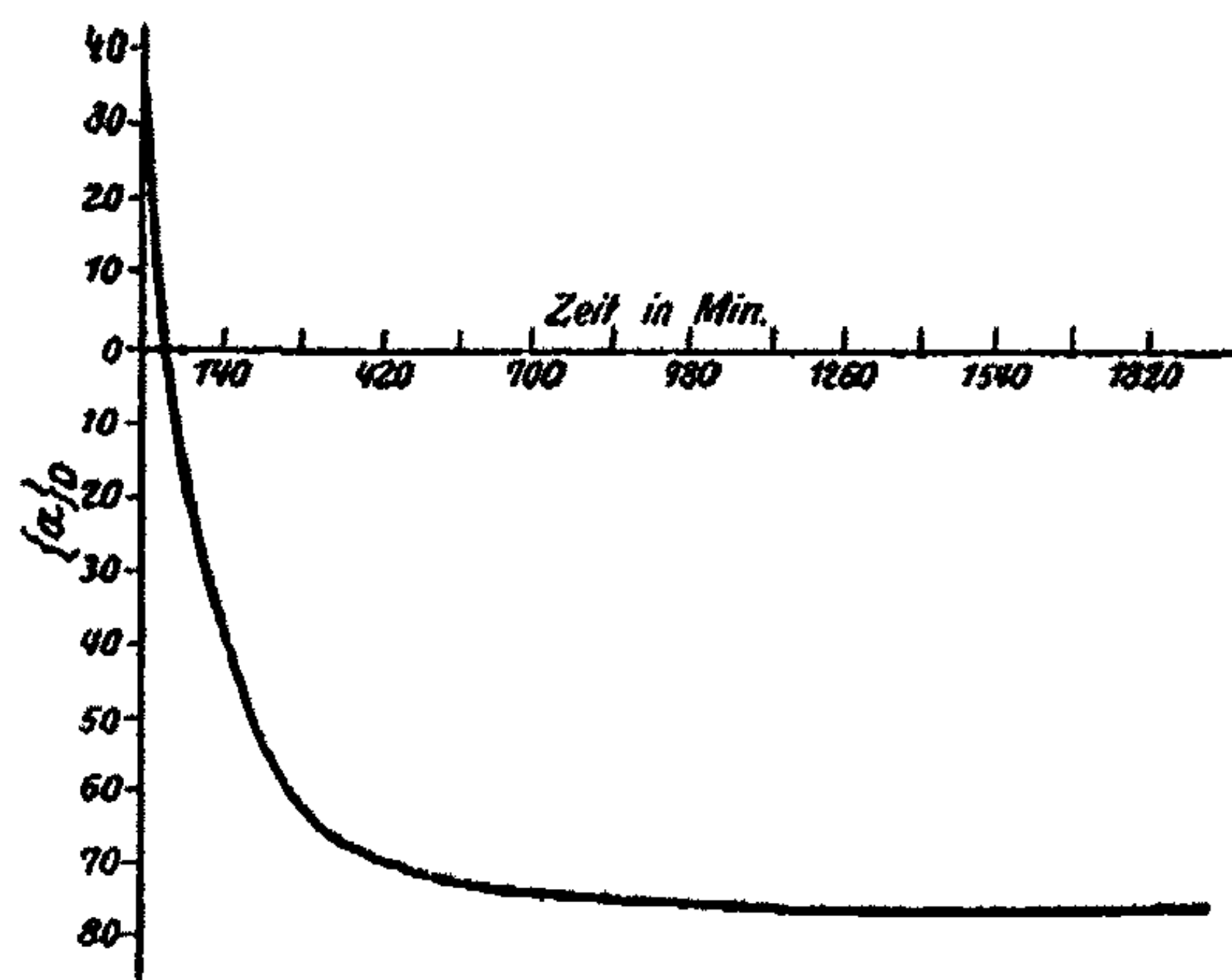


Fig. 3

Ein Versuch zur Erklärung der Isomerisierung der nativen Harzsäuren soll bei einer späteren Gelegenheit gemacht werden. Hier sei nur unterstrichen, daß die fraglichen Umlagerungen kaum optisch oder geometrisch aufgefaßt werden können. Man kann hier nicht dem Eindruck entgehen, daß die nativen Säuren eine andere Konstitution haben als die Abietinsäure. Daß man bei der Dehydrierung mit Schwefel aus den nativen Harzsäuren ebenso wie aus der Abietinsäure Reten erhält, ist kein Beweis für dieselbe Konstitution, da diese Reaktion bei über 200° ausgeführt wird, bei welcher Temperatur eine schnelle Umlagerung stattfindet.

Die neutralen Bestandteile des Harzes

Die neutralen Bestandteile des Fichtenharzes sind noch nicht näher untersucht worden. Das unfraktionierte, über Natrium destillierte Terpentingöl hatte das spezifische Drehungsvermögen von nur $-8,33^\circ$. Die Ausbeute an Terpentingöl

machte rund 8% aus. Klason¹⁾ erhielt aus dem frischen schwedischen Fichtenharz Terpentinöl in einer Ausbeute von 6% und mit $(\alpha)_D = -10,61^\circ$. Unter Beachtung des Umstandes, daß das von mir verwendete Rohmaterial alt und oxydiert war, ist dieser Unterschied in der Ausbeute leicht erklärlich.

Von den höher siedenden Fraktionen enthielt die Fraktion 90—95° (9 mm) geringe Mengen eines Monoterpenalkohols, dessen Phenylurethan den Schmelzpunkt von 110° besaß. Die Fraktion 180—185° bestand in der Hauptsache aus einem bei 178° (9 mm) siedenden Diterpen. Da dieses Diterpen sich außerordentlich leicht an der Luft oxydiert, ist dessen Analyse mit Schwierigkeiten verbunden. Es scheint jedoch, daß das Terpen die Zusammensetzung $C_{30}H_{34}$ hat. Es würde dann also den hydrierten Sesquiterpenen $C_{15}H_{26}$ entsprechen.

Experimenteller Teil

Die Bearbeitung des Harzbalsams der finnischen Fichte

Im allgemeinen ist der Harzbalsam der Fichte infolge der mehr oder weniger weitgehenden Oxydation gelb bis braun gefärbt. Nur in Ausnahmefällen kommt das Terpentin in weißen krystallinen Krusten vor. Aus diesen kann die Harzsäure durch Umkrystallisieren gewonnen werden, während das oxydierte Harz dabei höchstens Spuren davon liefert.

Das spärliche Vorkommen des unoxydierten Harzbalsams zwang dazu, auch das oxydierte Rohmaterial aufzuarbeiten, um größere Mengen Harzsäure zu erhalten. Für diesen Zweck mußte eine neue Methode zur Extraktion der unoxydierten krystallinen Säuren ausgearbeitet werden. Nach zahlreichen Versuchen in dieser Richtung hat sich folgendes Verfahren als zweckmäßig erwiesen.

3 kg Harzbalsam wurden in Portionen zu 500 g unter gutem Rühren mit 2 Liter einer 10prozentigen Sodalösung so lange behandelt, bis nahezu alles in Lösung gegangen war. Um das Filtrieren der Flüssigkeit zu erleichtern, wurde nun unter

¹⁾ Arkiv för Kemi usw. 2, No 3, p. 16. Vgl. Aschan, Ber. 39, 1447—1448 (1906).

fortgesetztem Röhren Äther hinzugefügt und dann von dem Ungelösten abgesaugt. Der Rückstand betrug lufttrocken 630 g. Die klare dunkelgefärbte Lösung teilte sich beim Stehen in zwei Schichten, von denen die obere viskos und besonders dunkel war. Die Entstehung dieser Schicht ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß die sauren Natriumresinate der schwächeren Harzsäuren durch die Salze der stärkeren Säuren und überschüssige Soda ausgesalzt werden. Schüttelt man nun mit einer großen Menge Äther im Scheidetrichter aus, so bildet sich noch eine dritte, schwach gelblich gefärbte Schicht, welche in der Hauptsache die neutralen Bestandteile des Harzbalsams enthält.

Die verschiedenen Schichten, welche von unten aufwärts mit *V*, *K* und *E* bezeichnet werden, wurden nach mindestens 24stündigem Stehen getrennt abgezogen und aufgearbeitet.

Die Ätherlösung (*E*) wurde dreimal mit Wasser ausgeschüttelt, mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther abdestilliert. Der Rückstand betrug 660 g. Es war ein in der Kälte trübes, in der Wärme helles Öl. Mit viel Petroläther wurden daraus 60 g einer weißen, flockigen Substanz gefällt, welche an der Luft beim Abfiltrieren sich schnell rot färbte.

Nach dem Abdestillieren des Petroläthers wurde der helle Rückstand mit Wasserdampf destilliert. Als Destillat wurden 99 g Terpentinöl vom Sdp. 140—168° erhalten. Nach erneutem Destillieren über Natrium siedete das Terpentinöl zum größten Teil bei 156—158°.

$d_4^{20} = 0,8600$; im 10 cm-Rohr war $\alpha_D^{20} = -7,16^\circ$ und im 5 cm-Rohr $= -8,59^\circ$, somit

$$(\alpha)_D^{20} = -8,32 \text{ bzw. } -8,85^\circ.$$

Der mit Wasserdampf nicht flüchtige Teil von *E* wurde unter vermindertem Druck destilliert und zunächst in drei Hauptfraktionen getrennt:

I.	47—115° bei 22—17 mm Druck	39,5 g
II.	115—215 „ 17 „ „	143,5
III.	215—240 „ 17 „ „	110,0
	Rückstand und Verlust	52,0

349,0 g

14*

Diese Fraktionen wurden weiterhin systematisch aufgearbeitet und nach einer Unzahl Fraktionierungen in die folgenden, bei 9 mm Druck siedenden Fraktionen zerlegt:

70—90° . . . 3 g	120—130° . . . — g	180—185° . . 31,0 g
90—95 . . . 9,2	130—140 . . . 1,3	185—190 . . 5,5
95—100 . . . 3,8	140—150 . . . 3,3	190—195 . . 5,5
100—110 . . . 1,5	150—160 . . . 0,8	195—200 . . 7,3
110—115 . . . 3,3	160—170 . . . 0,6	200—210 . . 39,5
115—120 . . . 6,2	170—180 . . . 3,1	210—220 . . 9,6
220—230° . . . 43,0 g (nur einmal destilliert).		

Die Fraktion 90—95° enthält die Alkohole der Monoterpene. Zunächst wurde daraus ein Phenylisocyanat vom Schmp. 110° dargestellt. Die Fraktion 180—185° wurde mehrmals über Natrium destilliert und siedete schließlich bei 178° und 9 mm Druck.

$$d_4^{20} = 0,9177; \alpha_D^{20} = +36,44^\circ \text{ im 5 cm-Rohr,}$$

$$(\alpha)_D^{20} = +77,24^\circ,$$

$$n_D^{20} = 1,52307.$$

Der Kohlenwasserstoff nimmt außerordentlich schnell den Luftsauerstoff auf. Beim Destillieren wird wahrscheinlich der Sauerstoff wieder abgespalten und die Flüssigkeit schäumt daher anfangs stark.

Die Analysen mußten auf Grund des obigen Befundes unmittelbar nach dem Destillieren ausgeführt werden:

15,18 mg gaben 48,55 mg CO₂ und 17,33 mg H₂O.

	Berechnet für C ₁₀ H ₁₄ :	Gefunden:
C	87,50	87,25 %
H	12,50	12,77 „

Die Schicht K, welche viel Äther gelöst enthielt, wurde in folgender Weise bearbeitet. Es wurde unter Umschütteln so lange verdünnte Schwefelsäure allmählich zugegeben, bis die Kohlensäureentwicklung, welche erst am Ende der Operation kräftiger wird, nahezu aufhörte. Ein Überschuß an Schwefelsäure wurde möglichst vermieden. Nun wurde mit Äther ausgeschüttelt, die Ätherlösung abgetrennt und von einer klebrigen, in Äther unlöslichen weißen Substanz abfiltriert. Diese Substanz war in nur ganz geringen Mengen vorhanden und färbte sich an der Luft schnell schmutzig braun. Die Ätherlösung wurde getrocknet und der Äther abdestilliert. Der Rückstand

wog 1950 g und war in der Wärme durchsichtig, in der Kälte getrübt und von einer hellbraunen Farbe. Durch Zusatz von viel Petroläther wurde eine gelbe, spröde Substanz in einer Ausbeute von 410 g ausgefällt. Das Filtrat lieferte nach dem Abdestillieren des Petroläthers 1625 g einer hellgelben Masse, welche nach Zusatz von etwas Alkohol bald zu krystallisieren begann. Die Krystalle wurden abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert. Nach viermaligem Umkrystallisieren hatte die Harzsäure den Schmp. 142–143°, wobei sie schon bei 138° zu sintern begann. Es wurde weiterhin 6 mal umkrystallisiert, wodurch jedoch keine Erhöhung des Schmelzpunktes erreicht werden konnte. Die Ausbeute war 426 g. Aus der Mutterlauge konnten noch weitere Mengen Harzsäure erhalten werden.

Die Harzsäure ist in Alkohol und Aceton ziemlich schwer löslich und krystallisiert aus diesen Lösungsmitteln in harten Krusten. Die Krystalle ordnen sich stets kugelförmig und sind aneinander sehr dicht gelagert, wodurch die Bestimmung der Krystallform sehr erschwert wird. Die Säure scheint jedoch in rechteckigen oder zugespitzten Platten zu krystallisieren.

Die Säure ist sehr empfindlich gegenüber der Einwirkung von Sauerstoff.

Die frisch krystallisierte und über Schwefelsäure im Vakuum getrocknete Harzsäure lieferte bei der Analyse folgende Werte:

I.	21,18 mg	gaben	61,62 mg	CO ₂	und	19,08 mg	H ₂ O
II.	11,51 mg	„	33,66 mg	CO ₂	„	10,58 mg	H ₂ O
III.	0,2100 g	„	0,6102 g	CO ₂	„	0,1890 g	H ₂ O.

	Berechnet für	Gefunden:		
	C ₂₀ H ₃₀ O ₂ :	I.	II.	III.
C	79,47	79,56	79,78	79,27 %
H	9,93	10,09	10,05	10,07 „

Zur Darstellung des Silbersalzes wurde die Säure mit Kaliumhydroxyd genau neutralisiert. Das leicht lösliche Kaliumsalz wurde mit Silbernitrat versetzt, das ausgefallte Silbersalz abfiltriert, sorgfältig gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Analyse lieferte:

I.	0,8767 g	gaben	0,0987 g	Ag; Ag = 26,20 %.
II.	0,4162 g	„	0,1085 mg	Ag; Ag = 26,07 „
III.	19,28 mg	„	5,04 mg	Ag; Ag = 26,21 „
	Berechnet für C ₂₀ H ₃₀ O ₂ Ag = 26,39 %.			

Die Molekulargewichtsbestimmungen wurden nach Rast und nach Beckmann in verschiedenen Lösungsmitteln ausgeführt.

A. Nach Rast: 18,45 mg Subst. 144,82 mg Campher; $\delta = 12$; Molgewicht = 310.

B. Nach Beckmann (kryoskopisch).

a) In Benzol.

I. 0,5829 g Subst. 8,8996 g Benzol; $\delta = 0,515$. Molgewicht = 616.
 II. 0,5985 g Subst. 8,0661 g „ ; $\delta = 0,605$, „ = 608.

b) Eisessig.

I. 0,8412 g Subst. 9,8878 g Eisessig; $\delta = 1,185$. Molgew. = 281.
 II. 0,5815 g Subst. 9,6298 g „ ; $\delta = 0,810$. „ = 266.

Die Bestimmung des spezifischen Drehungsvermögens wurde ebenfalls in verschiedenen Lösungsmitteln ausgeführt.

a) In Alkohollösung. 1,5249 g Subst. 45,8283 g Alkohol.

$d_4^{20} = 0,8122$; $\alpha_D^{20} = - 5,20^\circ$ im 19 cm-Rohr.

$(\alpha)_D^{20} = - 102,78^\circ$.

b) In Benzollösung. 3,7295 g Subst. 28,2656 g Benzol.

$d_4^{20} = 0,8984$; $\alpha_D^{20} = - 8,77^\circ$ im 5 cm-Rohr.

$(\alpha)_D^{20} = - 71,80^\circ$.

c) In Eisessiglösung. 2,4623 g Subst. 44,6053 g Eisessig.

$d_4^{20} = 1,0542$; $\alpha_D^{20} = - 0,81^\circ$ im 10 cm-Rohr.

$(\alpha)_D^{20} = - 14,70^\circ$.

Wie die Pimarsäuren bildet auch diese Harzsäure ein krystallisiertes Ammoniumsalz. Dieses Salz kann durch Kochen der Säure mit einem Überschuß von Ammoniak oder durch Fällen der alkoholischen Lösung der Säure mit Ammoniak dargestellt werden. Das Salz krystallisiert in langen, dünnen, fasernähnlichen, seideglänzenden Nadeln und ist in kaltem Wasser schwer löslich. Aus verdünnter Lösung krystallisiert das Salz in besenartigen Aggregaten, welche dem unbewaffneten Auge als einzelne Krystalle erscheinen.

Farbenreaktionen: Wird die Säure in Chloroform und Essigsäureanhydrid gelöst, so tritt auf Zusatz weniger Tropfen konzentrierter Schwefelsäure zunächst eine schöne Blaufärbung ein, welche allmählich über Schwarz in Braungelb übergeht.

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Harzsäure mit orangeroter Farbe auf.

Dampft man eine Lösung von wenig Eisenchlorid in Salzsäure mit einigen Krystallen der Säure auf dem Wasserbade ein, so werden die Krystalle schwarz gefärbt. Löst man die Säure in Eisessig auf und fügt einige Tropfen konzentrierte Schwefelsäure hinzu, so wird die Lösung zunächst purpurrot, um dann allmählich in violett, blau und schließlich schwarz überzugehen.

Versuche der Reindarstellung der Säure durch Krystallisation

Wie schon Köhler¹⁾ gezeigt hat, gibt der Schmelzpunkt der Pimarsäure keine Klarheit über den Reinheitsgrad der Säure, weil diese während der Ausführung der Schmelzpunktsbestimmung sich umlagert. Dasselbe gilt auch für den vorliegenden Fall, wie aus der nachfolgenden Tabelle über die Krystallisation der Harzsäure eines sehr stark oxydierten Harzbalsams hervorgeht.

Als Lösungsmittel bei sämtlichen Krystallisationen und Drehwertbestimmungen wurde Alkohol verwendet. Die Rohrlänge war 10 cm.

Krystallisationen	α_D	c	$(\alpha)_D$	Schmp.
0	-1,91	3,0223	-63,19	
1	-2,04	2,6744	-76,31	
2	-3,12	3,6584	-85,28	
3	-2,72	3,0472	-89,26	
4	-2,86	3,1528	-90,71	142—143°
5	-2,24	2,2839	-98,07	
6	-1,69	1,6735	-100,98	142—143

Es wurde nun eine Säure, welche nahezu 4 Jahre im zugeschmolzenen Gefäß aufbewahrt und vorher zehnmal aus Alkohol umkrystallisiert wurde, einer erneuten Krystallisation unterworfen.

Das Drehungsvermögen der Säure hatte sich beim Aufbewahren nicht verändert. Anfangs war $(\alpha)_D = -102,73^\circ$, jetzt $(\alpha)_D = -102,47^\circ$. Die Rohrlänge war 19 cm. Die Bestimmung wurde in Alkohollösung ausgeführt.

¹⁾ Arkiv för kemi usw. 4, No. 5, p. 11.

Anzahl der Krystallisationen	Lösungsmittel	α_D	c	$(\alpha)_D$	Schmp.
2	Alkohol	-7,70	4,8717	- 92,70	142—143°
4	„	-9,02	4,9895	-102,51	
5	„	—	—	—	
6	Aceton	-7,67	3,9237	-102,88	142—143
8	„	-6,20	3,1842	-102,48	
10	Alkohol	-4,84	2,7644	- 98,93	142—143

Die Säure, welche insgesamt 20 mal umkrystallisiert wurde, hatte somit durch die erneuten 10 Umkrystallisationen kein höheres Drehungsvermögen erhalten und der Schmelzpunkt blieb während der letzten 16 Krystallisationen unverändert. Die Schwankungen in dem spezifischen Drehungsvermögen, welche aus der obigen Tabelle zu ersehen sind, rühren von der Autoxydation her.

Es wurde weiterhin ein aus den Mutterlaugen dargestelltes Präparat, das beinahe 4 Jahre in einer zugeschmolzenen Flasche aufbewahrt wurde, einer erneuten Krystallisation unterworfen. Als Lösungsmittel für die Umkrystallisationen sowie für die Drehungswertbestimmungen wurde Alkohol verwendet. Rohrlänge 19 cm.

Anzahl der Krystallisationen	α_D	c	$(\alpha)_D$	Schmp.
0	-8,93	6,6741	- 78,80	
2	-8,15	4,8981	- 87,57	
4	-7,85	4,3478	- 95,02	
6	-7,89	3,8070	-102,18	
8	-6,75	3,5382	-100,40	142—143°

Versuche zur Umlagerung der nativen Harzsäure durch Erhitzung

Dupont¹⁾ zeigte, daß die Pimarsäure sich beim Erhitzen in Lösung über 80° langsam isomerisiert. Die Säure des Fichtenharzbalsams wurde daher auch einer Untersuchung in dieser Richtung unterworfen.

Je 15 ccm einer alkoholischen Lösung der Säure, deren Konzentration (c) bekannt war, wurden in zugeschmolzenen

¹⁾ Bull. [4] 29, 727 (1921).

Proberöhrchen auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. In den Lösungen wurde dann das spezifische Drehungsvermögen bestimmt.

Der Drehungswert der angewandten Säure war $-92,87^\circ$. Die Bestimmungen wurden im 10 cm-Rohr ausgeführt.

Erhitzungsdauer in Stunden	$(\alpha)_D$	c	α_D
2 $\frac{1}{4}$	-92,92	8,7666	-8,50
6 $\frac{1}{4}$	-92,85	2,6687	-2,46
20	-90,21	2,2170	-2,00
24	-91,46	2,4600	-2,25
28 $\frac{3}{4}$	-88,40	2,7457	-2,29
46 $\frac{3}{4}$	-84,04	2,5465	-2,14
48 $\frac{1}{4}$	-86,52	1,8260	-1,58
58	-80,01	2,6120	-2,09

Ein ähnlicher Versuch wurde auch in Benzollösung ausgeführt. Der Drehwert der verwendeten Säure betrug in Benzollösung $-82,67^\circ$. Rohrlänge 10 cm.

Erhitzungsdauer in Stunden	$(\alpha)_D$	c	α_D
2 $\frac{1}{4}$	-74,26	4,2824	-8,18
20	-72,46	2,5252	-1,84

In einer 10% Essigsäure enthaltenden Alkohollösung wurde der ursprüngliche Drehwert der Säure $(\alpha)_D = -92,87^\circ$ in folgender Weise verändert. Rohrlänge 10 cm.

Erhitzungsdauer in Stunden	$(\alpha)_D$	c	α_D
7 $\frac{1}{2}$	-29,04	2,3762	-0,69
20	-12,55	2,2304	-0,28
27 $\frac{1}{2}$	-14,37	2,0868	-0,80
39	-10,04	1,9907	-0,20

Versuche über das Verhalten der Säure beim Schmelzen

Durch Vorversuche wurde festgestellt, daß das spezifische Drehungsvermögen der Säure beim Schmelzen positive Werte annimmt. Um den Verlauf der Umlagerung verfolgen zu können,

wurde die Säure in einem Proberohr im Ölbad geschmolzen und daraus von Zeit zu Zeit mit einem Glasstab Proben herausgenommen, deren Drehungswerte bestimmt wurden.

I. 8,8 g Säure mit $(\alpha)_D = -100,98^\circ$ wurden unter Zusatz von 1 ccm Benzol geschmolzen. Rohrlänge 10 cm.

Erhitzungsdauer in Minuten	Temperatur	α_D in Alkohol	$(\alpha)_D$	c
6	181	-1,59	-78,10	2,0857
21	179	-0,27	- 9,81	2,9001
28	179	+0,51	+13,07	2,9007
48	178	+0,51	+15,25	3,3443
78	177	+0,21	+ 6,55	3,2057
108	182	+0,06	+ 1,99	3,0115
188	182	-0,18	- 5,86	3,0693
172	179	-0,81	-10,87	2,8509

II. 2 g Säure ($\alpha_D = -100,98^\circ$) wurden mit 1 ccm Benzol versetzt und wie oben bei etwa 205° erhitzt.

Erhitzungsdauer in Minuten	Temperatur	α_D in Alkohol	$(\alpha)_D$	c
6	206	± 0	± 0	1,3744
14	205	+0,23	+10,28	2,2973
22	206	-0,06	- 4,31	1,3895
27	207	-0,10	- 5,91	1,6900

III. 8 g Säure mit 2 ccm Benzol versetzt und bei etwa 150° geschmolzen.

Erhitzungsdauer in Minuten	Temperatur	α_D in Alkohol	$(\alpha)_D$	c
13	153	-1,22	-69,66	1,7512
28	151	-1,48	-54,37	2,7218
43	153	-0,87	-35,42	2,4580
53	153	-0,58	-28,32	2,4866
68	153	-0,40	-15,63	2,5588
83	151	-0,23	- 8,86	2,5944
98	153	-0,09	- 3,82	2,8548
113	152	± 0	± 0	2,5705
128	151	+0,07	+2,98	2,4295
158	150	+0,24	+ 9,51	2,5220

IV. Die Säure wurde schließlich ohne Zusatz von Benzol geschmolzen.

Erhitzungsdauer in Minuten	Temperatur	α_D in Alkohol	$(\alpha)_D$	c
20	180	+0,11	+ 3,86	2,8442
40	180	+0,28	+11,49	2,4356
55	179	+0,38	+11,23	2,9982
70	181	+0,17	+ 6,38	2,6638
85	179	+0,05	+ 1,90	2,6148
100	179	-0,07	- 2,81	2,4899
115	175	-0,12	- 4,74	2,5274
180	181	-0,20	- 7,94	2,5182

Versuche zur Reindarstellung der rechtsdrehenden Säure

Eine größere Menge der linksdrehenden, nativen Harzsäure wurde bei 170—180° 35 Minuten im Ölbad geschmolzen. Die Schmelze hatte dann in Alkohollösung $(\alpha)_D = +15,72^\circ$ und in Benzollösung $(\alpha)_D = +50,67^\circ$. Durch Umkrystallisieren wurde versucht, die Säure zu reinigen und den Drehwert zu erhöhen. Rohrlänge 10 cm.

Anzahl der Krystallis.	Lösungsmittel		α_D	$(\alpha)_D$	c
	für Um- krystallis.	für Best. der Dreh			
1	Alkohol	Alkohol	+0,47	+20,17	2,8297
		Benzol	+1,27	+52,77	2,4066
		Aceton	+0,52	+28,84	2,1818
2	Alkohol	Alkohol	+0,56	+28,87	2,8461
		Benzol	+1,36	+54,08	2,5170
		Aceton	+0,62	+27,81	2,2287
3	Alkohol	Alkohol	+0,74	+26,01	2,8446
		Benzol	+1,69	+59,42	2,8440
		Aceton	+0,74	+30,41	2,4884
4	Aceton	Alkohol	+0,91	+32,75	2,7781
		Benzol	+1,58	+56,53	2,7949
		Aceton	+0,92	+34,91	2,6353
5	Aceton	Alkohol	+0,94	+35,88	2,6228
		Benzol	+1,40	+56,59	2,4788
		Aceton	+0,88	+37,58	2,3413
6	Petroläther	Alkohol	+0,99	+34,45	2,8789
8	Alkohol	—	—	—	—
9	Aceton	Alkohol	+0,86	+33,02	2,6037

Die Drehwerte konnten also nicht über etwa $+36^\circ$ gesteigert werden. In einem der Vorversuche wurde ein etwas höherer Wert erreicht, und zwar $+39,30^\circ$, was vorläufig als der höchste Drehwert der Rechtsäure gelten mag. Schmelzpunkt $144-145^\circ$.

Die Mutterlaugen der verschiedenen Krystallisationen wurden vereinigt, im Vakuum eingedampft und in der Wärme langsam krystallisieren gelassen. Es schied sich dabei eine grobkristalline Masse aus, welche abfiltriert und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet, sich inaktiv erwies und den Schmp. $158-160^\circ$ hatte. Die aus der Mutterlauge von dieser Krystallisation weiterhin erhaltenen Krystalle hatten noch positives Drehungsvermögen $[(\alpha)_D = +10,82^\circ]$, lieferten aber beim fortgesetzten Krystallisieren negative Drehwerte ($-5,16^\circ$). Somit geht die rechtsdrehende Säure beim Krystallisieren allmählich in Abietinsäure über. Vielleicht ist diese Tatsache darauf zurückzuführen, daß das Lösungsmittel Spuren von freien Mineralsäuren enthielt.

Über das Ammoniumsalz konnte die Säure auch nicht gereinigt werden, da bei dem Zersetzen des Salzes Isomerisation eintritt. Wird eine alkoholische Lösung der Rechtsäure mit Ammoniak versetzt, so bleibt die Lösung einige Minuten flüssig, dann fällt das Salz gelatinös aus, um schließlich in kugelförmigen Aggregaten zu krystallisieren.

Die Analyse der gereinigten rechtsdrehenden Säure lieferte:

10,32 mg gaben 30,11 mg CO_2 und 9,18 mg H_2O .

79,59 % C. 9,96 % H.

Umlagerung mit Salzsäure in alkoholischer Lösung

Die Isomerisation der natürlichen Linkssäure wurde in einer 2,6 % HCl enthaltenden Alkohollösung im 19 cm-Rohr beobachtet. Die Veränderung der Drehwerte ist aus der nachstehenden Tabelle ersichtlich. $c = 2,1981$.

Zeit in Minuten	α_D	$(\alpha)_D$
—	—	-91,89
6	-1,54	-36,87
8	-1,88	-31,84

Fortsetzung

Zeit in Minuten	α_D	$(\alpha)_D$
9,5	-1,11	-26,57
15	-0,82	-19,68
24	-0,70	-16,76
30	-0,70	-16,76
47	-0,83	-19,87
70	-1,03	-24,60
200	-1,84	-44,05
320	-2,27	-54,85
400	-2,47	-59,14
585	-2,73	-65,86
750	-2,84	-68,00
1425	-3,02	-72,31
1855	-3,03	-72,54
2015	-3,04	-73,50
2495	-3,04	-73,50

Die durch Schmelzen dargestellte rechtsdrehende Säure wurde einer gleichen Isomerisation unterworfen. Salzsäuregehalt = 3,4 %. Rohrlänge 19 cm. $c = 1,9331$.

Zeit in Minuten	α_D	$(\alpha)_D$
—	—	+84,30
15	0,48	+22,24
55	-0,06	- 3,10
90	-0,43	-22,24
250	-1,13	-58,45
340	-1,28	-66,26
583	-1,37	-70,87
1463	-1,42	-73,45
1815	-1,42	-73,45

Die Endprodukte der Umlagerung sowohl durch Schmelzen
als durch Einwirkung der Salzsäure

Wird die native Harzsäure bei genügend hoher Temperatur (über 150°) geschmolzen¹⁾ oder der Einwirkung verdünnter Salzsäure in alkoholischer Lösung ausgesetzt, so wird sie, wie oben gezeigt, schließlich in eine neue linksdrehende

¹⁾ Vgl. auch: Kesler, Lowy, Feragher, Journ. Am. Chem. Soc. 49, 2898 (1927).

Säure übergeführt. Diese Säure ist die Abietinsäure. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren wurde der Schmelzpunkt zu 166—167° gefunden. Das Ammoniumsalz ist ein Gel. Der höchste Drehwert der bisher erhalten werden konnte, war in alkoholischer Lösung $(\alpha)_D^{20} = -92,54$, $c = 3,811$, $\alpha_D^{20} = -6,70$ im 19 cm-Rohr.

Die Analyse lieferte:

1. 17,86 mg gaben 52,18 mg CO₂ und 15,65 mg H₂O.
2. 10,84 mg „ 31,58 mg CO₂ „ 9,70 mg H₂O.

Gef.: 1. 79,70 % C. 9,81 % H.

2. 79,82 „ C. 10,00 „ H.

Die Säure krystallisiert in großen, dreieckigen durchsichtigen Krystallen.

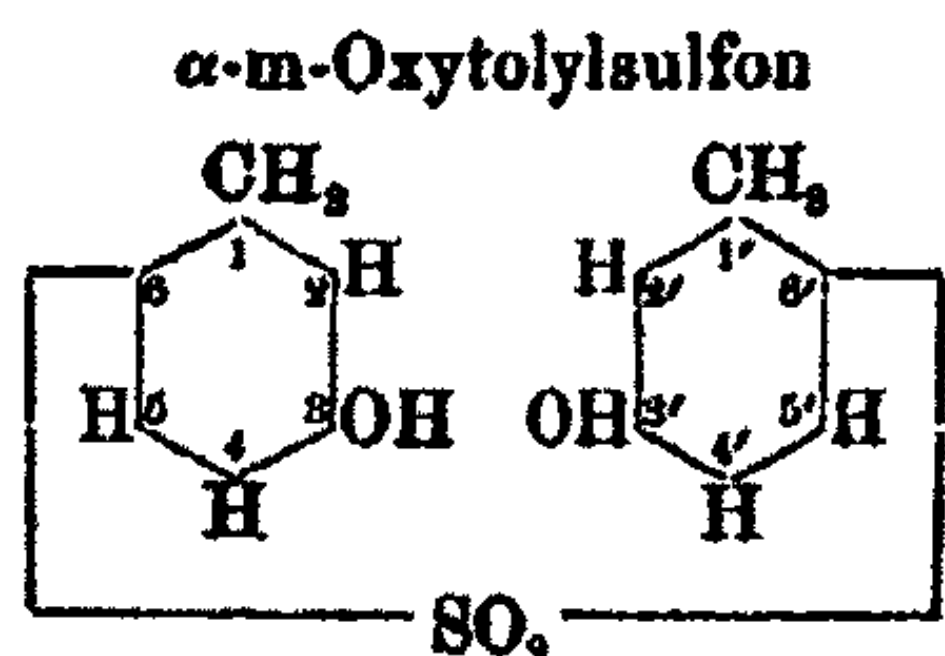
Mittellung aus dem Chemischen Institut der Universität Innsbruck

Zur Kenntnis der Metaoxytolylsulfone und der Metakresolsulfosäuren

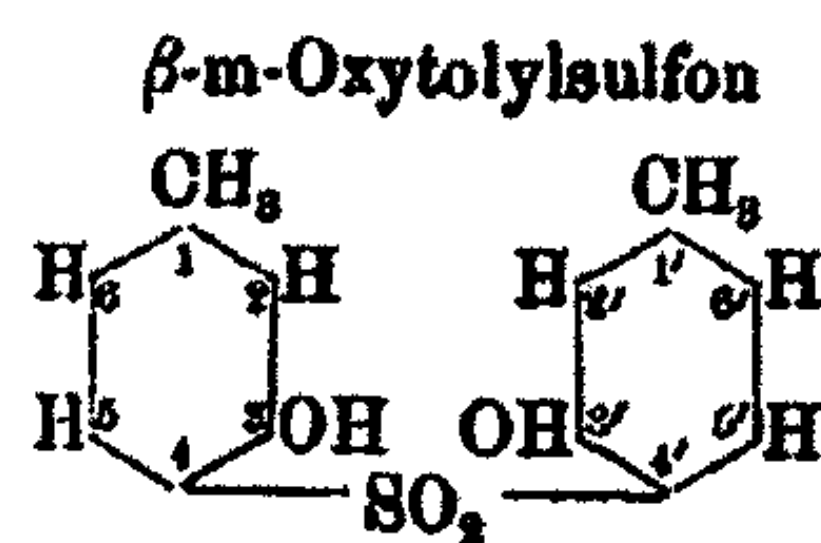
Von Josef Zehenter, Hans Bohunek und Eduard Nowotny

(Eingegangen am 2. Januar 1920)

Vor einigen Jahren wurde mitgeteilt¹⁾, daß m-Kresol bei Behandlung mit Vitriolöl unter bestimmten Bedingungen zwei isomere Oxytolylsulfone liefert, das α -m-Oxytolylsulfon und das β -m-Oxytolylsulfon. Dem ersteren kommt auf Grund der Chinonbildung, der Bildung von 2,4,6-Trinitrokresol und der Entstehung aus m-Kresol-6-sulfosäure oder 3-Oxy-1-methyl-benzol-sulfosäure-(6) die Konstitution eines Di-[3-oxy-1-methylphenyl]-sulfons-(6) zu, dem letzteren, wo keine Chinonbildung beobachtet werden konnte und die Bildung aus m-Kresol-4-sulfosäure oder 3-Oxy-1-methyl-benzol-sulfosäure-(4) in Betracht kommt, wahrscheinlich die Konstitution eines Di-[3-oxy-1-methylphenyl]-sulfons mit der Sulfongruppe bei 4.



Di-[3-oxy-1-methylphenyl]-sulfon-6



Di-[3-oxy-1-methylphenyl]-sulfon-4 (?)

Die gute Ausbente an α -m-Oxytolylsulfon gegenüber der schlechten an β -m-Oxytolylsulfon wird sich dann, Bildung der Sulfone aus den entsprechenden Sulfosäuren durch Einwirkung von m-Kresol vorausgesetzt, durch teilweise Umlagerung der m-Kresol-4-sulfosäure in m-Kresol-6-sulfosäure erklären lassen.

¹⁾ Zehenter, Monatsh. 40, 377 (1919).

Bei dieser Gelegenheit werde erwähnt, daß es vorzuziehen wäre, den Ausdruck „Sulfon“ nur für Verbindungen mit der Gruppe „SO₂<“ zu gebrauchen und Verbindungen, welche die „SO₂H“-Gruppe enthalten, als Sulfosäuren und nicht als Sulfonsäuren zu bezeichnen. Gerade bei den hier in Frage stehenden Sulfonen, die Sulfosäuren bilden können, ist es besser, statt Sulfonsulfonsäuren Sulfonsulfosäure zu schreiben (z. B. Diphenylsulfonsulfosäure). Diese letztere Bezeichnungswiese wurde auch in vorliegender Arbeit durchgeführt. Weiter werde darauf aufmerksam gemacht, daß in der neuen Auflage von Beilstein, 4. Aufl. Bd. VI, S. 873 für m-Kresol die der früher und auch heute noch oft üblichen Ortsstellung für CH₃(1) und OH(3) entgegenstehende Bezeichnung für OH(1) und CH₃(3) teilweise eingeführt ist. Von uns wurde ausschließlich für m-Kresol und seine Abkömmlinge die erstere Bezeichnung beibehalten.

Zur näheren Kennzeichnung der m-Oxytolylsulfone wurden von Zehenter vom α -Sulfon das Tetrabromoxytolylsulfon, das Diacetyl- und Dibenzoylderivat dargestellt und das Verhalten gegenüber Ätzalkalien, Oxydationsmitteln und Salpetersäure, vom β -Sulfon das Acetyl- und Benzoylderivat, sowie die Einwirkung von Oxydationsmitteln einschließlich Salpetersäure, untersucht.

Was die als Nebenprodukte sich bildenden Metakresolsulfosäuren betrifft, so wurde die neben der m-Kresol-6-sulfosäure entstehende m-Kresol-4-sulfosäure sicher als solche erkannt; sie wurde unterdessen auch von Haworth und Lapworth¹⁾ bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf m-Kresol erhalten und durch das Kaliumsalz, das Bariumsalz und ein Nitroderivat gekennzeichnet; Angaben, die wir bestätigen konnten.

Es sei darauf hingewiesen, daß bei den in der vorliegenden Arbeit in Betracht kommenden Sulfonen ebenfalls die Erscheinung eintritt, daß sie bei Einwirkung von Natriumcarbonat Mononatriumsalze bilden, während bei Einwirkung von metallischem Natrium auf die alkoholische Lösung des einen der Sulfone die Wasserstoffe beider Hydroxylgruppen ersetzt werden.

Bei Einwirkung von Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur und teilweise auch bei 100–120° konnte wie bei den anderen Oxysulfonen²⁾ (das o-Oxytolylsulfon ausgenommen) die Bildung von Oxysulfonsulfosäuren festgestellt werden.

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 125, 1299 (1924); Referat im Chem. Zentralbl. 1924, II, 1660; 1924, III, 832.

²⁾ Monatsh. 37, 598 (1916); dies. Journ. [2] 117, 239 (1927).

Im folgenden sollen nun eine Reihe von Versuchen zur Besprechung kommen, die zur weiteren Kenntnis der m-Oxytolylsulfone und der bei ihrer Herstellung sich bildenden Kresolsulfosäuren beitragen.

Experimenteller Teil

I. Abkömmlinge des α -m-Oxytolylsulfons

Die Verbindung wurde in der von Zehenter angegebenen Weise durch Einwirkung von Vitriolöl auf m-Kresol dargestellt und bildet eine seidenartig glänzende, weiße Masse, welche unter dem Mikroskop teils platten-, teils prismenförmige Krystalle zeigt. Schmp. 115—116°. Hervorzuheben ist die schwere Löslichkeit in Wasser, die leichte Löslichkeit in Methyl- und Äthylalkohol.

a) Einwirkung von Natriumcarbonat auf das α -m-Oxytolylsulfon

In eine kochende, wässrige Lösung von Natriumcarbonat (10%) wird so lange Sulfon eingetragen, bis es zum Teil ungelöst bleibt. Hierauf wird filtriert, beim Erkalten scheidet sich aus dem Filtrate noch unzersetztes Sulfon aus. Die Lösung wird zunächst auf dem Wasserbade, dann im Vakuum eingeeengt, worauf sich ein undeutlich krystallisierendes Natriumsalz abscheidet, das nach Umlösen aus heißem Wasser warzenförmige Krystalle bildet, die abgesaugt und mit wenig kaltem Wasser gewaschen wurden. Unter dem Mikroskop zeigen sich die Warzen als aus einem Haufwerk feiner Nadeln bestehend.

I. 0,0707 g verloren beim Erhitzen auf 100° 0,0139 g Wasser, nach Glühen mit Schwefelsäure blieben 0,0148 g Na_2SO_4 zurück.

II. 0,1869 g, bei 100° getrocknet, gaben 0,0486 g Na_2SO_4 .

Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{SNa} + 4\text{H}_2\text{O}$: Gefunden:
 $4\text{H}_2\text{O}$ 19,86 19,66 %

Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{SNa}$: Gefunden:
 Na 7,66 I. 8,10 II. 7,55 %

b) Einwirkung von Natrium auf die alkoholische Lösung von α -m-Oxytolylsulfon

2 g Sulfon wurden in Äthylalkohol gelöst und in die Lösung 0,5 g Natrium nach und nach eingetragen. Zuerst

blieb die Lösung klar, später fand reichliche Abscheidung eines weißen Niederschlages statt, der filtriert und im Vakuum getrocknet wurde. Der Rückstand war in Wasser äußerst leicht löslich, die Lösung reagierte stark basisch und gab mit Salzsäure eine weiße Fällung, die sich als reines α -m-Oxytolylsulfon erwies.

Zur Reinigung wurde das Natriumsalz in Alkohol gelöst und die Lösung mit Äther gefällt, der entstandene weiße Niederschlag bestand aus kleinen nadelförmigen, mehr oder weniger zu Drusen vereinigten Krystallen.

Die Analyse ergab:

0,9250 g des vakuumtrockenen Salzes gaben nach dem Glühen mit Schwefelsäure 0,1244 g Na_2SO_4 .

Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{SNa}_2 + \text{C}_2\text{H}_6\text{O}$:		Gefunden:
Na	12,49	12,40 %

Kennzeichnend für dieses Salz ist, daß beim Versetzen mit Eisenchloridlösung sich zuerst ein brauner, amorpher Niederschlag ergibt, der sich nach kurzem Stehen in eine aus Nadeln bestehende Masse umwandelt, die aus fast reinem α -Oxytolylsulfon besteht.¹⁾

c) Einwirkung von Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur

Bringt man α -m-Oxytolylsulfon bei gewöhnlicher Temperatur mit 4 Teilen konz. Schwefelsäure zusammen, so löst sich das Sulfon nach und nach vollständig auf; die Vollendung der Reaktion wird daran erkannt, daß eine Probe mit Wasser keine Trübung mehr gibt. Die Lösung in Schwefelsäure wird dann nach Verdünnen mit Wasser unter gleichzeitigem Erwärmen auf dem Wasserbade mit Bleicarbonat abgesättigt, filtriert und das erhaltene Bleisalz, das sich infolge seiner Schwerlöslichkeit zum Teil schon beim Erkalten abscheidet, in der Hitze mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Das Filtrat vom Bleisulfid wird zuerst auf dem Wasserbade, dann im Vakuum

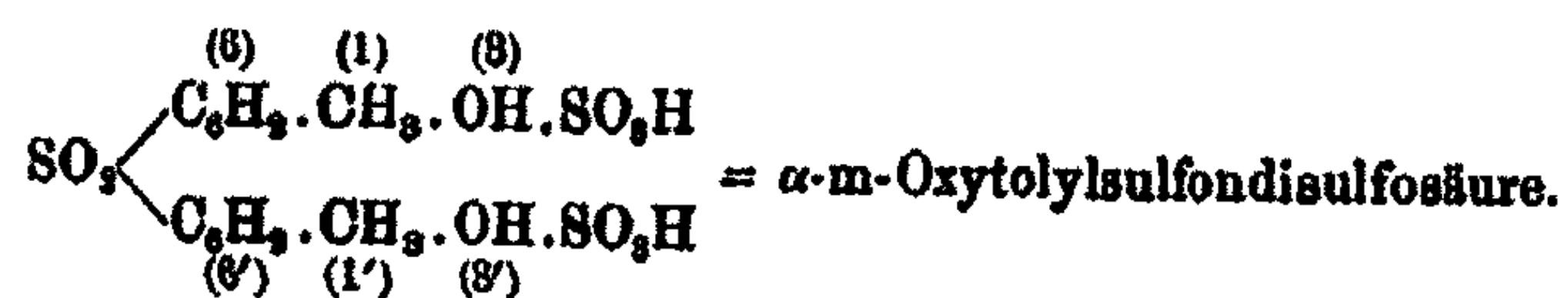
¹⁾ Erwähnt werde, daß bei Einwirkung von Natrium auf 4,4'-Dioxydiphenylsulfon unter denselben Bedingungen sich ein analoges Salz von der Zusammensetzung $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_4\text{SNa}_2 + \text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ bildet (berechnet Na: 18,52, gefunden: 18,78%). In bezug auf Aussehen und Eigenschaften zeigt es viel Übereinstimmung mit dem oben beschriebenen. Auch das o- und p-Oxytolylsulfon scheinen solche Verbindungen zu bilden.

eingengt, worauf sich nach längerem Stehen farblose, zu Büscheln vereinigte Nadeln ausscheiden, die sehr hygroskopisch sind; leicht löslich in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol, sowie in Aceton, nicht in Äther und Chloroform; Schmp. 65—66° nach dem Trocknen im Vakuum. Mit Bromwasser gibt die wäßrige Lösung der Säure einen weißen, nicht krystallinen Niederschlag, mit Eisenchlorid eine hellrote Färbung, die durch Alkoholzusatz dunkler wird; mit Bleiacetat findet nach längerer Zeit Abscheidung eines mikrokristallinen Niederschlages statt. Die Analyse ergab:

0,2520 g vakuumtrockener Substanz lieferten 0,3523 g CO₂ und 0,0865 g H₂O.

Berechnet für C ₁₄ H ₁₄ O ₁₀ S ₂		Gefunden:
C	38,88	38,00 %
H	3,22	3,38 „

Der für H gefundene hohe Wert, sowie der niedrige des C ist durch die stark hygroskopischen Eigenschaften der Substanz zu erklären. Auf Grund der Analyse der vorliegenden Säure, ihrer Darstellung, sowie des Verhaltens der anderen Sulfone wird derselben folgende Konstitutionsformel zukommen:



Die Stellung der eingetretenen Sulfogruppen konnte nicht näher bestimmt werden.

Das Kaliumsalz, dargestellt durch Neutralisieren der freien Säure mit Kaliumcarbonat, scheidet sich beim Einengen im Vakuum in blättchenförmigen Krystallen ab.

0,3007 g lufttrockenen Salzes verloren beim Erhitzen auf 120° 0,0876 g H₂O und lieferten nach dem Glühen mit Schwefelsäure 0,0902 g K₂SO₄.

Berechnet für C ₁₄ H ₁₂ O ₁₀ S ₂ K ₂ + 4H ₂ O:		Gefunden:
4H ₂ O	12,29	12,50 %
Berechnet für C ₁₄ H ₁₂ O ₁₀ S ₂ K ₂ :		Gefunden:
K	15,20	15,38 %

Das Bariumsalz, erhalten durch Absättigen der freien Säure mit geschlämmtem Bariumcarbonat; mkr. nadelförmige,

oft zu Büscheln vereinigte Krystalle; in kaltem Wasser schwer, in heißem leicht löslich.

0,2926 g lufttrockenes Salz verloren beim Erwärmen auf 140–150° 0,0558 g H₂O und gaben 0,1261 g BaSO₄.

Ber. für [C ₁₄ H ₁₁ O ₁₀ S ₂ Baba + H ₂ O] + 8 1/2 H ₂ O:	Gefunden:
8 1/2 H ₂ O	18,84
	18,90 %

Es entweichen also beim Trocknen 8 1/2 H₂O, während 1 H₂O zurückgehalten wird.

Berechnet für C ₁₄ H ₁₁ O ₁₀ S ₂ Baba + H ₂ O:	Gefunden:
Ba	81,25
	81,27 %

Das Bleisalz, erhalten durch Neutralisation der freien Säure mit Bleicarbonat, zeichnet sich durch seine Schwerlöslichkeit aus, es stellt u. d. M. teils einfache, teils zu größeren Aggregaten vereinigte Prismen dar.

0,8221 g verloren beim Erhitzen auf 200° 0,0585 g H₂O und lieferten 0,1628 g PbSO₄.¹⁾

Berechnet für C ₁₄ H ₁₁ O ₁₀ S ₂ Pbpb + 8 H ₂ O:	Gefunden:
8 H ₂ O	16,19
	16,61 %

Berechnet für C ₁₄ H ₁₁ O ₁₀ S ₂ Pbpb:	Gefunden:
Pb	41,65
	41,41 %

Es zeigt sich also sowohl beim Bariumsalz als auch beim Bleisalz die schon bei den Sulfonen erwähnte Tatsache, daß von den Hydroxylwasserstoffen wieder nur einer durch das Metall ersetzt wird.

d) Einwirkung von Schwefelsäure bei 100–120°

Behandelt man das α -m-Oxytolylsulfon mit konzentrierter Schwefelsäure im Verhältnis von 1:4 durch 2 Stunden bei 100–120°, so tritt rasch Lösung ein. Nach Verdünnung mit Wasser, Absättigung mit Bleicarbonat, Zersetzung des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff in der Wärme (wegen der Schwerlöslichkeit des ersteren), Einengen im Vakuum erhält man eine sirupartige, schwach rötlich gefärbte Masse, aus der sich nach längerem Stehen oft büschelförmig angeordnete Krystallnadeln von α -m-Oxytolylsulfondisulfosäure abscheiden.

¹⁾ Die Blei- und Bariumbestimmungen wurden nach der von J. Obermiller angegebenen Methode ausgeführt. [Ber. 40, 3645 (1907).]

Aus der sirupartigen Mutterlauge konnten selbst nach längerem Stehen keine feste Säure, wohl aber Salze erhalten werden, die wahrscheinlich der m-Kresol-6-sulfosäure entsprechen, wenn auch in bezug auf Krystallwassergehalt keine genaue Übereinstimmung herrscht.

Kaliumsalz: in Wasser leicht lösliche, blättchen- bis nadelförmige Krystalle.

0,2675 g lufttrockenes Salz gab beim Erhitzen auf 150° 0,0972 g H₂O ab und lieferte nach Betupfen mit H₂SO₄ und Glühen 0,0897 g K₂SO₄.

Berechnet für C ₇ H ₇ O ₄ SK + 2H ₂ O:	Gefunden:
2H ₂ O 18,74	18,86 %
Berechnet für C ₇ H ₇ O ₄ SK:	Gefunden:
K 17,80	17,47 %

Das Salz bläht sich beim Erhitzen überaus stark auf.

Bariumsalz: viereckige, in Wasser leicht lösliche Krystalle.

0,8685 g lufttrockene Substanz verloren beim Erhitzen auf 140° 0,0788 g H₂O und hinterließen nach Behandlung mit H₂SO₄ und Glühen 0,1188 g BaSO₄.

Ber. für (C ₇ H ₇ O ₄ Sba + 2H ₂ O) + 3H ₂ O:	Gefunden:
3H ₂ O 19,80	19,89 %
Ber. für C ₇ H ₇ O ₄ Sba + 2H ₂ O:	Gefunden:
Ba 28,54	28,88 %

Bleisalz: undeutlich krystallinisch, in Wasser leicht löslich. Das enthaltene Krystallwasser entweicht vollständig erst bei 170°, wo aber bereits Zersetzung der Substanz stattfindet.

0,2098 g lufttrockene Substanz ergaben bei der Bleibestimmung 0,0881 g PbSO₄.

Berechnet für C ₇ H ₇ O ₄ Spb + 4H ₂ O:	Gefunden:
Pb 28,55	28,69 %

Claus und Krauss¹⁾ fanden für das Kaliumsalz die Zusammensetzung C₇H₇O₄SK + 2¹/₂H₂O, für das Bariumsalz, das entgegen den hier gemachten Beobachtungen²⁾ schon bei 90° Zersetzung erleidet, die Formel C₇H₇O₄Sba + ¹/₂H₂O, für das Bleisalz wurde keine Analyse angeführt, sondern dieses nur als das unbeständigste aller Salze der Monosulfosäure bezeichnet.

Ob bei Anwendung höherer Temperatur (180°) neben der Kresolmonosulfosäure eine Kresoldisulfosäure, gebildet durch

¹⁾ Ber. 20, 8089 (1887).

²⁾ Vgl. auch Monatsh. 40, 387 (1919).

Spaltung der Oxytolylsulfondisulfosäure, entsteht, ähnlich der Beobachtung beim p-Oxytolylsulfon¹⁾, konnte wegen Materialmangel nicht mehr festgestellt werden.

e) Um einen weiteren Anhaltspunkt zur Feststellung der Konstitution des α -m-Oxytolylsulfons zu bekommen, wurde nach Michael und Adair²⁾ versucht, das Sulfon durch Einwirkung von m-Kresol-6-sulfosäure auf m-Kresol bei Gegenwart von Phosphorpentoxyd bei 170° im Bombenrohr zu erhalten. Tatsächlich gelang es, aus der nach dem Erhitzen von 5 g Säure, 5 g m-Kresol und 5 g Phosphorpentoxyd unter den angegebenen Bedingungen zurückbleibenden gelbbraunen Masse durch Ausschütteln mit Äther, Digerieren der ätherischen Flüssigkeit mit Sodalösung und Zersetzen der letzteren mit Salzsäure eine gelbliche Masse zu erhalten, die nach Reinigung mit Methylalkohol und Ausfällen aus der alkoholischen Lösung mit Wasser weiße Nadeln bildete. Durch den Schmelzpunkt, durch die Krystallform und andere Eigenschaften wurden sie als α -m-Oxytolylsulfon gekennzeichnet; ein weiterer Hinweis für den Eintritt der Sulfongruppe in der Stellung 6.

II. Abkömmlinge des β -m-Oxytolylsulfons

Dieses Sulfon bildet sich, wenn auch in viel geringerer Menge, bei der Einwirkung von Vitriolöl auf m-Kresol neben dem vorhin besprochenen.³⁾ Es ist aber nur in heißem Methylalkohol löslich, während es in kaltem fast unlöslich ist. Das β -Sulfon krystallisiert mit 1 Molekül Krystallalkohol und zeigt einen Schmelzpunkt von 196—197°. Versuche bei Gegenwart von Katalysatoren, wie z. B. Quecksilber, Vanadinsäure, die Ausbeute an β -Sulfon gegenüber dem α -Sulfon zu erhöhen, gaben ein negatives Resultat.

a) Einwirkung von Natriumcarbonat auf das β -m-Oxytolylsulfon

In eine kochende wäßrige Lösung von Natriumcarbonat wird so lange β -Sulfon eingetragen, bis ein Teil davon un-

¹⁾ Monatsb. 37, 605 (1916).

²⁾ Ber. 10, 583 (1877).

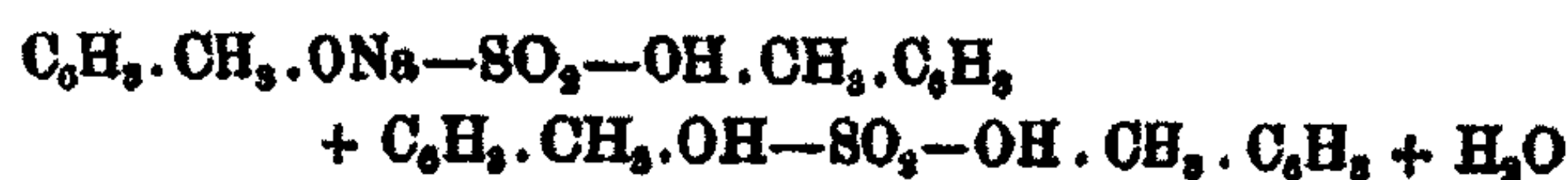
³⁾ Monatsb. 40, 383 (1919).

gelöst bleibt. Nach dem Filtrieren scheidet sich aus der klaren Lösung zunächst unzersetztes Sulfon ab. Beim Einengen der Lösung im Vakuum scheiden sich dann weitere Krystalle ab, die nach Umlösen aus Wasser u. d. Mikr. einheitlich aussehende prismatische Krystalle, die zu Büscheln vereinigt sind, darstellen.

0,2844 g lufttrockener Substanz lieferten 0,0315 g Na_2SO_4 ,
0,0968 g verloren beim Erhitzen auf 100° 0,0028 g H_2O .

Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_2\text{S}_2\text{Na} + \text{H}_2\text{O}$:		Gefunden:
H_2O	3,02	2,89 %
Na	3,86	3,86 „

Beim Erhitzen auf mehr als 100° findet Zersetzung statt, erkenntlich durch Braunfärbung und Bildung eines aus feinen Nadeln bestehenden Sublimates, das einen Schmelzpunkt von 195° zeigt und dem β -m-Oxytolylsulfon entspricht. Es wird also dem hier beschriebenen Natriumsalz die Formel



zukommen. Ähnliche Verbindungen bei den Phenolen und beim Dioxydiphenylsulfon wurden von Gentsch¹⁾ und von Zehenter und Fauser²⁾ gewonnen.

Die Einwirkung von Natrium in alkoholischer Lösung konnte wegen Materialmangel nicht untersucht werden.

b) Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf das β -m-Oxytolylsulfon bei gewöhnlicher Temperatur

Das Sulfon wurde mit der 4-fachen Menge konzentrierter Schwefelsäure vermischt, wobei nach vorübergehender Lösung in einigen Tagen Festwerden der Masse eintrat. Es folgte Verdünnen mit Wasser, Absättigen mit Bleicarbonat und Zersetzung des gebildeten Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff. Die Lösung der gebildeten Säure wurde im Vakuum eingeengt, nach einiger Zeit krystallisierten große, rhombisch geformte Plättchen vom Schmp. $139-140^\circ$ aus; in Wasser, Methylalkohol und Äthylalkohol leicht löslich, in Äther und Benzol schwer löslich. Die wäßrige Lösung gibt mit Eisenchlorid eine rot-

¹⁾ Chem. Zentralbl. 1905, I, 813.

²⁾ Dies. Journ. [2] 117, 237 (1927).

braune Färbung, die auf Alkoholzusatz nicht verschwindet, mit Barytwasser entsteht ein weißer, krystallinischer Niederschlag.

0,8978 g verloren bei 100° 0,0517 g H₂O.

0,2788 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,3822 g CO₂ und 0,0855 g H₂O.

Berechnet für C ₁₄ H ₁₄ O ₁₀ S ₂ + 4 1/2 H ₂ O:	Gefunden:
4 1/2 H ₂ O	15,61
	15,88 %

Berechnet für C ₁₄ H ₁₄ O ₁₀ S ₂ :	Gefunden:
C	88,88
H	8,22
	8,50 „

Man kann daher annehmen, daß sich, ähnlich wie bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf α -m-Oxytolylsulfon, eine α -m-Oxytolylsulfondisulfosäure, hier eine β -m-Oxytolylsulfondisulfosäure gebildet hat.

Kaliumsalz: büschelförmig angeordnete Nadeln.

0,2787 g vakuumtrockene Substanz verloren bei 100° 0,0880 g H₂O.

0,2457 g, bei 100° getrocknet, gaben nach Behandlung mit H₂SO₄ 0,1482 g K₂SO₄.

Berechnet für C ₁₄ H ₁₀ O ₁₀ S ₂ K ₄ + 4 1/2 H ₂ O:	Gefunden:
4 1/2 H ₂ O	12,07
	11,84 %

Berechnet für C ₁₄ H ₁₀ O ₁₀ S ₂ K ₄ :	Gefunden:
K	26,48
	26,17 %

Bemerkenswert ist, daß in diesem Salze nicht bloß die Wasserstoffatome der Sulfogruppen, sondern auch die der Hydroxylgruppen durch Kalium ersetzt sind.

c) Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf β -m-Oxytolylsulfon bei höherer Temperatur

Erhitzt man das Sulfon mit der 8-fachen Menge konzentrierter Schwefelsäure auf 100–120° durch mehrere Stunden, so bildet sich eine klare Lösung, welche beim Erkalten keinerlei feste Substanz mehr abscheidet. Die nach dem Neutralisieren mit Bleicarbonat erhaltenen Bleisalze, von denen das schwerer lösliche vom leichter löslichen durch Krystallisation leicht zu trennen ist, gaben bei der Bleibestimmung Zahlen, die das erstere als basisches Salz einer Kresoldisulfosäure, das zweite als das neutrale einer Kresolmonosulfosäure erkennen ließen.

Ob hier Salze noch unbekannter Säuren vorliegen, konnte einstweilen nicht festgestellt werden, es muß genügen anzugeben, daß unter den angegebenen Bedingungen keine Oxy-

tolylsulfondisulfosäure mehr entsteht, sondern nur eine Kresoldi- und -monosulfosäure.

d) Einwirkung von Brom auf das β -m-Oxytolylsulfon

Läßt man auf in Ather verteiltes Sulfon tropfenweise Brom einwirken in einer Menge, wie sie der Gleichung



entspricht, so scheidet sich unter Entweichen von Bromwasserstoff eine gelb gefärbte Masse ab; sie wurde filtriert, mit kaltem Wasser bis zum Aufhören der Bromreaktion gewaschen, im Vakuum getrocknet und zur Trennung vom unzersetzten Sulfon mit kaltem Alkohol behandelt, wobei das letztere ungelöst zurückblieb. Die siedende alkoholische Lösung des Bromderivates wurde mit heißem Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt. Nach längerem Stehen scheidet sich das Bromderivat in Form farbloser, langer Nadeln aus; Schmp. 229° unter Zersetzung.

0,1804 g lufttrockene Substanz gaben nach Carius 0,2400 g AgBr.

Berechnet für $C_{14}H_{10}O_4SBr_6$:		Gefunden:
Br	53,85	53,85 %

Krystallwasser wurde keines gefunden.

Das hier gewonnene Bromderivat entspricht daher einem Tetrabrom- β -m-oxytolylsulfon; es sei darauf hingewiesen, daß das α -m-Oxytolylsulfon eine ähnliche Verbindung bildet.

Schließlich werde erwähnt, daß Versuche mit Hilfe der Reaktion von Michael und Adair, die beim α -Sulfon zu einem günstigen Ergebnis führten, beim β -Sulfon versagten, so daß die Frage, ob die Sulfongruppe beim Kohlenstoffatom 2 oder 4 eingreift, nicht sicher entschieden werden kann.

III. Ergänzungen zur Kenntnis der m-Kresolmonosulfosäuren

Gelegentlich der Untersuchung der vorhin erwähnten Sulfone wurden auch die bei ihrer Gewinnung sich als Nebenprodukte bildenden Sulfosäuren, die m-Kresol-6-sulfosäure und die m-Kresol-4-sulfosäure, nochmals geprüft und dabei einige Ergebnisse erzielt, die in der zur Verfügung stehenden Literatur nicht vorgefunden werden konnten.

Die Trennung der beiden Säuren geschah entweder in der bereits früher angegebenen Art¹⁾ oder auf dem Umwege über die basischen Bariumsalze, von denen das der m-Kresol-6-sulfosäure in Wasser schwer, das der m-Kresol-4-sulfosäure in Wasser verhältnismäßig leicht löslich ist. Durch Zersetzen dieser basischen Salze mit Kohlensäure können die normalen Bariumsalze und aus diesen durch Zersetzung mit Schwefelsäure die freien Säuren gewonnen werden. Erwähnenswert scheint, daß entgegen der Angabe von Claus und Dreher²⁾, daß das m-Kresol unter keinen Umständen eine zur Hydroxylgruppe orthoständige Monosulfosäure bildet, dies doch der Fall zu sein scheint, wie dies aus der früher erwähnten Arbeit von Haworth und Lapworth und aus unseren Arbeiten hervorgeht. Die Beobachtung der Abspaltung der Sulfogruppe und Eintreten von Brom für sie wurde auch hier gemacht.

m-Kresol-6-sulfosäure gibt in wäßriger Lösung, mit Brom im Überschuß versetzt, neben viel 2,4,6-Tribromkresol noch einen zweiten bromhaltigen und schwefelfreien Körper, allerdings nur in sehr geringer Menge, der sich vom ersteren durch schwere Löslichkeit in Alkohol, höheren Schmelzpunkt und andere Färbung unterscheidet. Er ist orange gefärbt, besteht aus kleinen, kugelförmigen Gebilden, die aus feinen Nadelchen zusammengesetzt sind. Näheres kann einstweilen über diesen Körper nicht mitgeteilt werden, vielleicht liegt ein isomeres Tribromkresol vor.

Beim Bromieren der m-Kresol-6-sulfosäure in Eisessiglösung oder in ätherischer Suspension oder ihres Kaliumsalzes in wäßriger Lösung konnte nur die Bildung von 2,4,6-Tribromkresol beobachtet werden.

Von der m-Kresol-4-sulfosäure wurde zunächst die freie Säure selbst dargestellt und analysiert, was bis jetzt noch nicht der Fall war. Sie wurde aus dem Bariumsalze durch Zersetzung mit Schwefelsäure gewonnen; im Vakuum krystallisiert die Säure in Nadeln aus, welche oft eine Länge von mehreren Zentimetern erreichen und äußerst hygroskopisch sind. Schmp. 109—110°. In Wasser, Methylalkohol, Aceton

¹⁾ Monatsh. 40, 387 (1919).

²⁾ Dies. Journ. [2] 39, 368 (1889).

findet leicht Lösung statt, weniger leicht in Äthylalkohol, ungelöst bleibt die Säure in Äther und Chloroform. Eine Krystallwasserbestimmung ließ sich wegen der außerordentlichen Hygroskopizität nicht gut durchführen, daher die bei 100° getrocknete Substanz der Verbrennung unterworfen wurde.

0,2800 g bei 100° getrocknete Substanz gaben 0,4223 g CO₂ und 0,1092 g H₂O.

Berechnet für C ₇ H ₆ O ₄ S:		Gefunden:
C	44,65	44,80 %
H	4,29	4,69 „

Von den Salzen dieser Säure wurde außer den bereits bekannten und analysierten noch das Kupfersalz durch Fällen der wäßrigen Lösung des Bariumsalzes mit Kupfervitriollösung hergestellt. Dasselbe besteht, wie bereits von Haworth und Lapworth angegeben, aus smaragdgrünen, verfilzten Nadeln.

0,2029 g lufttrocken, verloren bei 100° 0,0275 g H₂O und hinterließen nach dem Glühen 0,0284 g CuO.

Berechnet für [C ₇ H ₄ O ₄ Scu + H ₂ O] + 2H ₂ O:		Gefunden:
2H ₂ O	13,24	13,55 %

Berechnet für C ₇ H ₄ O ₄ Scu + H ₂ O:		Gefunden:
Cu	13,28	12,94 %

Weiter wurde das Verhalten der m-Kresol-4-sulfosäure gegenüber Brom gepüft.

Die wäßrige Lösung der Säure wurde so lange mit Bromwasser versetzt, bis Brom sicher im Überschusse vorhanden war. Aus der milchartig aussehenden Flüssigkeit schieden sich nach längerem Stehen einerseits ein weißer, voluminöser, andererseits ein gelber, am Boden sich ansetzender Körper ab. Die beiden Substanzen konnten auf mechanischem Wege voneinander getrennt werden, besser gelang die Trennung durch Methylalkohol, in dem die weiße Substanz sehr leicht, die gelbe fast unlöslich war. Aus der methylalkoholischen Lösung wurden durch Fällen mit heißem Wasser nach dem Erkalten lange, weiße Krystallnadeln erhalten: 2,4,6-Tribromkresol.

Der in Methylalkohol unlösliche gelbe Körper wurde aus Chloroform umkrystallisiert: sternförmig gruppierte Nadeln vom Schmp. 131° unter Zersetzung.

0,2008 g lufttrockene Substanz gaben 0,8802 g AgBr.
 0,2729 g lufttrockene Substanz lieferten 0,2409 g CO₂ und 0,0809 g H₂O.

Berechnet für C ₆ H ₃ CH ₂ OH.Br ₂ :		Gefunden
C	24,87	24,08 %
H	1,46	1,28 „
Br	69,55	69,99 „

Da sich dieses Tribromkresol von der m-Kresol-4-sulfosäure ableitet und die Sulfogruppe durch Brom ersetzt wurde, so können ihm, da die Stellung 2, 4, 6 nicht in Betracht kommt, für Brom nur die Stellungen 2, 4, 5 oder 4, 5, 6 zukommen.

Bemerkenswert ist, daß, wenn man die Bromierung bei Gegenwart von Äther vornimmt, sich nur 2, 4, 6-Tribromkresol bildet und unveränderte m-Kresol-4-sulfosäure zurückbleibt.

Bei der Bromierung des Kaliumsalzes der m-Kresol-4-sulfosäure in wäßriger Lösung wurde ebenfalls der Hauptsache nach 2, 4, 6-Tribromkresol erhalten, aus der Mutterlauge konnte beim Einengen eine in weißen Blättchen krystallisierende Substanz erhalten werden, welche bei der qualitativen Analyse außer einem Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff noch einen solchen an Brom, Schwefel und Kalium zeigte. Eine Kaliumbestimmung der bei 140° getrockneten Substanz ergab:

0,1981 g lieferten 0,0481 g K₂SO₄.

Berechnet für C ₇ H ₅ O ₄ SBr ₂ K:		Gefunden:
K	10,18	10,02 %

Es liegt also wahrscheinlich ein dibrom-m-kresol-4-sulfosaures Kalium vor, dessen nähere Untersuchung noch erfolgen soll.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Halle

**p-Methoxyzimtaldehyd
und p-Methoxy-5-phenylpentadienal-1**

Von **D. Vorländer** und **Kurt Gieseler**

(Eingegangen am 8. Januar 1929)

Das Ausgangsmaterial zu den folgenden Versuchen, der p-Methoxyzimtaldehyd, ist von Wiedemann und Scholtz zuerst beschrieben worden.¹⁾ Das Phenylhydrazon des enhomologen p-Methoxyphenyl-5-phenylpentadienals erwähnt W. König.²⁾ Wir haben in Fortsetzung unserer Versuche über die krystallinisch flüssigen Eigenschaften versucht, den Aldehyd mit 2 C=C-Bindungen und auch die bislang in der Literatur nicht verzeichnete p-Methoxyphenyl-pentadiensäure oder p-Methoxycinnamylidenessigsäure darzustellen. Das Pentadienal wurde nur in annähernd reiner Form isoliert und die weitere Kondensation mit Acetaldehyd verlief noch viel schwieriger als bei den nicht p-methoxylierten Verbindungen. Leichter gelangten wir zu reiner Pentadiensäure, der p-Methoxycinnamylidenessigsäure. Durch die p-Methoxygruppe werden die kr.f. Eigenschaften im Vergleich mit den nicht p-substituierten Substanzen gesteigert; man wird auf diesem Gebiete kaum arbeiten können, ohne die kr.f. Erscheinungen zu berücksichtigen. Eine Zunahme der kr.f. Eigenschaften zeigt sich in der Reihe:

p-Methoxybenzoesäure (Anissäure) in Mischungen latent monotr.
kr.f.³⁾ Schmp. I 156°. II 184°.

p-Methoxyzimsäure⁴⁾ (Transform) enantiotrop kr.f. Schmp. I 187°.
II 171°.

p-Methoxycinnamylidenessigsäure (Transform) enantiotrop kr.f.
Schmp. I 220°. II 178°.

¹⁾ Ber. 36, 853 (1903); Ber. 28, 368 (1895).

²⁾ Ber. 58, 2559 (1925).

³⁾ Vorländer, Ber. 40, 1966 (1907); R. Walter, Ber. 58, 2303 (1925).

⁴⁾ van Romburgh, Akad. d. Wissenschaften, Amsterdam 1900.

und ebenso in der Reihe der Abkömmlinge des Anisaldehyds, Methoxyzimtaldehyds und Methoxypentadienals durch den Zutritt der ersten und zweiten C:C-Bindung.

Beschreibung der Versuche

p-Methoxyzimtaldehyd

Zu einer Lösung von 100 g Anisaldehyd in 200 ccm Methanol gibt man 100 g 50prozent. wäßrigem Acetaldehyd und unter Kühlung auf 5—10° langsam 100 g 5prozent. Natronlauge. Nach 2—3stündigem Stehen in der Kälte trübt sich die Mischung mehr und mehr; nach 5 Stunden wird das unter Schütteln abgeschiedene rötlich-gelbe Öl mit Äther getrennt, mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und im Vakuum destilliert (110 g Rohöl). Bei 8—10 mm gehen bis 160° unveränderter Anisaldehyd neben Aldol und Crotonaldehyd über (60—65 g); aus der Fraktion 160—180° gewinnt man den p-Methoxyzimtaldehyd (20—23 g) und bis 215° kann man ein dickflüssiges rotbraunes Öl (2 g) übertreiben, das p-Methoxyphenylpentadienal enthält; aus letzterem krystallisiert bisweilen in farblosen Blättchen eine ungesättigte Säure (p-Methoxyhydro-cinnamylidenessigsäure, Schmp. 136° bis 138° aus; als Rückstand im Destillierkolben bleibt ein dunkelbraunes, spröde erstarrendes Harz (etwa 20 g). Das bei 160—180° siedende Öl ergibt bei der zweiten Vakuumdestillation 19 g nahezu reinen, bei 167—169° (8—10 mm) übergehenden p-Methoxyzimtaldehyd, der aus Weingeist in gelblich weißen Blättchen krystallisiert; Schmp. 58°. Der Aldehyd riecht nicht mehr nach Anisaldehyd. Gelegentlich wurde bei diesen Destillationen nach einem isomeren Aldehyd gefahndet, aber die einzelnen Fraktionen gaben mit Aminen immer die gleichen Kondensprodukte, und der aus Alkohol krystallisierte Aldehyd hatte den schon von Scholtz angegebenen Schmelzpunkt. Die nicht völlig zum Erstarren zu bringenden, höher siedenden Fraktionen sind nach unserer Meinung Mischungen von p-Methoxyzimtaldehyd mit Pentadienal und dessen Nebenprodukten.

p-Methoxyzimtaldehyd und Amine

Die folgenden Verbindungen entstehen aus einem molekularen Gemisch der Komponenten in alkoholischer Lösung.

Anilin: gelbe Blättchen aus Benzol; Schmp. 125° (korr.); geringe Überkühlung der amorphen Schmelze; kaum kr. fl.; mit konz. H₂SO₄ gelb.

Berechnet für C ₁₀ H ₁₁ ON:	Gefunden:
N 5,9	6,0 %

p-Toluidin: hellgelbe Blättchen aus Alkohol; Schmp. 126° und 138° (korr.); aus Benzol Schmp. 122° und 129° korr.; enantiotrop kr. fl. Schlieren; mit konz. H₂SO₄ orangerot.

Berechnet für C ₁₁ H ₁₁ ON:	Gefunden:
N 5,6	5,5 %

p-Chloranilin: hellgelbe Blättchen aus Alkohol; Schmp. II 138° und I 147° korr.; enantiotrop kr. fl. Schlieren; 2 feste Phasen.



p-Aminophenol: schmutzig gelbes Krystallpulver aus Chloroform-Alkohol, schwer löslich in Aceton, Benzol, Chloroform; schmilzt bei etwa 196° zu dunkelbraunem Lack, der nach dem Erkalten und Wiederanwärmen kr. fest wird; nicht kr. fl.

Berechnet für C ₁₀ H ₁₁ O ₂ N:	Gefunden:
N 5,5	5,7 %

p-Anisidin: hellgelbe Krystallfitter aus Methanol; Schmp. II 167° und I 180° (korr.); enantiotr. kr. fl. Schlieren; erstarrt zu kr. fest I, das beim Anwärmen in kr. fest II übergeht; mit konz. H₂SO₄ orangerot.

Berechnet für C ₁₁ H ₁₁ O ₂ N:	Gefunden:
N 5,3	5,4 u. 5,5 %

p-Phenetidin: hellgelbe Blättchen aus Alkohol oder Benzol; Schmp. II 146° und I 181° (korr.); sowohl hier als bei Anisidin lagen die oberen Schmelzpunkte I von Derivaten aus anisaldehydhaltigem p-Methoxyzimtaldehyd höher als bei reinem p-Methoxyzimtaldehyd (I 189° statt 181°); enantiotr.

kr. fl. Schlieren; 2. kr. feste Phase fraglich; mit konz. H_2SO_4 rotbraun.

Berechnet für $C_{10}H_{10}O_2N$:		Gefunden:
N	5,0	5,1 %

p-Aminoazobenzol: orangerote Krystalle (Blättchen) aus Benzol; enantiotr. kr. fl. mit großem Existenzgebiet, Schlieren. Schmp. II 168° (korr.), Schmp. I bei etwa 240° (wegen Dunkel-färbung der Schmelze undeutlich); mit konz. H_2SO_4 dunkel violett.

Berechnet für $C_{22}H_{18}ON_2$:		Gefunden:
C	77,4	77,8 %
H	5,6	5,9 "
N	12,8	12,5 "

p-Aminobenzoessäure: gelbe, zu Büscheln geordnete Nadelchen aus Alkohol; Schmp. $200-202^\circ$ zu trüber brauner kr. Flüssigkeit; bei weiterem Erhitzen zersetzt, so daß die amorphe Schmelze nicht erreichbar ist.

Berechnet für $C_{17}H_{15}O_2N$:		Gefunden:
N	5,0	4,9 %

p-Aminobenzoessäureäthylester: gelbes Krystallpulver aus Alkohol; Schmp. II 97° und I 129° (korr.); enantiotr. kr. fl. in dünner Schicht einachsig.

Berechnet für $C_{10}H_{10}O_2N$:		Gefunden:
N	4,5	4,7 %

p-Aminozimtsäureäthylester: hellgelbe spröde Krystallmasse aus Benzol; Schmp. II 134° und I 188° (korr.) (geringe Zersetzung); enantiotrop kr. fl.; beim Abkühlen der amorphen Schmelze erscheint kr. fl. I in Schlieren, dann kr. fl. II zähflüssig, einachsig, leicht zu überkühlen; beide kr. fl. Phasen sind optisch-positiv. Eine Stäbchen- oder Pockenphase wird nicht sichtbar.



Berechnet für $C_{21}H_{21}O_2N$:		Gefunden:
N	4,2	4,8 %

β -Naphthylamin: längliche gelbe Blättchen aus Benzol; Schmp. 171° ; monotr. kr. fl. Schlieren.

Berechnet für $C_{20}H_{17}ON$:		Gefunden:
N	4,9	5,1 %

Phenylhydrazin: Das Hydrazon ist von Scholtz bereits beschrieben; ockergelbes Krystallpulver; Schmp. 138° (korr.); nicht kr. fl.

Hydrazin: beim Schütteln des Aldehyds mit wäßriger Hydrazinlösung; gelbe feine Blättchen oder Nadeln aus heißem Alkohol. Schmp. II 210—212° und I 231° (korr.); enantiotr. kr. fl.

p-Methoxycinnamaldehyd und Ketone.

Aceton: p-Methoxycinnamylidenaceton¹⁾ (Schmelzpunkt 108°) ist nicht kr. fl.; dagegen ist das Bis-p-Methoxycinnamylidenaceton²⁾ enantiotr. kr. fl., Schmp. II 168°, Schmp. I 183° (korr.); erstarrt mit geringer Überkühlung sphärolithisch kr. fest. Bei Zusatz von Brom in Chloroformlösung wird die gelbe Lösung des Ketons zunächst dunkelgrün (Brom-A-Addukte³⁾), dann rein gelb ohne erkennbare HBr-Entwicklung; Verbrauch 8,3 At. Brom; das Oktobromid B hinterbleibt beim Abdunsten der CHCl₃-Lösung in gelblich weißen Krystallen; diese sind aus Xylol umzukrystallisieren; Schmelzpunkt etwa 164° unter Zersetzung.

Berechnet für C ₂₃ H ₂₃ O ₅ Br ₈ :		Gefunden:
Br	64,9	64,2 %

Cyklopentanon: Die Bis-p-Methoxycinnamaldehydverbindung, aus Pentanon, Aldehyd und Natronlauge in Methanolösung, bildet aus Eisessig oder Chloroform-Benzol orangefarbene Nadeln, die schiefe Auslöschungsrichtung haben; Schmelzpunkt (nach kurzem Sintern) 237° (korr.); schwach monotr. kr. fl. Bei der Einwirkung von Brom treten ähnliche Erscheinungen auf wie bei der Acetonverbindung, aber unter HBr-Entwicklung.

Berechnet für C ₂₃ H ₂₄ O ₅ :		Gefunden:
C	80,6	80,5 %
H	6,4	6,7 „

Cyclohexanon: Die Bis-p-Methoxycinnamaldehydverbindung bildet aus Aceton oder Chloroform-Alkohol orangefarbene Nadelchen, die gerade auslöschten; Schmp. 201 und 212°;

¹⁾ Pfeiffer, Ann. Chem. 412, 327 (1916).

²⁾ Vorländer, Ann. Chem. 341, 56 (1906); Ber. 58, 1288 (1925).

enantiotr. kr. fl.; 2. kr. feste Form ist möglich. Verhalten gegen Brom wie bei Pentanon.

Berechnet für $C_{10}H_{10}O_2$:		Gefunden:
C	80,8	80,5 %
H	6,8	6,9 „

Acetophenon¹⁾: schmilzt bei 118° und ist nicht kr. fl.

p-Oxyacetophenon: aus mit HCl-Gas gesättigter Eisessiglösung von Aldehyd und Keton entsteht dunkelblauer Niederschlag des Monohydrochlorids (Nadeln); das mit warmem Wasser in das gelbe p-Methoxyzimtal-p-oxyacetophenon übergeht; gelbe Krystalle aus Methanol; Schmp. 169°; die amorphe Schmelze ist leicht zu überkühlen; nicht kr. fl.

Berechnet für $C_{10}H_{10}O_2$:		Gefunden:
C	77,1	77,2 %
H	5,7	5,9 „

Das Natriumsalz sieht orangegelb aus.

p-Methoxyacetophenon: aus der voranstehenden p-Oxyverbindung durch Methylierung in alkalisch-wässriger Lösung mit Dimethylsulfat; lange gelbe Nadeln aus Methanol; Schmelzpunkt 112; schwach monotr. kr. fl.

p-Acetoxyacetophenon: durch Acetylierung der p-Oxyverbindung mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat; lange verfilzte gelbe Nadeln; Schmp. 134°; monotr. kr. fl. Schlieren.

Berechnet für $C_{12}H_{12}O_4$:		Gefunden:
C	74,5	74,8 %
H	5,6	5,6 „

p-Methoxy-5-phenylpentadienal-1,



Zu einer mit Eis gekühlten Lösung von 50 g p-Methoxyzimtaldehyd in 200 ccm Weingeist oder Methanol, 25 ccm Wasser und 25 ccm frisch destillierten Acetaldehyd gibt man tropfenweise 40 g 7 prozent. Natronlauge, so daß die Temperatur nicht über 10° steigt. Zunächst krystallisiert etwas p-Methoxyzimtaldehyd aus, der aber beim Umschütteln der Mischung mehr und mehr ölig wird. Nach 4—5 Stunden kann

¹⁾ Wiedemann und Scholtz, Ber. 36, 858 (1908).

man die Mischung durch Zusatz von Wasser, Neutralisation mit Essigsäure, Trennung des Öls mit Äther, Trocknen des Öls über Na_2SO_4 und durch Vakuumdestillation desselben aufarbeiten. 50 g Rohöl liefern bei 9—11 mm Druck von 160° bis 180° etwa 30 g unveränderten p-Methoxyzimtaldehyd, dann bis etwa 200° Mischungen verschiedener Aldehyde und von 203—211° etwa 2 g Öl, das man als vorwiegend aus Methoxyphenylpentadienal bestehend ansprechen kann; bei weiterem Erhitzen geht bei 210—220° ein zum Teil krystallinisch erstarrendes Öl über, das einen höheren, anscheinend minder gesättigten Aldehyd und Hydrocinnamylidenessigsäure (weiße Blättchen; Schmp. 136—138°) enthält, die nicht in dem Rohöl ursprünglich vorhanden war, sondern während der Destillation in der Hitze entstanden ist. Man könnte wohl durch Anwendung von mehr Acetaldehyd die Ausbeuten an Pentadienal vergrößern, erschwert aber damit die Trennung bei der Vakuumdestillation, denn es vergrößert sich alsdann die Menge des im Kolben zurückbleibenden Harzes.

Das Methoxyphenylpentadienal wurde nicht krystallinisch erhalten, sondern nur als dickflüssiges gelbes Öl, das keinen Anisaldehydgeruch mehr zeigt und sich an der Luft bald braun färbt. In Lösungen von Alkohol, Äther, Benzol usw. ist der Aldehyd einigermaßen haltbar. Läßt man eine gewogene Menge Aldehyd auf eine berechnete Menge Silberoxyd in wäßrigem Ammoniak einwirken (24 Stunden Schütteln), so entsteht ein Silberspiegel und etwa 50% des Aldehyds werden zu p-Methoxycinnamylidenessigsäure oxydiert; nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol Schmp. II 176° und I 216—218° (korr.) enantiotr. kr. fl. Die Säuren werden unten genauer beschrieben.

p-Methoxyphenylpentadienal und Amine.

Die Kondensationen verlaufen viel langsamer als mit p-Methoxyzimtaldehyd, und man muß die alkoholischen Lösungen der Komponenten erwärmen, alsdann erkalten und längere Zeit stehen lassen, da auch die Krystallisationsgeschwindigkeit der Arylidenamine mit Verlängerung der Kette abnimmt. Der benutzte Aldehyd war frisch destilliert und bei 205—210° unter 14 mm Druck übergegangen. Er

enthielt zweifellos vorwiegend Dienal, aber außer diesem noch andere Aldehyde; zuweilen kann man durch fraktionierte Abscheidung der Arylidenamine verschieden schmelzende kr. fl. Teile absondern: p-Anisidinverbindung a) Schmp. II 178° und I 250°, b) II 192° und I 220°. p-Phenetidinverbindung a) II 154° und I 201°, b) II 167° und I 217°.

Beim Umkrystallisieren aus Benzol bleiben die Methoxyzimtalverbindungen als die leichter löslichen in den Mutterlaugen.

Anilin: hellgelbe Blättchen aus Benzol; Schmp. II 125° und I 185° (korr.); enantiotr. kr. fl. Schlieren; keine Überkühlung.

p-Toluidin: hellgelbe Blättchen aus Benzol; Schmelzpunkt II 133° und I 180° (korr.) enantiotr. kr. fl. Schlieren.

p-Anisidin: gelbe Blättchen aus Benzol; Schmp. II 192° und I 218—220° (korr.) enantiotr. kr. fl. Schlieren.

Berechnet für $C_{10}H_{10}O_2N$:		Gefunden:
C	77,8	77,8 %
H	6,5	6,6 „

p-Phenetidin: gelbe Blättchen aus Benzol; Schmelzpunkt II 167° und I 217° (korr.); enantiotr. kr. fl. Schlieren.

Berechnet für $C_{10}H_{11}O_2N$:		Gefunden:
C	78,2	78,0 %
H	6,8	6,9 „

p-Aminoazobenzol: orangefarbene Blättchen aus Benzol; Schmp. II 174° (korr.) und I nicht erkennbar, da die Schmelze beim Erhitzen dunkelbraun aussieht; enantiotr. kr. fl. Schlieren.

Berechnet für $C_{12}H_{11}ON_2$:		Gefunden:
C	78,5	78,2 78,4 %
H	5,7	6,1 6,1 „
N	11,5	11,7 — „

β -Naphthylamin: gelbe Blättchen aus Benzol; Schmelzpunkt II 162° und I 200° (korr.); enantiotr. kr. fl.; keine wesentliche Überkühlung der amorphen Schmelze.

Phenylhydrazin: grünlich gelbe Blättchen aus Benzol, die sich an der Luft bald bräunlich färben; Schmp. II 174° und I etwa 183° (korr.) unter Dunkelfärbung und Zersetzung; enantiotr. kr. fl. Schlieren; König gibt den Schmp. 168° an.

Versuche, den Aldehyd mit Ketonen und mit Malonsäuren zu kondensieren, hatten keinen rechten Erfolg (harzige Produkte).

Untersuchung der Nebenprodukte der Dienal- darstellung

Aus dem bei 210—225° unter 9—12 mm Druck übergehenden Öl erhält man nach Abscheidung der Säuren Kondensprodukte mit Aminen, deren Schmelzpunkte sehr verschieden sind von denen der Derivate des Pentadienals. Wir erhielten nach längerem Stehen eine kr. fl. Anisidinverbindung in hellgelben Blättchen, Schmp. II 213° und I 310°; enantiotr. kr. fl. Schlieren. Die Phenetidilverbindung, gleichfalls enantiotr. kr. fl., schmolz II bei 191° und I bei 294°; die Amidoazobenzolverbindung, enantiotr. kr. fl. Schmp. II 205° und I oberhalb 340°; letztere mit einer zweiten monotrop. kr. fl. Phase in Stäbchen und Pocken. Auffallend ist die verhältnismäßig helle Färbung dieser Kondensprodukte und das geringere Aufnahmevermögen für Brom, woraus man folgern könnte, daß nicht nur en-homologe Aldehyde, sondern auch teilweise hydrierte Aldehyde in den höher siedenden Ölen enthalten sind.

Erweisen läßt sich eine solche Hydrierung während der Vakuumdestillation — die Öle waren vordem sorgfältig mit verdünnter Sodalösung gewaschen und enthielten keinerlei Säuren — durch Untersuchung der aus den über 210° siedenden Ölen krystallinisch fest abgeschiedenen Säure. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Weingeist-Wasser (1:3) ließ sich der Schmelzpunkt der Säure von 119—130° auf 136° bis 138° erhöhen. Die Säure entfärbt Permanganatlösung und verbraucht in belichteter Chloroformlösung 2 Br-Atome, enthält demnach nur 1 C:C-Bindung; sie erwies sich als p-Methoxy- α, β -hydrocinnamylidenessigsäure.

Berechnet für $C_{12}H_{14}O_3$:	Gefunden:
C 69,9	69,4 %
H 6,8	7,1 „
Äquiv.-Gew. 206	201

Bei der Oxydation der in Alkalilauge gelösten Säure mit Permanganatlösung (in der Kälte) bilden sich Oxalsäure und

— durch Ausäthern gewonnen — p-Methoxyphenylpropionsäure¹⁾; aus Äther büschelförmige Nadeln; Schmp. 99—100° (nach dem Trocknen); durch Vergleich mit p-Methoxyhydrozimsäure (Mikrountersuchung und Mischschmelzpunkt) identifiziert. Demnach besteht die als Nebenprodukt der Vakuumdestillation gewonnene Säure aus p-Methoxy- α,β -hydrocinnamylidenessigsäure. Wir haben diese Säure auf anderem Wege dargestellt und ihre Eigenschaften (Schmp. 137° bis 138° bestätigt.²⁾ Anzunehmen ist, daß sich zunächst durch Reduktion in der Hitze der Vakuumdestillate die β,γ -ungesättigte Säure bildet, und diese sich dann umlagert.

¹⁾ Perkin, J. 1877, 792.

²⁾ Vgl. die folgende Abhandlung.

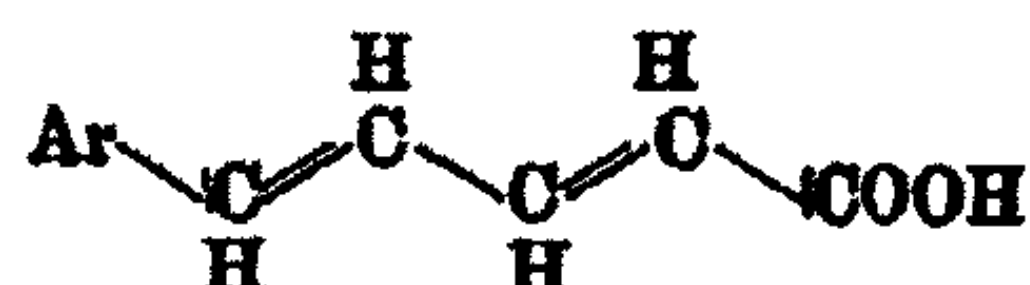
Mittellung aus dem Chemischen Institut der Universität Halle

p-Methoxycinnamylidenessigsäure

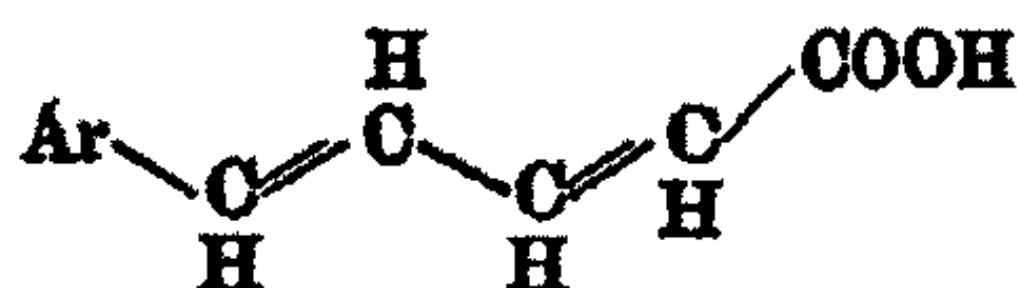
Von D. Vorländer und Kurt Gieseler

(Eingegangen am 8. Januar 1929)

p-Methoxy-5-phenylpentadiensäure-1 (oder p-Methoxycinnamylidenessigsäure) könnte ihren zwei Doppelbindungen zufolge in mindestens vier raumisomeren Formen existieren, von denen die durch CO_2 -Abspaltung aus Cinnamylidenmalonsäure entstehende, die am schwersten lösliche, höchst schmelzende, stabilste und am stärksten krystallinisch flüssige Säure (Schmp. II 179° und I 228°) vermutlich als trans-trans-Form anzusprechen ist:



Die übrigen Säuren, die wir fassen konnten, lagern sich im Sonnenlicht (bei Gegenwart von etwas Jod) in diese Säure um. Bei der CO_2 -Abspaltung bildet sich nebenher eine zweite niedriger schmelzende (Schmp. 128—131°) und nicht kr. fl. Säure¹⁾, der man die trans-cis-Struktur zuschreiben darf:



Aus beiden Säuren entsteht mit Natriumamalgam die gleiche β,γ -Hydrosäure. Zu den durch Ultraviolett-Belichtung entstehenden, ebenfalls nicht kr. fl. zwei Säuren oder Säuregemischen (Schmp. 106—111° und 90—96°) müssen wir hervorheben, daß wir diese bisher in zu kleinen Mengen erhielten um darüber urteilen zu können. Zweifellos ist das Problem der Isomerie dieser Säuren noch viel verwickelter als das der Zimtsäureformen.

¹⁾ Stoermer, Ber. 44, 639 (1911); 61, 2323 (1928); Vorländer, Z. physik. Chem. 105, 225 (1928).

Beschreibung der Versuche

p-Methoxy-cinnamylidenmalonsäure erhält man aus Methoxyzimtaldehyd (3,0 g), Malonsäure (3,0 g) und Eisessig (7 ccm) bei 16 stündigem Erwärmen auf 50—60°, oder auch durch Kondensation von 1,6 g Aldehyd mit 1,3 g Malonsäure, 1 ccm wäßrigem konz. Ammoniak (spez. Gew. 0,925) und 5 ccm Alkohol durch $\frac{1}{4}$ stündiges Erhitzen im siedenden Wasser, so daß der Alkohol verdampfen kann. Aus der alkalischen Lösung der rohen Säure fällt die Cinnamylidenmalonsäure mit verd. H_2SO_4 in orangefelben Flocken aus, die bald ziegelrote Färbung annehmen.

Beim Umkrystallisieren aus Wasser-Alkohol (1:1) entstehen orangefarbige Nadeln, die sich beim Erwärmen auf 95—100° ziegelrot färben, dann unter Zersetzung bei 182° schmelzen. Die orangefarbige Säure enthält 1 Mol Krystallwasser, das neben P_2O_5 im Vakuum entweicht:

Berechnet für $C_{13}H_{13}O_6 \cdot H_2O$:		Gefunden:	
C	58,7	58,9	58,5 %
H	5,8	5,8	5,4 „
H_2O	6,8	6,9	— „

Die ziegelrote Säure ist wasserfrei:

Berechnet für $C_{13}H_{11}O_6$:		Gefunden:	
C	62,9	62,8	%
H	4,8	5,2	„

kr. fl. p-Methoxy-cinnamylidenessigsäure.

Durch CO_2 -Abspaltung aus der Malonsäure erhält man je nach den äußeren Bedingungen die hochschmelzende kr. fl. Säure oder die niedriger schmelzende nicht kr. fl. Allosäure. Durch Erhitzen der Malonsäure mit wenig Pyridin über freiem Feuer entsteht vorwiegend die kr. fl. Säure; umkrystallisiert aus Aceton-Wasser; hellgelbe Nadeln; Schmp. II 178° und I 218 bis 222° (Zersetzung). Erhitzt man die Malonsäure mit Essigsäureanhydrid oder mit Chinolin, so gewinnt man neben dieser Säure mehr oder weniger nicht kr. fl. Allosäure (Schmelzpunkt 128—130°). Zur Darstellung der stabilen kr. fl. Säure erwärmt man 15 g Methoxyzimtaldehyd, 15 g Malonsäure, 10 ccm Pyridin und einige Tropfen Piperidin am Steigrohr etwa 2 Stdn.

im Wasserbade, dann einige Minuten über freiem Feuer, bis die CO_2 -Entwicklung beendet ist.

Beim Eingießen des Gemisches in eisgekühlte verd. H_2SO_4 scheidet sich die p-Methoxy-cinnamylidenessigsäure in gelben Flocken ab, die sich beim Absaugen und Waschen mit Wasser leicht zu einer klebrigen Masse zusammenballen. Man kristallisiert die rohe Säure aus Weingeist um; erhalten etwa 5 g Methoxycinnamylidenessigsäure; Schmp. II 179° und I etwa $222-223^\circ$ (korr.); hellgelbe Nadeln; enantiotr. kr. fl. Die amorphe Schmelze wird unter geringer Zersetzung erreicht, wobei der Geruch nach Anisaldehyd auftritt; orangegelb mit konz. H_2SO_4 .

Berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_5$:	Gefunden:
C 70,6	70,8 70,6 %
H 5,9	6,6 6,4 „
Äquiv.-Gew. 204	204 205

Anlagerung von Brom: Die in Chloroform gelöste Säure nimmt im Sonnenlicht 4,2 At. Brom auf. Beim Abdunsten der Lösung hinterbleibt ein gelblich weißes Pulver; nicht umzukristallisieren; doch bei Gegenwart von wenig Chloroform während der Bromierung fällbar als weißes Krystallpulver; Schmelzpunkt unter starker Zersetzung (HBr) bei etwa 180° .

Berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{Br}_4$	Gefunden:
Br 61,1	61,4 %

Die bis zum Schmelzen erhitzte und zersetzte Säure erstarrt krystallinisch zu unzersetzt schmelzenden Nadeln einer neuen nicht untersuchten Verbindung.

Ultraviolett-Belichtung.¹⁾ 2,7 g Säure in sodaalkalischer, auf Zimmertemperatur gekühlter Lösung wurden während 120 Stunden belichtet. An der Quarzglaswand waren einige gelbe Flocken sichtbar (Schmelzpunkt etwa $165-185^\circ$). Das mit verd. HCl ausgefällte Säuregemisch (2,5 g) wurde getrocknet und mit Petroläther (100 ccm) ausgekocht; ungelöst bleibt die Hauptmenge der unveränderten Säure; in Lösung gehen 0,6 g. Beim Umkristallisieren dieser in Petroläther löslichen Säure aus sehr wenig Benzol und dann aus Aceton-Wasser wird ein Gemisch sichtbar: weißliche Nadeln und gelbe Krystalldrusen:

¹⁾ Stoermer, Ber. 44, 637 (1911).

letztere geben nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Aceton-Wasser ein bei 90—98° und ein bei 106—110° schmelzendes Säuregemisch; beide sind nicht kr. fl. und geben bei Belichtung der Benzollösung mit Sonnenlicht in Gegenwart von Jod die hochschmelzende kr. fl. Säure. Die nähere Untersuchung der nicht kr. fl. Säuren steht aus.

Methylester aus der kr. fl. Säure, Methanol und konz. H_2SO_4 im Wasserbade; weiße Blättchen aus Methanol; Schmelzpunkt 126°; nicht kr. fl.

Berechnet für $C_{13}H_{14}O_2$:		Gefunden:
C	71,5	70,8 %
H	6,4	6,6 „

Äthylester der kr. fl. Säure scheidet sich aus dem Esterifizierungsgemisch mit Wasser ölig aus; erstarrt blättrig krystallinisch; aus Alkohol krystallisiert; Schmp. 66—68°; nicht kr. fl. Auch der n-Propylester, Schmp. 47—49°, ist nicht kr. fl.

Daß die kr. fl. Eigenschaften bei der Esterifizierung einer Säure zurück oder ganz verloren gehen, ist eine allgemein gültige Erscheinung.¹⁾ Andererseits werden die kr. fl. Eigenschaften durch Esterifizierung mit einem p-substituierten Phenol nicht zum Verschwinden gebracht (vgl. unten den Hydrochinonester).

Säurechlorid entsteht aus der kr. fl. Säure durch Erhitzen mit der 10fachen Menge Thionylchlorid im Wasserbad, wobei die Säure unter HCl-Abspaltung bald in Lösung geht. Beim Abdunsten des Thionylchlorids bleibt das Säurechlorid bisweilen in Form weißer, sternförmig geordneter Nadeln zurück; Schmelzpunkt etwa 110°; geht mit wasserhaltigen Lösungsmitteln sehr leicht in die kr. fl. Säure über. Zur weiteren Verarbeitung diene die Lösung des Chlorids in trockenem Benzol.

Der Ester des Hydrochinonmonoäthyläthers aus 1 g Säurechlorid in Benzollösung und 0,6 g Hydrochinonmonoäthyläther beim Erwärmen; blaßgelbe Krystalle aus Aceton; enantiotr. kr. fl. Schlieren; Schmp. II 150° und I 211° (korr.)

¹⁾ Vgl. Ber. 58, 118 (1925).

Berechnet für $C_{10}H_{10}O_4$:		Gefunden:
C	74,1	74,1 %
H	6,2	6,4 „

Anilid, aus dem Säurechlorid und 2 Mol Anilin in Benzollösung. Das mit verd. Salzsäure und mit Wasser gewaschene Anilid wird aus Alkohol umkrystallisiert; fast farblos; Schmelzpunkt 189° (korr.); nicht kr. fl.

Berechnet für $C_{10}H_{11}O_3N$:		Gefunden:
N	5,0	5,2 %

p-Toluid, aus Weingeist oder Aceton umkrystallisiert; Sternchen von fast weißen Nadeln; Schmp. 214° (korr.) monotr. kr. fl. Schlieren.

Berechnet für $C_{10}H_{10}O_3N$:		Gefunden:
N	4,8	4,8 %

p-Anisid, aus Methanol; weißliche Nadeln; enantiotr. kr. fl. Schmp. II 193° und I 218° (korr.).

Berechnet für $C_{10}H_{10}O_3N$:		Gefunden:
N	4,5	4,8 %

p-Phenetidid, weißliche Nadeln aus Weingeist; enantiotr. kr. fl. Schmp. II 182° und I 220° (korr.).

Berechnet für $C_{10}H_{11}O_3N$:		Gefunden:
C	74,8	73,8 %
H	6,5	6,9 „
N	4,8	4,6 „

Piperid, aus 1,0 g Säurechlorid und 0,9 g Piperidin in Benzollösung; nach dem Waschen der Lösung mit verd. Salzsäure und Wasser hinterläßt die Benzollösung das Piperid als dickflüssiges Öl; es wirkt als solches kaum auf der Zunge. Die Aufschlammung in Wasser aber schmeckt brennend und pfefferartig.¹⁾

Zum Vergleich geben wir hier die Eigenschaften einiger Amide der p-Methoxycimtsäure an:

p-Anisid schmilzt bei $184-185^{\circ}$ (korr.); nicht kr. fl.

Berechnet für $C_{17}H_{17}O_3N$:		Gefunden:
C	72,1	71,9 %
H	6,0	6,3 „

¹⁾ Vgl. E. Ott, Ber. 55, 2858 (1922); Staudinger, Ber. 56, 699 (1923).

p-Phenetid, Schmp. 180°; nicht kr. fl. Die Steigerung der kr. fl. Eigenschaften durch die zweite C:C-Bindung ist also in den oben beschriebenen kr. fl. Amiden der kr. fl. Methoxy-Cinnamylidenessigsäure ganz bedeutend.

β,γ -Hydro-p-methoxy-cinnamylidenessigsäure

entsteht bei der Reduktion der kr. fl. Diensäure in wäßrig alkalischer Lösung mit Natriumamalgam unter Einleiten von CO₂. Die β,γ -Hydrosäure scheidet sich mit verd. H₂SO₄ als bald erstarrendes Öl aus und läßt sich aus viel Wasser gut umkrystallisieren; weiße Blättchen; Schmp. 57°; nicht kr. fl.

Berechnet für C ₁₃ H ₁₄ O ₃ :		Gefunden:
C	69,9	69,7%
H	6,8	7,1 "
Äquiv.-Gew.	201	200

Die Säure gibt, mit Permanganat in alkalischer Lösung oxydiert, als Endprodukte Oxalsäure und Anissäure (ölige Zwischenprodukte).

α,β -Hydro-p-methoxy-cinnamylidenessigsäure,

gebildet durch Umlagerung der β,γ -Säure (1 g) beim 4—6 stündigen Kochen mit 10 Prozent. Natronlauge; durch verd. H₂SO₄ krystallinisch gefällt; aus Weingeist-Wasser (1:3) Nadeln; Schmp. 136—138°; nicht kr. fl.; identisch mit der bei der Vakuumdestillation des Pentadienals abgetrennten Säure (vgl. die vorangehende Abhandlung).

Berechnet für C ₁₃ H ₁₄ O ₃ :		Gefunden:
C	69,9	69,5%
H	6,8	7,0 "
Äquiv.-Gew.	208	202

Die Säure gibt bei der Oxydation mit 1½ Mol Kaliumpermanganat in alkalischer eiskalter Lösung Oxalsäure und p-Methoxy-hydrozimtsäure, Schmp. 99°; nicht kr. fl.

Allo-p-methoxy-cinnamylidenessigsäure

Die nicht kr. fl., niedriger schmelzende, isomere Säure kann man durch Erhitzen der kr. fl. p-Methoxy-cinnamylidenmalonsäure mit dem gleichen Gewicht Essigsäure-

anhydrid auf 130° gewinnen (20 Minuten). Die CO₂-Entwicklung beginnt bei etwa 110° und wird bei 125° lebhaft. Die rohe, mit Wasser abgeschiedene oder aus der alkalischen Lösung mit Salzsäure gefällte Diensäure wird getrocknet und mit Petroläther ausgekocht, wobei hauptsächlich die Allosäure in Lösung geht; gelbliche Nadeln aus sehr wenig Benzol; Schmelzpunkt 128—130°. Besser ist das Verfahren, wie es Liebermann¹⁾ bei der Zimtsäure anwendete. Man verreibt 5 g Malonsäure mit 2,5 g Chinolin und erhitzt die Masse während 17—20 Min. auf 158—160°. Das Reaktionsprodukt wird mit siedendem Äther ausgezogen, die ätherische Lösung mit verd. Salzsäure gewaschen, die Diensäure in Sodalösung aufgenommen, vom Äther getrennt und mit verd. Salzsäure gefällt: gelblich weiße Flocken; erhalten 1,8 g rohe getrocknete Säure. Trennung der nicht kr. fl. Allosäure durch Petroläther oder auch mit wenig Benzol von der höher schmelzenden isomeren kr. fl. Diensäure. Die aus Benzollösung ölig erscheinende Säure erstarrt beim Impfen oder beim Verreiben mit sehr wenig Äther; aus Benzol-Petroläther umkrystallisiert; Schmp. 128—131° (korr.); erhalten 2,5 g Allosäure aus 8 g rohem Säuregemisch.

Berechnet für C ₁₃ H ₁₂ O ₃ :		Gefunden:
O	70,6	70,5 %
H	5,9	7,0 "
Äquiv.-Gew.	204	203

Den unscharfen Schmelzpunkt der Allosäure führen wir hauptsächlich darauf zurück, daß diese Säure beim Erhitzen im Röhrchen sich in die höher schmelzende stabile kr. fl. p-Methoxy-cinnamylidenessigsäure umwandelt, was unter dem Heizmikroskop genau zu erkennen ist. Beim Erhitzen der Allosäure bis zum Schmelzen bleiben einige Krystallnadeln der kr. fl. Säure ungeschmolzen, die sich in der Wärme oder bei wiederholtem Aufschmelzen des Präparates sichtlich vermehrt.

Setzt man eine Benzollösung der Allosäure mit einem Körnchen Jod ins Sonnenlicht, so beginnt sehr bald die Krystallisation der kr. fl. höher schmelzenden isomeren Säure in hellgelben Nadeln (Schmp. II 180° und I 218—220°).

¹⁾ Ber. 28, 1438 (1895).

Anlagerung von Brom: Die Allosäure nimmt in CO_2 -Lösung 4,1 At. Brom auf. Das Tetrabromid, weißliche Kristalle, verliert bei etwa 180° HBr und schmilzt unter Zersetzung bei etwa 165° (Verhalten der Zersetzungsprodukte ähnlich wie bei der bromierten kr. fl. Säure).

Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Br}_4$:	Gefunden:
Br 61,1	60,1 %

Die Reduktion der Allosäure mit Natriumamalgam unter CO_2 -Einleiten ergab dieselbe bei 56 — 57° schmelzende β, γ -Hydrosäure, welche aus der isomeren kr. fl. Dien-säure hervorging und oben beschrieben wurde.

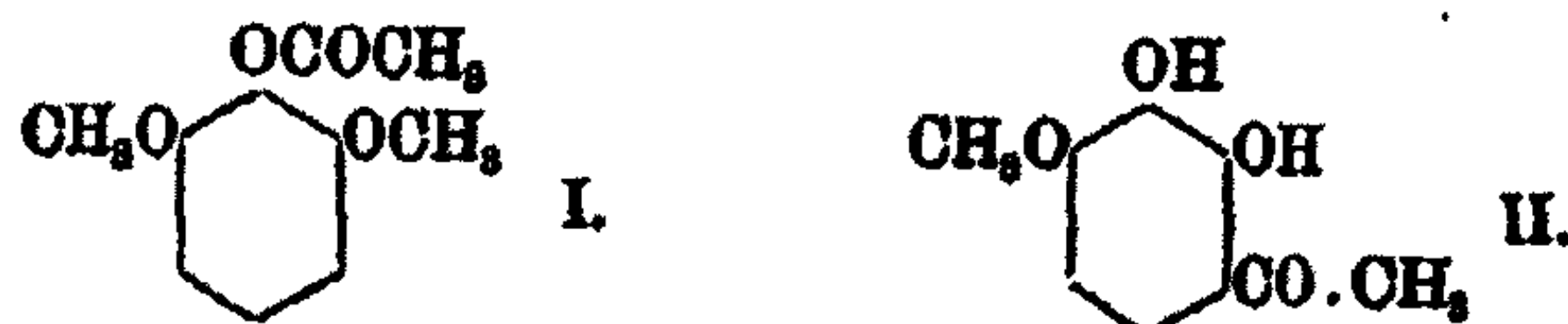
Mittellung aus dem II. chemischen Institut der Universität Budapest

Die Synthese des Acetosyringons

Von F. Mauthner

(Eingegangen am 11. Januar 1929)

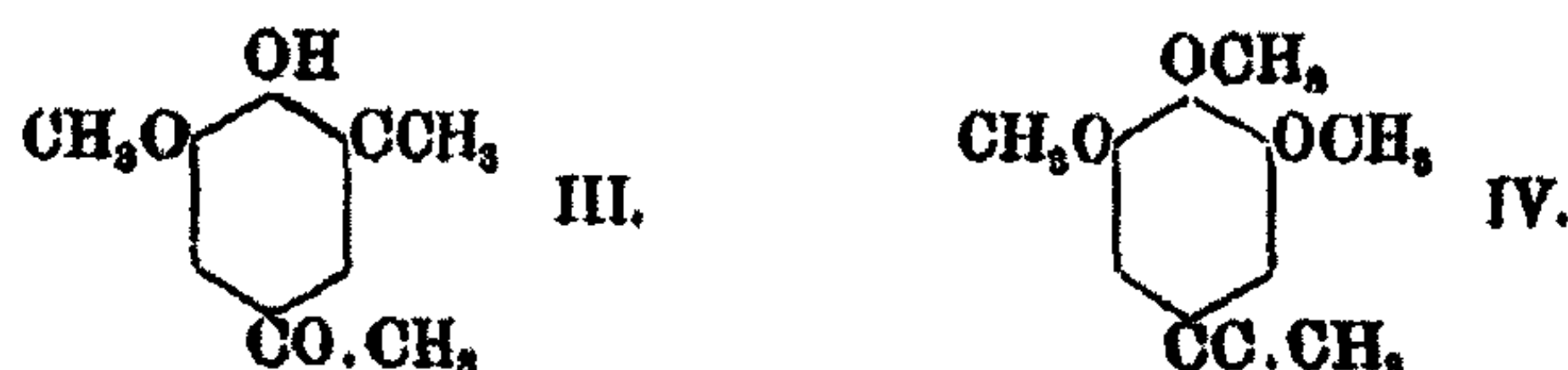
Vor kurzem¹⁾ teilte ich in diesem Journal eine Untersuchung über die Wanderung der Acylgruppe beim Acetyldimethylpyrogallol (I) mit, wobei unter gleichzeitiger Abspaltung eines Methyls ein Monomethylgallacetophenon (II) entsteht.



Inzwischen ist eine ausführliche Untersuchung über die Wanderung der Acyle bei verschiedenen Acetylderivaten von Phenolen von Rosenmund und Schnurr²⁾ erschienen. Diese Forscher stellen auf Grund ihrer Versuche fest, daß die Wanderung ausschließlich in die o- oder p-Stellung erfolgt. Die Untersuchung der Wanderung des Acyls beim Acetyldimethylpyrogallol zeigte jedoch, daß das Acyl in Ausnahmefällen auch in die m-Stellung wandern kann. Jene Forscher empfehlen als Lösungsmittel Nitrobenzol und zur Einleitung der Umlagerung Aluminiumchlorid. Demzufolge untersuchte ich auch den Verlauf der Umlagerung des Acetyldimethylpyrogallols anstatt wie früher mittels Zinkchlorid unter den oben mitgeteilten Versuchsbedingungen. Es zeigte sich, daß das Acetyldimethylpyrogallol (I) in Nitrobenzol durch Aluminiumchlorid in ganz anderem Sinne umgelagert wird als durch Zinkchlorid: das Acyl geht in die p-Stellung zum Hydroxyl und es entsteht das 3,5-Dimethoxy-4-oxyacetophenon, eine Verbindung, die vor kurzem auch von Robinson und Bradley³⁾ von der Syringa-

¹⁾ Dies. Journ. [2] 118, 814 (1928).²⁾ Ann. Chem. 460, 56 (1928).³⁾ Journ. Chem. Soc. 15, 64 (1928).

säure ausgehend dargestellt worden ist. Karrer und Widmer¹⁾ haben vor kurzem gefunden, daß mehrere Anthocyanidine bei der hydrolytischen Spaltung als eine Komponente Syringasäure liefern. Das 3,5-Dimethoxy-4-oxyacetophenon ist insofern von Interesse, als es die Hydroxyle und die beiden



Methoxyle an denselben Stellen enthält, wie die Syringasäure, und sich für die Synthese von verschiedenen Körpern mit derselben Substituentenstellung eignet. Ich schlage vor, dieses Keton (III) Acetosyringon zu nennen. Die Konstitution dieser Verbindung konnte auch mit Sicherheit bestimmt werden, da das Keton (III) durch Alkylierung mittels Jodmethyl das Trimethylgallacetophenon (IV) lieferte²⁾; eine Verbindung, die ich schon vor längerer Zeit entdeckt habe, und deren Konstitution durch die von der Gallussäure ausgehende Synthese gesichert ist.

Experimenteller Teil

Acetosyringon

Das als Ausgangsmaterial dienende Acetyldimethylpyrogallol stellt man am zweckmäßigsten wie folgt dar: 41,6 g Dimethylpyrogallol werden mit 50 g Acetylchlorid versetzt und nach der ersten heftigen Reaktion noch eine Stunde lang im Ölbad auf 80° am Rückflußkühler erwärmt. Dann destilliert man im Vakuum, wobei das Produkt bei 150—151° unter 12 mm Druck übergeht und in der Vorlage zu einer weißen Krystallmasse erstarrt. Zur Ausführung der Umlagerung löst man 20 g Acetyldimethylpyrogallol in 100 g Nitrobenzol auf. Unter guter Kühlung durch Eiswasser fügt man im Laufe einer halben Stunden 12 g fein gepulvertes Aluminiumchlorid hinzu. Die Lösung wird nach jeder Zugabe von Aluminiumchlorid gut geschüttelt und die Temperatur zwischen + 2 bis 3° gehalten. Das Reaktionsgemisch wird dann 24 Stunden lang

¹⁾ Helv. chim. acta 10, 5 (1927).

²⁾ Dies. Journ. [2] 82, 275 (1910).

bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt. Dann wird die Flüssigkeit langsam auf viel Eis gegossen, mit 160 ccm 20-prozent. Salzsäure versetzt und 20 Minuten lang auf dem Wasserbade erwärmt. Die erkaltete Lösung wurde zweimal mit je 350 ccm Äther extrahiert. Diese Lösungen wurden zweimal mit je 125 ccm 7-prozent. Natronlauge durchgeschüttelt, wobei die Natronlauge bald zu einem Krystallbrei erstarrt. Durch Hinzufügung von Wasser wird alles in Lösung gebracht und dann unter Kühlung mit 80 ccm 20-prozent. Salzsäure angesäuert. Die Lösung wird zweimal mit je 500 ccm Äther ausgezogen und dieser mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Die nach dem Abdestillieren des Äthers zurückbleibende Lösung wird in eine Porzellanschale gegossen, wonach die Krystallisation beginnt. Nach eintägigem Stehen gießt man das Öl ab und preßt die Krystalle auf Ton. In 24 Stunden ist die ölige Mutterlauge eingesogen; der Rückstand wird hierauf zuerst aus viel Ligroin, dann nochmals aus Wasser umkrystallisiert. Ausbeute 1,5 g. Diese Substanz wurde aus einem Säbelkolben im Vakuum bei 10 mm überdestilliert und dann aus Ligroin umkrystallisiert.

3,910 mg gaben	8,800 mg CO ₂	und	2,215 mg H ₂ O.
Berechnet für	C ₁₆ H ₁₈ O ₄ :	Gefunden:	
C	61,2	61,38 %	
H	6,1	6,81 "	

Das durch Destillation gereinigte Produkt schmilzt bei 122° bis 123°, hiernach einige Grade höher als vor kurzem¹⁾ angegeben. Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol, schwer in kaltem, leichter in heißem Ligroin. Der Körper löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe; seine alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid grünblau.

Zur Charakterisierung des Ketons ist das p-Nitrophenylhydrazon sehr geeignet. 1 g des Ketons wurden in 20 ccm 50-prozent. Essigsäure gelöst und mit einer essigsäuren (20 ccm 50-prozent.) Lösung von 1 g p-Nitrophenylhydrazin versetzt. Nach kurzem Erwärmen scheidet sich das Hydrazon aus und wird aus Alkohol umkrystallisiert.

4,355 mg gaben	0,5223 ccm N	bei 21° und 720 mm.
Berechnet für	C ₁₆ H ₁₇ O ₅ N ₃ :	Gefunden:
N	12,68	13,01 %

¹⁾ A. a. O.

Schmp. 189—190°; leicht löslich in warmem Alkohol, Eisessig und Benzol; schwer in warmem Ligroin. Zur Konstitutionsermittlung wurde das Keton alkyliert:

0,5 g Keton wurden in 80 ccm Methylalkohol gelöst, 10 g Jodmethyl hinzugefügt und mit einer Lösung von 0,2 g Kaliumhydroxyd in wenig Methylalkohol versetzt. Die Lösung wurde 4 Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erwärmt, dann der Alkohol abdestilliert, der Rückstand in Äther gelöst und mit verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt. Die nach dem Abdestillieren des Äthers zurückbleibende Substanz erwies sich in allen Eigenschaften identisch mit dem vor 18 Jahren von mir entdeckten¹⁾ Trimethylgallacetophenon. 0,5 g des Ketons wurden in 10 ccm 50 prozent. Essigsäure gelöst und mit einer essigsäuren Lösung von 0,5 g p-Nitrophenylhydrazin versetzt. Nach kurzem Erwärmen schied sich das Hydrazon aus und wurde aus Alkohol umkrystallisiert.

8,480 mg gaben 0,8968 ccm N bei 20° und 719 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{19}O_5N_3$:	Gefunden:
N	12,17
	12,40 %

Es schmolz bei 195—196° wie früher angegeben. Durch diesen Versuch ist mit Sicherheit die Parastellung der Acetogruppe zur Hydroxylgruppe bei der Umlagerung erwiesen.

Die Arbeit wird fortgesetzt.

¹⁾ A. a. O.

Mitteilung aus dem II. chemischen Institut der Universität Budapest

Untersuchungen über die γ -Resorcylsäure

Von F. Mauthner

(Eingegangen am 11. Januar 1929)

Während die β -Resorcylsäure durch Kostanecki und Tambor¹⁾ und die α -Resorcylsäure durch mich²⁾ eingehend untersucht wurden und zu vielen Synthesen Verwendung fanden, liegen seit der Darstellung der γ -Resorcylsäure keine Untersuchungen über diese Verbindung vor, wegen der schwierigen Beschaffung dieser Substanz. Ein erhöhtes Interesse beansprucht auch diese Säure, seitdem Clewer, Green und Tutin³⁾ sie auch in der Natur als Spaltungsprodukt der *Gloriosa superba* auffanden. Die γ -Resorcylsäure wurde zuerst von Sennhofer und Brunner als Nebenprodukt⁴⁾ in kleinen Mengen neben der β -Resorcylsäure beim Erhitzen von Resorcin mit Ammoncarbonat im Druckrohr gewonnen. Verbessert wurde dieses Verfahren von Kostanecki⁵⁾, welcher die β -Resorcylsäure durch Erhitzen von Resorcin mit Kaliumbicarbonat bei gewöhnlichem Druck gewann. Brunner⁶⁾ konnte die γ -Resorcylsäure auch unter gewöhnlichem Druck unter Anwendung von Glycerin als Lösungsmittel darstellen, jedoch ist die Ausbeute an reiner γ -Resorcylsäure auch bei diesem Verfahren gering infolge der großen Verluste bei der Trennung dieser Säure von der gleichzeitig sich bildenden β -Resorcylsäure. Um eine bequeme Methode zur Darstellung der γ -Resorcylsäure ausfindig zu machen, ging ich von einer Beobachtung von

¹⁾ Kostanecki u. Tambor, Ber. 28, 2302 (1895).

²⁾ F. Mauthner, dies. Journ. [2] 87, 403 (1919); 100, 176 (1920); 101, 93 (1920); 107, 103 (1924).

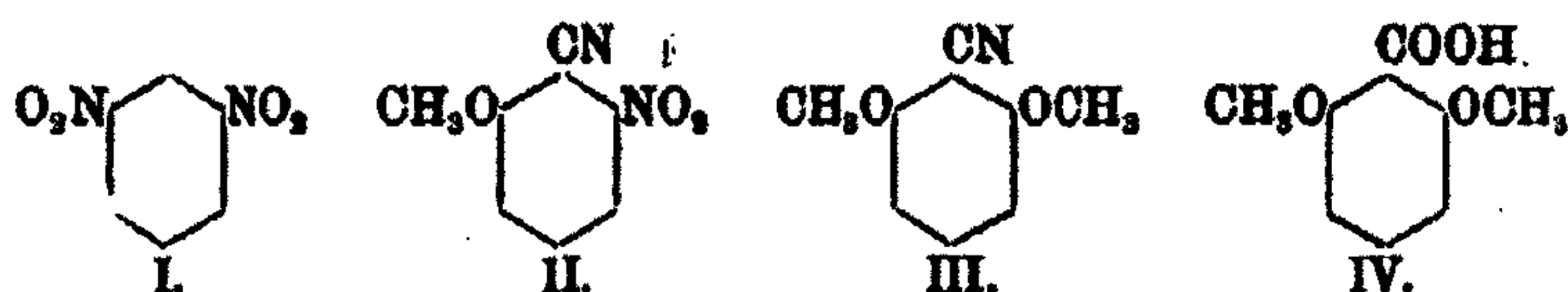
³⁾ Journ. Chem. Soc. 107, 885 (1915).

⁴⁾ Sitzungsber. Wien. Akad. 1879, 80.

⁵⁾ Ber. 18, 3202 (1885).

⁶⁾ Ann. Chem. 851, 321 (1906); Monatsh. 50, 216.

Lobry de Bruyn¹⁾ aus, welcher fand, daß beim Versetzen einer methylalkoholischen Lösung von *m*-Dinitrobenzol (I) mit Cyankalium 2-Methoxy-6-nitro-1-benzonitril entsteht (II):



Erhitzt man nach der Beobachtung desselben Forschers das 2-Methoxy-6-nitro-1-cyanbenzol (II) mit methylalkoholischem Kali, so entsteht daraus das 2,6-Dimethoxy-1-benzonitril (III). Die Verseifung dieser Verbindung zur 2,6-Dimethoxy-1-benzoesäure mit guter Ausbeute bereitete anfangs große Schwierigkeiten wegen der sterischen Behinderung durch die zwei in Orthostellung befindlichen Methoxygruppen. Die erste Versuchsreihe wurde mit konz. Schwefelsäure unter den verschiedensten Versuchsbedingungen durchgeführt, aber ohne Erfolg, da die Verbindung zu leicht sulfoniert wurde. Ebenso wenig Erfolg hatte die Verseifung nach Radziszewski²⁾ mittels Wasserstoffsperoxyd und die vor kurzem von Berger und Olivier³⁾ empfohlene Methode mit Phosphorsäure. Schließlich gelang es, die Verseifung mit genügender Ausbeute durch 48 stündiges Erhitzen mit 25 Prozent. Kalilauge zu bewerkstelligen. Nach diesem Verfahren wurde die Säure in größeren Mengen dargestellt und bisher nach drei Richtungen hin untersucht. Bei der Untersuchung der Chloridbildung mittels Phosphorpentachlorid zeigte sich, daß selbst bei Verwendung von Chloroform als Verdünnungsmittel ein Chlorid nicht zu erhalten war. Ebenso wenig Erfolg hatten die Versuche mittels Thionylchlorid. Die Säure ließ sich sehr leicht durch Methylalkohol und Salzsäuregas in einer Ausbeute von 71 % in den Methylester verwandeln. Ebenso glatt entstand dieser Ester in methylalkoholischer-ätherischer Lösung mittels Diazomethan. Die Verseifung des Esters erfolgte sehr leicht durch Kochen mit 20 Prozent. alkoholischer Kalilauge. Da die Säure zwei

¹⁾ Rec. trav. chim. Pays-Bas 2, 205; Chem. Zentralbl. Ref. 17, 18 (1884).

²⁾ Ber. 18, 355 (1885).

³⁾ Rec. trav. chim. Pays-Bas 46, 600 (1927).

Orthosubstituenten besitzt, so bildet das Verhalten der Verbindung einen interessanten Ausnahmefall von der Victor Meyerschen Regel, wonach Säuren mit zwei Orthosubstituenten sehr schwer esterifiziert werden und umgekehrt die Ester schwer verseifbar sind. Dagegen läßt sich das 2,6-Dimethoxybenzonnitril entsprechend den Meyerschen Beobachtungen sehr schwer verseifen. Schließlich wurden Versuche unternommen, die zwei Alkyle aus der Säure abzuspalten. Mittels der von mir vor kurzem¹⁾ für ähnliche Zwecke vorgeschlagenen Methode der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf die chlorbenzolische Lösung der Verbindung wurden auch hier die Methylene abgespalten, jedoch zersetzte sich auch die Carboxylgruppe unter Kohlendioxydentwicklung; es entstand Resorcin.

Experimenteller Teil

Das als Ausgangsmaterial nötige 6-Nitro-2-methoxy-1-benzonnitril stellte ich im wesentlichen nach den Angaben von Lobry de Bruyn²⁾ dar. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erfolgte auf die nachfolgende Weise:

50 g Metadinitrobenzol wurden in 750 ccm Methylalkohol gelöst und bei 40° mit einer Lösung von 28 g Cyankalium in 40 ccm Wasser versetzt. Nach eintägigem Stehen wurde die ausgeschiedene schwarze Masse auf einem Faltenfilter gesammelt, dann auf Tonteller gepreßt und einen Tag lang trocknen gelassen. Ausbeute 38—40 g. Die Mutterlauge enthält noch einige Mengen von dieser Substanz, die aber weniger rein ist und nicht verarbeitet wurde. Je 20 g des Rohproduktes wurden mit 100 ccm Chloroform eine halbe Stunde auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erwärmt und dann durch ein Faltenfilter gegossen. Je 40 g der einmal ausgezogenen Substanz wurden mit 100 ccm Chloroform nochmals extrahiert. Die mit Petroläther ausgefällte Substanz wurde filtriert und je 6 g davon aus 500 ccm Alkohol (Heißwassertrichter) unter Zuhilfenahme von Tierkohle umkrystallisiert. Schmelzpunkt des so erhaltenen 2-Nitro-6-methoxy-1-benzonitrils entsprechend³⁾ früheren Literaturangaben 171°. Ausbeute 4,5 g. 8 g des Cy-

¹⁾ F. Mauthner, dies. Journ. [2] 115, 139 (1927).

²⁾ A. a. O.

³⁾ A. a. O.

anide wurden in eine Lösung von 8 g Kaliumhydroxyd in 200 ccm Methylalkohol eingetragen und eine Stunde lang unter Rückfluß erwärmt. Dann wurde der Methylalkohol größtenteils abdestilliert und der Rückstand mit viel Wasser versetzt. Die abgenutzte und mit Wasser gut ausgewaschene Substanz wurde nach dem Trocknen aus Benzol und Ligroin umkrystallisiert. Ausbeute 6,5 g. Schmp. 118°.

Die ersten Verseifungsversuche wurden mit konzentrierter und mäßig verdünnter Schwefelsäure ausgeführt. 2 g 2,6-Dimethoxybenzotrill wurden mit 10 ccm konz. Schwefelsäure 2 Stunden lang auf 60—65° erwärmt, dann mit Wasser verdünnt und mit Äther extrahiert. Aus Benzol umkrystallisiert wurden 0,2 g Amid erhalten. Schmp. 207—208°.

2 g Nitril mit einem Gemisch von 9 ccm konz. Schwefelsäure und 3 ccm Wasser eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und wie oben aufgearbeitet. Aus Xylol umkrystallisiert 0,2 g Amid erhalten. Schmp. 207—208°.

3,860 mg gaben 0,2823 ccm N bei 25° und 721 mm.

Berechnet für $C_6H_{11}O_2N$:	Gefunden:
N	7,73
	7,70 %

Bei Verwendung von noch verdünnterer Schwefelsäure blieb das Cyanid unangegriffen.

Die neuerdings für die Verseifung von Cyaniden vorgeschlagene Methode mittels Phosphorsäure führte zu keinem günstigen Resultate. 2 g Dimethoxycyanid wurden mit 15 ccm 100 prozent. Phosphorsäure 1 Stunde lang auf 155—160° erhitzt, dann mit viel Wasser versetzt, alkalisch gemacht und mit Äther extrahiert. Die angesäuerte Lösung wurde mit Äther extrahiert, das Lösungsmittel abdestilliert, wobei ein öliges Produkt zurückblieb.

Bei den Verseifungsversuchen mittels Wasserstoffsperoxyd von der Konzentration 8—20 % blieb das Cyanid unangegriffen.

Schließlich gelang die Verseifung auf folgender Weise:

2 g Dimethoxybenzotrill wurden in einem Porzellan- kolben (250 ccm) mit einer Lösung von 50 g Kaliumhydroxyd und 100 ccm Wasser 48 Stunden lang am Rückflußkühler erwärmt. Dann wurde die Reaktionsflüssigkeit mit viel Wasser

versetzt und durch ein Faltenfilter filtriert. Die auf dem Filter zurückbleibende Substanz wurde auf Ton getrocknet und aus Benzol umkrystallisiert. Ausbeute 0,05 g.

3,660 mg gaben 0,2749 ccm N bei 27° und 721 mm.

Berechnet für $C_9H_{11}O_3N$:	Gefunden:
N 7,73	7,80 %

Die Substanz schmolz bei 207—208° und nach der Analyse ist die Verbindung das Amid der 2,6-Dimethoxy-1-benzoesäure. Die Verbindung ist schwer löslich in kaltem Benzol, leichter in der Wärme. In größerer Menge kann man die Verbindung gewinnen, wenn man die Verseifung nach 24stündigem Erhitzen unterbricht und die Reaktionsflüssigkeit wie oben aufarbeitet.

Das Filtrat wurde mit 100 ccm konzentrierter Salzsäure angesäuert und die Lösung zweimal mit viel Äther extrahiert. Die Lösung wurde mit Natriumsulfat getrocknet, der Äther abdestilliert und die zurückbleibende Substanz aus Benzol umkrystallisiert. Ausbeute 1,2 g. Die Substanz schmolz bei 186° bis 187°, hiernach einige Grade höher als früher¹⁾ angegeben.

4,240 mg gaben 9,285 mg CO_2 und 2,210 mg H_2O .

Berechnet für $C_9H_{10}O_4$:	Gefunden:
C 59,84	59,88 %
H 5,49	5,79 „

Die Veresterung der Säure wurde wie folgt ausgeführt:

4,9 g Dimethoxybenzoesäure wurden in 60 ccm absolutem Methylalkohol gelöst und eine Viertelstunde lang trockenes Salzsäuregas eingeleitet. Nach 5 stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade wurde der Alkohol abdestilliert und der Rückstand mit viel Wasser versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde mit Äther ausgezogen, die Lösung mit verdünnter Sodalösung gewaschen und dann mit Natriumsulfat getrocknet. Der nach dem Abdestillieren des Äthers zurückbleibende Rückstand wurde aus Ligroin umkrystallisiert. Ausbeute 3,5 g. Aus der Mutterlauge konnten durch Einengen noch 0,2 g Ester gewonnen werden. Schmp. 88°, wie von Clewer, Green und Tutin²⁾ angegeben.

¹⁾ A. a. O.

²⁾ A. a. O.

4,654 mg gaben 10,481 mg CO_2 und 2,542 mg H_2O .

Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_4$:		Gefunden:
C	61,22	61,08 %
H	6,10	6,06 "

Zur Verseifung des Esters wurden 1 g desselben in 30 ccm Alkohol gelöst, 6 g Kaliumhydroxyd hinzugefügt und 5 Stunden lang am Rückflußkühler erwärmt. Dann wurde der Alkohol abdestilliert, der Rückstand mit Wasser versetzt und zweimal mit Äther extrahiert. Die mit Natriumsulfat getrocknete Lösung hinterläßt nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels nur Spuren einer organischen Substanz. Die alkalische Flüssigkeit wurde mit Salzsäure versetzt und zweimal mit Äther extrahiert. Die ätherische Lösung wurde mit Natriumsulfat getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand aus Benzol umkristallisiert. Ausbeute 0,6 g Säure. Schmp. 186—187°. Aus der Mutterlauge konnten noch durch Umsetzen mit Ligroin 0,1 g Substanz gewonnen werden.

Die Veresterung der Säure gelingt auch sehr leicht mittels Diazomethan:

1 g 2,6-Dimethoxybenzoesäure wurden in 25 ccm absolutem Methylalkohol gelöst und in 50 ccm absoluten Äther gegossen. Die Lösung wurde in Eiswasser gestellt, mit einer aus 5 ccm Nitrosomethylurethan entwickelten ätherischen Diazomethanlösung vorsichtig versetzt. Das Gemisch wurde eine Stunde lang in der Kälte und hierauf 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Die nach dem Abdestillieren des Äthers zurückbleibende Masse wurde in Äther gelöst und mit verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt. Die mit Natriumsulfat getrocknete Lösung wurde destilliert und der Rückstand aus Ligroin umkristallisiert. Ausbeute 0,8 g. Schmp. 88°.

4,470 mg gaben 10,040 mg CO_2 und 2,584 mg H_2O .

Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_4$:		Gefunden:
C	61,22	61,25 %
H	6,10	6,41 "

Die Darstellung des Säurechlorids wurde auf zwei verschiedenen Wegen versucht. 9,1 g feingepulverte Säure wurden mit 30 ccm Chloroform übergossen und mit 10,5 g Phosphor-pentachlorid versetzt. Nach der ersten heftigen Reaktion wurde das Gemisch noch eine Viertelstunde am Wasserbade erwärmt.

Dann wurden die flüchtigen Stoffe im Vakuum bei 35° abgesaugt, der Rückstand in Tetrachlorkohlenstoff gelöst und mit Ligroin gefällt. Ausbeute 2 g. Aus dieser Substanz konnte mit Ammoniak kein Amid erhalten werden.

2 g Säure wurden mit 20 ccm Thionylchlorid eine halbe Stunde lang am Rückflußkühler erwärmt und das überschüssige Chlorid im Vakuum bei 35° abgesaugt. Der Rückstand wurde in Äther gelöst und mit konzentriertem Ammoniak versetzt. Die ausgeschiedene Substanz wurde auf Tonteller getrocknet, dann aus Benzol und Ligroin umkrystallisiert. Die Substanz erwies sich bei der Analyse als stickstofffrei.

Bei den Versuchen durch Verseifung mittels Aluminiumchlorid die Methylgruppen abzuspalten, wurde unter gleichzeitiger Abspaltung der Carboxylgruppe Resorcin erhalten.

2 g 2,6-Dimethoxybenzoesäure wurden in 50 ccm Chlorbenzol gelöst, mit 7 g gepulvertem Aluminiumchlorid versetzt und 1 Stunde lang am Rückflußkühler erwärmt. Die auf Eis gegossene Masse wurde mit Salzsäure versetzt und das Chlorbenzol durch Dampfdestillation abgetrieben. Der filtrierte Kolbenrückstand wurde mit Äther extrahiert und die Lösung mit Natriumsulfat getrocknet. Die nach dem Abdestillieren des Äthers zurückbleibende Masse wurde im Vakuumexsiccator getrocknet. Ausbeute 1,2 g. Zur weiteren Reinigung wurde die Substanz in Benzol gelöst, mit Tierkohle entfärbt und mit Ligroin gefällt. Nochmals aus Ligroin umkrystallisiert, schmolz sie bei 118°. Durch die Fluoresceinreaktion und den sonstigen Eigenschaften erwies es sich als Resorcin.

4,445 mg gaben 10,700 mg CO₂ und 2,220 mg H₂O.

Berechnet für C ₆ H ₆ O ₂ :		Gefunden:
C	65,5	65,65 %
H	5,4	5,55 „

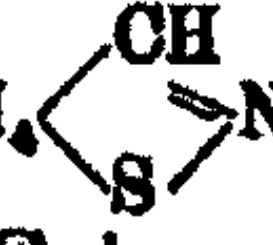
Die Arbeit wird fortgesetzt.

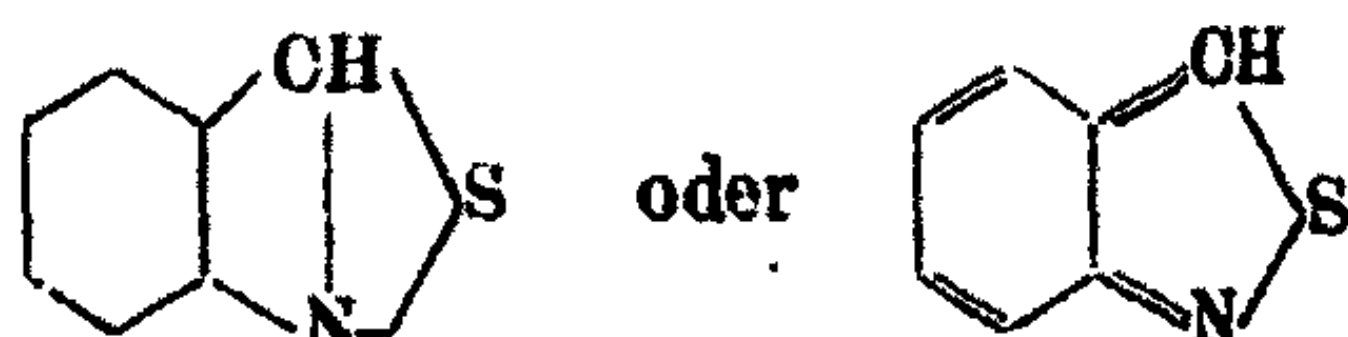
Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg

Über einige Naphtho-4,5-thiazol-1,2-(naphth-1-thiazol-1,2)-abkömmlinge

Von R. Stollé und W. Badstübner

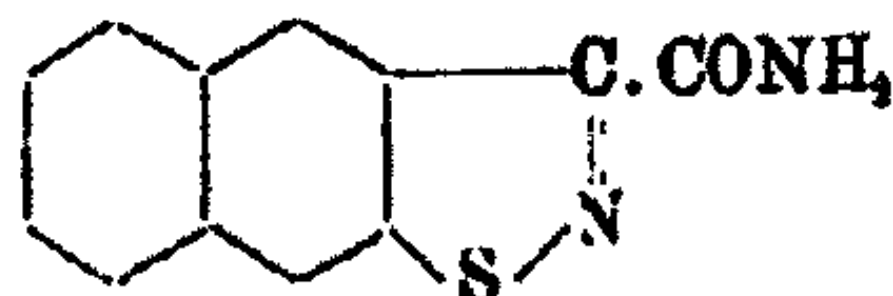
(Eingegangen am 5. Februar 1929)

Der Ring C_8H_7  wurde von R. Stollé¹⁾ als Benzithiazol-1,2, von Fries und Brothuhn²⁾ als Benzo-4,5-isothiazol bezeichnet, was in beiden Fällen den Regeln des Literaturregisters III. Bd. (1914—1915), Vorbemerkungen § 18 (S. 16) und § 37 b₁₁ (S. 54) entspricht. Da die Bezeichnung Isothiazol nun auch schon seit längerer Zeit für den von Gabriel und Posner³⁾ entdeckten Ring



benutzt wird, sollen der neue Ring bzw. seine Abkömmlinge weiterhin als Benzo-4,5-thiazol-1,2 bzw. Naphtho-4,5-thiazole-1,2 bezeichnet werden.

[(Naphtho-2',3')-4,5-thiazol-1,2]-carbonsäureamid-3,



Das als Ausgangsmaterial dienende Benzo-5,6-dioxo-2,3-dihydro-2,3-thionaphthen wurde nach der von R. Pummerer⁴⁾ angegebenen Vorschrift aus dem entsprechenden p-Dimethyl-

¹⁾ Z. angew. Chem. 36, 159 (1923); Ber. 58, 2095 (1925).

²⁾ Ber. 56, 1630 (1923).

³⁾ Ber. 28, 1027 (1895); von Bamberger, Ber. 42, 1667 u. 1712 (1909) auch Thioanthranil genannt.

⁴⁾ Ber. 43, 1372 (1910).

amidoanil-2 dargestellt. Letzteres stellt, aus Benzol umkrystallisiert, braunrote, grünlich schillernde Nadelchen vom Schmp. 195°¹⁾ dar. Diese sind nicht in Wasser, wenig in Äther und heißem Alkohol löslich.

Das aus dem Anil durch Spaltung mit 15 Prozent. Salzsäure gewonnene Benzo-5,6-dioxo-2,3-dihydro-2,3-thionaphthen krystallisiert aus Eisessig in roten Prismen vom Schmp. 171°.²⁾

Die Lösung von 4,2 g (20 MM.) hiervon in 100 ccm möglichst konzentriertem wäßrigen Ammoniak wurde unter Kühlung tropfenweise mit 8 ccm Perhydrol versetzt. Der weiße Niederschlag stellt, aus Alkohol umkrystallisiert, glänzende Schüppchen vom Schmp. 208° dar. Ausbeute bis zu 2,5 g (11 MM.).

0,1750 g gaben 18,4 ccm N bei 17° und 767 mm.

0,0604 g „ 0,0824 g BaSO₄.

Berechnet für C₁₃H₉ON₂S:

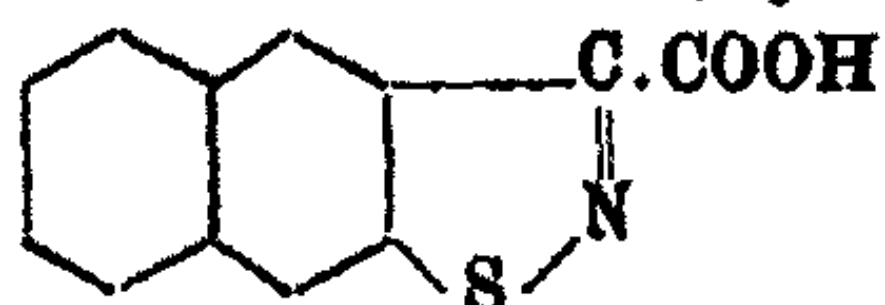
N 12,28
S 14,05

Gefunden:

12,26 %
14,19 „

Nicht in Wasser, wenig in Äther, mäßig in heißem Alkohol, mit violetter Farbe in konzentrierter Schwefelsäure löslich.

[(Naphtho-2',3')-4,5-thiazol-1,2]-carbonsäure-3,



2,2 g (10 MM.) [(Naphtho-2',3')-4,5-thiazol-1,2]-carbonsäureamid-3 wurden mit 100 ccm 2n-Natronlauge etwa 5 Stunden am Rückflußkühler gekocht, wobei deutlich Ammoniakentwicklung wahrnehmbar war. Das beim Abkühlen ausgeschiedene weiße Natriumsalz lieferte beim Ansäuern mit Salzsäure die Carbonsäure als gelben, flockigen Niederschlag. Gelbe Nadelchen aus Alkohol, die bei 197° unter Zersetzung schmelzen. Ausbeute: 1,9 g (8 MM.).

0,1978 g gaben 11,0 ccm N bei 19° und 748 mm.

Berechnet für C₁₃H₉O₂NS:

N 6,11

Gefunden:

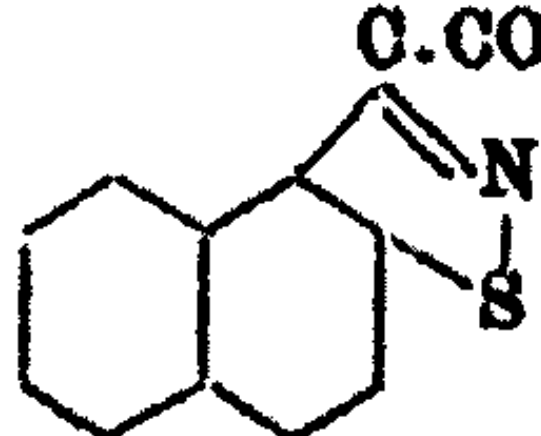
6,25 %

¹⁾ Die Gesellschaft für chemische Industrie, Basel, gibt für das gleiche Produkt, grüne Krystalle aus Benzol, den Schmp. 190° an. Chem. Zentralbl. 1925, II, 774.

²⁾ Chem. Zentralbl. 1925, II, 774. Aus Benzol orangefarbene Krystalle vom Schmp. 168°.

Nicht in Wasser, mäßig in Äther, leicht in heißem Alkohol, mit blutroter Farbe in konzentrierter Schwefelsäure, der Schwerlöslichkeit der Salze wegen nur in verdünnten Alkalien löslich.

[(Naphtho-1',2')-4,5-thiazol-1,2]-carbonsäureamid-3,
C.CONH₂



Die Einwirkung von Perhydrol (auch in stärkerer Verdünnung) auf Benzo-4,5-dioxo-2,3-dihydro-2,3-thionaphthen verlief nicht glatt.

Die Lösung von 10,7 g (50 MM.) desselben in etwa 250 ccm konzentriertem wäßrigen Ammoniak wurde mit etwa 20 ccm Perhydrol bis zur Gelbfärbung der dunkelroten Lösung versetzt. Der nach längerem Stehen in geringer Menge ausfallende dunkel gefärbte Niederschlag wurde mit Wasser ausgekocht, dann aus Alkohol umkrystallisiert. Hellbraun gefärbte Nadelchen, die bei 225° unter Braunfärbung schmelzen und auf [(Naphtho-1',2')-4,5-thiazol-1,2]-carbonsäureamid-3 stimmende Werte gaben.

3,990 mg gaben 9,195 mg CO₂ und 1,805 mg H₂O.

4,345 mg gaben 0,480 ccm N bei 18° und 712 mm.

Berechnet für C ₁₂ H ₈ ON ₂ S:		Gefunden:
C	68,16	62,87 %
H	3,51	3,66 „
N	12,28	12,85 „

Nicht, auch in der Hitze, in Wasser, mäßig in Äther und heißem Alkohol löslich.

Aus dem wäßrigen Auszug des [(Naphtho-1',2')-4,5-thiazol-1,2]-carbonsäureamids-3 konnte ein bei 221° sich zersetzendes Krystallpulver auch nur in geringer Menge, aus dem ammoniakalischen Filtrat nach Eindunsten desselben im Vakuum ein aus Alkohol in Krystallblättchen krystallisierender, sich bei etwa 295° lebhaft zersetzender Körper in guter Ausbeute (9,4 g) herausgearbeitet werden. Die einwandfreie Feststellung der Konstitution des letzteren, bei dem offenbar Spaltung des Thiazolrings unter Bildung einer Sulfo Säuregruppe stattgefunden hat, steht noch aus.

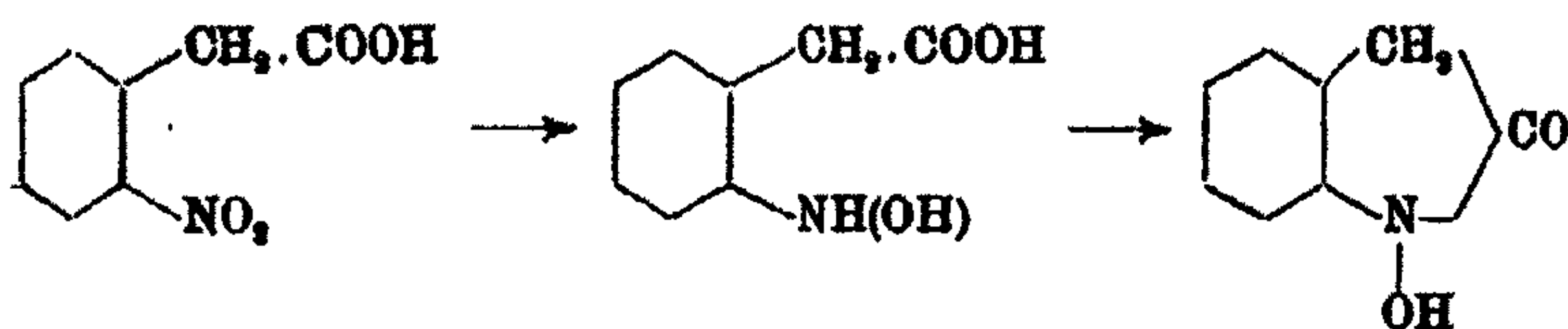
Mitteilung aus dem Laboratorium für angew. Chemie und Pharmazie
der Universität Leipzig

Notiz über cyclische N-Oxy- und N-Oxoverbindungen

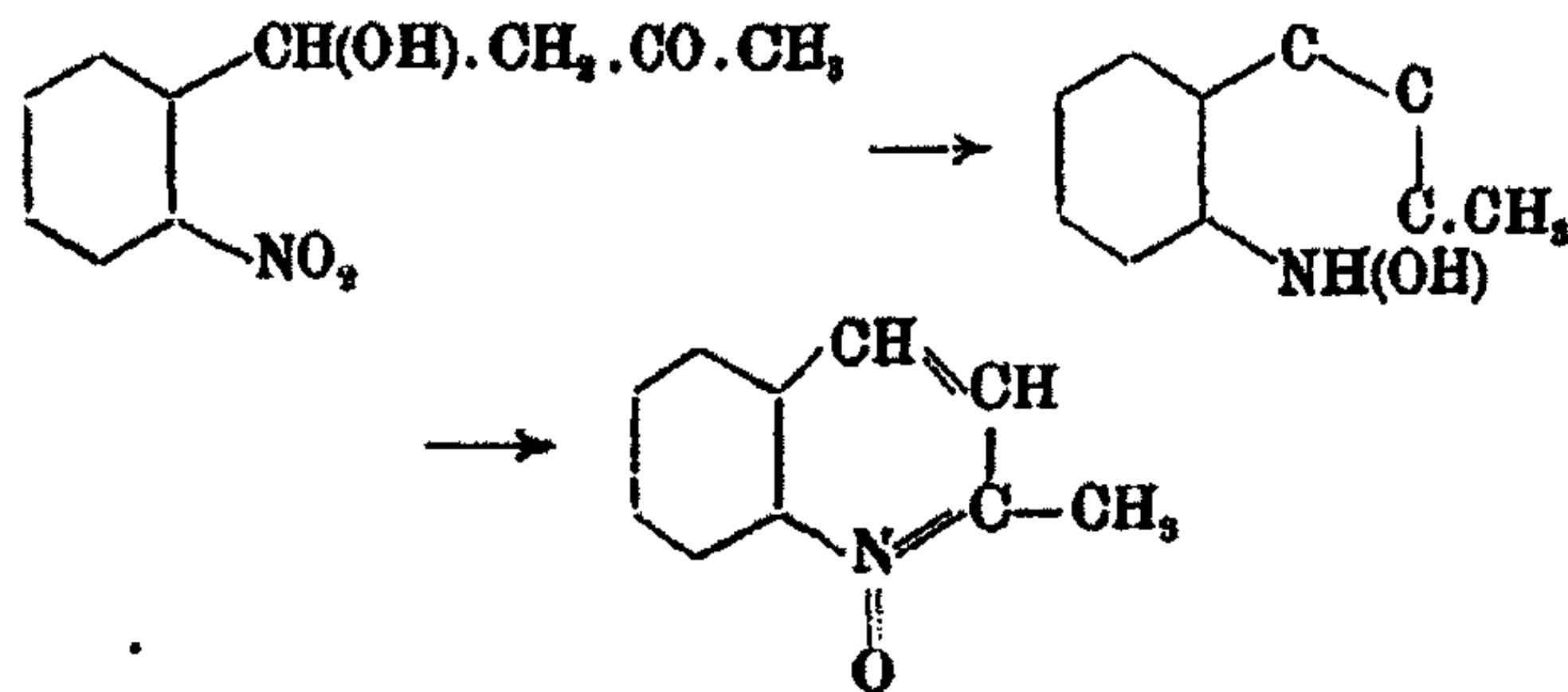
Von Gustav Heller

(Eingegangen am 21. Januar 1929)

Durch zahlreiche Arbeiten ist bekannt geworden, daß bei der partiellen Reduktion von o-Nitrokörpern cyclische N-Oxyverbindungen entstehen, so aus o-Nitrophenyllessigsäure N-Oxyoxindol.¹⁾



Durch die in letzter Zeit nachgewiesene Tatsache²⁾, daß unter gleichen Bedingungen auch N-Oxoverbindungen sich bilden können, wie aus o-Nitrophenylmilchsäuremethylketon



N-Oxochinaldin (Chinaldin-N-oxyd), wobei ebenso wie vorhin Hydroxylaminverbindungen als Zwischenprodukte anzunehmen sind, ergab sich die Frage, durch welche Reaktionen diese

¹⁾ Reissert, Ber. 41, 3921 (1908).

²⁾ Meisenheimer u. Stotz, Ber. 58, 2334 (1925); G. Heller, Dietrich u. Reichardt, dies. Journ. [2] 118, 138 (1927).

beiden Körperklassen charakterisiert und unterscheidbar sind und ferner, ob nicht vielleicht einige der Substanzen, welche bisher als N-Oxyverbindungen angesehen wurden, in Wirklichkeit N-Oxokörper sind.

Die cyclischen N-Oxyverbindungen sind dadurch gekennzeichnet, daß sie in Alkali löslich sind, dabei aber meist schneller oder langsamer verändert werden, wobei zunächst eine Ringspaltung anzunehmen ist; sie geben ferner in der Regel eine lebhaftere Eisenchloridreaktion der alkoholischen Lösung und reduzieren Fehlingsche Lösung in der Kälte oder Wärme. Manche sind auch schwach basisch und verhalten sich gegen acylierende Mittel wie typische Basen.

Die N-Oxokörper sind, soweit sie der Indolreihe angehören, neutrale Substanzen, sonst meist, wie in der Chinolinreihe, ausgesprochene Basen und reduzieren Fehlingsche Lösung nicht. Gemeinsam ist beiden Arten von Verbindungen die Reduzierbarkeit, wobei in jedem Falle cyclische NH-Verbindungen, im letzteren auch tertiäre Basen entstehen.

Wenn somit eine Unterscheidbarkeit nicht schwierig erscheint, ändern sich die Verhältnisse, falls bei komplizierteren Molekülen noch andere basische oder saure Gruppen vorhanden sind und eine Verschiebbarkeit von Wasserstoff nicht ausgeschlossen erscheint.

Auf jeden Fall ist für die Indol- bzw. Dihydroindolreihe festgestellt, daß sowohl N-Oxy- wie N-Oxoverbindungen existieren. Zu ersteren gehören als bekannteste N-Oxyindolcarbonsäure¹⁾, N-Oxyoxindol²⁾, N-Oxydioxindol³⁾, N-Oxyisatin⁴⁾, N-Oxyindigo (Indoxin⁵⁾); sie sind meist durch Reduktion, aber auch bei anderen Reaktionen erhalten worden, wie mehrfach das N-Oxyisatin. Andererseits sind die von A. Baeyer⁶⁾ zuerst erhaltenen und von P. Pfeiffer⁷⁾ eingehend studierten

¹⁾ Reissert, Ber. 29, 689, 646 (1896); 30, 1035, 1045 (1897).

²⁾ Vgl. Anm. 1 S. 269.

³⁾ G. Heller, Ber. 42, 470 (1909).

⁴⁾ G. Heller u. Sourlis, Ber. 39, 2845 (1906); Reissert, Ber. 41, 1923, 1929 (1908); Alessandri, Chem. Zentralbl. 1927, II, 688; Arndt, Eichert u. Partale, Ber. 60, 1365 (1927).

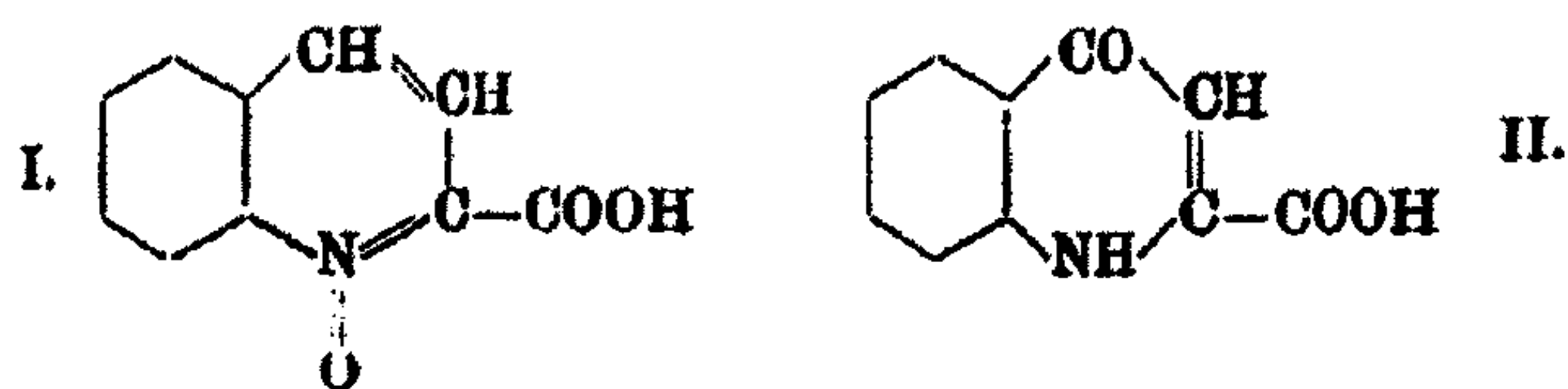
⁵⁾ Reissert, Ber. 29, 660 (1896).

⁶⁾ Ber. 14, 1742 (1881); 15, 780 (1882).

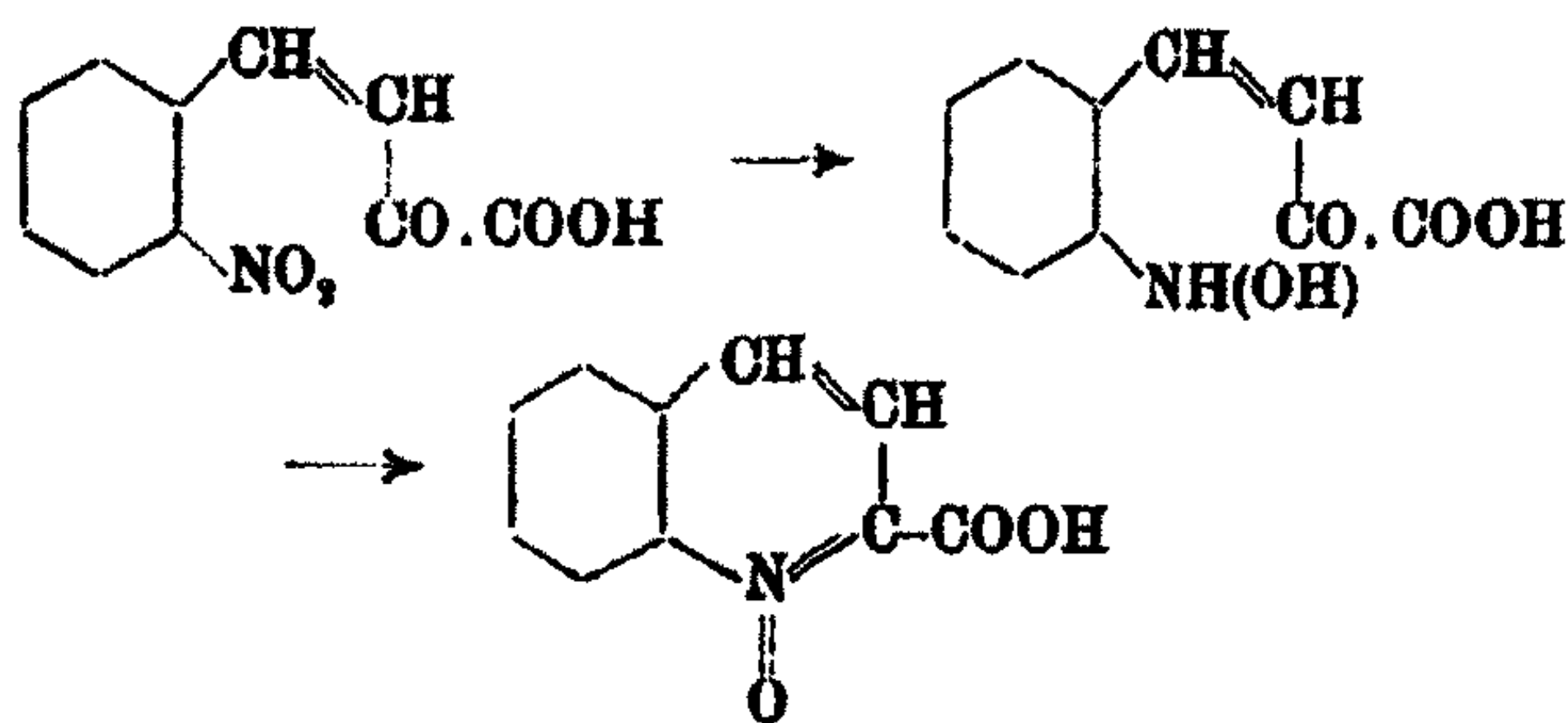
⁷⁾ Ann. Chem. 411, 72 (1916).

Isatogenverbindungen N-Oxokörper, die bei Reduktionsprozessen nicht entstehen. Ein Übergang von letzteren Substanzen in N-Oxyverbindungen ist von G. Heller und W. Boessneck¹⁾ gefunden worden.

Als N-Oxochinaldinsäure I ist, wie Meisenheimer und Stolz schon angaben, die Substanz anzusprechen, welche



durch Oxydation von Chinaldin N-Oxyd mit Permanganat entsteht und früher als Ketohydrochinaldincarbonsäure II²⁾ angesehen wurde; sie wird auch aus o-Nitrocinnamoylameisensäure durch vorsichtige Reduktion, nämlich mit Eisenvitriol und Ammoniak bei Zimmertemperatur erhalten.³⁾



Die vorhin erwähnte Änderung der Eigenschaften tritt sehr auffallend zutage bei den von G. Heller und Wunderlich⁴⁾ dargestellten N-Oxydihydroindolen, welche noch weitere Gruppen enthalten. Da aber hier keine Möglichkeit besteht, daß durch Wasserstoffverschiebung N-Oxoverbindungen entstehen, braucht darauf nicht näher eingegangen zu werden.

Anders ist es bei der von G. Heller und P. Wunderlich⁵⁾ durch Reduktion von o-Nitrobenzalmalonsäure erhaltenen

¹⁾ Ber. 55, 474 (1922).

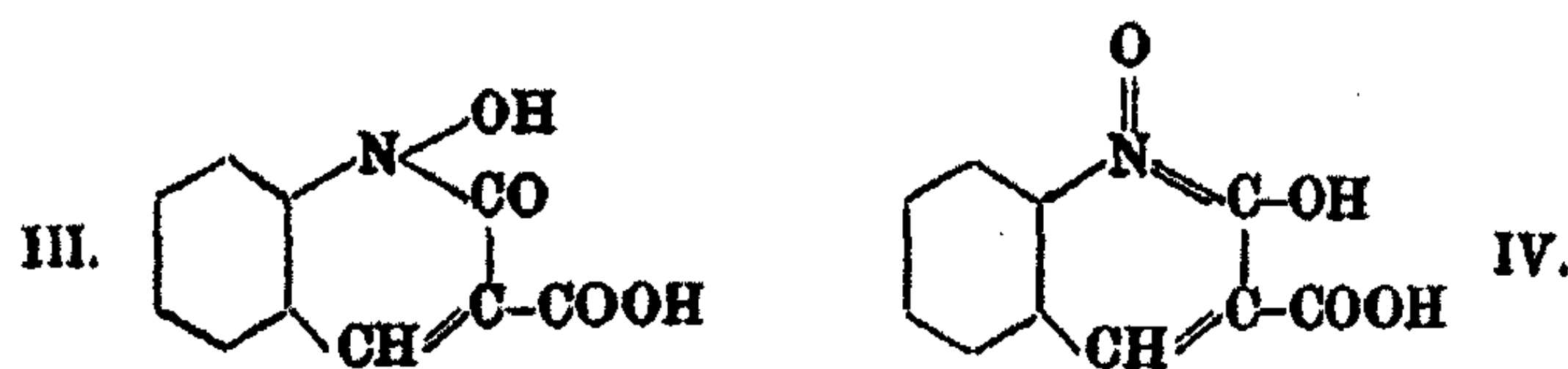
²⁾ G. Heller u. Sourlis, Ber. 41, 2694, 2699 (1908).

³⁾ Ber. 43, 1928 (1910).

⁴⁾ Ber. 47, 1617, 2889 Anm. 2 (1914).

⁵⁾ Ber. 47, 2889 (1914).

und als N-Oxycarbestyrylcarbonsäure III bezeichneten Substanz. Es liegt hier in der Tat die N-Oxo-2-oxychinolin-3-carbonsäure IV vor, was sich daraus ergibt, daß die Verbindung,



wie Salicyl-derivate, Metallbeizen anfärbt, was sich nach der früheren Formulierung nicht gut erklären ließ.

Im Gegensatz zur Indolreihe entstehen demnach bei Chinolinen N-Oxoverbindungen durch Reduktion, während N-Oxychinoline bisher nicht mit Sicherheit nachgewiesen sind. Vgl. hierzu P. Friedländer.¹⁾ Es ist aber nicht ausgeschlossen, daß Tautomerie in der Chinolinreihe vorkommen kann, da die N-Oxo-2-oxychinolin-3-carbonsäure wie die N-Oxyverbindungen der Indolreihe sich durch Schütteln ihrer essigsauren Lösung mit Essigsäureanhydrid acetylieren läßt.

¹⁾ Ber. 47, 8869 (1914).

Mitteilung aus dem Chem. Laborat. der landwirtschaftl. Fachabt. der
Prager Deutschen Techn. Hochschule in Tetschen-Liebwerd

Über Reduktionsprodukte des 1,1'-Dianthrachinonyl

Von Alfred Eckert

(Eingegangen am 29. Januar 1929)

Schon der Entdecker¹⁾ des 1,1'-Dianthrachinonyls hatte gefunden, daß sich diese Substanz sehr leicht zu Meso-Benzbianthron reduzieren läßt. Zuerst verwendete Scholl Metallpulver für diese Reduktionen. In einer späteren Arbeit versuchte Scholl das Dianthrachinonyl zum zugehörigen Kohlenwasserstoff zu reduzieren und versuchte aus diesem Grunde die Einwirkung anderer Reduktionsmittel, ohne aber zum gewünschten Ziele zu gelangen. Mit derartigen Reduktionsversuchen beschäftigt, habe ich ebenfalls Reduktionsmittel auf 1,1'-Dianthrachinonyl zur Einwirkung gebracht, erhielt aber entweder nur Meso-Benzbianthron oder Reduktionsprodukte, die ich nicht weiter identifizieren konnte. Zu einem neuen Reduktionsprodukte des Dianthrachinonyls kam ich, als ich das von Liebermann²⁾ angegebene Verfahren der reduzierenden Acetylierung auf das 1,1'-Dianthrachinonyl anwendete. Zur Darstellung der neuen Substanz bewährte sich am besten die folgende Vorschrift:

2 g reines, aus Nitrobenzol umkrystallisiertes 1,1'-Dianthrachinonyl wird fein pulverisiert und in 30 ccm Essigsäureanhydrid aufgeschwemmt. Dann erwärmt man zum Sieden und fügt nach und nach 6 g Zinkstaub in Portionen von etwa 1 g zu. Das Eintragen geschah im Laufe von 2 Stunden. Man erhitzt noch 2 Stunden rückfließend zum Sieden. Die ursprünglich schwach gelb gefärbte Lösung wird bei der Reduktion dunkelgelbbraun und nimmt eine intensiv grüne Fluorescenz an. Bei

¹⁾ Ber. 47, 1741 (1910).

²⁾ Ber. 21, 485 (1888).

fortgesetztem Kochen geht dann das in Essigsäureanhydrid sehr schwer lösliche Dianthrachinonyl nach und nach vollständig in Lösung und es erscheint, manchmal schon während des Kochens, eine neue Substanz, die in gelben Blättchen, ganz verschieden von den Krystallen des Dianthrachinonyls, anschießt. Nach beendetem Kochen wird mit Essigsäure verdünnt, siedendheiß abfiltriert und der zurückbleibende Zinkstaub so oft mit heißem Eisessig extrahiert, bis das Filtrat farblos abläuft. Die vereinigten Filtrate werden, falls beim Erkalten keine Ausscheidung stattfindet, auf ein kleines Volum eingeeengt und die sich beim Erkalten ausscheidenden Krystalle filtriert. Das mitausgeschiedene Zinkacetat wird durch Auskochen mit verdünnter Salzsäure entfernt und der Rückstand aus Eisessig unter Zusatz von etwas Tierkohle umkrystallisiert. Man erhält so gelbe Blättchen, die in heißem Eisessig sehr gut, in kaltem schwer löslich sind. Auch Xylol eignet sich zum Umkrystallisieren. Die Substanz liefert mit Hydrosulfit beim kurzen Erwärmen keine Küpe, desgleichen nicht beim schwachen Erwärmen mit Ammoniak und Zinkstaub. Daraus kann geschlossen werden, daß die Substanz keine CO-Gruppe mehr enthält. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Substanz mit grüner Farbe, genau wie Helianthron, und beim Verdünnen einer solchen grünen Lösung mit Wasser erhält man die bekannten gelbbraunen Flocken des Helianthrons.

Eine quantitative Bestimmung des Acetyls wurde durch Verseifen mit alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbade versucht. Erwärmt man die Substanz mit alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbade rückfließend, so geht die Substanz bald in Lösung und nach und nach scheiden sich braune Nadelchen aus. Wenn deren Menge nicht mehr zunimmt, wird verdünnt und abfiltriert. Das vollkommen farblose, stark alkalische Filtrat wird zunächst etwas eingedampft, in einen Kolben gespült, mit Phosphorsäure angesäuert und die Essigsäure im Wasserdampfstrom abdestilliert. Im Destillat wird die Essigsäure titriert. Auf diese Weise verbrauchen:

0,7106 g Substanz 47,95 ccm n/10-KOH.

Das ergibt einen Acetylgehalt von 29,1%.

Wegen der grünen Lösungsfarbe in Schwefelsäure und

der leichten Überführbarkeit in Helianthron habe ich diese Substanz für ein Acetylderivat des reduzierten Helianthrons gehalten. Dabei ist jedoch auffällig, daß beim Verseifen mit Kalilauge keine grüne Helianthronküpe entsteht, sondern eine farblose Lösung. Durch Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge erhält man allerdings die grüne Küpenlösung des Helianthrons.

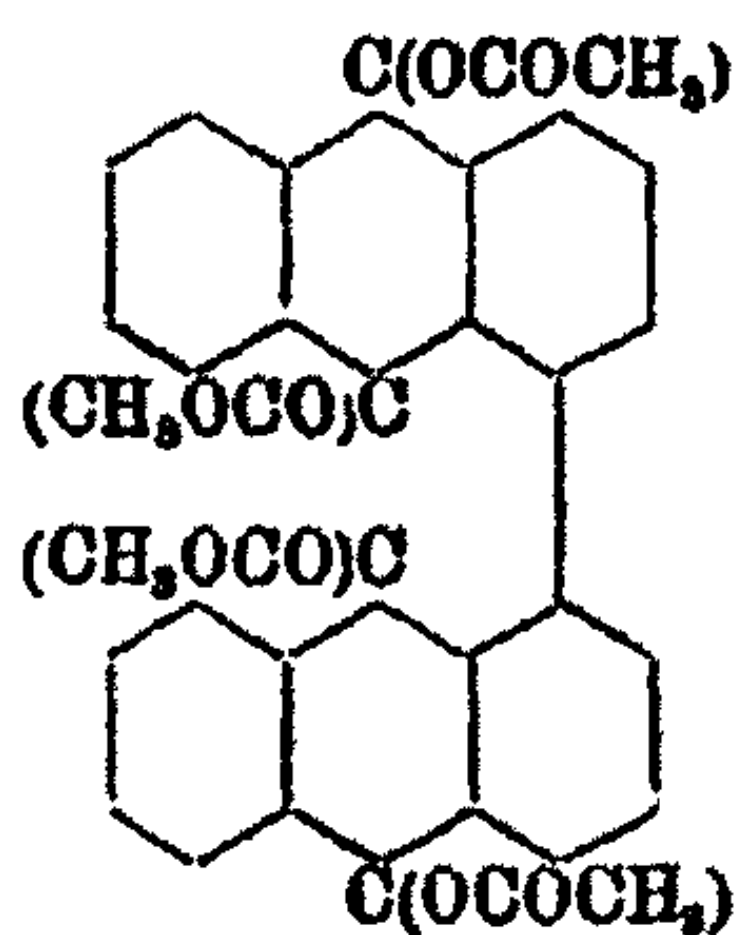
Acetylderivate des reduzierten Helianthrons beschreibt Potschiwanscheg.¹⁾ Die von ihm dargestellten Substanzen sind jedoch alle amorphe, dunkel gefärbte, zur weiteren Untersuchung wenig einladende Stoffe.

0,1564 g gaben 0,4209 g CO₂ und 0,0646 g H₂O.

C = 73,4 %; H = 4,6 %.

Die ermittelten analytischen Daten stellen außer Zweifel, daß die Substanz als Derivat des Anthrahydrochinons aufzufassen ist. Für ein Tetra-acetyl-dianthrahydrochinon von nachstehender Formel berechnen sich folgende Werte:

C = 73,7 %; H = 4,5 %; Acetyl = 29,4 %.

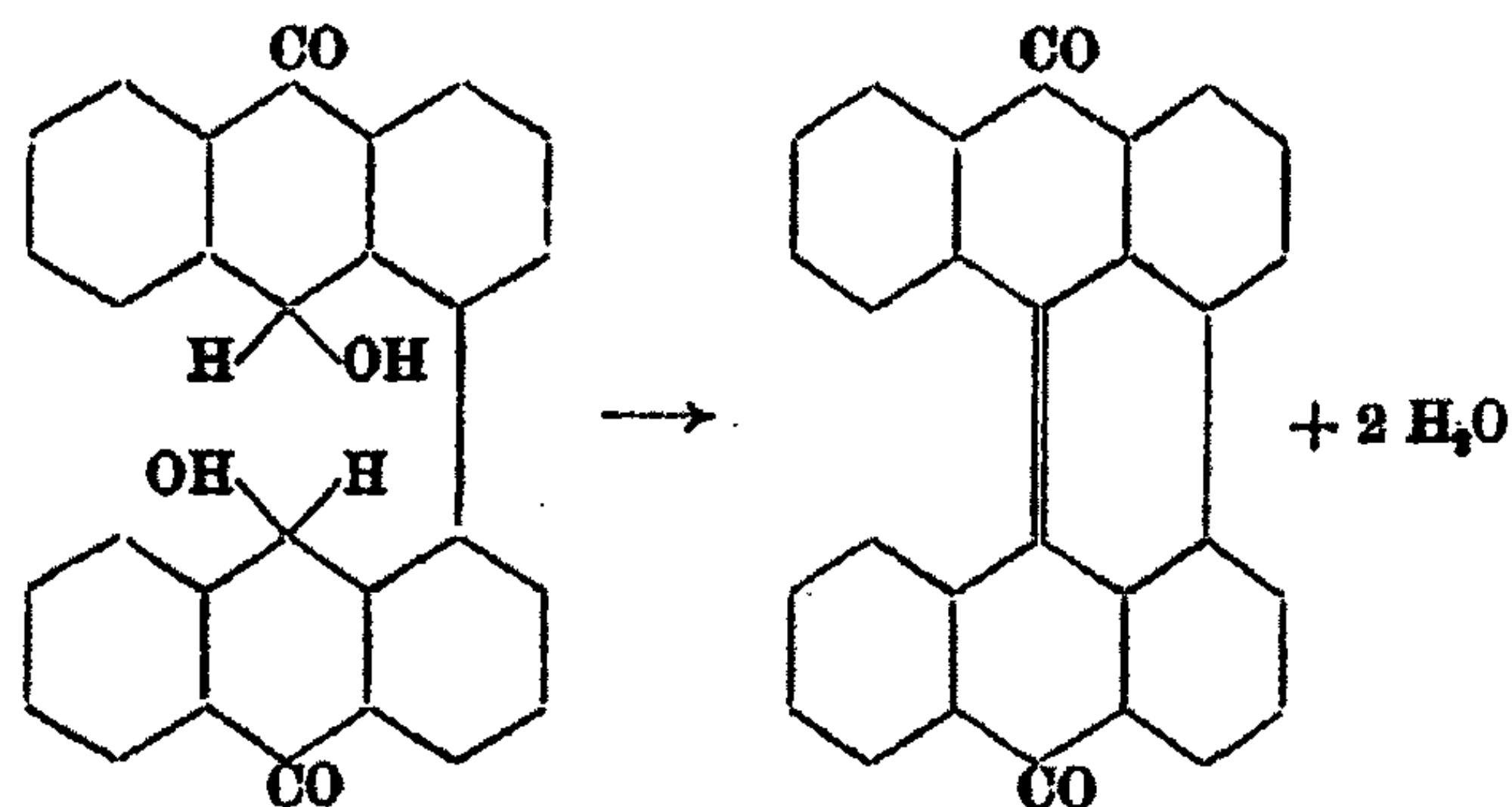


Merkwürdig ist der leichte Übergang des Anthrahydrochinonderivats in das Meso-Benzbianthron. Vergleicht man die Summenformel C₂₈H₁₈O₄, so sieht man, daß ein Dianthrahydrochinon 2 Moleküle Wasser abspalten muß, um in Helianthron C₂₈H₁₄O₂ überzugehen. Bei der üblichen Formulierung des Anthrahydrochinons erscheint eine solche Wasserabspaltung nicht sehr plausibel. Es sei aber darauf hingewiesen, daß nach Versuchen K. H. Meyers²⁾ das Anthrahydrochinon auch

¹⁾ Ber. 43, 1744 (1910).

²⁾ Ann. Chem. 379, 43 (1911).

in einer desmotropen Form auftreten kann. Es reagiert dann als Oxy-Anthron. Nimmt man, wie folgendes Formelbild zeigt, eine derartige Formel für das Dianthrahydrochinon an, dann ist der Übergang in Helianthron unter Abspaltung von 2 Molekülen Wasser nicht mehr so ganz unerklärlich:



Die Substanz ist gegen Licht ungemein beständig und eine Eisessiglösung kann man lange Zeit direktem Sonnenlichte aussetzen, ohne daß Veränderungen eintreten; bei wochenlanger Belichtung tritt Veränderung ein unter Bildung von Meso-Naphthobianthron, das an seiner Schwerlöslichkeit und an seiner charakteristischen Schwefelsäurereaktion leicht zu erkennen ist.

Wenn das Dianthrahydrochinon unter Wasserabspaltung so leicht in Meso-Benzbianthron übergeht, so muß es auch möglich sein, das auf andere Weise hergestellte Dianthrahydrochinon in Meso-Benzbianthron umzuwandeln. Ein diesbezüglicher Versuch führte tatsächlich auch zum erwarteten Ergebnis.

1 g reines Dianthrachinonyl wurde in konz. Schwefelsäure gelöst, die Lösung mit Wasser gefällt und das in feiner Form ausgeschiedene Dianthrachinonyl durch Waschen mit Wasser von Schwefelsäure befreit. Ein derartig vorbehandeltes Dianthrachinonyl läßt sich durch Hydrosulfit recht leicht verküper. Diese Küpe wurde in einem Kolben hergestellt, durch den dauernd Leuchtgas geleitet wurde. Nachdem durch Erwärmen auf dem Wasserbade alles Dianthrachinonyl in Lösung gegangen ist, wurde in die noch heiße Flüssigkeit verdünnte Schwefelsäure eingetropt, wobei die Flüssigkeit bis

zum Sieden erwärmt wurde. Dabei scheidet sich ein zunächst gelber Niederschlag aus, der sich beim Kochen zusammenballt. Nach dem Erkalten wird filtriert und der getrocknete Niederschlag aus Toluol oder Xylol umkrystallisiert. Es wurde auf diese Weise reines Helianthron erhalten, das durch seine Farbe, seine charakteristische Krystallform und seine grüne Schwefelsäurereaktion leicht als solches erkannt werden kann.

In einem zweiten Versuch konnte gezeigt werden, daß das zunächst angewendete Sieden beim Ansäuern der Küpe gar nicht einmal nötig ist. Auch schwaches Erwärmen auf dem Wasserbade beim Ansäuern bewirkt schon Wasserabspaltung und Bildung von Helianthron. Bisher gelang es überhaupt nicht, das Dianthrahydrochinon in reiner Form zu gewinnen.

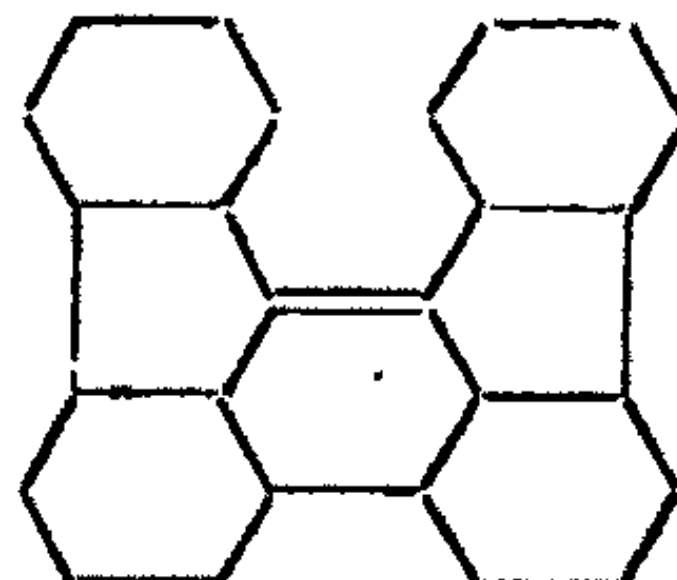
Mitteilung aus dem Chem. Laborat. der landwirtschaftl. Fachabt. der
Prager Deutschen Techn. Hochschule in Tetschen-Liebwerd

Notiz über das Rubicen

Von Alfred Eckert

(Eingegangen am 29. Januar 1929)

Schon vor langer Zeit wurde die Beobachtung gemacht¹⁾, daß bei der Darstellung von Fluorenon aus Diphenssäure durch Destillation mit Kalk in sehr kleiner Ausbeute ein intensiv gefärbter Stoff entsteht, der lange Zeit für ein isomeres Fluorenon²⁾ gehalten wurde, von dem jedoch Pummerer³⁾ zeigen konnte, daß er ein Kohlenwasserstoff ist. Pummerer nannte diesen Stoff Rubicen und legte ihm mit allem Vorbehalt folgende Konstitutionsformel zu:



In letzter Zeit hat Schlenk⁴⁾ gezeigt, daß diese Konstitution des Rubicens nicht zutrifft und daß das Rubicen ein Anthracenderivat ist. Schlenk konnte diese Ansicht durch Synthese des Rubicens bestätigen. Im Hinblick auf frühere Arbeiten habe ich geplant, das dem Meso-Naphthobianthron korrespondierende Fluorenderivat darzustellen. Aus diesem Grunde habe ich mich auch mit dem Rubicen beschäftigt. Da diese Versuche nach den Ergebnissen Schlenks nicht zum erhofften Ziele führen können, so sollen sie im folgenden kurz beschrieben werden:

Es wurde versucht, zu dem genannten Ziele vom Di-biphenylenäthen aus zu gelangen. Zunächst sollte die Wasser-

¹⁾ Ann. Chem. 166, 378 (1873); ferner 193, 117 (1878).

²⁾ Ber. 29, 228 (1896).

³⁾ Ber. 45, 294 (1912).

⁴⁾ Ber. 61, 1675 (1928).

stoff-Abspaltung durch Einwirkung des Lichtes studiert und geprüft werden, ob man von dem roten Kohlenwasserstoff aus in ähnlicher Weise zum gewünschten Kohlenwasserstoff kommen würde, wie man vom Bianthron aus durch Belichtung zum Meso-Naphthobianthron gelangt. Allerdings hat schon A. Hantzsch und W. H. Glover¹⁾ gezeigt, daß das Di-biphenylenäthen autoxydabel ist. Die Lösung dieses Stoffes nimmt im Licht sehr leicht Sauerstoff auf und liefert nach den genannten Autoren Fluorenon. Der Versuch Hantzschs wurde wiederholt, es gelang, außer Fluorenon noch ein anderes Reaktionsprodukt zu fassen. Wenn man eine Eisessiglösung des roten Kohlenwasserstoffs in direktes Sonnenlicht stellt, so bemerkt man schon nach einigen Belichtungstagen, daß die Farbe der ursprünglichen Lösung heller wird. Läßt man etwas von dieser Lösung am Objektträger eindunsten, so kann man unschwer neben den kurzen dicken Stäbchen des roten Kohlenwasserstoffs auch noch baumartig verzweigte Kryställchen eines anderen Stoffes wahrnehmen, die in einer gelben schmierigen Masse eingebettet sind. Es wurde so lange im direkten Sonnenlichte stehen gelassen, bis die roten Krystalle vollständig verschwunden waren. Dann wurde der Eisessig abdestilliert. Nach Abkühlung scheidet sich aus der konz. Lösung allmählich ein schwachgelber Krystallbrei aus, der filtriert und wiederholt aus Eisessig umkrystallisiert wurde. Dabei werden die Krystalle rein weiß und der Schmelzpunkt steigt nach und nach bis auf 246° C. Das Aussehen der Krystalle, der Schmelzpunkt und schließlich die Analyse deuten darauf hin, daß die erhaltene Substanz Di-biphenylenäthan ist. Auch ein Mischungsschmelzpunkt mit reinem, nach Gräbe²⁾ dargestellten Di-biphenylenäthan bestätigte dieses Resultat.

4,005 mg gaben 18,85 mg CO₂ und 2,02 mg H₂O.

Berechnet für C ₁₈ H ₁₆ :		Gefunden:
C	94,5	94,8 %
H	5,5	5,6 "

Neben dem Äthan wurde dann noch das Fluorenon bei der Belichtung erhalten, das man am besten so isoliert, daß man die Mutterlauge vom Di-biphenylenäthan mit Wasser ver-

¹⁾ Ber. 39, 4156 (1906).

²⁾ Ann. Chem. 291, 6 (1896).

dünnt und das Ganze kräftig mit Wasserdampf destilliert. Das Fluorenon destilliert zwar sehr langsam, aber sehr rein über.

Auch durch Erhitzen mit AlCl_3 wurde die Wasserstoff-Abspaltung versucht, doch liefert das Di-biphenyläthan beim Erhitzen mit AlCl_3 nur ein dunkelgefärbtes Reaktionsprodukt, das nicht krystallisiert erhalten werden konnte.

In ähnlicher Weise wurde versucht, vom Di-biphenyläthan aus Wasserstoff-Abspaltung zu bewirken. Gegen Belichtung erwies sich dieser Stoff als widerstandsfähig. Dergleichen zeigte sich, daß das Äthan auch mit AlCl_3 , sogar bei wesentlich erhöhter Temperatur (180°C), nicht reagiert.

Das Rubicen habe ich mir in etwas modifizierter Weise nach Angaben von Dzewònski und Suszka¹⁾ dargestellt. Es sei bemerkt, daß die Ausbeute sehr viel zu wünschen übrig läßt. Die beste Ausbeute erhält man noch, wenn man die Überhitzung des Fluorens in der Weise vornimmt, wie sie von H. Meyer²⁾ bei einer ganzen Anzahl von Substanzen angewendet worden ist. Fluoren wird etwa 30 Stunden lang in der von Meyer beschriebenen Apparatur der Wirkung eines durch elektrische Widerstandsheizung zum Glühen gebrachten Platindrahtes ausgesetzt. Die Isolierung des Rubicens aus dem Reaktionsgemisch erfolgt am besten so, daß man das überhitzte Fluoren einer Destillation unterwirft. Zunächst geht sehr viel unverändertes Fluoren über, bei höherer Temperatur destilliert dann ein rotgefärbtes Harz, das beim Umkrystallisieren aus Xylol rohes Rubicen liefert. Durch weiteres Umkrystallisieren aus dem genannten Lösungsmittel erhält man es rein. Auf diese Weise kann man aus 30 g Fluoren rasch etwa 0,2—0,3 g Rubicen erhalten. In den Mutterlaugen des Rubicens bleibt ein zweites Reaktionsprodukt, das auch schon von Dzewònski beschrieben wurde. Durch Umkrystallisieren aus Eisessig kann es gereinigt werden. Die Ausbeute ist etwa die gleiche wie die des Rubicens. Die Substanz hat den Schmelzpunkt 218°C .

Es sei hier noch bemerkt, daß Rubicen gegen Lichtwirkung beständig ist.

¹⁾ Chem. Zentralbl. 1923, 528.

²⁾ Monatsb. 37, 681 (1916).

Mitteilungen aus den Chem. Laboratorien der landwirtschaftl. Fachabt.
der Prager Deutschen Techn. Hochschule in Tetschen-Liebwerd und des
Deutschen Staatsrealgymnasiums in Rumburg

Über Poly-Jod-Anthrachinone

Von Alfred Eckert und Max Klinger

(Eingegangen am 29. Januar 1929)

Die beiden Mono-Jod-Anthrachinone¹⁾ sind schon seit längerer Zeit bekannt, hingegen mangelte bisher die Kenntnis höher jodierter Anthrachinone. Uns schien die Untersuchung derartiger Stoffe vor allem aus dem Grunde interessant, um die Reaktionsfähigkeit des Jods in solchen Verbindungen zu studieren.

Häufig findet man die Angabe, daß von den Halogenderivaten die Jodderivate am geeignetsten für Umsetzungen sind. Das Studium einiger von uns neu dargestellter Poly-Jodderivate hat aber diese Meinung nicht zu bestätigen vermocht. Während die Chlorderivate des Anthrachinons bekanntlich sehr leicht mit Anilin, Methylat und dergleichen unter Ersatz des Chlors reagieren, erwiesen sich einige der von uns dargestellten Stoffe als ungeeignet für einen derartigen Austausch.

Zur Darstellung der gewünschten Verbindungen stehen mehrere Wege zur Verfügung. Um zu Poly-Jodderivaten mit festgelegter Stellung der Jodatome zu kommen, schien es am aussichtsreichsten, von jodierten Benzoyl-benzoesäuren auszugehen und diese in bekannter Weise unter Wasserabspaltung in das Anthrachinonderivat zu verwandeln.

Eine Tetra-Jod-benzoyl-benzoesäure hat A. Hofman²⁾ aus Tetra-Jod-phthalsäure-anhydrid und Benzol dargestellt. Die genannte Autorin konnte aber diese 1,2,3,4-Tetra-Jod-benzoyl-benzoesäure nicht in das korrespondierende Anthrachinonderivat verwandeln. Wir haben diese Versuche A. Hofmanns trotzdem wieder aufgenommen und nach den verschiedensten

¹⁾ Ber. 37, 60 (1904); 40, 8566 (1907).

²⁾ Monatsh. 36, 822 (1910).

Methoden den Ringschluß zum Anthrachinonderivat versucht. Dabei zeigte sich, daß die Säure mit keinem der verwendeten Reagenzien in einfacher Weise reagiert. Weder Schwefelsäure (gewöhnliche und rauchende) bei 100° C, noch Schmelzen mit Zinkchlorid, noch Erhitzen mit Phosphorpenoxyd ließ die Kondensation erreichen. Ebenso erfolglos waren die Versuche, den Ringschluß durch Salzsäureabspaltung aus dem Säurechlorid zu erzwingen. Schließlich haben wir aber die Beobachtung gemacht, daß man die Säure doch durch Schwefelsäure zu einem Anthrachinonderivat kondensieren kann. Wie schon die Entdeckerin der Tetra-Jod-benzoyl-benzoesäure festgestellt hat, spaltet die Säure beim Behandeln mit Schwefelsäure bei Temperaturen über 100° C Jod ab. Wenn man nun trotz dieser Jodabspaltung die Säure, gelöst in der etwa 10 fachen Menge Schwefelsäure, recht rasch auf 180—200° C erhitzt, so entweichen Ströme von Joddämpfen, gleichzeitig scheiden sich aber schon aus der heißen Schwefelsäure braune Krystalle aus. Nach etwa einstündigem Erwärmen nimmt die Menge dieser Krystalle nicht mehr zu und gleichzeitig ist die Jodabspaltung beendet. Aus diesem Reaktionsprodukt haben wir ein Tetra-Jod-Anthrachinon in reiner Form isoliert. Da der Ringschluß aber kein glatter ist, wie aus der Jodabspaltung zu ersehen ist, so ist es fraglich, ob das gefundene Tetra-Jod-Anthrachinon als das 1,2,3,4-Tetra-Jod-Anthrachinon anzusprechen ist.

Wir haben bei unseren Versuchen auch noch eine andere Methode gefunden [vgl. analoge Fälle von Scholl¹⁾], um die Tetra-Jod-benzoyl-benzoesäure in ein Anthrachinonderivat überzuführen. Allerdings kann gleich vorweg gesagt werden, daß der eben erwähnte Weg den Ringschluß auch nicht in glatter Weise ermöglicht.

Wenn man die Säure, gemischt mit der 10 fachen Menge trockenem Aluminiumchlorid bei hoher Temperatur verbäckt, so tritt wiederum bei etwa 150° C Jodabspaltung ein, und aus dem Reaktionsprodukt konnten wir in geringer Menge ein Di-Jod-Anthrachinon isolieren, über dessen Konstitution keine näheren Angaben gemacht werden können.

¹⁾ Ber. 44, 1086 (1911).

Eine andere Methode zur Gewinnung von Poly-Jod-Anthrachinonen war die der Jodierung des Anthrachinons nach dem Juvaltaschen Verfahren. Arbeitet man nach dieser Methode, so erhält man ein Gemisch von mehreren Poly-Jod-Anthrachinonen. Durch fraktionierte Krystallisation kann man daraus als Hauptprodukt leicht ein Tetra-Jod-Anthrachinon darstellen. In geringer Menge entsteht bei diesem Jodierungsverfahren noch ein Tri- und Penta-Jod-Anthrachinon, sowie kleine Mengen eines nicht näher untersuchten Poly-Jod-Anthrachinons. Bemerkenswert ist, daß mit Jod eine ähnliche Aufspaltung des Anthrachinonkomplexes, wie sie von Eckert und Steinert¹⁾ mit Chlor und Brom erreicht worden ist, nicht stattfindet.

Um die dargestellten Verbindungen zu analysieren, haben wir als beste Methode die von Piria-Schiff modifizierte Kalkmethode befunden. Man arbeitet, wie schon in der Literatur beschrieben, am besten mit reiner Soda. Bei der Durchführung der Analyse erwies es sich als zweckmäßig, die Soda statt mit Salpetersäure mit Schwefelsäure zu neutralisieren. Arbeitet man wie in den diesbezüglichen Vorschriften angegeben wird, mit Salpetersäure, so ist es uns nie gelungen, stimmende Analysenresultate zu erhalten, weil wir es nicht vermeiden konnten, daß sich beim Neutralisationsprozeß freies Jod ausscheidet. Ist aber eine solche Ausscheidung einmal erfolgt, so ist nach unseren Erfahrungen eine stimmende Analyse nicht mehr zu erwarten. Bei Verwendung von Schwefelsäure statt Salpetersäure haben wir eine Ausscheidung von freiem Jod nie beobachten können, obwohl wir beim Ansäuern mit Schwefelsäure viel rascher den Zusatz der Säure durchführen konnten, als dies bei der Anwendung von Salpetersäure möglich ist.

Versuche

Die Darstellung der Tetra-Jod-benzoyl-benzoesäure erfolgt nach den Angaben von A. Hofmann. Als Krystallisationsmittel für die Säure ist Chlorbenzol zu empfehlen. Die Säure ist darin ziemlich schwierig löslich und krystallisiert daraus in derben, kompakten Krystallen von gelber Farbe. Eigenschaften und Schmelzpunkt wurden in Übereinstimmung

¹⁾ Monatsh. 36, 175, 269 (1915).

mit A. Hofmann gefunden. Erhitzt man die Tetra-Jod-benzoyl-benzoesäure mit Schwefelsäure, so tritt Jodabspaltung ein. Dabei ist es gleichgültig, ob man mit gewöhnlicher konz. Schwefelsäure oder mit 20 Prozent Oleum arbeitet. Erwärmt man über 100° C, so beginnt die Jodabspaltung. Arbeitet man bei tieferer Temperatur (auf dem Wasserbade), so wird die Säure durch 20 Prozent Oleum zwar auch verändert. Das Reaktionsprodukt ist aber kein Anthrachinonderivat. Man erhält Anthrachinonderivate, wenn man die Säure gelöst in der 10fachen Menge konz. Schwefelsäure sehr rasch, unbekümmert um entweichendes Jod, auf 190—200° C erhitzt. Dabei entweichen Ströme von Jod; gleichzeitig scheidet sich aber schon aus der heißen Schwefelsäure eine braune Krystallmasse aus. Nach etwa einstündigem Erwärmen hört die Abspaltung von Jod auf. Dann läßt man erkalten und verdünnt mit Wasser. Man filtriert und wäscht wiederholt mit heißem Wasser, solange noch ein mit roter Farbe in heißem Wasser lösliches Produkt entfernt werden kann. Der wasserunlösliche Rückstand wird mit verdünnter Lauge ausgekocht; die Lauge färbt sich dann blauviolett, während die Hauptmenge der Krystalle ungelöst zurückbleibt. Auch dieses wird so lange fortgesetzt, bis sich die Lauge nicht mehr färbt. Man erhält auf diese Weise 0,4 g Krystalle aus 1 g Säure. Diese Krystalle erwiesen sich als ein jodiertes Anthrachinon. Zum Umkrystallisieren eignet sich wegen der Schwerlöslichkeit der Substanz Nitrobenzol schlecht. Schließlich haben wir ein viel geeigneteres Krystallisationsmittel im Benzylbenzoat gefunden. In dem siedenden Ester lösen sich die Krystalle relativ leicht auf. Ein dunkler unlöslicher Rückstand kann durch Filtrieren entfernt werden. Beim Erkalten der Benzoylbenzoatlösung erhält man gelbe Krystalle, die nochmals aus Benzylbenzoat umkrystallisiert wurden. Man erhält so 0,2 g reine gelbe Krystalle. Die Substanz ist unlöslich in allen niedrigsiedenden Lösungsmitteln. Schwer löslich in Nitrobenzol und Benzylalkohol. Als Krystallisationsmittel kommt praktisch nur Benzoylbenzoat in Betracht. Aus dem letzteren Lösungsmittel erhält man kleine gelbe Krystalle. Einen Schmelzpunkt besitzt die Substanz nicht. Sie färbt sich beim Erhitzen dunkel und bei etwa 476° C tritt Zersetzung ein.

0,1142 g gaben 0,1499 g AgJ.

Berechnet für $C_{14}H_6O_2J_4$:
J 71,88 %

Gefunden:
70,95 %

Nach der Analyse erweist sich die Substanz als Tetra-Jod-Anthrachinon. Ob diese Substanz das 1,2,3,4-Tetra-Jod-Anthrachinon darstellt, erscheint zweifelhaft. Es ist an die Möglichkeit einer Wanderung der Jodatome bei der hohen Temperatur der Bildung durchaus zu denken.

Wie schon erwähnt, kann man auch durch Backen der Säure mit Aluminiumchlorid zu einem Jod-Anthrachinon gelangen:

1 g feinst gepulverte Säure wird mit 5 g feinst gepulvertem sublimierten Aluminiumchlorid innig gemischt, in einem mit einem Calciumchloridrohr verschlossenen Kolben im Ölbad bis auf 150° C erwärmt. Man geht nach und nach mit der Temperatur bis auf 175° C. Dabei entweichen Jod und HCl-Dämpfe. Das dunkel gefärbte Reaktionsprodukt wird nach dem Erkalten zur Entfernung der Aluminiumverbindungen mit Salzsäure ausgekocht. Durch Auskochen mit Sodalösung wird das Produkt heller, während die Sodalösung eine mit Salzsäure dunkelbraun ausfallende Substanz herauslöst. Der sodaunlösliche Rückstand bildet nach dem Trocknen eine braune krümlige Masse, aus der man mit Krystallisationsmitteln keine reine, krystallinische Substanz erhalten kann. Unterwirft man jedoch diesen Rückstand der Sublimation, so resultieren unter geringer Zersetzung und schwacher Jodentwicklung glänzende gelbe Nadeln, die sich beim Erwärmen mit Zinkstaub und Lauge als ein Anthrachinonderivat erweisen. Jedoch ist die Ausbeute an diesen Derivaten sehr gering. Man erhält aus 10 g Säure etwa 0,3 g des aus Chlorbenzol umkrystallisierten Produktes. Die sublimierten Krystalle werden am besten aus Chlorbenzol umkrystallisiert. Man erhält so gelbe lange Nadeln, die bei 290—292° C schmelzen.

0,1040 g gaben 0,1055 g AgJ.

$C_{14}H_6O_2J_2$: Berechnet für Di-Jod-Anthrachinon:
J 55,20 %

Gefunden:
53,89 %

Wie die Analyse zeigt, ist das Produkt als Di-Jod-Anthrachinon anzusprechen. Über die Konstitution kann keine Aussage gemacht werden.

Jodierung nach dem Juvaltaschen Verfahren

In einem Kolben mit eingeschliffenem Kühler werden 5 g gut getrocknetes Anthrachinon in 50 ccm Oleum mit etwa 70% Anhydridgehalt aufgelöst. Dann werden 20 g feinst gepulvertes Jod in kleinen Portionen zugesetzt und der Kolben im Ölbad erwärmt. Bei etwa 140° C beginnt die Reaktion. Als günstigste Reaktionstemperatur wurde 180° C festgestellt. Nach etwa 8stündigem Erwärmen ist die Reaktion beendet. Man gießt den Kolbeninhalt auf Eisstücke. Für gewöhnlich erhält man ein pulverig dunkelbraunes Reaktionsprodukt; manchmal jedoch, ohne daß der Grund erkennbar war, fast schwarze klumpige Massen. Es ist dies ein Zeichen dafür, daß der Jodierungsprozeß nicht bis zu Ende verlaufen war. Zur Entfernung des dem Reaktionsprodukt noch anhaftenden Jodes wird das Rohprodukt wiederholt mit wäßriger verdünnter schwefliger Säure oder mit Na-Thiosulfatlösung gewaschen.

Zur Trennung der in diesem Rohprodukt vorhandenen Substanzen wurde folgendermaßen verfahren: Um leicht lösliche Anteile zu entfernen, wird wiederholt mit Eisessig ausgekocht. In heißem Eisessig löst sich eine beträchtliche Menge des Rohproduktes auf. Aus der Eisessiglösung kann man durch Abdestillieren des Eisessigs und Fällen der konz. Lösung mit Wasser die im Eisessig gelösten Anteile erhalten. Man extrahiert die so vom Eisessig befreite Fraktion wiederholt mit Sodalösung und endlich mit Lauge. Dabei erhält man ganz geringe, in Lauge mit blauvioletter Farbe lösliche, Jod enthaltende Substanzen. Zur weiteren Reinigung reichte diese geringe Substanzmenge nicht aus. Der alkaliunlösliche Rückstand wurde wiederholt aus Chlorbenzol umkrystallisiert. Die ausgeschiedenen wolligen, gelben Krystallnadeln wurden sublimiert und nochmals aus Chlorbenzol umkrystallisiert. Dabei erhält man verfilzte, gelbe Krystallnadeln, die bei 277° C schmelzen.

0,1164 g gaben 0,1809 g AgJ.

$C_{14}H_8O_2J_3$	Berechnet für Tri-Jod-Anthrachinon:	Gefunden:
	65,00 %	64,97 %

Der Analyse nach ist diese Substanz ein Tri-Jod-Anthrachinon.

Bei normalem Verlaufe der Jodierung entsteht dieses Tri-Jod-Anthrachinon nur in ganz geringer Menge. Wenn man aber eine abnormal verlaufene Charge aufarbeitet, erhält man

das beschriebene Tri-Jod-Anthrachinon in bedeutend größerer Menge. Über die Konstitution dieser Verbindung kann keine Aussage gemacht werden.

Der Rückstand der Eisessigauskochenungen wird wiederholt mit zur Lösung unzureichenden Menge Nitrobenzol ausgekocht und rasch abfiltriert. Durch ein solches Verfahren bleibt die Hauptmenge des Rückstandes ungelöst und die in Lösung gegangene Menge Substanz scheidet sich beim Erkalten des Nitrobenzols in braungelben Krystallen ab. Dieses Jod-Anthrachinon ist ziemlich schwierig in reiner Form darzustellen. Die Reinigung gelingt nur durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Nitrobenzol. Man erhält so braungefärbte Nadeln, die sich beim Versuch, sie zu schmelzen, bei 368° C zersetzen.

0,1460 g gaben 0,2049 g AgJ.

Berechnet für $C_{14}H_8O_4J_5$:

J 75,76 %

Gefunden:

75,86 %

Aus der Analyse geht hervor, daß es sich um ein Penta-Jod-Anthrachinon handelt.

Die Hauptmenge der bei der Reaktion entstandenen Jod-Anthrachinone bleibt bei der eben geschilderten Verarbeitung im Rückstand. Man kann diesen Rückstand eventuell aus Nitrobenzol oder Benzylalkohol umkrystallisieren. Nach einigen Krystallisationen erhält man die Substanz rein, in Form von kleinen gelben Nadeln, die auch in den genannten hochsiedenden Lösungsmitteln sehr schwer löslich sind. Auch durch Sublimation kann man die Substanz reinigen. Besonders zur Befreiung von etwas Penta-Jod-Anthrachinon eignet sich diese Methode gut, da dieses bei der Sublimation zerstört wird. Die Substanz ist bei 500° noch nicht geschmolzen.

0,1810 g gaben 0,1736 g AgJ.

Berechnet für $C_{14}H_8O_4J_4$:

J 71,38 %

Gefunden:

71,64 %

Der Analyse zufolge ist die beschriebene Substanz ein Tetra-Jod-Anthrachinon.

Da wir von dieser Substanz eine etwas größere Menge zur Verfügung hatten, wurden einige Versuche unternommen, um über die Stellung der J-Atome im Molekül Aufschluß zu erhalten. Bei allen Versuchen erwies sich das Tetra-Jod-Anthrachinon als ungemein beständig. Es gelang uns keine

Nitrierung der Substanz. Beim Behandeln mit Borsäure und Schwefelsäure¹⁾ spaltet die Substanz Jod ab. Man muß jedoch viele Stunden erhitzen (auf etwa 200° C), um sämtlich abspaltbares Jod zu entfernen. Dabei tritt aber gleichzeitig eine Sulfurierung ein, so daß das Reaktionsprodukt wasserlöslich geworden ist. Kochen mit Anilin führt nicht zum Ersatz der Jodatome durch die C₆H₅-NH-Gruppe.

Ein Ersatz der J-Atome durch die CH₃O-Gruppe wurde auch versucht. Durch Kochen mit Kalium-Methylatlösung gelang zwar nach etwa 200 stündigem Sieden aus dem Tetra-Jod-Anthrachinon eine jodfreie Substanz zu gewinnen, die aber nicht krystallisiert erhalten werden konnte. Auch der Versuch, das Kaliummethylat durch Kaliumphenolat zu ersetzen, führte nicht zum erhofften Resultat.

Der Versuch, durch Schmelzen mit Kaliumacetat-Eisessig²⁾ die J-Atome durch die Hydroxylgruppe zu ersetzen, führte nicht zum Ziele; als Reaktionsprodukt konnte nur reines Anthrachinon isoliert werden. Durch Einwirkung von Ammoniak-Zinkstaub erhält man ein jodfreies Produkt, aus dem sich kein reines Anthracen isolieren ließ.

Wenn es erlaubt ist, aus den dargelegten Reaktionen einen Rückschluß auf die Konstitution zu ziehen, so kann gesagt werden, daß das beschriebene Jod-Anthrachinon mit allem Vorbehalt als 1,4,5,8-Tetra-Jod-Anthrachinon angesprochen werden kann.

Außer den beschriebenen, rein dargestellten Jod-Anthrachinonen erhält man noch kleine Mengen anderer jodierter Anthrachinone, deren Reindarstellung wegen der zu geringen zur Verfügung stehenden Substanzmengen nicht gelungen ist. Namentlich fiel uns beim Umkrystallisieren des Tetra-Jod-Anthrachinons ein Stoff auf, der noch viel schwerer löslich ist als das Tetra-Jod-Anthrachinon, und den wir nur aus Benzylbenzoat umzukrystallisieren vermochten. Diesen Stoff haben wir aber nicht rein in der Hand gehabt. Auch in den Mutterlaugen des Penta-Jod-Anthrachinons haben wir Andeutungen auf weitere entstandene Jod-Anthrachinone gefunden, die aber ebenfalls nur in kleiner Menge vorhanden waren.

¹⁾ D.E.P. 208083.

²⁾ Dies. Journ. [2] 103, 106 (1921).

Mitteilung aus dem Physikalisch-Chem. Institut der Universität Leipzig,
Chemische Abteilung

Zur schnellelektrolytischen Bleibestimmung als Blei(4)oxyd

Von Herbert Töpelmann

Mit 5 Figuren

(Eingegangen am 14. Januar 1929)

Bei dieser Arbeit wurde besonderer Wert darauf gelegt, die physikalisch-chemischen Grundlagen für die analytische Methode sicherzustellen. Gliederung: 1. Nach eingehender Diskussion der Bedingungen, die für die Abscheidung des Blei(4)oxyds wichtig sind, wird eine zweckmäßig abgeänderte Arbeitsweise mitgeteilt und untersucht, wie weit gehende Abscheidung erreicht wird. 2. Das elektrolytisch gefällte Produkt entspricht nie streng der Zusammensetzung PbO_2 . Die Möglichkeit der Verunreinigung durch Wasser, Nitration und höhere Kupfer- oder Bleioxyde wird geprüft und das Verhalten des Niederschlags beim Erhitzen näher untersucht. 3. Die zweckmäßigste Art, den elektrolytischen Niederschlag zur Wägung vorzubereiten, wird ermittelt und der empirische Faktor zur Berechnung des Bleigehaltes festgestellt. 4. Die Bleibestimmung bei Gegenwart von Alkali- oder Ammonnitrat (a), von Chlorion (b) und die elektroanalytische Bestimmung von Bleimengen unter 10 mg PbO_2 (c).

1. Abscheidung des Blei(4)oxyds

Die sehr umfangreiche vorliegende Literatur sei im folgenden nur insoweit näher angeführt, als es zum Vergleich mit den eigenen Überlegungen nötig ist.¹⁾

Die gleichzeitige Abscheidung von Blei auf der Kathode kann durch geeignete hohe Konzentration an Salpetersäure verhindert werden.

¹⁾ Zusammenfassende Werke: F. M. Perkin, *Practical methods of electrochemistry*, S. 136 (1905); Hollard u. Bertiaux, *Analyse des metaux par électrolyse* S. 70 (1906); E. F. Smith, *Elektroanalysis*, 4. Aufl. S. 100 (1907); Smith, Deutsche Übersetzung von Stähler, S. 99 (1908); W. D. Treadwell, *Elektroanalytische Methoden* S. 147 (1915); A. Classen, *Quantitative Analyse durch Elektrolyse*, 6. Aufl., S. 120 (1920); Margosches, *Die chemische Analyse*, 4.—5. Band; A. Fischer u. A. Schleicher, *Elektroanalytische Schnellmethoden*, 2. Aufl., S. 242 (1926) u. a. m. Dort auch Angaben über Originalliteratur.

Luckow²⁾ wies zuerst darauf hin, daß ein Zusatz von Kupfernitrat für die Elektrolyse günstig sei, da dann die kathodische Bleiabscheidung schon bei niedriger Säurekonzentration vermieden werden könne. In Übereinstimmung mit dieser Beobachtung schlugen Hollard und Bertiaux (a. a. O.) vor, mit Zusätzen von 8,8 ccm Salpetersäure und 10 g Kupfernitrat³⁾ zu arbeiten. In neuerer Zeit ist man sowohl für ruhenden Elektrolyten als auch für Schnellfällung unter Bewegung der Flüssigkeit⁴⁾ wieder zu höheren Säurekonzentrationen übergegangen (15—20 ccm). Den Kupfernitratzusatz hat man meist beibehalten, da er die Abscheidung günstig beeinflusst. Nur Sand⁵⁾ fand bei Anwesenheit von Kupfer und Verwendung von weniger Salpetersäure um 0,2—0,3% höhere Werte als sonst. Er schlägt vor, von einem Kupferzusatz abzusehen, weist aber andererseits darauf hin, daß bei zu hoher Säurekonzentration und besonders bei Anwesenheit von Stickoxyden die Blei(4)oxydfällung leicht unvollständig bleibt.

Allgemein wird empfohlen, den Elektrolyten bei Standelektrolyse auf 50—60°, bei Schnellfällung auf 60° und höher [nach Sand⁵⁾ auf 95° oder 97°] zu erwärmen, da dann die Abscheidung bedeutend rascher vor sich geht.

Die Angaben über die zweckmäßigste Stromdichte (= Stromstärke für 100 qcm Elektrodenfläche) bei der Schnellelektrolyse schwanken zwischen 1,5 und 10—11 Amp. W. D. Treadwell (a. a. O.) zieht das Arbeiten mit mäßiger Stromdichte (2 Amp.) vor und rät sogar, in Anwesenheit größerer Mengen Fremdsalz bei Zimmertemperatur nur mit 0,05 Amp. oder unter Erhitzen der Lösung mit 0,10 Amp. zu elektrolysieren.

Bezüglich der Beschaffenheit des Niederschlags faßt Sand⁵⁾ seine Ergebnisse dahin zusammen, daß das Blei(4)oxyd um so dichter ausfällt und um so besser auf der Elektrode haften, je höher die Abscheidungstemperatur und je geringer die Stromdichte ist. Nach F. P. und W. D. Treadwells Angaben soll bei Fällung in der Hitze an Winklerschen Netzelektroden höchstens 0,1 g Blei(4)oxyd und in matierten Schalen bis 1,5 g haften. Hollard und Bertiaux behaupten, auf einem elektrolytisch platinieren Drahtnetz dagegen bis 10 g Blei festhaftend abgeschieden zu haben.

¹⁾ Z. f. anal. Chem. 19, 1 (1880).

²⁾ Diese und alle folgenden Angaben sind umgerechnet für ein Gesamtvolumen von 100 ccm und Salpetersäure der Dichte 1,4.

³⁾ Zur Theorie der Schnellelektrolyse vgl. eines der unter ¹⁾ zitierten Werke. Die Schnellabscheidung, speziell des Blei(4)oxyds ist näher bearbeitet worden von F. Exner, Journ. Amer. Chem. Soc. 25, 896 (1903); A. Fischer u. Boddaert, Z. f. Elektrochem. 10, 945 (1904); R. O. Smith, Journ. Amer. Chem. Soc. 27, 1287 (1905); A. Fischer, Chem.-Ztg. 31, 25 (1907); H. J. S. Sand, Journ. Chem. Soc. London 91, 878 (1907) u. a.

⁴⁾ Chem. News 100, 269 (1909).

Nach Beendigung der Abscheidung soll das Auswaschen — wie üblich — unter Stromdurchgang mit destilliertem Wasser erfolgen.

Die folgenden Versuche führte ich nach einer im wesentlichen zuerst im hiesigen Institut von Herrn Prof. Dr. W. Böttger angegebenen Methode bei Zimmertemperatur aus.

Der Hauptgrund, der für das Erwärmen der Lösung angegeben wird, ist der Umstand, daß bei gewöhnlicher Temperatur gefälltes Blei(4)oxyd stärker wasserhaltig ist als heiß abgeschiedenes. Doch es ist auch unter extremen Fällungsbedingungen nicht gelungen, mehr als 0,1 g Blei in solcher Form abzuscheiden, daß sich die Benutzung eines empirischen Umrechnungsfaktors umgehen ließe. Zudem ist bei übereinstimmender Trocknungsweise die Zusammensetzung des Niederschlags noch von der Abscheidungstemperatur abhängig. Dieser Einfluß wird merklich, wenn die Abscheidungstemperatur hoch liegt (vgl. Tabelle 1 und S. 301). In diesem Falle ist also für ziemlich konstante Temperatur Sorge zu tragen, was doch immerhin umständlich ist. Die Schwankungen der Zimmertemperatur dagegen ließen bei meinen Versuchen keinen störenden Einfluß erkennen. Die Bequemlichkeit, mit einem Elektrolysiergefäß arbeiten zu können, das durch einen am Boden eingeschliffenen Glashahn ein leichtes Ablassen des Elektrolyten und Nachspülen gestattet, ist gleichfalls auf die Elektrolyse ohne Erhitzen beschränkt.

Die wichtigste Bedingung für quantitative Blei(4)oxydfällung ist möglichst weitgehende Einschränkung der Stickoxydbildung (vgl. unten). In dieser Hinsicht hat die Abscheidung aus heißer Lösung einen ausgesprochenen Nachteil: Die Reduktion der Salpetersäure zu Stickoxyden wird durch Elektrolyse in heißer Lösung sehr begünstigt, zumal man in diesem Falle auch mit stärkerem Strom arbeiten muß.

Eine Salpetersäurekonzentration von 8–10 ccm ist nach meinen Versuchen bei Gegenwart von Kupfer völlig ausreichend. Anwendung von mehr Säure erfordert höhere Stromstärke oder eine längere Elektrolysdauer.

Nach A. Fischer⁴⁾ soll bei 60–65° und Anwendung von 16 ccm Salpetersäure ein Strom von 1,5 Amp. in 24 Minuten 0,8 g Blei quantitativ als (4)oxyd abscheiden. Ich führte zwei Versuchsreihen bei Zimmertemperatur mit einer von 0,5 allmählich auf 2 Amp. gesteigerten Stromdichte aus und erhielt dabei in 30 Minuten vollständige Abscheidung

von 0,48 g Blei aus Lösungen, die 9 ccm Salpetersäure und Kupfernitrat enthielten, dagegen unvollständige Fällung von 0,22 g Blei, wenn der Elektrolyt 14 bzw. 16 ccm Salpetersäure und kein Kupfer enthielt.

Mehrere Bestimmungen habe ich auch bei einer Salpetersäurekonzentration von 4 ccm und Kupfernitratausatz ausgeführt (entsprechend den Angaben von Hollard und Bertiaux). Von vier Versuchen erhielt ich normale Werte, zwei weitere fielen merkwürdigerweise um 0,47% zu hoch aus. In dem kathodisch abgeschiedenen Kupfer ließ sich zwar kein Blei nachweisen, doch ist die Gefahr für das Eintreten dieser Komplikation groß. Da außerdem das aus stärker saurer Lösung gefällte (4)oxyd besser auf der Elektrode haftet, dürfte eine mittlere Säurekonzentration am vorteilhaftesten sein.

Wie bekannt, zersetzt sich konz. Salpetersäure beim Aufbewahren am Licht unter Bildung salpetriger Säure. Ich benutzte deshalb stets eine verdünntere, möglichst nitritfreie Salpetersäure, von der entsprechend größere Mengen abgemessen wurden.

Auch eine mittlere Stromdichte von 0,5—2 Amp. ist nach meiner Meinung am geeignetsten zur Abscheidung.

Nicht überall werden 5—10 Amp. starke Ströme zur Verfügung stehen. Außerdem ist die Gefahr von Einschlüssen bei so rascher Fällung des Blei(4)oxyds viel zu groß, und der Niederschlag wird durch die starke Gasentwicklung leicht zu locker und zu wenig zusammenhängend. Bei mittleren Stromdichten lassen sich selbst bei Anwesenheit größerer Mengen von Alkalisalz brauchbare Resultate erzielen (vgl. Abschnitt 4a). Auf die Gefahr der erleichterten Stickoxydbildung durch zu starke Ströme wurde schon hingewiesen.

Die bei meinen Versuchen erzeugten Blei(4)oxydniederschläge hafteten auch nach dem Trocknen hinreichend fest auf der Elektrode, um bei vorsichtigem Arbeiten jeden Verlust vermeiden zu können, obwohl ich bis 0,5 g Blei auf einer Netzelektrode abschied.

Auf Grund der angestellten Überlegungen und Vorversuche halte ich die folgende Arbeitsmethode für die zweckmäßigste:

Die Lösung des Bleis als Nitrat wird mit verdünnter Salpetersäure entsprechend 8—10 ccm ($d = 1,4$) und mit 1—2 g reinem Kupfernitrat⁹⁾ versetzt und im Elektrolysiergefäß auf

⁹⁾ Für 0,3—0,5 g Blei. Auch bei Anwesenheit von weniger Kupfer (0,1 g Cu und bis 0,5 g Pb) erhielt ich richtige Bleiwerte. — Kupfernitrat enthält zuweilen etwas Blei. Eine Prüfung ist nach den Angaben S. 298 und S. 315 leicht auszuführen.

100 ccm verdünnt. Als Anode dient eine Winklersche angeraute Netzelektrode⁷⁾ aus Platin, als Kathode eine Platinelektrode nach Perkin. Letztere dient zugleich als Rührer (etwa 500 Umdrehungen pro Minute). 1—2 Minuten wird mit 0,5 Amp. elektrolysiert, dann wird die Stromstärke allmählich auf 2 Amp. vergrößert, so daß nach 15 Minuten Elektrolysdauer diese Stromstärke erreicht ist. Nach weiteren 15 Min. (für maximal 0,48 g Bleigehalt der Lösung) wird nach einer der üblichen Arbeitsweisen ohne Unterbrechen des Stromes der Elektrolyt sehr sorgsam mit destilliertem Wasser von der Elektrode abgespült, und dann erst wird der Strom abgestellt. Das zugesetzte Kupfer wird unter diesen Bedingungen nicht vollständig gefällt. Mit Bleimengen über 0,48 g wurde nicht gearbeitet.

Wurde der Strom beim Abspülen zu zeitig unterbrochen, so ließ sich des öfteren etwas Blei in der abgelassenen Flüssigkeit nachweisen. Den Strom während der Elektrolyse bisweilen abzustellen, wie E. F. Smith vorschlägt [a. a. O. unter ⁷⁾], um eventuell kathodisch abgeschiedenes Blei wieder in Lösung zu bringen, ist bei Kupfernitratzusatz nicht nötig und begünstigt nur durch die dann verstärkt einsetzende lösende Wirkung der Säure die Bildung von Stickoxyden.

Wichtig ist die Frage, eine wie weit gehende Abscheidung des Bleis an der Anode erreicht wird und speziell, ob längere Elektrolysdauer günstig ist.

Anfangs geschah die Prüfung auf Vollständigkeit der Fällung derart, daß — nach Eindampfen der Elektrolytflüssigkeit auf ein kleines Volumen — das Kupfer durch Laugenzusatz in siedender Lösung abgetrennt und das schwach essigsäure Filtrat mit Bichromat oder mit Schwefelwasserstoff auf Blei geprüft wurde. Es zeigte sich aber bei Kontrollversuchen, bei denen reine Kupfernitratlösungen nach Zusatz von 0,1 bis 0,2 mg Bleinitrat in gleicher Weise untersucht wurden, daß keine Bleireaktion eintrat. Scheinbar wird bei dem Versuch der Trennung das Bleioxyd durch das ausfallende Kupferoxyd eingeschlossen.

Dagegen ließ sich elektrolytisch mit Mikroelektroden in kleinem Volumen unter den im Abschnitt 4c) beschriebenen Bedingungen die Trennung gut erreichen. Bei der Elektrolyse von Lösungen, die neben 0,3 g Cu als Nitrat Spuren von Bleinitrat entsprechend 0,10 mg PbO₂ enthielten, konnte wirklich diese Menge zur Wägung gebracht werden. Auf diese Weise wurden die Bleispuren bestimmt, die bei Ausführung

⁷⁾ Die Oberfläche beträgt bei der üblichen Ausführungsweise etwa 100 qcm (W. D. Treadwell, a. a. O.), so daß die angegebenen Stromstärken zugleich Stromdichten sind.

einer Elektrolyse unter den angegebenen Bedingungen noch in der Lösung+Waschwasser enthalten waren.

a) Bei 0,48 g ursprünglichem Bleigehalt der Lösung zeigte die nachfolgende Mikroelektrolyse, daß beim Unterbrechen des Elektrolysenstromes

nach der 20. Minute	. . .	1,11 mg
„ „ 25. „	. . .	0,40 mg
„ „ 30. „	. . .	0,05, 0,06 (!), 0,06, 0,07, 0,07 mg
„ „ 35. „		

(letzte 5 Minuten mit 3 Amp. elektrolysiert) 0,08, 0,12 mg Blei(4)oxyd nicht abgeschieden worden waren. Die Stromstärke war, wie oben angegeben, geregelt worden.

b) Enthielt die ursprüngliche Lösung 0,25 g Blei, so waren nach der 30. Minute 0,06, 0,15, 0,06, 0,07, 0,06 mg Blei(4)oxyd noch nicht abgeschieden worden.

c) Bei zwei Elektrolysen mit einer Salpetersäurekonzentration von nur 4 ccm waren nach 30 Minuten ebenfalls 0,04 und 0,06 mg PbO₂ noch in der Lösung.

Elektrolysiert man also 30 Minuten unter den angegebenen Bedingungen, so entgeht im Mittel von 9 Versuchen 0,07 mg Blei(4)oxyd der Bestimmung; nur bei einem der 10 Versuche wurde ein größerer Verlust festgestellt. Bedenkt man ferner, daß für diesen Fehlbetrag eine mittlere Korrektur in dem empirischen Faktor mitenthalten ist, der zur Berechnung der Bleimengen aus dem Niederschlagsgewicht dient, so erscheint das Resultat durchaus befriedigend.

Die schwierige Abscheidung der letzten Bleispuren ist leicht verständlich. Anfangs besteht die Anodenreaktion ausschließlich in der Aufoxydation der Pb⁺⁺- zu Pb⁺⁺⁺-Ionen und in sekundärer Bildung von Blei(4)oxyd. In dem Maße aber, wie die Lösung an Bleisalz verarmt, muß das Anodenpotential ansteigen, und infolgedessen setzt nach Abscheidung der Hauptmenge an Blei Sauerstoffentwicklung ein. Bei weiterem Steigern der Stromdichte wird der Strom in der Hauptsache zur Sauerstoffentwicklung verbraucht. Deshalb wird nach der 20. Minute trotz der hohen Stromdichte von 2 Amp. nur langsam weiteres Blei(4)oxyd gebildet (a). Geringe Salpetersäurekonzentration bessert das Resultat unbedeutend (c).

Die Versuche a) zeigen außerdem, daß längere Elektrolysierdauer als 30 Minuten und höhere Stromdichte das Resultat nicht verbessern. Denn während der Elektrolyse wird salpetrige Säure durch kathodische Reduktion der Salpetersäure gebildet, und diese übt stark lösende Wirkung auf Blei(4)oxyd aus. Bei mehreren Lösungen wurde nach beendeter Abscheidung durch Titration mit Permanganat die gebildete Nitritmenge bestimmt. Vor der Elektrolyse war der Nitritgehalt geringer als 1 mg, er betrug jedoch:

- a) Abscheidung von 0,48 g Blei
 bei normaler Elektrolyse (mit 0,5—2,0 Amp.)
 nach der 80. Minute 16, 17 mg.
- b) Abscheidung von 0,25 g Blei
 bei Elektrol. mit 1,0 Amp. nach der 15. Minute 8 mg
 „ normaler Elektrolyse „ „ 20. „ 16 „
 „ „ „ „ „ 80. „ 17, 19 „
 „ „ „ „ bis 45. Minute mit 2 Amp. weiterelektroly-
 siert 25 mg

Es ist deutlich ersichtlich, daß der Nitritgehalt unter den normalen Bedingungen noch gering bleibt, und daß er andererseits doch steigt, je länger elektrolysiert wird. Bei mehrstündiger Elektrolyse habe ich oft völlige Auflösung des erst abgeschiedenen Blei(4)oxyds beobachtet, was bei der ständig ansteigenden Konzentration an salpetriger Säure verständlich ist. Beendet man die Elektrolyse (0,5—2,0 Amp.) nach etwa 80 Minuten, so ist offenbar die Bleikonzentration in der Lösung ein Minimum. Die rein schematische Zeichnung (Fig. 1) veranschaulicht dies.

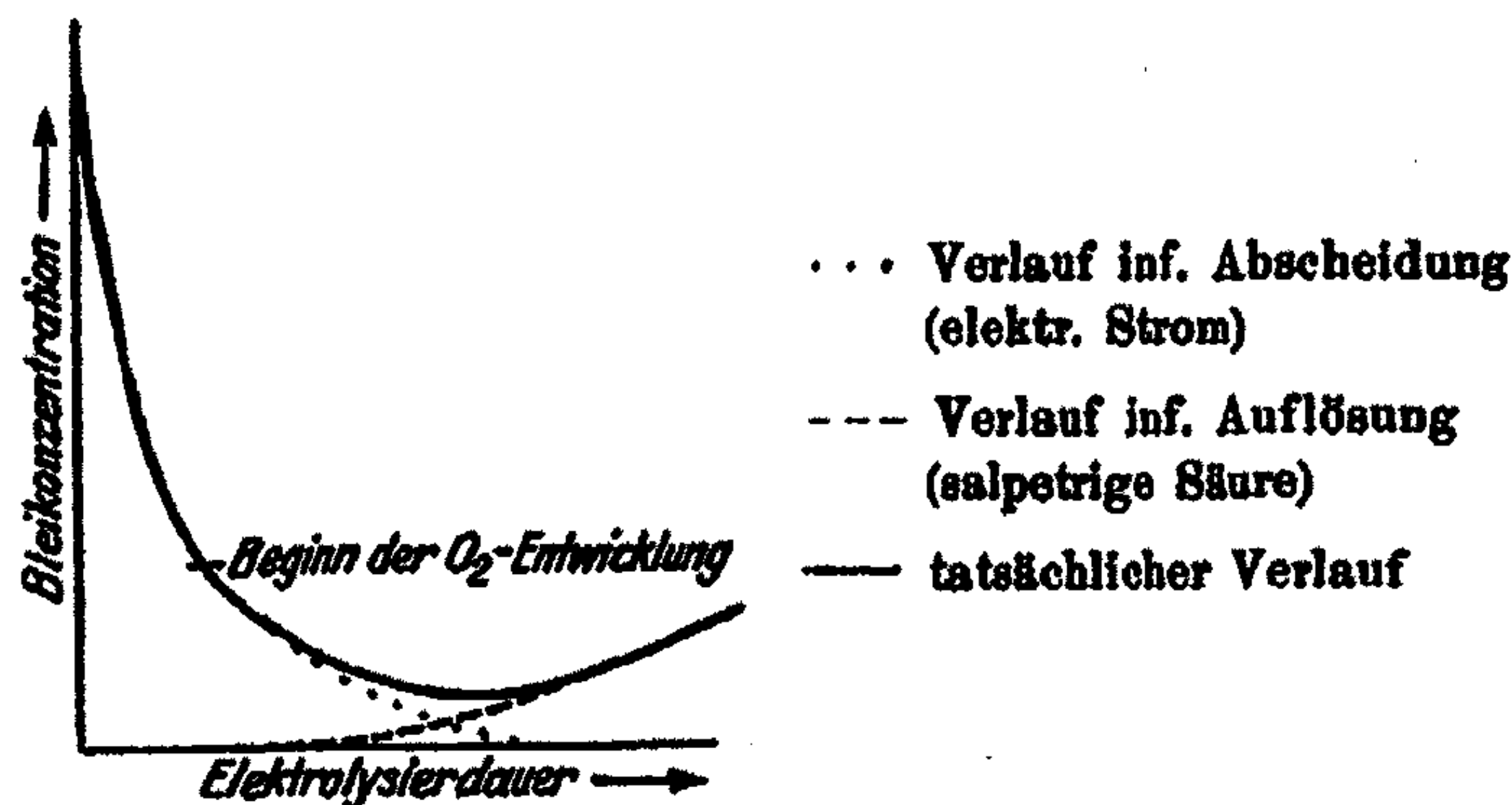


Fig. 1

Durch die getroffene Auswahl der Abscheidungsbedingungen wird erreicht, daß der Fehler, der durch Bildung salpetriger Säure entsteht, hinreichend klein bleibt. Ich habe deshalb von Zusätzen, wie Harnstoff, zur Zerstörung der gebildeten salpetrigen Säure abgesehen, ein Verfahren, das H. Biltz⁹⁾ in richtiger Erkenntnis der Hauptfehlerquelle empfohlen hat.

Das kathodisch abgeschiedene Kupfer wurde bei mehreren Versuchen mikroelektrolytisch auf Blei untersucht. Niemals

⁹⁾ Ber. 58, 913 (1925).

wurde hierbei auch nur andeutungsweise ein Bleigehalt gefunden.

2. Zusammensetzung des Elektrolysenproduktes und Verhalten beim Erhitzen

Das abgeschiedene Blei(4)oxyd wird vor dem Wägen — meist durch Erhitzen — von anhaftendem Wasser befreit. Man erhält jedoch auf diese Weise kein Produkt von der genauen Zusammensetzung PbO_2 , sondern es bleibt auch nach dem Trocknen ein Überwert, so daß der Bleigehalt aus dem Niederschlagsgewicht mit Hilfe eines empirischen Faktors ermittelt werden muß. Letzterer variiert deutlich mit den Abscheidungs- und Trocknungsbedingungen.

Tabelle 1 gibt eine Zusammenstellung der in der Literatur angegebenen Umrechnungsfaktoren. Das theoretische Verhältnis $Pb:PbO_2$ ist 0,8662.

Die Angaben der Tabelle 1 lassen sich in drei Gruppen zusammenfassen:

1. Sand gibt an, keine Abhängigkeit seiner Faktoren von der abgeschiedenen Bleimenge gefunden zu haben. Ebenso variiert der Faktor nach dem Befund von Hollard und Bertiaux bei Abscheidung an Netz oder Platinfolie bis zu Bleimengen von 1,0 g nicht.

2. Nach den Versuchen von R. O. Smith, A. Fischer und A. Vossen dagegen fällt zwar aus Lösungen mit weniger als 0,1 g Bleigehalt reines Blei(4)oxyd aus, aber der Niederschlag wird um so bleiärmer, je größere Bleimengen gefällt werden.

3. Beim Arbeiten mit platinierterm Netz soll sich nach Hollard und Bertiaux gerade bei geringem Bleigehalt der Lösung ein bleiarmeres Produkt abscheiden. Der Wert ihres Faktors für konzentriertere Lösungen nähert sich dann wieder denen der anderen Autoren.

Bevor zu diesen Befunden Stellung genommen wird, sei untersucht, welchen Einfluß die einzelnen in Frage kommenden Verunreinigungen auf das Gewicht des Niederschlags tatsächlich haben:

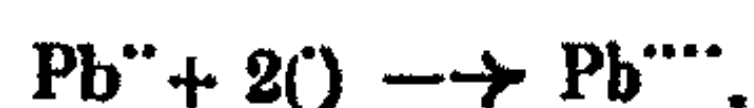
1. durch chemische Prüfung der Blei(4)oxydfällung und
2. durch Vergleich der Größe der Überwerte bei unterschiedlichen Abscheidungs- und Trocknungsbedingungen.

Tabelle 1.

Gefüllte Bleimenge Autor	Elektro- denform	Abscheid.- Temperatur	Trockn.- Temp.	Wert des Faktors
<0,1 g Blei:				
Hollard u. Bertiaux ¹⁾ (konst. bis 1 g Pb)	Netz od. Folie	kalt	200°	0,858
R. O. Smith ²⁾	Schale	70°	200—230°	0,866
A. Fischer und A. Vossen ²⁾	Schale	60—65°	200°	0,8660
0,1 g Blei:				
A. Fischer	Schale	60—65°	200°	0,8658
0,1—0,3 g Pb:				
Hollard u. Bertiaux (0,25 g)	platinirt. Netz	kalt	200°	0,8652 (b)
R. O. Smith	Schale	70°	200—230°	0,8648
A. Fischer	Schale	60—65°	200—230°	0,8652
Sand ⁴⁾	Netz	60° (2 Amp.)	200°	0,868—0,865
Sand (Werte konst. 0,3—1,08 g Pb) ⁵⁾	Netz	40° (0,7 Amp.)	Alkohol u. Äther	0,8585
		65° (5 Amp.)	desgl.	0,8596
		90° (5 Amp.)	desgl.	0,868
		95—97°	desgl.	0,865
0,5 g Blei:				
Hollard u. Bertiaux	platinirt. Netz	kalt	200°	0,8594
R. O. Smith	Schale	70°	230°	0,8684
A. Fischer	Schale	60—65°	230°	0,8629
1,0 g Blei:				
A. Fischer	Schale	60—65°	230°	0,8610
1,5 g Blei:				
Hollard u. Bertiaux	Netz oder Folie	kalt	200°	0,857

Daß elektrolytisch dargestelltes Blei(4)oxyd Verunreinigungen enthält, während sonst elektrolytische Niederschläge meist in sehr reiner Form ausfallen, ist durch seine besondere Entstehung bedingt.

Man nimmt an¹⁾, daß anodisch Blei(2)ionen zu Blei(4)ionen oxydiert werden nach dem Schema:



¹⁾ Die Versuche von A. Fischer und A. Vossen sind nicht veröffentlicht worden; die Zahlen sind dem unter ¹⁾ zitierten Werke von Fischer und Schleicher entnommen.

Die Blei(4)ionen werden sofort nach ihrer Entstehung mit Wasser reagieren unter Bildung von wasserhaltigem Blei(4)oxyd, und letzteres wird unter teilweiser Entwässerung durch Katsphorese an die Anode gepreßt werden.¹⁰⁾ Es entsteht also nach dieser Ansicht zuerst ein lockeres, hydratisches Produkt. Wenn auch diese Blei(4)säure ausgesprochen lyophoben Charakter zeigt¹¹⁾, so ist doch verständlich, daß Wasser und eventuell auch in diesem gelöste Stoffe hartnäckig vom Blei(4)oxydniederschlag festgehalten werden können.

A. Fischer [a. a. O. unter 1)] hat qualitativ in dem elektrolitisch gefällten Blei(4)oxyd Nitration nachgewiesen und glaubt, daß das Übergewicht außer durch Wasser durch diesen Nitratgehalt verursacht wird. Ich habe bei der Nachprüfung diese Angabe bestätigen können und auch die Menge des vom Niederschlag eingeschlossenen Nitrats colorimetrisch mit der von J. Tillmans und W. Sutthoff¹²⁾ angegebenen Diphenylamin-Schwefelsäuremischung bestimmt.

Untersucht wurden über 20 Blei(4)oxydniederschläge, die durch Elektrolyse mit einem Salpetersäuresatz teils von 9 ccm, teils von 4 ccm auf einer Netzelektrode abgeschieden worden waren. Mehrere Niederschläge waren auch aus Lösungen erhalten worden, die außer 9 ccm Salpetersäure noch 3,1 g Kaliumnitrat oder 2,5 g Ammoniumnitrat enthielten. Die Abscheidungstemperatur wurde zwischen Zimmertemperatur und 60–70° variiert. Einige Fällungen waren nicht getrocknet worden, andere 2 Stunden bei 260°.

Alle Änderungen der Abscheidungs- und Trocknungsbedingungen hatten keinen Einfluß auf den Gehalt des Blei(4)oxyds an Nitrat. Dagegen war gute Proportionalität zwischen Nitratmenge und Gewicht des Niederschlags zu erkennen. Übereinstimmend wurden 0,10 mg NO₃ in je 0,10 g Blei(4)oxyd gefunden. Die Fehlergrenze bei dieser Angabe wird einige hundertstel mg betragen, so daß durch Gehalt an Salpetersäure, Blei(4)- oder Blei(2)nitrat das Niederschlagsgewicht nur um 0,1% zu hoch ausfällt.

Anders verliefen Versuche mit einem Blei(4)oxyd, das in einer Schale aus 100 ccm 10 prozent. Bleinitratlösung + 25 ccm

¹⁰⁾ Mir erscheint die interimistische Bildung von Blei(4)nitrat aus Blei(4)ion und Salpetersäure [vgl. die unter 1) zitierten Werke von Classen, W. D. Treadwell, Fischer-Schleicher] eine sehr untergeordnete Rolle zu spielen.

¹¹⁾ H. Zoher, Z. f. anorg. u. allg. Chem. 112, 1 (1920).

¹²⁾ Z. f. anal. Chem. 50, 473 (1911).

Salpetersäure (1,4) ohne Kupfernitratzusatz unter Bewegung des Elektrolyten durch einen Strom von 4 Amp. in tiefschwarzen groben Schollen gefällt worden war. In 0,1 g dieses Produktes wurden 0,16 mg Nitrat gefunden.

Zum Auftreten eines Überwertes würde auch ein Kupfergehalt des Blei(4)oxydniederschlages führen. Diese Störung könnte durch Kupfersalz hervorgerufen werden, das durch den Niederschlag aus der Lösung adsorbiert wird. Außerdem ist der Fall denkbar, daß anodisch in Spuren höhere Kupferoxyde gebildet werden. Sands⁵⁾ Befund, daß bei Kupfergehalt des Elektrolyten höhere Bleiwerte erhalten werden, ist jedoch von keiner Seite bestätigt worden; auch ich konnte in Blei(4)oxydniederschlägen mikrochemisch kein Kupfer nachweisen. Ein analytisch störender Einfluß des Kupferzusatzes bei der Abscheidung besteht also nicht.

Weiterhin ist es möglich, daß bei der Elektrolyse teilweise ein höheres Bleioxyd als PbO_2 entsteht. Angenommen, dies sei tatsächlich der Fall, so würde doch kein Überwert auftreten können, wenn der Niederschlag zur Trocknung erhitzt wurde. Denn ein höheres Bleioxyd als das (4)oxyd würde sich bei 200° sehr wahrscheinlich zersetzen.

Die Frage, ob überhaupt bei der Abscheidung ein höheres Oxyd neben dem (4)oxyd gebildet wird, ist mehrfach untersucht worden. R. O. Smith⁶⁾, Hollard und Classen⁷⁾ stimmen darin überein, daß dies kaum der Fall sein dürfte. Hollard¹³⁾ hat den Sauerstoffwert des in einer Schale abgeschiedenen Niederschlags — ohne diesen erst zu erhitzen — nach F. Lux¹⁴⁾ titrimetrisch bestimmt und gibt an, die Zusammensetzung PbO_2 bestätigt zu haben. Bei der Untersuchung von Niederschlägen, die aus Lösungen geringen Bleigehalts auf ein platinisiertes Netz gefällt worden waren, soll sich dagegen nach Hollard ein höherer Sauerstoffgehalt ergeben haben, als dem (4)oxyd entspricht. Später hat A. Ipiens¹⁵⁾ in der Schale abgeschiedenes Blei(4)oxyd untersucht. Er hält auch die Anwesenheit höherer Oxyde für unwahrscheinlich.

⁵⁾ In älteren Veröffentlichungen — Compt. rend. 136, 229 (1903) und 138, 142 (1904); Bull. soc. chim. 29, 151 (1903) und 31, 239 (1904) — vertritt H. eine andere Ansicht, als hier nach seinem Lehrbuch (1906) mitgeteilt ist. In der Literatur sind meist die neueren Ergebnisse H.s nicht angeführt.

¹⁴⁾ Z. f. anal. Chem. 19, 153 (1880).

¹⁵⁾ Z. f. anal. Chem. 53, 261 (1914). Ipiens hat ebenfalls Hollards Mitteilung von 1906 nicht zitiert.

Ich habe Versuche ausgeführt zur Bestimmung des Sauerstoffgehalts von Blei(4)oxyd nach verschiedenen Titrationsmethoden [nach Lux¹⁴⁾ mit Oxalsäure-Permanganat, nach Schlossberg¹⁵⁾ mit Wasserstoffperoxyd, nach Diehl-Topf¹⁶⁾ mit Kaliumjodid und Kaliumacetat]. Hierbei mußte ich — wie andere vor mir — feststellen, daß bei allen Methoden sehr leicht Täuschungen unterlaufen können. Der Hauptgrund ist, daß infolge der Reaktionsträgheit des Blei(4)oxyds die Bestimmung so lange Zeit erfordert, daß Nebenreaktionen das Resultat störend beeinflussen.

Bei striktem Innehalten der ausgearbeiteten Vorschriften erhält man wohl technisch sehr gut brauchbare Resultate, und bei geeigneter Wahl der Versuchsbedingungen — oft infolge Kompensation durch Fehler, die das Resultat entgegengesetzt beeinflussen —, sind auch übereinstimmende Ergebnisse nach verschiedenen Methoden zu erlangen. Im vorliegenden Falle kommt es aber außer auf sehr große Schärfe der Resultate (geringe Fehlerstreuung) besonders auf absolut richtige Werte an.¹⁸⁾ Alle denkbaren Nebenreaktionen müßten deshalb ausgeschaltet werden, oder ihr störender Einfluß müßte einzeln völlig sicher in Rechnung gesetzt werden können.

Durch chemische Analyse ist also die Frage schwer zu klären, ob elektrolytisch gefälltes Blei(4)oxyd, besonders beim Arbeiten unter bestimmten Bedingungen (platinirtes Drahtnetz nach Hollard!), etwas mehr Sauerstoff enthält, als der Formel PbO_2 entspricht. S. Glasstone¹⁹⁾ beschritt einen anderen Weg. Er untersuchte das elektromotorische Verhalten von Blei(4)oxyd und kam hierbei zu der Überzeugung, daß ein höheres Oxyd (PbO_3 ?) in sehr kleiner Menge — vermutlich in fester Lösung — im Blei(4)oxyd enthalten sei. Nach seinen Angaben zerfällt dieses Produkt beim Aufbewahren in Säuren oder Alkalien langsam, aber sehr schnell beim Erwärmen — wie zu erwarten.

Nach dem Erhitzen ist also in dem elektrolytisch auf einer Netzelektrode niedergeschlagenen Blei(4)oxyd lediglich 0,1% Nitrat nachweisbar.

Die auftretenden Überwerte sind meist größer als 0,1%, da beim Erhitzen nicht alles Wasser entweicht. Im einzelnen geben die Versuche Aufschluß, welche die Abhängigkeit des Niederschlagsgewichtes von den Abscheidungs- und Trocknungs-

¹⁴⁾ Z. f. anal. Chem. 41, 740 (1902).

¹⁵⁾ Z. f. anal. Chem. 19, 306 (1880) und 26, 296 (1887).

¹⁶⁾ Auf Ipiens Ergebnisse möchte ich nicht näher eingehen, da mir meine wenigen Versuche noch kein sicheres Urteil gestatten. Es sei nur erwähnt, daß Ipiens zwar seine Resultate auf 0,01% genau angibt, den Verbrauch an Titrierflüssigkeit aber nur auf 0,5% (!) genau bestimmt hat.

¹⁹⁾ Die physikalische Chemie der Bleioxyde, Journ. Chem. Soc. London 121, 1469 und 2091 (1922).

bedingungen zeigen. R. O. Smith⁴⁾ und Sand⁵⁾ haben als erste diese Frage näher untersucht.

Während Hollard nur kurze Zeit bei 200° trocknete, badete Smith erst mit Alkohol und mit Äther und erhitzte dann Mengen entsprechend 0,25 g Blei 30 Minuten auf 200°, doppelt so große auf 230°. Die Zusammensetzung blieb in beiden Fällen bei weiterem Erhitzen unverändert, ja sogar dann, wenn der Niederschlag 2—3 Stunden einer um 40° höheren Temperatur ausgesetzt wurde.

Sand wies besonders darauf hin, daß das Blei(4)oxyd bei 200° die Fähigkeit hat, Wasserdampf aufzunehmen. Nach seiner Meinung sind die Abweichungen in den Angaben der verschiedenen Autoren durch Nichtbeachten dieser Fehlerquelle entstanden. Bei höherer Temperatur — mindestens 230° — soll nach Sand die Gefahr der Aufnahme von Feuchtigkeit nicht mehr groß sein; er vermeidet aber höheres Erhitzen, um nicht Zersetzung des Blei(4)oxyds herbeizuführen.

Aus Sands Versuchen ergibt sich ferner, daß das Niederschlagsgewicht besonders stark abhängig ist von der Abscheidungstemperatur (vgl. S.s Angaben, Tabelle 1). Sand hat in Vorschlag gebracht, die Abscheidung des Blei(4)oxyds bei möglichst hoher Temperatur vorzunehmen, dann die Elektrode nur mit Alkohol und mit Äther zu baden und rasch über dem Bunsenbrenner zu trocknen. Abgesehen von den schon erwähnten Nachteilen des Elektrolysierens bei erhöhter Temperatur kommt hier hinzu, daß die Änderung des Wassergehalts bei kleinen Schwankungen der Abscheidungstemperatur groß ist; der Faktor ändert sich nach Sand z. B. zwischen 90° und 95—97° um 0,2%. Sehr genaue Ergebnisse lassen sich deshalb auf diesem Wege nicht erhalten.

Zur Ergänzung dieser Literaturangaben führte ich einige Versuche durch Erhitzen von Blei(4)oxydniederschlägen aus, die ich nach meinen Abscheidungsbedingungen auf eine Netzelektrode gefällt hatte.²⁰⁾ Unter Berücksichtigung der Ergebnisse von Sand trocknete ich bei mindestens 230° und unternahm auch einige zunächst orientierende Versuche bei 260°.

Tabelle 2

Vers. Nr.	Erh.-Temp.	Dauer d. Erh. (Min.)	Gew. d. Nd. (g)	Pb-Menge errechn. (g)	Abweich. v. Sollw. (mg)	(%)
1	260°	12	0,2828	0,2440	+1,8	+0,58
		30	0,2822	0,2435	+0,8	+0,33
		70	0,2815	0,2429	+0,2	+0,08
		130	0,2813	0,2427	±0,0	±0,00
		250	0,2812	0,2426	-0,1	-0,04
		450	0,2810	0,2424	-0,3	-0,12
		650	0,2808	0,2423	-0,4	-0,16

²⁰⁾ Über die Art des Erhitzens wird im nächsten Abschnitt berichtet werden.

Bei 260° tritt nach anfänglich raschem Abfall bald ein sehr langsames, gleichmäßiges Abnehmen des Gewichts durch weiteres Erhitzen ein. Es hat sich in vielen Parallelversuchen mit gleichen Bleimengen gezeigt, daß nach etwa zweistündigem Erwärmen auf 260° das Gewicht der Niederschläge innerhalb der Grenzen der Wägefehler auch gleich war. Völlig gleichgültig war es, ob die noch feuchte Elektrode sofort nach der Elektrolyse in den Trockenofen gebracht wurde, oder ob sie erst 1—2 Tage an der Luft hing. Auch während des Trocknens brauchte auf Abschluß von Feuchtigkeit kein besonderer Wert gelegt zu werden.

Der Bleigehalt eines 2 Stunden bei 260° getrockneten Blei(4)oxydniederschlags läßt sich also mit Hilfe eines empirischen Faktors aus dem Niederschlagsgewicht sehr genau bestimmen. Der Faktor hat nach meinen Versuchen (vgl. Abschnitt 8) den Wert 0,8627. Um zu zeigen, welchen Einfluß die Erhitzungsdauer hat, ist in Spalte 5 der Tabelle für die verschiedenen Trocknungszeiten angegeben, welche Bleimenge sich bei Benutzung des Faktors aus dem Niederschlagsgewicht errechnen würde. Die Abweichungen vom Sollwert zeigen die Spalten 6 und 7.

Tabelle 3 zeigt den Trocknungsverlauf von drei Versuchen, bei denen die Elektrode zuerst einige Zeit auf 280° erhitzt wurde. Die Werte in Spalte 5 sind zum Vergleich mit demselben Faktor errechnet worden.

Bei Versuch 3 und 4 wurde die Elektrode vor dem Erhitzen in Alkohol und darauf in Äther gebadet. Die Ergebnisse zeigen, daß diese Vorbehandlung keinen Vorteil bringt, da hierdurch scheinbar nur äußerlich anhaftendes Wasser dem Niederschlag entzogen wird. Nach dem Erhitzen auf 280° ergaben sich stets in kurzer Zeit ziemlich konstante Werte in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von R. O. Smith.

Besonders auffallend ist die geringe Gewichtsabnahme bei 260°, wenn ein Erhitzen auf 280° vorhergegangen ist. So wurde z. B. bei Versuch 2 die Elektrode 11 Stunden auf 280° und anschließend 4 $\frac{1}{2}$ Stunden auf 260° erhitzt, und trotzdem ist der mit dem Faktor berechnete Wert höher als bei anderen Proben nach nur zweistündigem Erhitzen sofort auf 260°.

Tabelle 3

Vers. Nr.	Erh.-Temp.	Dauer d. Erh. (Min.)	Gew. d. Nd. (g)	Pb-Menge errechn. (g)	Abweich. (mg)	v. Sollw. (%)	
2	230°	10	0,2589	0,2190	+0,9	+0,41	
		30	0,2588	0,2190	+0,9	+0,41	
		70	0,2586	0,2188	+0,7	+0,82	
		180	0,2586	0,2188	+0,7	+0,82	
		260	0,2586	0,2188	+0,7	+0,82	
		470	0,2586	0,2188	+0,7	+0,82	
		660	0,2585	0,2187	+0,6	+0,27	
		260°	770	0,2585	0,2187	+0,6	+0,27
			920	0,2584	0,2186	+0,5	+0,23
3	Alkohol/Äther 230°		0,2558	0,2207	+1,4	+0,64	
		30	0,2552	0,2202	+0,9	+0,41	
		60	0,2551	0,2201	+0,8	+0,37	
		120	0,2549	0,2199	+0,6	+0,27	
		240	0,2547	0,2197	+0,4	+0,18	
		260°	540	0,2548	0,2198	+0,5	+0,23
			660	0,2548	0,2198	+0,5	+0,23
		4	Alkohol/Äther 230°		0,2578	0,2220	+2,2
30	0,2560			0,2209	+1,1	+0,50	
60	0,2558			0,2207	+0,9	+0,41	
120	0,2556			0,2206	+0,7	+0,32	
240	0,2555			0,2204	+0,6	+0,27	
260°	360			0,2553	0,2202	+0,4	+0,18

Weitere Versuche sollten feststellen, ob bei Abscheidung nach meinen Bedingungen der Umrechnungsfaktor von der abgeschiedenen Bleimenge abhängig ist. Ich fand für drei Erhitzungsstufen ($\frac{1}{2}$ Stunde auf 230°, 1 Stunde auf 230°, zwei Stunden auf 260°) und für 0,08—0,43 g Blei völlige Proportionalität zwischen der gegebenen Bleimenge und dem Gewicht des Niederschlags, also einen konstanten Umrechnungsfaktor.

Ein analoges Resultat lieferten Elektrolysen bei 60—70° unter sonst gleichen Abscheidungsbedingungen und Trocknung bei 220° für Bleimengen von 0,43 und 0,22 g (Faktor: 0,8640). Für 0,08 g Blei waren die Resultate innerhalb der Fehlergrenze ein wenig höher.

Diese Ergebnisse gehen parallel mit denen von Hollard und Bertiaux und von Sand (vgl. Tabelle 1). Die S. 296 erwähnten Unterschiede in den Literaturangaben beruhen wohl darauf, daß die Abscheidungsbedingungen bei den Versuchen verschieden waren. Augenscheinlich erhält man das

Blei(4)oxyd aus heißer Lösung in dichterem Beschaffenheit als aus kalter. Ferner scheidet es sich in einer Schale in kompakter Form ab, während auf dem Netz ein viel feiner verteiltes Produkt entsteht. Je nach den Fällungsbedingungen hat also das abgeschiedene Blei(4)oxyd eine andere Beschaffenheit, und infolgedessen ist auch sein Verhalten beim Erhitzen etwas verschieden.

S. 297/298 wurde betont, daß wahrscheinlich bei der Hydrolyse der Pb^{IV} -Ionen primär hydratisches (4)oxyd entsteht. Die chemische Wasserbindung dürfte jedoch ziemlich locker sein, wie die geringen und schwankenden Überwerte nach Trocknung des Niederschlags mit Alkohol und Äther vermuten lassen (vgl. auch R. O. Smith, a. a. O.). Bei 230° wird ein Hydrat kaum noch existieren.

Zu bedenken ist, daß die Hydroxyde der 4. Gruppe des periodischen Systems fast ausschließlich in kolloidalem Zustande auftreten. Bei der Entwässerung des hydratischen Blei(4)oxyds durch Kataphorese (S. 298) werden sich Häutchen und einzelne durch winzige Hohlräume getrennte Schichten bilden („Abblättern“ des PbO_2 !), durch die das eingeschlossene Wasser beim Erhitzen nur schwer entweichen kann.

Sucht man nach der Arbeitsweise von R. O. Smith, A. Fischer und A. Vossen einen möglichst dichten und kompakten Niederschlag zu gewinnen, so enthält das Blei(4)oxyd von vornherein wenig Wasser. Diese Spuren können aber beim Erhitzen um so schwerer entweichen, je dicker die niedergeschlagene Schicht ist: Die Überwerte steigen stärker als proportional zur abgeschiedenen Bleimenge an.

Die von Hollard, Bertiaux, Sand und mir untersuchten Blei(4)oxydfällungen waren offenbar poröser, so daß die Proportionalität zwischen Bleigehalt und Niederschlagsgewicht beim Erhitzen bestehen bleibt.

Bei 230° kommt die Wasserabgabe praktisch zum Stillstand, ohne daß das Blei(4)oxyd alle Feuchtigkeit abgegeben hat. Vermutlich bleibt der letzte Wasserrest in den feinen Poren und Hohlräumen adsorbiert. Nach Sand⁵⁾ nimmt der Niederschlag bei 200° aus feuchter Luft noch bis 1,7% Wasser auf, das er auch bei 280° in einem sorgfältig getrockneten

Luftstrom nur äußerst langsam verliert.²¹⁾ Bei 260° und höheren Temperaturen, wo ohne Zweifel schon Zersetzung des Blei(4)oxyds erfolgt, geht die Wasserabgabe nach meinen eigenen Versuchen nur langsam von statten.

Von dem PbO_2 -Präparat, dessen Herstellung S. 298 beschrieben ist (85,79% Pb-Gehalt), wurden Wasserabgabe und Zerfall längere Zeit hindurch verfolgt.

Die Erwärmung geschah in einem elektrischen Ofen im Porzellantiegel, dessen Deckel eine Öffnung zur Einführung des Thermometers und eines Zuleitungsrohres für Luft hatte. Letztere war von Kohlensäure und Wasser auf die übliche Art befreit worden und wurde durch eine lange Spirale im Ofen genügend vorgewärmt. Um das Eindringen fremder Luft möglichst zu verhindern, wurde die Ofenöffnung mit einer Glimmerplatte und Asbestpapier bedeckt, so daß gerade noch die eingeleitete Luft (etwa 2 Blasen pro sec) entweichen konnte.

Außer einigen Vorversuchen wurde ein Versuch 500 Stunden lang durchgeführt. 9 $\frac{1}{2}$ Stunden wurde auf 260° erhitzt, weitere 8 $\frac{1}{2}$ auf 280° und dann bis zum Ende des Versuchs auf etwa 320—350°. Das Ergebnis ist aus der Kurve Fig. 2 ersichtlich. Die Lage der Kreuze und Kreise veranschaulicht die Gewichtsabnahme des eingewogenen Blei(4)oxyds nach der jeweiligen Erhitzungsdauer. Während der Zeit, in der die Wäageergebnisse durch Kreise eingetragen sind, wurde statt des Luftstroms gereinigter Stickstoff in den elektrischen Ofen geleitet.

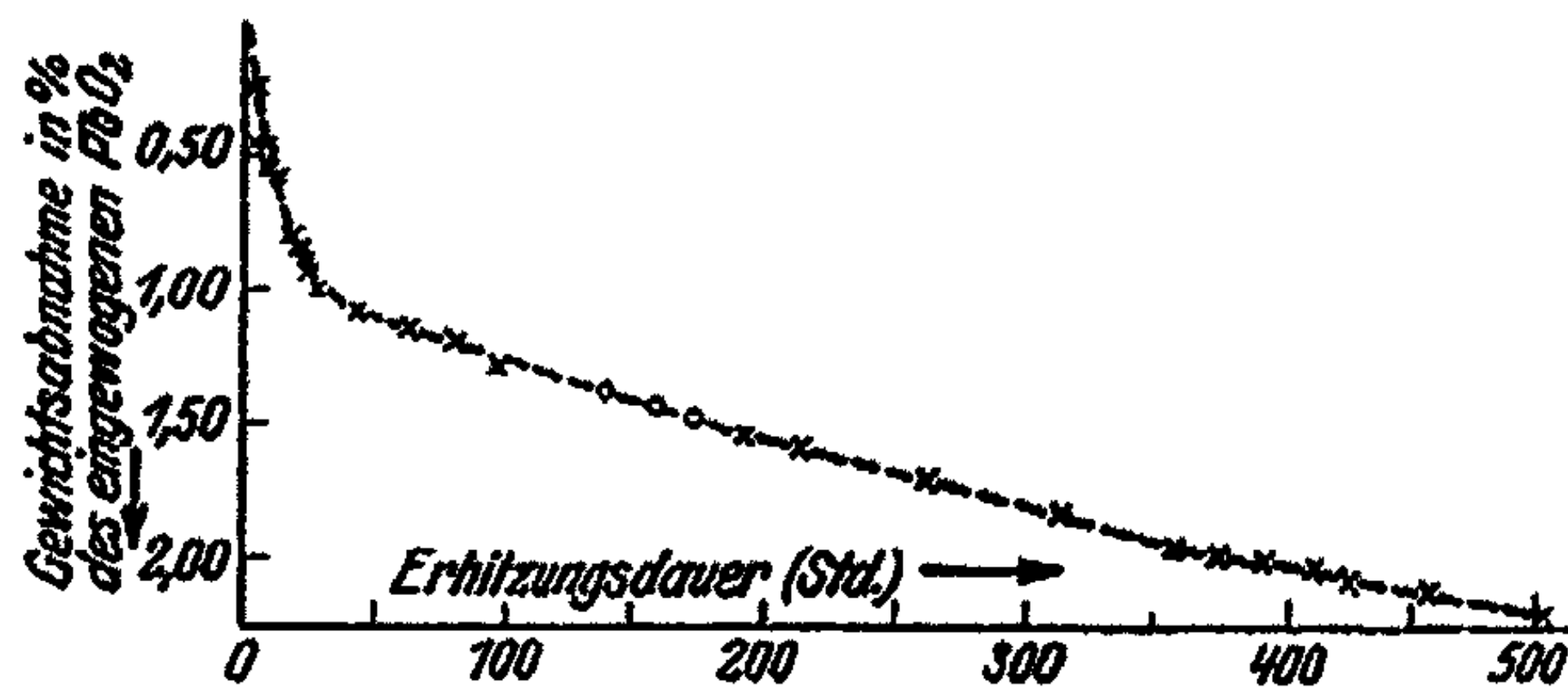


Fig. 2

Das Präparat war vor der Verwendung etwa 8 Stunden bei 100—110° getrocknet worden, um äußerlich anhaftende Feuchtigkeit zu entfernen und eventuell vorhandenes höheres Oxyd zu zersetzen. Unter Annahme des Sauerstoffgehaltes entsprechend der Formel PbO_2 und unter Berücksichtigung

²¹⁾ Vgl. auch J. Lindner, Ber. 59, 2561 (1926): Adsorbierte Kohlensäure wird in einem feuchten Luftstrom rasch abgegeben, wobei nach L.s Ansicht an Stelle der Kohlensäure Wasser adsorbiert wird.

des Nitratbefundes von 0,16% (S. 299) ergibt sich als Differenz zu 100,0%, daß im Präparat etwa 0,8% Wasser enthalten war. Das Auftreten eines Knickpunktes in der Kurve bei einer Gewichtsabnahme von etwa 1% läßt vermuten, daß in

den ersten 25 Stunden des Erhitzens das Wasser unter gleichzeitiger schwacher Zersetzung des Blei(4)-oxyds entwichen ist. Beim Fortgang des Versuches erfolgt weiterhin die thermische Dissoziation äußerst träge und wird auch durch die Verminderung des Sauerstoffpartialdruckes im Gasraum infolge des Einleitens von Stickstoff in den elektrischen Ofen nicht merklich beschleunigt.²²⁾

Die Zeichnung Fig. 3 zeigt in vergrößertem Maßstabe den Anfangsverlauf der Kurve nochmals. Diese geht, wie aus der Abbildung ersichtlich, nach längerem Erhitzen des

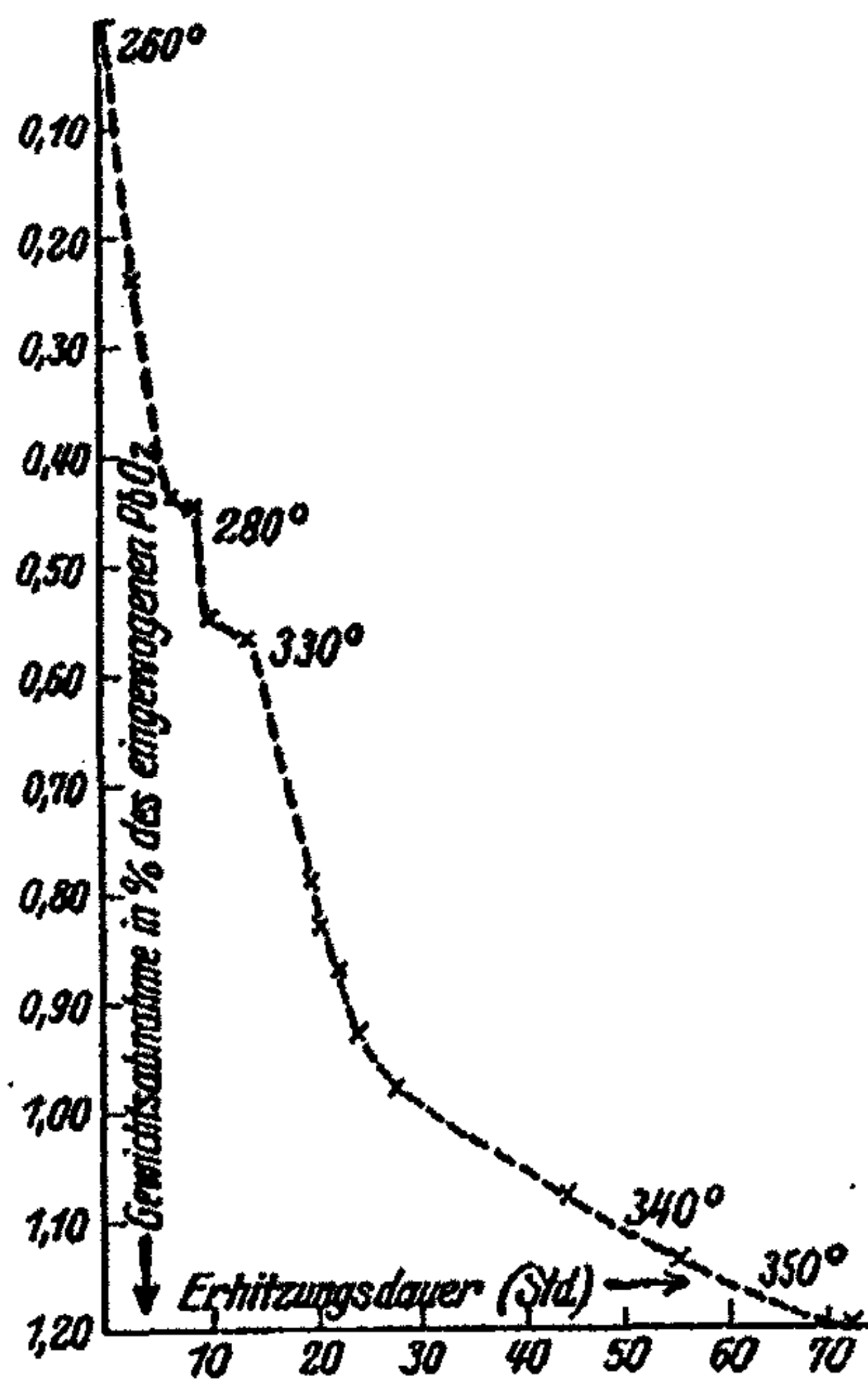


Fig. 3

PbO₂ auf 260° bzw. 280° schon zu einem flachen Verlauf über, ohne daß alles okkludierte Wasser entwichen sein kann.

3. Feststellung des analytischen Faktors. Arbeitsweise beim Trocknen der Elektrode. Nachprüfung des Faktors durch Sulfatbestimmungen

Für die analytische Bestimmung ist es von Vorteil, daß bei Abscheidung des Blei(4)oxyds aus kalter Lösung am Platinnetz nach den vorigen Ausführungen ein Nieder-

²²⁾ Vgl. hierzu W. Reinders u. L. Hamburger, Z. f. anorg. Chem. 89, 71 (1914), die zur Erklärung annehmen, daß feste Lösungen von PbO und PbO₂ entstehen.

schlag entsteht, der unabhängig von der Bleimenge und auch unabhängig von kleineren Schwankungen der Abscheidungsbedingungen ein völlig gleichartiges Verhalten zeigt. Es ist unerheblich, daß die im empirischen Faktor eingeschlossene Korrektur für den Wassergehalt im Falle der Elektrolyse bei Zimmertemperatur größer ist als beim Arbeiten mit heißem Elektrolyten, da sich der empirische Faktor sehr genau bestimmen ließ.²³⁾ Die Gefahr der Okklusion ist bei Verwendung eines Platinnetzes als Anode in kalter Lösung nicht merklich größer als in heißer, wie die Untersuchung auf Nitrat (S. 298) und die Ergebnisse vieler Elektrolysen in Gegenwart von Alkalinitrat (s. Abschnitt 4a) zeigen.

Als Trocknungstemperatur ist mindestens 230° zu wählen. Nach einer halben Stunde findet man beim Erhitzen auf diese Temperatur in Parallelversuchen gleiche Werte, obwohl noch keine Gewichtskonstanz erreicht ist. Dies ist nach einer Stunde der Fall, wie Tabelle 3 zeigte. Noch besser übereinstimmende Ergebnisse erhält man bei zweistündigem Erhitzen des Niederschlags sofort auf 260°.

Zur Bestimmung der Umrechnungsfaktoren diente ein mehrere Male umkrystallisiertes, gut getrocknetes Bleinitratpräparat. Von je 0,5 g wurde der Bleigehalt als Sulfat bestimmt und 67,39 bzw. 67,43% PbO gefunden, statt 67,39% Sollwert. Da sich das Salz klar in Wasser löste, also keine basischen Bestandteile enthielt, wurde mit 100,00% Pb(NO₃)₂-Gehalt gerechnet.

Mit diesem Präparat wurden die in der Tabelle 4 zusammengestellten Elektrolysen ausgeführt und die Umrechnungsfaktoren als Mittelwerte der Verhältnisse von gegebener Bleimenge zum Gewicht des Blei(4)oxydniederschlags ermittelt. Sie betragen für

1/2 Stunde Erhitzen auf 230°:	0,8580
1 " " " 230°:	0,8589
2 Stunden " " 260°:	0,8627

Mit den Faktoren sind in Tabelle 4 aus den Blei(4)oxydgewichten die gefundenen Bleiwerte errechnet worden. Die

²³⁾ L. W. Winkler hat in neuerer Zeit aus ähnlichen Überlegungen viele Bestimmungsmethoden in die analytische Chemie eingeführt, bei denen durch Benutzung von Korrekturfaktoren schärfere Resultate erzielt werden können als bei bisherigen Verfahren ohne Korrekturen.

Abweichungen von den gegebenen liegen meist, beim Erhitzen der Elektrode auf 260° stets, innerhalb der Wägefeler, da ja bei jeder Bestimmung vier Wägungen (auf 0,1 mg genau) nötig waren.

Tabelle 4

a) Erhitzen auf 280°.

1. Wägung nach 1/2 Stunde Trocknen, mit Faktor 0,8580 berechnet.
2. " " 1 " " " " " 0,8589 "

Gegeben		Gef. 1. Wäg.		Abweich.		Gef. 2. Wäg.		Abweich.	
Pb(NO ₃) ₂	ber. Pb	PbO ₂	ber. Pb	(mg)	(%)	PbO ₂	ber. Pb	(mg)	(%)
0,1898	0,0872	0,1019	0,0874	+0,2	+0,2	0,1017	0,0874	+0,2	+0,2
0,1879	0,0863	0,1005	0,0862	-0,1	-0,1	0,1004	0,0862	-0,1	-0,1
0,1894	0,0872	0,1015	0,0871	-0,1	-0,1	0,1014	0,0871	-0,1	-0,1
0,8509	0,2195	0,2557	0,2194	-0,1	-0,05	0,2554	0,2194	-0,1	-0,05
0,8518	0,2201	0,2566	0,2202	+0,1	+0,05	0,2564	0,2202	+0,1	+0,05
0,8522	0,2203	0,2567	0,2203	±0,0	±0,00	0,2564	0,2202	-0,1	-0,05
0,6912	0,4824	0,5086	0,4821	-0,8	-0,07	0,5082	0,4822	-0,2	-0,05
0,6908	0,4822	0,5047	0,4830	+0,8	+0,18	0,5040	0,4829	+0,7	+0,16
0,6912	0,4824	0,5048	0,4831	+0,7	+0,16	0,5042	0,4830	+0,6	+0,14
0,6889	0,4810	0,5016	0,4804	-0,6	-0,14	0,5011	0,4804	-0,6	-0,14

b) Erhitzen auf 260°.

Gegeben		Gefunden		Abweichungen	
Pb(NO ₃) ₂	ber. Pb	PbO ₂	ber. Pb	(mg)	(%)
0,1332	0,0865	0,1003	0,0865	±0,0	±0,0
0,1418	0,0887	0,1026	0,0885	-0,2	-0,2
0,1386	0,0867	0,1007	0,0869	+0,2	+0,2
0,4037	0,2526	0,2929	0,2527	+0,1	+0,04
0,4096	0,2562	0,2968	0,2560	-0,2	-0,08
0,4093	0,2561	0,2969	0,2561	±0,0	±0,00
0,6908	0,4822	0,5009	0,4821	-0,1	-0,02
0,6960	0,4854	0,5048	0,4855	+0,1	+0,02
0,6898	0,4815	0,5002	0,4815	±0,0	±0,00

Wie schon betont, ist für besonders genaue Analysen das Erhitzen auf 260° vorzuziehen.

Die Arbeitsweise war im einzelnen folgende:

Zum Erhitzen diente ein Trockenblock aus Elektronmetall mit axialer Bohrung zur Aufnahme der Elektrode

(vgl. Fig. 4). In einer kleineren Bohrung steckte das Thermometer. Der Stiel der Elektrode wurde mit einer Klemmschraube an einem Kupferdraht befestigt, der in einem Stativ vertikal beweglich angebracht war, so daß die Elektrode in die Bohrung des Heizblocks hinabgelassen werden konnte, die dann durch übergelegte Objektträger und Asbestpapierstückchen lose verschlossen wurde.

War das Erhitzen beendet, so wurde die Elektrode zum Abkühlen unter eine Glasglocke gehängt, in der ein Schälchen mit Chlorcalcium stand. Etwa $\frac{1}{2}$ Stunde darauf wurde das Platinnetz in den Wägeraum gebracht, und nach 5 Minuten weiteren Hängens an der Luft wurde sein Gewicht festgestellt.²⁴⁾ Die Tara wurde nach der Bestimmung unter gleichen Bedingungen ermittelt.

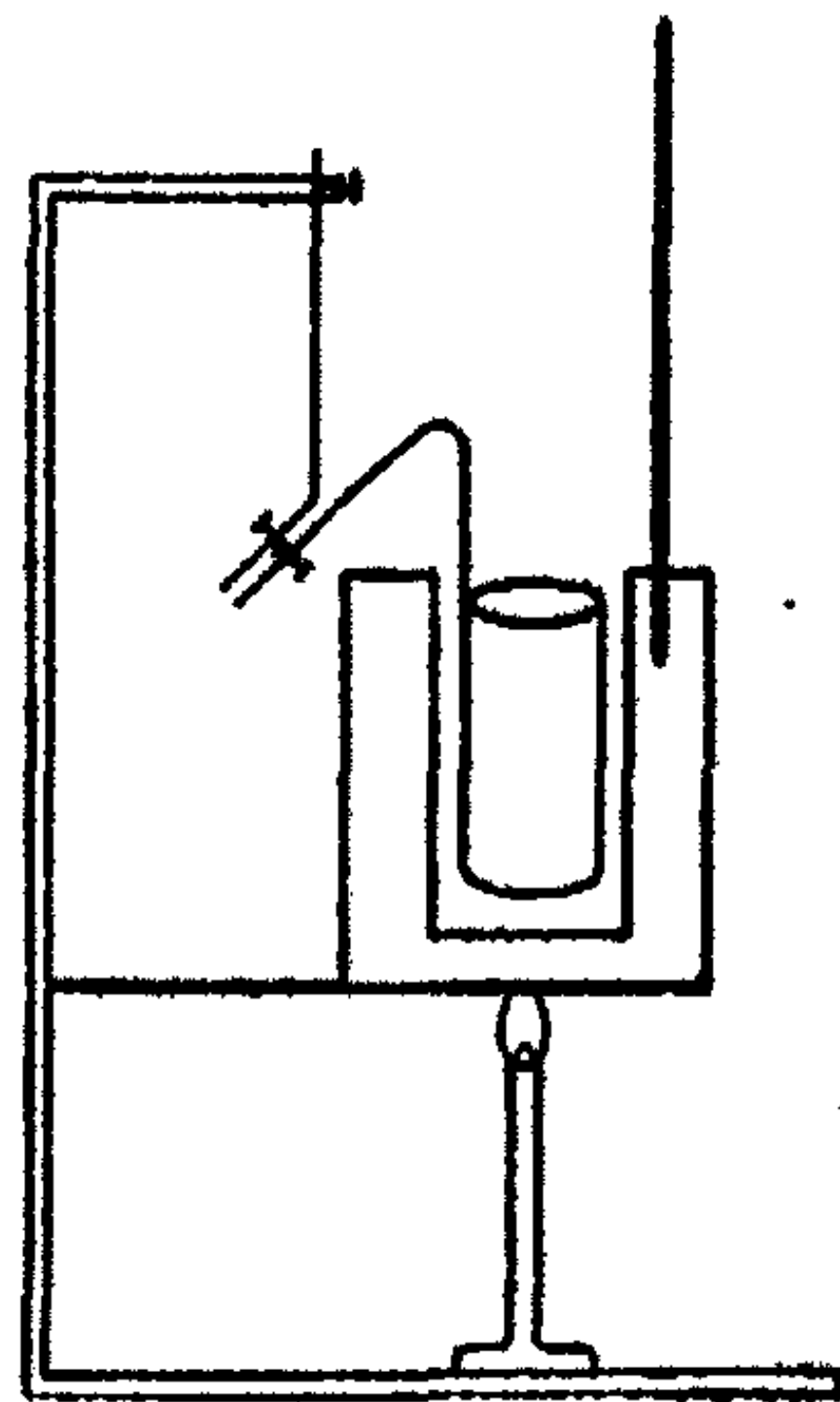


Fig. 4

Erwähnt sei noch, daß nur Gewichte benutzt wurden, die mit von der Reichsanstalt geeichten verglichen und entsprechend korrigiert worden waren. Ebenso wurden die Thermometer geprüft.

In einem besonderen Versuch wurde beim Trocknen des Blei(4)-oxyds ein zweites geprüftes Thermometer direkt an die Elektrode gebracht. Es zeigte dieselbe Temperatur wie das in der Bohrung des Heizblocks befindliche. Die Trockentemperatur ließ sich bequem auf 5° genau einhalten; kurze größere Schwankungen schaden aber, wie der Versuch zeigte, auch nichts.

Zur völlig unabhängigen Nachprüfung der oben mitgeteilten Werte für die Umrechnungsfaktoren wurde als genaueste Methode die Bleisulfatbestimmung herangezogen.

Nach den Angaben von F. P. Treadwell²⁵⁾ wurde der

²⁴⁾ Ohne letztere Wartezeit ergab sich ein um etwa 0,8 mg kleineres Gewicht, das rasch zunahm und bereits nach 3 Minuten einen annähernd konstanten Wert erreichte. — Das Blei(4)oxyd haftet fest genug auf dem Netz, daß man dieses auch vorsichtig in einen Exsiccator — etwa auf weißes Glanzpapier — legen kann, statt es unter eine Glasglocke zu hängen. Für besonders genaue Analysen ist jedoch das Aufhängen vorzuziehen.

²⁵⁾ Quantitative Analyse S. 144 (1919).

Bleisulfatniederschlag $1\frac{1}{2}$ Stunde entweder mit dem Teclubrenner im Luftbad oder im elektrischen Ofen auf 600° erhitzt. Zuvor überzeugte ich mich selbst davon, daß auch längeres Erhitzen oder Temperaturerhöhung auf 700° keine merkliche weitere Gewichtsabnahme hervorrief. Nochmaliges Abrauchen mit etwas konz. Schwefelsäure und kürzeres Erhitzen ergab nur eine Gewichtszunahme von 0,1 mg.

Zu den endgültigen Versuchen diente das des öfteren schon erwähnte, etwa 0,8% Wasser enthaltende Blei(4)oxydpräparat. Die nötigen Daten sind in folgender Weise gewonnen worden:

a) Sulfatbestimmungen. Lösen des eingewogenen PbO_2 in verdünnter Salpetersäure + Hydroperoxyd, Fällen in großem Volumen, Eindampfen, Überführen in Tiegel und Bestimmung im elektrischen Ofen bei 600° .

Aus dem Sulfatgewicht berechneter Pb-Gehalt des Präparates:

85,71 85,73, im Mittel: 85,72%.

b) Wie oben, nur statt im elektrischen Ofen mit Teclubrenner bis zur Gewichtskonstanz erhitzt:

Ber. Pb-Gehalt: 85,90 85,76, im Mittel 85,83%.

c) Nach dem Auflösen des abgewogenen PbO_2 Elektrolyse. 2 Stunden Trocknen bei 260° . Gewicht des dann gewogenen Niederschlages in Prozenten des eingewogenen PbO_2 :

99,39 99,47 99,36 99,45, im Mittel: 99,42%.

d) Nach Wägung der elektrolytischen Niederschläge (c) wurden diese von der Elektrode abgelöst und eine Sulfatbestimmung des Bleigehalts wie bei a) ausgeführt:

Ber. Pb-Gehalt des Präparates:

85,98 85,73 85,74, im Mittel: 85,82%.

Als Mittelwert aller unter a), b) und d) mitgeteilten Bestimmungen des Bleigehalts findet man 85,79%. Das Verhältnis 85,79:99,42 ergibt als Wert des Faktors zur Berechnung des Bleigehalts in bei der Elektroanalyse erhaltenem Blei(4)oxyd

0,8629

in sehr guter Übereinstimmung mit dem Wert der Bleinitrat-
elektrolysen

0,8627.

4. Besondere Fälle der elektrolytischen Bleibestimmung

a) Gegenwart von Ammonium- und Alkalinitraten

1907 vertrat G. Vortmann²⁶⁾, gestützt auf eine große Anzahl von Beleganalysen, die Ansicht, im Elektrolyten gelöste Metallsalze mit Ausnahme von Kupferverbindungen, beeinflussten die Blei(4)oxydabscheidung aus stationärem Elektrolyten ungünstig. Die Bleiniederschläge sollten Einschlüsse enthalten. Auch Ammonium- und Alkalinitrate sollten zu hohe Bleiwerte bedingen. Für Zusätze von 0,8 g Salz und Elektrolyse bei 60° betragen die angegebenen Abweichungen 0,9—1,4 mg; wurde ohne Erhitzen elektrolysiert, so waren die Ergebnisse bis zu 8,2 mg (1,5%) zu hoch.

Meines Wissens sind diese Angaben experimentell für bewegten Elektrolyten noch nicht hinreichend ergänzt worden. Classen¹⁾ und E. F. Smith¹⁾ weisen besonders auf Vortmanns Arbeit hin, geben jedoch die Trennungen als möglich an, ohne selbst Belege hierfür anzuführen. W. D. Treadwell¹⁾ hält Abscheidung aus heißer Lösung und geringe Stromdichte für nötig und konnte praktisch reine Niederschläge bei Anwesenheit von 0,5 g Ammonsulfat mit 0,05 Amp. Normaldichte erhalten. Tab. 5 (S. 312) gibt die bei meinen Elektrolysebedingungen und Trocknung bei 260° erhaltenen Werte wieder. Es wurde so viel reinstes Salz (Reagaranpräparat der Firma de Haën) zugesetzt, daß der Elektrolyt 0,32 normal an dem betreffenden Nitrat wurde.

Die Ergebnisse lassen außerhalb der Fehlergrenzen keinen störenden Einfluß der Nitratzusätze erkennen. Bei einer mikrochemischen Prüfung des bei Anwesenheit von Natriumnitrat gefällten Blei(4)oxyds auf Natrium erhielt ich ein ungewisses Resultat. Vortmann gibt an, bei Abscheidung des Blei(4)oxyds aus Alkalinitratlösung im Niederschlag NO_3 nachgewiesen zu haben, und sieht diese Einschlüsse als Grund seiner Überwerte an. Ich konnte keinen vermehrten Nitratgehalt feststellen (vgl. S. 298).

²⁶⁾ Ann. Chem. 351, 288 (1907).

Tabelle 5

Zusatz	Gegeben		Gefunden		Abweich.	
	Pb(NO ₃) ₂	ber. Pb	PbO ₂	ber. Pb	(mg)	(%)
NaNO ₃ (2,6 g)	0,3546	0,2218	0,2570	0,2217	-0,1	-0,04
	0,3541	0,2215	0,2570	0,2217	+0,2	+0,08
	0,3784	0,2386	0,2708	0,2386	±0,0	±0,00
	0,3512	0,2197	0,2550	0,2200	+0,8	+0,12
i. M.					+0,1	+0,04
KNO ₃ (3,1 g)	0,3516	0,2200	0,2549	0,2199	-0,1	-0,04
	0,3505	0,2193	0,2542	0,2193	±0,0	±0,00
	0,3512	0,2197	0,2549	0,2199	+0,2	+0,08
i. M.					+0,0	+0,01
NH ₄ NO ₃ (2,5 g)	0,3515	0,2199	0,2550	0,2200	+0,1	+0,04
	0,3499	0,2189	0,2538	0,2190	+0,1	+0,04
	0,3531	0,2209	0,2558	0,2207	-0,2	-0,08
i. M.					±0,0	±0,00

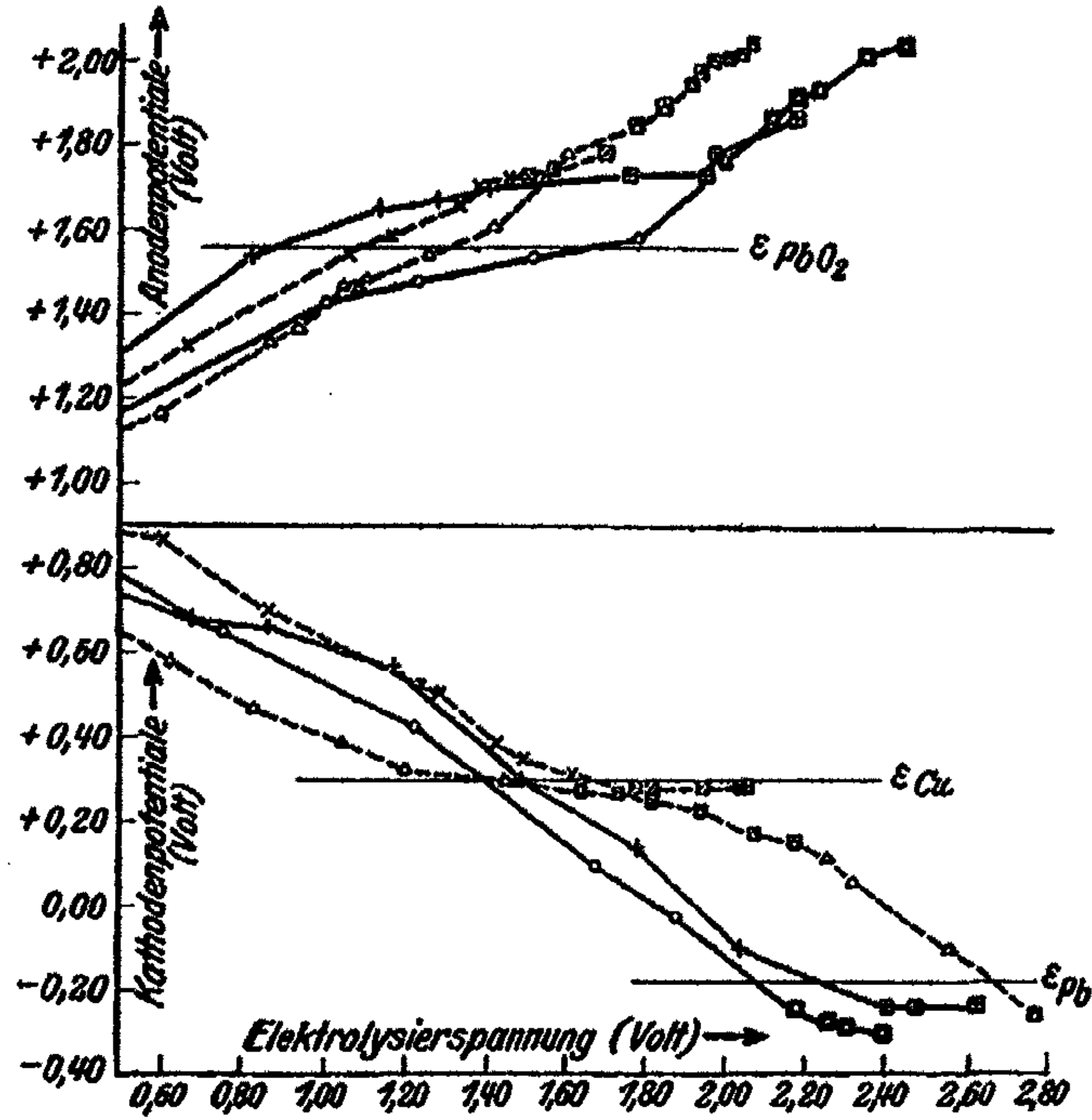
b) Gegenwart von Chlorion

Bei der Elektrolyse mehrerer Bleinitratlösungen, die Kaliumnitrat (gewöhnliches Handelsprodukt) enthielten, stellte ich unvollständige Abscheidung fest. Außerdem schied sich ein Teil des Bleis kathodisch aus, und das Blei(4)oxyd haftete nicht an der Anode. Nach längerem Suchen fand ich, daß das abweichende Verhalten an einem Chloridgehalt des Kaliumnitrats lag. Wurde eine Bleinitratlösung vor der Elektrolyse $\frac{1}{100}$ normal an Cl⁻ gemacht und dann auf die übliche Weise elektrolysiert, so zeigten sich die gleichen Störungen. Die Blei(4)oxydbildung trat deutlich langsamer ein als sonst, und beim Vergrößern der Stromstärke auf 1,5 Amp. fand reichlich kathodische Bleiabscheidung statt, die nur durch Anwendung etwa der doppelten Menge Salpetersäure verhindert werden konnte.

Vortmann²⁶⁾ gibt an, in Gegenwart von Chlorion zu hohe Bleiwerte erhalten zu haben (0,5%). Classen¹⁾ bestätigt diesen Befund. Nur W. D. Treadwell¹⁾ erwähnt, daß ein Cl⁻-Zusatz die Blei(4)oxydabscheidung stark hemmt.²⁷⁾

²⁷⁾ Ähnlich hemmenden Einfluß haben nach Neumann (Chem. Ztg. 20, 382) auch Arsen und Selen.

Um einen näheren Einblick in den Mechanismus der elektrolytischen Vorgänge zu erhalten, beobachtete ich den Verlauf des Kathoden- und Anodenpotentials bei steigender Badspannung für Cl'-freie Lösungen und solche, die in bezug auf Cl' 0,00455 normal waren (Fig. 5).



Erläuterungen:

- + - - Lösung enthält 0,8 g $Pb(NO_3)_2$ /110 ccm.
- o - - " " 0,8 g $Pb(NO_3)_2$ /110 ccm u. war an Cl' 0,00455 n.
- x - - " " 0,8 g $Pb(NO_3)_2$ + 1 g $Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ /110 ccm.
- Δ - - " " 0,8 g $Pb(NO_3)_2$ + 1 g $Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ /110 ccm und war an Cl' 0,00455 n.
- e Potential, bei dem oben Abscheidung erfolgen kann [für Cu und Pb berechnet aus den Normalpotentialen, für PbO_2 aus Messungen von Cumming²⁹⁾].

Umrandung der Zeichen bedeutet, daß bei diesem Potential Abscheidung auf der Elektrode sichtbar oder deutlich aus dem Verlauf des Ruhepotentials nachweisbar war.

Fig. 5

²⁹⁾ Abhandlg. d. Deutschen Bunsenges. 5 (1911).

Alle Lösungen enthielten die von mir stets angewandte Salpetersäurekonzentration. Zur Messung diente die Netzelektrode, die also entweder als Anode oder als Kathode benutzt wurde. Als Hilfs­elektrode gebrauchte ich bei der Messung eine $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4, \text{H}_2\text{SO}_4$ (0,5 molar)-Elektrode, deren Potential gegen die normale Wasserstoffelektrode +0,70 Volt beträgt.²⁹⁾ In Fig. 5 sind als Ordinaten die Potentialwerte der Netzelektrode eingetragen, die mit diesem Wert aus der EMK. der gemessenen Kette errechnet worden sind. Nach jeder Messung wurde der Elektrolysestrom unterbrochen und unter Beobachtung des Ruhepotentials gewartet, bis der Polarisationsstrom verschwunden war.

Der Chlorionensatz macht sich, bevor irgend eine sichtbare Abscheidung auf den Elektroden erfolgt, anodisch und kathodisch durch Verschiebung der Potentialwerte nach der negativen Seite bemerkbar. Demzufolge tritt in Anwesenheit von Chlorion die Fällung von Kupfer oder Blei schon bei geringerer, Bildung von Blei(4)oxyd erst bei höherer Badspannung ein als in rein salpetersaurer Lösung.³⁰⁾

Wie schon bei den Elektrolysen beobachtet, wurde die Blei(4)oxydabscheidung in Gegenwart einer Spur von Salzsäure außerdem ungleichmäßig, blätterte ab und löste sich nach Abstellen des Elektrolysestromes verhältnismäßig rasch wieder auf. Die im Vergleich zur Bleikonzentration winzige Salzsäuremenge hat also eine auffallend lange Wirkung. Wenn Chlorion durch anodische Oxydation in elementares Chlor übergeht, so scheint letzteres doch wieder in die Lösung zu gelangen und zu Chlorion regeneriert zu werden.³⁰⁾ Eine ähnliche Verschiebung der Kathoden- und Anodenpotentialkurve in Cl' -haltiger Lösung trat übrigens auch bei Versuchen mit Kupferniträt, Salpetersäure und Salzsäure (0,00455 normal) auf.

Das Blei(4)oxyd ist — wie ebenfalls in Fig. 5 angedeutet — noch nicht beim berechneten Abscheidungspotential nachweisbar, sondern erst bei höherer Anodenspannung. Dies liegt natürlich daran, daß dauernde Bildung von Blei(4)oxyd erst erfolgen kann, wenn gleichzeitig kathodisch das Abscheidungspotential des Kupfers bzw. des Bleis erreicht ist. Die Ruhepotentiale der mit Blei(4)oxyd bedeckten Anode³¹⁾ stimmten dagegen annähernd mit dem berechneten Wert (1,56) überein.

²⁹⁾ W. D. Treadwell (a. a. O.) erwähnt ebenfalls die depolarisierende Wirkung des Cl' auf das Anodenpotential.

³⁰⁾ Es ist daran zu denken, daß das gebildete Chlor sich in der Flüssigkeit löst und kathodisch wieder reduziert werden kann. — Erwähnt sei noch, daß das Cl' neben dem elektrochemischen Einfluß einen rein chemischen haben könnte, etwa durch Reduktion des intermediär auftretenden Pb^{IV} nach der Gleichung: $\text{Pb}^{IV} + 2\text{Cl}' \rightleftharpoons \text{Pb}^{II} + \text{Cl}_2$. Eine endgültige Entscheidung hierüber werden vielleicht spätere Versuche bringen.

³¹⁾ Diese wurden nach Unterbrechen des Elektrolysestromes gemessen; die Werte schwankten zwischen 1,54 und 1,58 in Cl' -freier und zwischen 1,55 und 1,66 in Cl' -haltiger Lösung.

Für die Bleibestimmung ergibt sich also die Forderung, bei Anwesenheit von Chloriden diese durch mehrfaches Abdampfen mit Salpetersäure vor der Elektrolyse zu zerstören. Dann entstehen keine Schwierigkeiten mehr. Da Salzsäure in einer Konzentration von 0,00455 normal, also in Mengen von 9 mg HCl, schon Störungen hervorruft, ist darauf zu achten, daß die zur Elektrolyse verwandte Salpetersäure frei von Cl' ist.

Daß Vortmann und Classen zu hohe Werte erhielten, muß in anderen Ursachen seinen Grund haben.

c) Mengen unter 10 mg Blei(4)oxyd

Bei der Bestimmung sehr kleiner Bleimengen muß das Abscheidungsverfahren natürlich entsprechend geändert werden.

Für Mengen von 10 bis etwa 0,04 mg benutzte ich zwei Elektroden, die der gewöhnlichen Netz- und Perkinielektrode in der Form nachgebildet waren, aber solche Dimensionen hatten, daß die Oberfläche der Netzelektrode nur 23 qcm betrug. Das Elektrolytvolumen war bei meinen Versuchen etwa 50–60 ccm. Die Kathode diente wieder zugleich als Rührer. Die Abscheidung wurde bei Zimmertemperatur vorgenommen. Bei einem Kupferzusatz von 20 mg war nach zahlreichen Versuchen die Säurekonzentration am günstigsten, wenn sie 3 ccm Salpetersäure (d 1,4) entsprach. Es wurde wieder eine entsprechende Menge verdünnte Säure benutzt, die keine Spuren Blei, salpetriger und Salzsäure enthielt. Ich elektrolysierte 20 Minuten mit 0,3 Amp. und weitere 10 Minuten mit 0,5 Amp. Wichtig ist ferner kräftiges Rühren, da sich stets nur ein geringer Teil der Flüssigkeit zwischen den Elektroden befindet, und gründliches Nachwaschen mit Wasser unter Stromdurchgang. Anfangs sieht der kathodische Niederschlag sehr dunkel aus, nimmt aber bald helle Kupferfarbe an.³²⁾ Die Röhrelektrode muß sehr gut zentriert sein, da bei etwa eintretender Berührung der Elektroden sofort alles Blei(4)oxyd in Lösung geht.

³²⁾ Scheinbar scheidet sich anfangs Blei auch kathodisch ab, löst sich aber beim Fortgang der Elektrolyse völlig wieder auf. Nach Beendigung wurde bei 10 Versuchen der kathodische Niederschlag abgelöst, die gesamte Lösung eingedampft und von neuem elektrolysiert. Es schied sich kein Blei(4)oxyd ab.

Die Trocknung geschah bei 260° durch 20 Minuten langes Einhängen in den Heizblock (s. S. 809). Die Elektrode wurde dann zum Abkühlen etwa 20 Minuten unter der schon beschriebenen Glasglocke und 10 Minuten an der Kuhlmannwaage aufgehängt, bevor das Gewicht festgestellt wurde (vielleicht ist die erstere Zeit etwas reichlich gewählt). Die Tara der Anode nahm bei jeder Bestimmung etwa um 0,01 mg ab.

Für besondere Zwecke prüfte ich nach, ob die Abscheidung auch aus konz. Natriumnitratlösung gelingt. Die betreffenden Proben enthielten 17 g reinstes Salz in 50 ccm; die Lösungen waren also an NaNO_3 4 normal. Tabelle 6 zeigt die Beleganalysen.³³⁾

Tabelle 6

Gegeben Bleinitratlösung entsprechend											
1,00 mg PbO_2						10,00 mg PbO_2					
ohne NaNO_3			mit NaNO_3			ohne NaNO_3			mit NaNO_3		
Gef.	Abweich.		Gef.	Abweich.		Gef.	Abweich.		Gef.	Abweich.	
	mg	%		mg	%		mg	%		mg	%
0,99	-0,01	-1	0,98	-0,02	-2	10,06	+0,06	+0,6	10,10	+0,10	+1,0
1,01	+0,01	+1	0,96	-0,04	-4	10,06	+0,06	+0,6	9,98	-0,07	-0,7
1,02	+0,02	+2	1,08	+0,08	+8				9,98	-0,02	-0,2
			0,97	-0,03	-3				9,99	-0,01	-0,1
			1,00	$\pm 0,00$	± 0						
			0,95	-0,05	-5						
			1,03	+0,03	+3						
			1,03	+0,03	+3						
i. M.			i. M.			i. M.			i. M.		
1,01			0,99			10,06			10,00		

Bei reinen Bleinitratlösungen gelingt die Bestimmung ziemlich gut; es ergibt sich wieder ein Überwert (etwa 0,6 %). In Anwesenheit von Natriumnitrat ist die Streuung der Ergebnisse größer, und zugleich sind im Mittel die Resultate tiefer. Dies wird darauf beruhen, daß durch die hohe NO_3^- -Konzentration die Bildung von salpetriger Säure erleichtert wird. Immerhin läßt sich auch bei riesigem Überschuß von Nitrat eine für viele Zwecke ausreichende Genauigkeit erzielen,

³³⁾ Die benutzte Waage gestattete nur Wägungen auf 0,01–0,02 mg genau.

wobei man den Vorteil hat, nicht erst die Bleispuren vom Alkalisalz trennen zu müssen.

Sehr aussichtsreich erscheint zur Erkennung und annähernden Bestimmung winziger Bleimengen die Verknüpfung der elektrolytischen Abscheidung mit dem Nachweis von Blei(4)-oxyd durch Tetramethyldiaminodiphenylmethan.³⁴⁾

Aus einem Volumen von 100 ccm³⁵⁾ ließen sich nach meinen Versuchen noch 0,02 mg Blei elektrolytisch als (4)oxyd auf einen Platindraht (etwa 1,2 mm Durchmesser) niederschlagen.³⁶⁾ Die Abscheidung war nicht mit dem Auge wahrnehmbar. Beim Eintauchen des Drahtes in ein Glühröhrchen, das einige Tropfen Wasser und einen Tropfen Reagenzlösung enthielt, nahm jedoch der Draht für kurze Zeit blauviolette Farbe an. Die Reagenzlösung war bereitet worden durch Auflösen von 2,5 g Tetramethyldiaminodiphenylmethan in 10 ccm Eisessig und allmähliches Verdünnen mit 40 ccm Wasser.

Die vorstehende Arbeit wurde in der Chemischen Abteilung des physikalisch-chemischen Instituts der Universität Leipzig in den Jahren 1926—1927 ausgeführt. Es sei mir gestattet, meinen hochverehrten Lehrern,

Herrn Geheimen Hofrat Le Blanc

für das mir bewiesene Entgegenkommen und das Interesse an der Arbeit und

Herrn Professor W. Böttger

für die Anregung zur Arbeit und die stete Förderung durch Rat und Tat, meinen aufrichtigen und ergebenen Dank auszusprechen.

Zusammenfassung der Ergebnisse

(Zur Disposition vgl. die Aufstellung am Anfang der Arbeit)

1. Eine möglichst vollständige Abscheidung des Bleis als (4)oxyd wird erreicht durch Elektrolyse bei Zimmertemperatur,

³⁴⁾ Arnold u. Menzel, Z. f. angew. Chem. 1902, 1098; Trillat, Compt. rend. 136, 1205 (1903); A. Necke, P. Schmidt, M. Klostermann, D. med. Wochenschr. 44 (1926).

³⁵⁾ Ein kleineres Volumen ist natürlich für die Abscheidung günstiger.

³⁶⁾ Bedingungen: Kathode: rotierende Perkinelektrode; Stromstärke: 15 Minuten 0,3 Amp. und 15 Minuten 0,5 Amp.; Kupferzusatz: 40 mg; Salpetersäure: entsprechend 0,5 ccm (1,4); Zimmertemperatur. Bei Beendigung ist besonders sorgsam, ohne Abstellen des Stromes, mit destilliertem Wasser abzuspuhlen.

mit mittlerer, allmählich gesteigerter Stromstärke, mittlerer Säurekonzentration und Kupfernitratzusatz. Unter diesen S. 292 bis 298 näher bezeichneten Bedingungen wird auch auf einer Netzelektrode ein genügend gut haftender Niederschlag erhalten.

Die Vollständigkeit der Abscheidung wird durch die gegen Schluß der Elektrolyse einsetzende Sauerstoffentwicklung verzögert und durch die immer stärker werdende Bildung salpetriger Säure eingeschränkt. Bei den angegebenen Bedingungen bleibt dieser Fehler jedoch im Durchschnitt unter 0,1 mg.

2. Wie eine Literaturzusammenstellung zeigt, bleiben auch nach dem Trocknen des Blei(4)oxyds Überwerte. Es wird festgestellt, daß an einem Platinnetz abgeschiedenes (4)oxyd in 0,1 g etwa 0,10 mg NO_3 enthält. Kupfer ließ sich nicht nachweisen.

Die Überwerte sind jedoch meist größer als 0,1 %. Dies wird nicht durch einen Gehalt an einem höheren Oxyd oder an einem Hydrat des Blei(4)oxyds verursacht sein, sondern das Verhalten beim Erhitzen zeigt, daß bei den dichten Fällungen in der Schale in der Hauptsache Okklusion, bei den Abscheidungen am Netz Adsorption von Wasser anzunehmen ist.

Die thermische Dissoziation des Blei(4)oxyds erfolgt bei 320–350° noch sehr langsam und wird auch durch Verminderung des Sauerstoffpartialdruckes nicht merklich beschleunigt.

3. Die besten Resultate erhält man bei zweistündigem Erhitzen der Blei(4)oxydniederschläge auf 260°. Werden nicht zu hohe Anforderungen an die Genauigkeit gestellt, so genügt $\frac{1}{2}$ oder 1 Stunde Trocknen bei 230°. Die Beleganalysen werden auf S. 308, die Arbeitsweise wird auf S. 308–309 mitgeteilt.

Die Faktoren zur Berechnung des Bleigehaltes aus dem Gewicht eines Niederschlags sind:

0,8580	nach	$\frac{1}{2}$	Stunde	Erhitzen	auf	230°
0,8589	„	1	„	„	„	230°
0,8628	„	2	„	„	„	260°
(Mittelwert von S. 307 und 310.)						

Die Resultate werden durch Bleisulfatbestimmungen nachgeprüft.

4. Ammonium- oder Alkalinitrat (0,32 normal) stört die Bleibestimmung bei der angegebenen Arbeitsweise nicht.

Dagegen müssen auch kleine Chloridmengen vor der Elektrolyse entfernt werden, da sie durch Veränderung des Kathoden- und Anodenpotentials die Blei(4)oxydabscheidung nachteilig beeinflussen würden.

Auch für die Mikrobestimmung von Blei ist die Elektrolyse sehr geeignet. Die Abscheidungsbedingungen sind S. 315 bis 317 mit Beleganalysen angegeben. Natriumnitrat stört auch in 4 normaler Lösung nicht wesentlich. Schließlich werden die günstigen Erfahrungen bei der elektrolytischen Abscheidung sehr kleiner Bleispuren (0,02 mg Blei in einem Volumen von 100 ccm) mitgeteilt; der Nachweis des Bleis erfolgte in diesem Falle mit Tetramethyldiaminodiphenylmethan nach Arnold und Menzel, Trillat und P. Schmidt.

Mitteilung aus dem Physikalisch-Chem. Institut der Universität Leipzig,
Chemische Abteilung

Die Amphoterie des Blei(2)- und des Blei(4)oxyds

Von Herbert Töpelmann

Mit einer Figur

(Eingegangen am 14. Januar 1929)

Allgemeiner Teil: Atombau und allgemein-chemischer Charakter des PbO und des PbO_2 . Atombau und Amphoterie. — Experimenteller Teil: a) Blei(2)oxyd: Literaturzusammenstellung. Beschreibung der Präparate. Allgemeine Untersuchungsmethode. Störende Einflüsse bei Löslichkeitsbestimmungen (1. Teilchenzerkleinerung durch Rotieren. 2. Geringe Reaktionsfähigkeit. 3. Auflösung von Alkali aus dem Glas. 4. Verkieselung des Bodenkörpers). Endgültige Versuche, Arbeitsweise und Ergebnisse. b) Blei(4)oxyd: Literaturzusammenstellung. Beschreibung der Präparate. Ergebnisse. — Deutung und Berechnung der Ergebnisse: a) Blei(2)oxyd: Einfluß der Kohlensäure auf das Lösungsgleichgewicht. Konzentration des undissoziierten Blei(hydr)oxyds in der Lösung. Berechnung der Dissoziationskonstanten als Säure und als Base. b) Blei(4)oxyd: Löslichkeit in Laugen und in Säuren. — Schlußbetrachtung.

1. Allgemeiner Teil

Durch die rasche Entwicklung unserer Vorstellungen über den Atombau in neuerer Zeit ist es vielfach möglich geworden, die chemischen Tatsachen mit den Ergebnissen der Atomforschung zur Atomchemie zu verknüpfen (Grimm). Nach den grundlegenden Arbeiten von G. N. Lewis¹⁾ und W. Kossel²⁾ sind insbesondere durch die Studien von K. Fajans

¹⁾ Journ. Amer. Chem. Soc. 38, 762 (1916); Valence and the structure of atoms and molecules, Amer. Chem. Soc. Monogr. (1923).

²⁾ Ann. d. Phys. 49, 229 (1916); Naturwissensch. 7, 339 und 360 (1919); Z. f. Elektrochem. 26, 314 (1920).

und seiner Schlieren³⁾ und durch H. G. Grimms Forschungen⁴⁾ viele Zusammenhänge klar herausgetreten.

Im folgenden soll die Amphoterie von Blei(2)- und von Blei(4)oxyd betrachtet werden. Zunächst wird allgemein im Rahmen der oben skizzierten Anschauungen der chemische Charakter der Blei(2)- und Blei(4)verbindungen und die Tendenz ihrer Oxyde zur Amphoterie untersucht werden. Im zweiten und dritten Abschnitt werden dann unter Berücksichtigung der vorliegenden Literatur die experimentellen Ergebnisse und die Berechnungen eigener Versuche mitgeteilt.

Einfluß des Atombaus auf den chemischen Charakter der Blei(2)- und Blei(4)verbindungen

a) Atombau und allgemein-chemischer Charakter

R. Swinne⁵⁾ ordnet dem Blei in Weiterführung der Bohrschen Auffassung und unter Berücksichtigung der Untergruppeneinteilung nach E. C. Stoner⁶⁾ folgende Elektronengruppierung zu:

Röntgenniveau:	K	L	M	N	O	P
		123	12345	1234567	123456789	12
Hauptquantenzahl:	1	2	3	4	5	6
Nebenquantenzahl:	1	122	12283	1228344	122884455	12
Innere Quantenzahl:	1	112	11223	1122334	112283445	11
Blei 82	2	224	22446	2244668	22446	22

Es ist wohl anzunehmen, daß im Pb^{2+} -Ion etwa die 2_1 -Bahnen des P-Niveaus, im Pb^{4+} -Ion die 2_1 - und 1_1 -Bahnen unbesetzt sind. Im Pb^{2+} würde demnach der Abschluß des Atomrumpfes durch eine $18 + 2$ -Schale erfolgen, die nach H. G. Grimm⁷⁾ in den Ionen Pb^{2+} , Sn^{2+} , Tl^{+} als stabile An-

³⁾ Z. B.: Naturwissensch. 9, 729 (1921); 11, 165 (1923); Z. f. Kryst. 61, 18 (1925); K. Fajans u. G. Joos, Z. f. Phys. 23, 1 (1924).

⁴⁾ Vgl. Z. phys. Chem. u. Z. f. Elektrochem. 1921—1926, ferner besonders: Gr. u. K. F. Herzfeld, Z. f. Phys. 19, 141 (1923); Z. angew. Chem. 37, 249 (1924); Gr. u. H. Wolff, Z. phys. Chem. 119, 254 (1926); Gr. u. A. Sommerfeld, Z. f. Phys. 36, 36 (1926). Zusammenfassend: Handbuch d. Phys. 24 (Atomchemie); Chemikerkalender, Bd. 1 (1925).

⁵⁾ Z. f. Elektrochem. 31, 417 (1925).

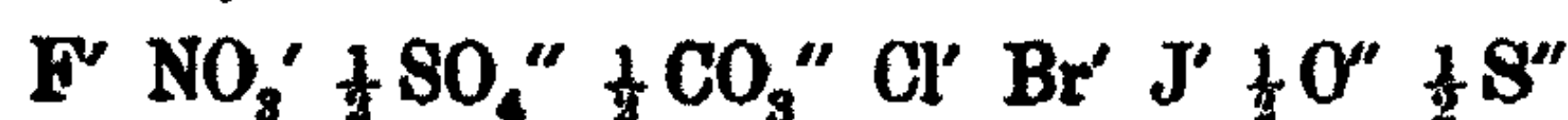
⁶⁾ Phil. Mag. 48, 719 (1924).

⁷⁾ Z. f. phys. Chem. 98, 353 (1921).

ordnung anzunehmen ist. Diese Ionen sollen denen in den Nebenreihen der 1. bis 8. Gruppe mit einer Außenschale von 18 Elektronen (Cu', Ag', Au'; Zn'', Cd'', Hg'' usw.) zur Seite zu stellen sein.

Das Pb''-Ion ist in seinem chemischen Verhalten teils den Ionen Zn'', Cd'', Hg'' verwandt, teils zeigt es große Analogie zu den Vertretern der Hauptreihe der 2. Gruppe, was z. B. in den Mischkrystallen vieler Calcium-, Strontium-, Barium- und Bleiverbindungen⁹⁾, in der Schwerlöslichkeit ihrer Sulfate usw. zum Ausdruck kommt.

K. Fajans hat viele chemische und physikalische Eigenschaften mit der Deformierbarkeit der Ionen in Zusammenhang gebracht. Wenn man die Silbersalze nach ansteigender Deformierbarkeit des Anions in eine Reihe ordnet⁹⁾, so zeigt sich, daß in fast derselben Reihenfolge auch die Farbe der Salze von farblos über Gelb zu Schwarz übergeht. Zugleich wachsen die Differenzen der Gitterenergien zwischen den Verbindungen des Silberions mit 18 Abschlußelektronen und denen des entsprechenden Kations mit einer Achterschale, eines der Alkalimetalle. Den gleichen Gang zeigen die Differenzen der Lösungswärmen und auch die Differenzen der Löslichkeiten, da Gitterenergie und Lösungswärme durch den von Fajans erweiterten Bornschen Kreisprozeß zusammenhängen¹⁰⁾ und in diesen Reihen, besonders bei schwerer löslichen Salzen, in der Regel Lösungswärme und Löslichkeit parallel gehen.¹¹⁾ Zwischen den Elementen der 2. Neben- und der 2. Hauptgruppe besteht nach Fajans die gleiche Beziehung, und das Pb''-Ion erweist sich gewissermaßen als Homologes von Cd'', Zn'', Hg'' dadurch, daß es die gleiche Eigentümlichkeit wie diese zeigt. In der Reihe der Anionen mit ungefähr steigender Deformation (gemessen an der Refraktion)



⁹⁾ H. G. Grimm, Z. f. Elektrochem. 28, 80 (1922).

⁹⁾ Fajans u. Scott, Naturwiss. 11, 165 (1923).

¹⁰⁾ K. Fajans, Verh. d. D. Phys. Ges. 21, 589, 709, 714 (1919).

¹¹⁾ K. F. Herzfeld u. K. Fischer, Z. f. Elektrochem. 28, 460 (1922). Vgl. auch bereits Thomsen, dieses Journ. [2] 13, 241 (1876); [Nernst, Theoretische Chem. 11.--15. Aufl. S. 690 (1926)].

divergiert die Löslichkeit der Bleisalze immer stärker von der der Erdalkalisalze, und zugleich geht die Farbe der Bleiverbindungen von Weiß über Gelb (Jodid) und Rot (Oxyd) in Schwarz (Sulfid) über.

Das Blei(4)oxyd unterscheidet sich durch seine Farbe und durch seine geringe Beständigkeit von den anderen (4)oxyden der 4. Gruppe.

Man findet allgemein im periodischen System, daß wohl in den Vertikalreihen homologer Elemente mit Edelgaskonfiguration als Abschlußschale die Affinität gegen Sauerstoff mit steigender Ordnungszahl etwas wächst.¹³⁾ In den homologen Reihen von Cu, Ag, Au; Zn, Cd, Hg; Ga, In, Tl; Ge, Sn, Pb; As, Sb, Bi aber, deren letzte abgeschlossene Schale nach Grimm (a. a. O.) wahrscheinlich von 18 Elektronen gebildet wird, ist die Beständigkeit der Sauerstoffverbindungen mit der ihrer Gruppennummer entsprechenden Wertigkeit bei höherer Ordnungszahl geringer.¹³⁾ Das Nachlassen der Affinität wird damit in Zusammenhang stehen, daß in den genannten Reihen der Ionenradius mit steigender Ordnungszahl weniger wächst als in den Reihen mit Edelgaskonfiguration.¹⁴⁾ In den ersteren wird also mit steigender Ordnungszahl die Wirkung der Kernladung stärker und die Bindung der Außenelektronen fester werden.

Der größere Sprung im Verhalten der Oxyde von Sn und Pb oder von Sb und Bi könnte dann dadurch verursacht sein, daß zwischen den beiden Homologen infolge der bei Bildung der seltenen Erden einsetzenden Veränderungen

¹³⁾ In den einzelnen Horizontalperioden findet sich ein Übergang von den im Kosselschen Sinn typisch polar gebauten Alkalioxyden über allmählich stärker deformierte Gebilde zu den vielleicht im Sinne von Lewis und Grimm unpolar gebauten gasförmigen Oxyden (CO_2 , SO_2) und weiterhin zu den wenig stabilen Sauerstoffverbindungen (N_2O_5 , O_3 , Oxyd von Fluor fehlt völlig; ClO_2 , Cl_2O_7 ; CrO_2 , MnO_2 , Mn_2O_7 usw.).

¹³⁾ Das Gold(3)oxyd ist endotherm (Bildungswärme - 13,2 Kcal) und nimmt vielleicht auch hinsichtlich der Bindung des Sauerstoffs eine Ausnahmestellung ein.

¹⁴⁾ Nach Schätzungen von Grimm und Wolff (a. a. O. unter 1) steigt der Radius zwischen Cu' und Au' nur um 0,17 Å gegen 0,27 Å zwischen K' und Cs'.

der Elektronenhülle der Ionenradius noch weniger zunimmt¹⁵⁾ und deshalb die Außenelektronen der Atome noch schwerer vollzählig abgespalten werden können.

So wird also auch beim Pb^{IV} -Ion infolge des geringeren Wachstums des Ionenradius die Feldstärke der Kernladung mehr in die Erscheinung treten als beim Sn^{IV} -Ion: Die Sauerstoffionen im PbO_2 werden stärker deformiert sein als im SnO_2 (Farbe?), und bei den vierwertigen Bleiverbindungen findet man im Gegensatz zu den entsprechenden Zinnverbindungen ein starkes Bestreben des Blei(4)ions, zwei Elektronen wieder einzufangen und in Blei(2)ion überzugehen (großes Oxydationsvermögen und leichter thermischer Zerfall des Blei(4)oxyds!).

b) Atombau und Amphoterie

Bei den Hydroxylverbindungen kann bekanntlich die elektrolytische Dissoziation in zweierlei Weise erfolgen:



Einen Stoff, der praktisch nur nach dem ersten Schema zerfällt, bezeichnen wir als Base, einen solchen, dessen Dissoziationsgleichgewicht vom zweiten Schema ist, als Säure. Treten beide Spaltungen merkbar auf, so liegt ein typischer Ampholyt vor. Der Grad der Amphoterie sei nach E. Laue¹⁶⁾ durch den Quotienten der Dissoziationskonstanten als Base und als Säure, K_b/K_s , gemessen, der zur Charakterisierung aller anorganischen Hydroxylverbindungen geeignet ist. Für den Idealfall einer Säure hat der Quotient den Wert ∞ , für den Idealfall einer Base den Wert 0.

Der Gang des Quotienten K_b/K_s ist im periodischen System durch die drei bekannten empirischen Regelmäßigkeiten bestimmt:

1. Bei den der maximalen Valenzzahl entsprechenden Hydroxylverbindungen nimmt die Säurenatur in den Horizontalreihen von links nach rechts zu.

¹⁵⁾ „Lanthanidenkontraktion“ nach V. Goldschmidt (vgl. z. B. Handbuch der Physik 24 [Grimm, Atomchem.], S. 474.

¹⁶⁾ Z. anorg. u. allg. Chem. 165, 325 (1927).

2. In den Vertikalreihen sinkt die Säurenatur mit steigender Ordnungszahl.

3. Bei verschiedenen Hydroxyden (oder Oxyden) desselben Elementes hat die der höheren Wertigkeit entsprechende Verbindung stärker sauren Charakter.

Mit Hilfe der von E. Laue (a. a. O.) aus der Kosselschen Theorie entwickelten einfachen Ansätze läßt sich das ganze periodische System überblicken; die Folgerungen der Kosselschen Theorie stimmen in weitgehendem Maße mit der Erfahrung überein.

Im einzelnen hat nun besonders K. Fajans gezeigt, daß die Verhältnisse in Wirklichkeit komplizierter liegen müssen. Es ist nicht nur die Energie zu leisten, das H' bzw. das OH' aus dem Gitterverband zu lösen, sondern es ist auch die oft beträchtliche Deformationsenergie zu überwinden.¹⁷⁾ Andererseits müssen die frei werdenden Hydratationswärmen der gebildeten Ionen bzw. des undissoziierten Neutralteils die Energiebilanz beeinflussen.¹⁸⁾ Die Ansätze der Kosselschen Theorie geben die allgemeinen Zusammenhänge gut wieder; den Besonderheiten im Einzelfall können sie indessen nicht Rechnung tragen. Zurzeit ist es jedoch meist nicht möglich, sie durch verfeinerte zu ersetzen.¹⁹⁾

Beim Blei(2)oxyd deutet vor allem die Krystallform darauf hin, daß eine beträchtliche Deformation vorliegt²⁰⁾; beim Blei(4)oxyd dürfte sie, entsprechend der größeren Ladung, noch stärker sein. Sichergestellte Zahlenwerte lassen sich jedoch für die Größe der Deformationsenergien zurzeit ebensowenig angeben, wie für die Hydratationswärmen der gebildeten Ionen. Es ist also zunächst nötig, möglichst umfangreiches experimentelles Material zu schaffen. Von vornherein läßt sich

¹⁷⁾ Vgl. z. B. F. Haber, Verhandl. d. D. phys. Ges. 21, 750 (1919); Fajans u. Stelling, Handbuch der Physik 24 (Grimm), S. 574.

¹⁸⁾ K. Fajans, Naturwiss. 9, 729 (1921); Grimm, Handbuch der Phys. 24, 552 (Schema der Auflösung von H₂S in Wasser).

¹⁹⁾ Vgl. auch die Einwände Kossels gegen Fajans in Naturwiss. 12, 703 (1924).

²⁰⁾ Das stabile rote PbO kristallisiert nach R. G. Dickinson und J. B. Friauf [Journ. Amer. Chem. Soc. 46, 2457 (1924)] in einem tetragonalen Schichtengitter. Dies ist nach Hund [Z. f. Phys. 34, 833(1925)] ein Zeichen für große Polarisierbarkeit.

nur qualitativ sagen, daß nach den allgemeinen Gesetzmäßigkeiten im Einklang mit der Kosselschen Theorie zu erwarten ist, daß das Blei(4)oxyd eine stärkere Säurenatur aufweist als das Blei(2)oxyd und eine schwächere als die Kieselsäure und vielleicht auch eine etwas schwächere als die Zinnsäure.

Im folgenden soll deshalb durch analytische Bestimmung der Löslichkeit von Blei(2)oxydpräparaten in Wasser und in Natronlauge, sowie durch Leitfähigkeitsmessungen der Quotient K_1/K_2 , experimentell ermittelt werden. Vom Blei(4)oxyd konnten nur Löslichkeitsbestimmungen in Natronlauge ausgeführt werden.

3. Experimenteller Teil

a) Löslichkeit von Blei(2)oxyd in Wasser und in Natronlauge

Literatur:

Es kann wohl als einwandfrei sichergestellt gelten, insbesondere auch durch die röntgenographische Untersuchung von V. Kohlschütter und P. Scherrer²¹⁾, daß zwei Modifikationen von Blei(2)oxyd existieren: eine sogenannte olivenfarbene, in hellgelben, grünlichgelben, graugrünen und schwärzlichen Farbtönen, über 600° stabile, und eine vermutlich polymere, rote, tetragonale Form, die bei gewöhnlicher Temperatur beständig ist.

Außerdem werden verschiedene weiße Präparate als hydratische Oxyde ($3\text{PbO}\cdot\text{H}_2\text{O}$ oder $2\text{PbO}\cdot\text{H}_2\text{O}$) beschrieben. Sie sind neuerdings von Glasstone untersucht worden.²²⁾ Nach seiner Ansicht handelt es sich um eine einzige Verbindung oder um eine feste Lösung zweier Verbindungen.

In Wasser und auch in Laugen ist das weiße Produkt löslicher als das gelbe und dieses löslicher als das rote. Tabelle 1 zeigt die Werte, die für die Leitfähigkeit und für die analytisch bestimmte Gesamtlöslichkeit in Wasser gefunden wurden. Geschätzte Dissoziationsgrade und mit diesen berechnete Gesamtlöslichkeiten sind eingeklammert.

Zuverlässige gravimetrische Bestimmungen der Gesamtlöslichkeit liegen nur von Kohlrausch und von Pleissner vor. Aus ihnen ergibt sich für das Bleioxyd ein sehr geringer Dissoziationsgrad in erster Stufe [$\text{Pb}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{PbOH}^+ + \text{OH}^-$], was ja auch bei einem stark amphoterem Oxyd verständlich ist. Austerweil hat zur Ermittlung des Dissoziationsgrades die katalytische Acetonmethode von Kölichen²³⁾ gewählt und ein bedeutend höheres Ergebnis erhalten.

²¹⁾ Helv. chim. act. 7, 337 (1924). Zuerst untersuchte A. Geuther [Ann. Chem. 219, 56 (1888)] diese Frage eingehender.

²²⁾ Journ. Chem. Soc. London 121, 58 (1922).

²³⁾ Z. phys. Chem. 33, 129 (1900).

Tabelle 1.

Bodenkörper	Temp.	Spez. Leitiv. $\cdot 10^6$	Löslichkeit Mole/Liter $\cdot 10^4$	Dissociationsgrad 1. Stufe	Dissociationsgrad 2. Stufe	Beobachter
(Weiß?)	?	—	6,4	—	—	M. A. Bineau ²⁴⁾
Weiß	18,0	—	4	—	—	F. Kohlrausch ²⁵⁾
"	19,94	30,68	—	—	—	W. Böttger ²⁶⁾
"	18,0	27,3	4,50	27,0 %	—	M. Pleissner ²⁷⁾
Oliv	19,96	25,5	(0,77)	—	(88 %)	W. Böttger
"	19,96	29,94	(0,93)	—	(86 %)	"
"	19,96	19,7	(0,58)	—	(70 %)	"
"	22,0	25,54 bis	(0,50) bis	—	(100 %)	E. Ruer ²⁸⁾
"	22,0	28,56	(0,56)	—	(100 %)	"
"	18,0	19,5	3,10	28,1 %	—	M. Pleissner
"	18,0	19,5	3,07	28,8 %	—	"
(Oliv?)	18—20	—	2,62	100 %	—	Austerweil ²⁹⁾
"	19,8	—	0,56	—	—	Remy, Kuhlmann ³⁰⁾
"	19,8	23,6	(0,55)	—	(100 %)	"
Rot	22,0	14,85	(0,28)	—	(100 %)	E. Ruer
"	22,0	16,06	—	—	—	" (Lsg. erst übersättigt).
(Rot?)	18—20	—	10,2	—	—	Austerweil

Leider ist in den neueren Arbeiten von Austerweil und von Remy und Kuhlmann nicht genügend beachtet worden, daß der

²⁴⁾ Compt. rend. 41, 509 (1855).

²⁵⁾ Berliner Acad. Ber. 1897, 90.

²⁶⁾ Z. f. phys. Chem. 46, 521 (1903).

²⁷⁾ Arbeit. a. d. Kaiserl. Gesundh. 26, Heft 3 (1907).

²⁸⁾ Z. anorg. Chem. 50, 265 (1906).

²⁹⁾ Dissertation Zürich 1906; Berl. u. G. Austerweil, Z. f. Elektrochem. 13, 165 (1907). Die erste Angabe bezieht sich auf ein Kahlbaumpräparat, die zweite auf ein durch Erhitzen von Bleiweiß auf 400° erhaltenes Produkt. Die von beiden zum Vergleich herangezogenen Werte von W. Böttger und E. Ruer sind falsch zitiert; letztere geben die Löslichkeit in Äquiv./Liter an, nicht in Mol./Liter.

³⁰⁾ H. Remy u. A. Kuhlmann, Z. f. anal. Chem. 65, 161 (1924). Bleinitrat wurde mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag „geglüht“. Betr. des ersten, durch Leitfähigkeitstiteration erhaltenen Wertes vgl. Anm. 55.

Bodenkörper für Löslichkeitsuntersuchungen möglichst krystallinisch und frei von kleinsten Teilchen sein muß, und daß besonderes Augenmerk darauf zu richten ist, nicht etwa Mischungen der drei beschriebenen Bleioxydarten zu verwenden. Infolgedessen kann ihren Ergebnissen nicht der gleiche Wert beigegeben werden.³¹⁾

Über die Löslichkeit der drei Präparate in Laugen liegen ebenfalls mehrere Angaben vor. Die Löslichkeit des weißen Produktes in mittelstarker Natronlauge ist von Rubenbauer³²⁾, von J. K. Wood³³⁾ und von Glasstone³⁴⁾ bestimmt worden. M. Randall und M. Spencer³⁵⁾ untersuchten die Löslichkeit aller drei Präparate in 0,04 bis 0,27 normaler Kallilauge. Mit den beiden wasserfreien Oxydmodifikationen führten Glasstone sowie Applebey und Reid sehr interessante Versuche aus.

Ersterer berichtet, daß ganz verschiedene Werte für die Löslichkeit eines und desselben Bleioxydpräparates erhalten wurden, je nach der Intensität, mit welcher die Lösungen geschüttelt worden waren³⁴⁾, für olives Bleioxyd in 1 normaler Natronlauge bei etwa 20° z. B. 0,054, 0,048 oder 0,039 Mole/Liter. Applebey und Reid³⁵⁾ führten Versuche außerdem in der Weise aus, daß sie Bleioxyd 5 Monate lang mit der Lauge in Berührung ließen und die Flaschen nur täglich umdrehten. Sie erhielten noch viel tiefere Werte (0,024 Mole/Liter) und behaupteten, Glasstones Präparate seien Mischungen zweier Modifikationen gewesen und hätten noch zu viel kleine Teilchen enthalten. Austerweil³⁶⁾ hat von seinem aus Bleiweiß gewonnenen, gepulverten Präparat ebenfalls die Löslichkeit in verschiedenen konz. Laugen bestimmt; die Ergebnisse sind, wie schon die Wasserlöslichkeit (Tabelle 1) zeigte, sicher zu hoch.

E. Müller³⁷⁾ untersuchte die Löslichkeit der verschiedensten Bleioxydpräparate in konz. Laugen. Er rotierte die Versuchsflaschen, ohne zu den Ausführungen der Vorgenannten Stellung zu nehmen. In konz. Laugen scheint auch die Störung beim Rotieren geringer zu sein; für Versuche in verdünnten Lösungen ist es jedoch unbedingt nötig, dieser Frage volle Aufmerksamkeit zu widmen.

³¹⁾ Die Übereinstimmung bei Remy und Kuhlmann zwischen dem durch Leitfähigkeits Titration ermittelten ersten Wert und dem aus der Leitfähigkeit durch Annahme völliger Dissoziation berechneten zweiten beruht zum Teil auf einer falsch angebrachten Korrektur, vgl. E. Laue, Z. anorg. u. allg. Chem. 165, 316 (1927).

³²⁾ Z. f. anorg. Chem. 30, 831 (1902).

³³⁾ Journ. Chem. Soc. London 97, 878 (1910).

³⁴⁾ Journ. Chem. Soc. London 119, 1689 (1921). Es wurde bis zum Erreichen konstanter Werte gewartet; vor Vornahme einer Analyse ließ Gl. in der Flüssigkeit suspendierte Teilchen sich absetzen.

³⁵⁾ Journ. Chem. Soc. London 121, 2129 (1922).

³⁶⁾ Nach Fertigstellung dieser Arbeit veröffentlicht: Journ. Amer. Chem. Soc. 50, 1572 (1928).

³⁷⁾ Z. phys. Chem. 114, 129 (1925).

Präparate

Olivenfarbenedes Bleioxyd: Von dieser Modifikation wurden Formen verschiedenen Feinheitsgrades hergestellt.

Oliv 1: Das im folgenden so bezeichnete Präparat wurde ungefähr nach den Angaben von W. Böttger³⁶⁾ und von M. Pleissner³⁷⁾ aus Bleiacetat (Kahlbaum, pro anal., noch zweimal umkryst.) und Bariumhydroxyd (dreimal umkryst.) in mehreren Portionen gewonnen.³⁸⁾ Das Bleioxyd wurde rasch abgesaugt, einen Tag lang mit destilliertem Wasser gewässert, wobei dieses öfters erneuert wurde, mit reinstem Alkohol und Äther getrocknet und noch einige Minuten auf 110° erhitzt.

a) Prüfung auf Ba⁺⁺: Aus einer Lösung von 0,3 g wurde das Blei elektrolytisch als (4)oxyd abgeschieden, das Filtrat zur Trockne gedampft, der Rückstand in 10 ccm Wasser aufgenommen, mit 1 ccm 2/l normaler Schwefelsäure versetzt und erhitzt. Auch nach längerem Stehen ließ sich keine Trübung erkennen.

b) Prüfung auf Acetat: 1 g wurde in einem Destillierkölbchen mit 20 ccm 1 normaler Schwefelsäure erhitzt. In die Vorlage wurde ein sehr kleiner Tropfen Lackmustinktur gegeben. Allmählich wurden einige Kubikzentimeter überdestilliert; sie reagierten neutral. Wurde in gleicher Weise 1 g Kahlbaumsches Bleioxyd (pro anal. mit Garantieschein) behandelt, das mit Natriumacetatlösung entsprechend 0,1 bzw. 0,3 mg CH₃CO₂ getränkt worden war, so reagierte im ersten Falle die Lackmustinktur in der Vorlage noch neutral, im zweiten schwach sauer. Der Gehalt des dargestellten Präparates an Acetat ist also kleiner als 0,03%, falls — wie wohl anzunehmen — Oxyacetat durch heiße Schwefelsäure leicht genug zersetzt wird.

c) Bleigehalt: Bestimmung als Bleisulfat oder elektroanalytisch³⁹⁾ in Proben von 0,3 g. Theoretischer Gehalt für PbO: 92,88% Pb. Bei Untersuchung bald nach der Darstellung wurde gefunden: 92,83, 92,59, 92,83, 92,88. Nach einigen Monaten wurde vor der Verwendung das Präparat nochmals analysiert; es ergab sich, daß vermutlich durch Aufnahme von Kohlensäure der Bleigehalt etwas gesunken war: 92,06, 92,22, 92,42 % Pb.

d) Mikroskopischer Befund: Dünne, unregelmäßig ausgebildete, rhombische Blättchen, oft verwachsen, bisweilen zwillingsartig. Ober-

³⁶⁾ Die Fällung geschah in einem Jenaer Kolben durch Zuließenlassen der Bleiacetatlösung (19 g Salz in 500 ccm) in sehr dünnem Strahl zum siedenden Barytwasser [20 g Ba(OH)₂, 8 H₂O in 500 ccm]. Erst nach Zugabe der Hälfte Bleiacetatlösung trat eine weißliche Trübung ein, dann fielen rasch die goldgelben Krystallfitterchen des Bleioxyds aus. Gegen Ende wurde noch 10 Minuten aufgekocht, wobei der Niederschlag etwas grünlicher und vermutlich auch gröber wurde. Die Fällung und mehrmaliges Dekantieren des Niederschlags geschah bei völligem CO₂-Abschluß unter Bewegung der Flüssigkeit durch einen Strom von Luft, die auf übliche Art gut von Kohlensäure befreit worden war.

³⁹⁾ Vgl. die voranstehende Arbeit.

fläche stets rauh und meist mit kleineren Kryställchen bedeckt. Farbe graugrün bis gelblichgrün. Völlig einheitliche Substanz.

Oliv 2 und 3: Diese Präparate wurden nach den Angaben von Applebey und Reid⁴⁰⁾ durch Sättigen von 10facher reiner carbonatfreier Lauge mit Bleioxyd (Kahlbaum, pro anal. mit Garantieschein) in der Siedehitze hergestellt. Die klare Flüssigkeit wurde in einen Kolben abgezogen und nach Verschuß mit einem Natronkalkrohr beiseite gesetzt. Das beim Abkühlen ausfallende Bleioxyd hatte bei den einzelnen Proben verschiedenes Aussehen. Einmal wurde es in einem Krystallkuchen von hellgelben, bis zu 4 mm großen Blättchen, meist in kleineren gelblichgrünen Blättchen (oliv 2) oder in graugrünen schweren, hobelspanähnlichen Schuppen (bis 3 mm lang) erhalten (oliv 3). Es wurde, wie auch alle folgenden Präparate, sehr gründlich, zuletzt mit Leitfähigkeitswasser, 1—2 Tage gewässert und, wie Präparat 1, getrocknet.

a) Bleigehalt: oliv 2: 92,59, 92,48 und oliv 3: 92,56, 92,60% Pb.

b) Mikroskop. Bef.: Wie bei 1, nur deutlich gröber und dunklere Farbe. Das dritte Präparat war noch dunkler als das zweite, zeigte langgestreckte Formen, sämtlich mit gezahnten Rändern.

Oliv 4 wurde bei dem Versuch, rotes Bleioxyd darzustellen, sehr oft erhalten, scheinbar wenn Kryställchen von der olivenfarbenen Modifikation schon in der Lauge vorhanden waren. Aus heiß mit Bleioxyd gesättigter 15 facher, ja selbst 18 facher Natronlauge fielen dann in der Hauptsache nur graugüne Nadeln aus, obwohl letztere bedeutend löslicher, also instabiler sind als die rote Modifikation [vgl. E. Müller³⁷⁾]. Auch unvollständige Sättigung, sehr langsames Abkühlen (Einwickeln des Kolbens in Tücher), Impfen mit rotem Oxyd führte nicht zum Ziel. Die Bildung der roten Modifikation erfolgt also außerordentlich viel langsamer als die der oliven. Die graugrünen Nadeln wurden nur von den Proben, denen gar kein rotes beigemischt war, gesammelt.⁴⁰⁾

a) Bleigehalt: 92,70, 92,57% Pb.

b) SiO₂-Gehalt: In 2,0 g PbO wurden 1,3 mg SiO₂, also 0,07 % gefunden, die vermutlich durch Angriff der heißen Lauge auf das Glas in das Präparat gelangt waren.

c) Mikroskop. Bef.: Nadeln und ziemlich starke, phantastisch gebildete Zacken, keine Krystallformen. Völlig einheitlich, ohne irgendwelche kleinere Teilchen.

Rotes Bleioxyd: Die Darstellung geschah in einer der vorigen analogen Weise durch langsames Abkühlen von heiß mit staubfein ge-

⁴⁰⁾ Bei einem Versuch wurden schließlich rein schwarze Körnchen erhalten, von völlig gleichem Aussehen wie elektrolytisch gefälltes Blei-(4)oxyd. Die Körnchen lösten sich jedoch glatt in Essigsäure auf. Unter dem Mikroskop erschienen sie als grobe, glasige Krystallaggregate, bisweilen gelblich durchscheinend. Sie ließen sich zu einem graugelben Pulver zerdrücken, das aus den gelben Zacken der vorigen Form bestand. Bisweilen waren rote Kryställchen angewachsen.

pulvertem oliven Bleioxyd gesättigter 15 facher Natronlauge. Beim Auswässern wurden die kleinsten Teilchen nach Möglichkeit abgeschwemmt.

a) Bleigehalt: 92,51, 92,54 % Pb.

b) Mikroskop. Bef.: Regelmäßige, derbe tetraedrische Kryställchen, gelblich bis dunkelrot, oft mit kleineren bewachsen. Selten erscheint auch eine grünliche, große Nadel der oliven Modifikation.

Weißes (hydratisches) Bleioxyd: 1. Ein Teil dieses Präparates wurde nach Pleissner³⁷⁾ in ähnlicher Weise hergestellt wie Oliv 1; nur wurde die Fällung in der Kälte vorgenommen. Es bildete sich ein schwerer weißer Niederschlag. In einem Falle mißlang der Versuch dadurch, daß kurz vor Ende, d. h. als das Barytwasser fast verbraucht war, sich plötzlich die Flüssigkeit klärte und die gelben Flitter des Oxyds ausfielen. Aus Glasstones Versuchen³⁸⁾ geht ebenfalls hervor, daß gerade bei verdünnten Laugen die Tendenz zur Bildung des wasserfreien Oxydes größer ist als in konzentrierteren.

2. Bequemer ist die Herstellung nach E. Müller³⁹⁾ mit Natronlauge statt Barytwasser. Der Versuch wurde so ausgeführt, daß wieder die Bleiacetatlösung (175 g Salz in 1500 ccm Wasser) in sehr feinem Sprühregen zur Natronlauge (500 ccm 2/1 normal; carbonatfrei) trat. Die Flüssigkeit wurde durch einen kohlenstofffreien Luftstrom in Bewegung gehalten. Die Dauer der Fällung betrug 3 Stunden. Das mehrmalige Dekantieren geschah ebenfalls unter CO₂-Abschluß, das Trocknen mit Alkohol und Äther und weiter über Calciumchlorid im Vakuumexsiccator. Die nach beiden Verfahren erhaltenen Präparate waren identisch. Beim Auswässern waren die kleinsten Teilchen möglichst abgeschwemmt worden.

a) Bleigehalt im Präparat nach 1.: 89,75, 89,84; nach 2.: 89,82, 89,78 % Pb. Der Zusammensetzung 5PbO.2H₂O entspricht: 89,93 % Pb; 8,18 % H₂O.

b) Mikroskop. Bef.: Das mikroskopische Bild zeigte deutlich, daß beide Präparate aus sehr kleinen, glitzernden Kryställchen bestanden. Bisweilen ließen sich deutliche Krystallformen unterscheiden. Das Mischprodukt, das bei einem nach 1. mißlungenen Versuch gesondert gewonnen worden war, zeigte größere Kryställchen und daneben, deutlich verschieden, viele rhombische Wachstumsformen der oliven Oxydkrystalle.

Leitfähigkeitswasser: Zum letztmaligen Auswässern der Oxydpräparate, zum Herstellen verdünnter Laugen sowie zu allen Löslichkeitsversuchen in Wasser wurde Leitfähigkeitswasser von Kahlbaum benutzt. Es hatte die ziemlich hohe spezifische Leitfähigkeit von $1,70 \cdot 10^{-6}$ rez. Ohm (25,0° C). Nach Versuchen von Herrn Dr. Piater⁴¹⁾

⁴¹⁾ Nachdem einige Zeit kohlenstofffreie Luft durch das Wasser geleitet worden war, hatte es nur noch eine Leitfähigkeit von $0,57 \cdot 10^{-6}$. Aus Gründen, die bei der Deutung der Ergebnisse erörtert werden sollen, war die Entfernung der geringen Kohlensäuremenge aus dem Leitfähigkeitswasser nicht nötig.

schien es sich im wesentlichen nur um eine Verunreinigung durch Kohlensäure zu handeln.

Natronlauge: Die Laugen wurden durch Verdünnen einer 16fachen bereitet. Letztere war aus Ätznatron (Merck, puriss. e natrio) nach Sörensen⁴³⁾ hergestellt worden und dürfte weitgehend carbonatfrei sein.

Allgemeine Methode.

Zu den meisten Versuchen dienten gut gereinigte und ausgedämpfte Glasflaschen von etwa 110 ccm Inhalt mit eingeschliflenen Stopfen. Letztere wurden nach Eintauchen in heißes Paraffin oder nach Einfetten mit Vaseline fest eingedreht und noch durch mehrmaliges Eintauchen des Flaschenhalses in flüssiges Paraffin von außen gedichtet, so daß der Verschluss wohl völlig zuverlässig war.

Alle Versuche wurden in zwei größeren Thermostaten bei 25,0° C ausgeführt. Die Temperatur ließ sich auf mindestens 0,1° genau einstellen. Bisweilen kamen leider infolge technischer Mängel größere Schwankungen (um mehrere Grad) vor; dann wurde stets nach Einstellen der richtigen Temperatur und Umschütteln der Flaschen mindestens noch 4 Stunden vor Ausführung einer Bestimmung gewartet.

Um den Einfluß des Schüttelns auf das endgültige Gleichgewicht selbst kennen zu lernen, wurden bei den ersten Proben die Versuchsflaschen im Thermostaten rotiert (etwa 30—40 Umdrehungen pro Minute). Späterhin geschah dies nicht mehr; die Flaschen wurden nur möglichst täglich mehrere Male umgedreht, so daß dabei der Bodenkörper langsam durch die Flüssigkeit glitt.

Das Filtrieren erfolgte durch Absaugen der blanken, über dem Bodenkörper stehenden Flüssigkeit aus der Versuchsflasche mit Hilfe einer Schottschen Filtervorrichtung⁴⁴⁾ in eine kleine Saugflasche. Während des Abfiltrierens befand sich die Versuchsflasche sowie der Teil der entsprechend gebogenen Saugröhre, der die Filterplatte enthielt, im Thermostatenwasser. Die beim Absaugen der Flüssigkeit neu in die Versuchsflasche eintretende Luft mußte erst ein Natronkalkrohr passieren.

Um den Einfluß einer eventuellen Adsorption von gelösten Stoffen durch das Filter⁴⁵⁾ möglichst auszuschalten, wurde das Filtrieren folgendermaßen ausgeführt: Es wurde so lange gesaugt, bis die Filterplatte von Flüssigkeit gerade benetzt war. Zur Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes wurde erst 5 Minuten gewartet und der dann übergesaugte erste Anteil Flüssigkeit verworfen. Von dem folgenden Hauptteil des Filtrats wurde sofort die zur Analyse nötige Menge abpipettiert, bisweilen auch die Flüssigkeit in der Saugflasche selbst abgewogen, wenn

⁴³⁾ Biochem. Zeitschr. 21, 186 (1909).

⁴⁴⁾ Nähere Beschreibung bei E. Laue, Z. f. anorg. u. allg. Chem. 165, 342 (1927). Das Filter brauchte in der Regel nicht erst mit Niederschlag verstopft zu werden.

⁴⁵⁾ Über diese Störung bei Papierfiltern z. B. F. Kohlrausch u. L. Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte 1898, S. 129.

die Gefahr bestand, daß beim Abpipettieren durch Hinzutreten von Kohlensäure Bleicarbonat ausfallen könnte. Nach jeder Filtration wurde die Filtereinrichtung gereinigt und getrocknet.

Die Bleibestimmung erfolgte nach Neutralisation mit Salpetersäure durch Elektroanalyse, bei Bleimengen unter 0,05 g mit Mikroelektroden.⁴⁰⁾ Deshalb brauchten meist nur 5—50 ccm abfiltriert zu werden. Die Versuchsfiasche mit dem Rest der Flüssigkeit wurde dann rasch wieder zuparaffiniert, und der Versuch wurde weitergeführt.

Störende Einflüsse bei Löslichkeitsbestimmungen

Bei der Besprechung der Literaturangaben war erwähnt worden, daß S. Glasstone und Applebey und Reid sehr unterschiedliche Resultate erhalten hatten, wenn sie bei Ausführung der Löslichkeitsversuche die Flüssigkeit verschieden stark bewegten, und daß insbesondere die letzteren die tieferen Resultate als allein richtig ansahen. Zur Klärung dieser Frage wurden sehr zahlreiche Versuche ausgeführt, deren Ergebnisse im folgenden besprochen werden sollen.

1. Teilchenzerkleinerung durch Rotieren

Um in kurzer Zeit Sättigung zu erreichen, werden bei Löslichkeitsuntersuchungen meist die Versuchsfiaschen geschüttelt oder rotiert. Hierbei wird unter Umständen der Bodenkörper fein zerrieben und muß dann, der verringerten Teilchengröße entsprechend⁴¹⁾, eine erhöhte Löslichkeit zeigen.

Daß diese Fehlerquelle bei Bleioxyd in verdünnter Lösung beträchtlich werden kann, ließ sich an Leitfähigkeitsmessungen wäßriger Bleioxydlösungen zeigen, die mit dem

⁴⁰⁾ z. B. W. Ostwald, Z. f. phys. Chem. 34, 405 (1900); Hulett, daselbst 47, 351 (1904); v. Steinwehr, Z. f. Elektrochem. 12, 578 (1906). — Es könnte Zweifel erwecken, ob die Arbeit der Absplitterung feinsten Teilchen durch die Kräfte, die auf die gröberen Bleioxydteilchen infolge der Rotierbewegung wirken, wirklich geleistet werden kann. Es ist indessen zu berücksichtigen, daß die olive Bleioxydmodifikation sehr leicht spaltbar ist, und daß die Nadeln und Zacken von Oliv 4 nur Wachstumsformen sind, also instabile Gebilde, die mechanischen Angriffen weniger leicht standhalten. Da die Erscheinung auch mit der Zeitdauer des Rotierens immer stärker wurde, erscheint die gegebene Erklärung nicht unmöglich, zumal eine andere nicht gefunden werden konnte. Eine Peptisation trat, wie der Augenschein lehrte, eher als Folgeerscheinung der Zerkleinerung ein.

größten Präparat, oliv 4, ausgeführt wurden (10 g Bodenkörper auf 50 ccm Wasser).

Die spezifische Leitfähigkeit einer Lösung (rez. Ohm · 10⁶) betrug nach

15 Min. Rotieren: 31,4	1 Stde.: 45,6	144 Stdn.: 48,2
30 " " : 38,1	18 Stdn.: 44,8	215 " : 42,5
1 Stde. " : 46,1	48 " : 44,0	811 " : 42,0
Rotieren beendet; dieselbe Lösung weiter beobachtet nach:	94 " : 48,6	888 " : 41,6
	Richtiger Wert vermutlich: 80-85 (S. 347).	

Bereits nach kurzem Rotieren sah die Flüssigkeit etwa wie Milch aus, und auch nach Beendigung des Versuches war die Lösung noch nicht durchsichtig geworden, obwohl sich schon ein gut Teil eines sehr feinen, gelblichweißen Pulvers abgesetzt hatte.

In Laugen wurden einige Versuchsreihen mit den oliven Präparaten ausgeführt, wobei die Lösungen teils rotiert, teils nach dem Verfahren von Applebey und Reid nur täglich umgedreht wurden. Für einige Versuche wurden innen paraffinierte Flaschen benutzt (im folgenden mit paraff. bezeichnet).

Bei den rotierenden Lösungen mußte vor dem Abfiltrieren — bisweilen mehrere Stunden — gewartet werden, bis sich die Flüssigkeit geklärt hatte. Der Bodenkörper wurde durch das Schütteln deutlich zerrieben und zum Teil in der Flüssigkeit suspendiert. Die erhaltenen Filtrate zeigten dagegen selbst im Beleuchtungsapparat keine Trübung.

a) 0,100 n. NaOH.

Nach Rotieren (0,0997 n.; für die Elektrolyse wurden 100 ccm abpipettiert, so daß etwa 0,15 g PbO₂ zur Abscheidung kamen):

Präparat: oliv 1. Nr.	g Bodenkörper /ccm Lauge	Rotierdauer	gelöst: Mole/Liter
5	0,25/110	14 Stdn.	6,07
6	0,35/110	18 "	6,25
24	0,50/110	168 "	6,71
18	0,50/110	240 "	6,73 · 10 ⁻³

Nicht rotiert (0,09948 n.; Mikroelektrol.: 15 mg PbO₂).

Präparat: oliv 1.

Nr. 68 ⁴⁶ : 0,45/90	Nr. 64: 0,50/110	Nr. 65: 0,50/110; paraff.
a) 11 Tage: 6,07	a) 188 Tage: 6,37	a) 98 Tage: 6,54
b) 32 " : 6,31	b) 188 " : 6,39	b) 179 " : 6,88 · 10 ⁻³
c) 98 " : 6,25		
e1) 176 " : 6,38		
e2) 176 " : 6,29		

⁴⁶) Die frisch angesetzten Versuche sind fortlaufend numeriert. 68 a, 68 b usw. bedeutet, daß von dem Versuch 68 zu verschiedenen

Präparat: oliv 3.

Nr. 153: 4,0/80

a) 5 Tage: 4,56

b) 14 „ : 5,67

c) 21 „ : 5,94

d) 28 „ : 6,02

Nr. 154: 4,0/80

a) 90 Tage: 6,11

b) 46 „ : 6,52

c) 62 „ : 6,82

d) 75 „ : $6,49 \cdot 10^{-3}$

b) 1,00 n. NaOH (Elektrolyse: 0,18—0,30 g PbO₂).

Nach Rotieren (0,9981 n.).

Präparat: oliv 1.	Nr.	g Bodenkörper /ccm Lauge	Rotier- dauer	gelöst: Mole/Liter
	8	0,45/80	18 Stdn.	5,419
	4	0,60/80	42 „	5,629
	8	0,75/80	64 „	5,825
	15	0,75/80	240 „	$6,181 \cdot 10^{-3}$

Der wahrscheinlichste Wert der Standversuche (paraff. Flasche) war $5,828 \cdot 10^{-3}$ (vgl. S. 847).

c) 5,010 n. NaOH (Elektrolyse: 0,20 g PbO₂).

Es wurde nur eine Reihe Rotierversuche ausgeführt:

Präparat: oliv 1.	Nr.	Rotier- dauer	gelöst: Mole/Liter
Bodenkörpermenge:	1	18 Stdn.	1,586
0,8 g/10 ccm Lauge	2	22 „	1,549
	7	64 „	1,572
	14	240 „	$1,692 \cdot 10^{-1}$

Das Typische an den Ergebnissen der Rotierversuche mit Lauge ist eine verhältnismäßig rasche Sättigung und bei längerer Rotierdauer ein langsames Weiteransteigen der gelösten Bleimenge. Hierbei werden nur um einige Prozent höhere Werte erreicht als bei den Standversuchen. Diese größere Löslichkeit dürfte wohl wiederum auf die Teilchenzerkleinerung durch das Schütteln zurückzuführen sein.⁴⁷⁾

Zeiten Flüssigkeit zur Analyse entnommen wurde. 63e1 und 63e2 sind Parallelanalysen vom gleichen Filtrat 63e. 0,45/80 usw. bedeutet 0,45 g Bodenkörper auf 80 ccm Flüssigkeit. Die Löslichkeitswerte sind sämtlich Mole/Liter (25,0° C).

⁴⁷⁾ Zerreiben des Oxyds im Mörser muß also ebenfalls unterbleiben. Beim Reiben wandelt sich außerdem das olivenfarbene Oxyd zum Teil in rotes um [vgl. Ruer (28)]. Von einem Präparat PbO Kahlbaum (p. anal. mit Garantieschein; gelbliches Pulver, enthielt deutlich rote Teilchen) erhielt ich beim Rotieren mit 5 n. NaOH um 10% tiefere, mit 1 n. um 1% tiefere und mit 0,1 n. um 7% höhere Werte als mit

Die Ergebnisse beim Rotieren entsprechen — unter Berücksichtigung meiner höheren Versuchstemperatur — etwa denen, die Glasstone erhielt (S. 328). Die der Standversuche sind dagegen wesentlich höher als die Werte der anderen Autoren (S. 343). Eine Übersättigung ist bei meinen Versuchen wohl ziemlich ausgeschlossen, da die Präparate völlig frei von dem weißen, sog. hydratischen Bleioxyd und sehr weitgehend auch von kleinsten Teilchen waren und selbst beim Umdrehen der Flaschen jedes kräftige Schütteln vermieden wurde. Auch bei den grobkörnigen Präparaten (Nr. 153, 154) zeigt sich ein allmähliches Steigen der gelösten Bleimenge, bis der Wert für oliv 1 etwa erreicht ist.

2. Geringe Reaktionsfähigkeit

Die Fehler bei den Standversuchen können viel größer werden als bei den Rotierversuchen infolge der geringen Reaktionsfähigkeit der beiden Oxydmodifikationen. Der langsame Verlauf der Auflösung zeigt sich am deutlichsten bei den Leitfähigkeitsmessungen.

Das Oxyd wurde im Leitfähigkeitsgefäß mehrmals mit Leitfähigkeitswasser aufgeschwemmt und dekantiert. Nach Temperaturnausgleich wurde fest verschlossen und zuparaffiniert. Durch Drehen des Gefäßes wurde der Bodenkörper öfters umgeschüttelt. Die spezifische Leitfähigkeit (25,0°; rez. Ohm · 10°) betrug z. B. nach

10 g oliv 4/50 ccm	5 g oliv 2/35 ccm	10 g PbO de Haën/35 ccm
5 Min.: 5,7	5 Min.: 24,1	30 Min.: 30,8
1 Stde.: 12,4	1 Stde.: 25,1	3 Stdn.: 33,1
2 Stdn.: 15,7	2 Stdn.: 26,5	7 „ : 33,7
18 „ : 22,3	19 „ : 28,0	24 „ : 34,8
42 „ : 25,6	42 „ : 28,9	32 „ : 35,3
140 „ : 27,5	139 „ : 30,8	78 „ : 36,0
453 „ : 32,7	332 „ : 31,9	

Bei mehreren Aufgüssen auf denselben Bodenkörper zeigte sich etwa der gleiche Verlauf. Da keine Übereinstimmung bei Versuchen mit verschiedenen Präparaten innerhalb zulässiger Versuchszeiten (siehe hierüber nächsten Abschnitt) erlangt werden konnte, wurde von diesen

Präparat oliv 1. Scheinbar macht sich bei solchen Mischungen also in konzentrierteren Laugen mehr der Löslichkeiterniedrigende Einfluß der roten, in verdünnteren Laugen mehr der Löslichkeitserhöhende Einfluß der sehr kleinen oliven Teilchen bemerkbar.

Zahlen kein weiterer Gebrauch gemacht. Das letzte Präparat war ein rein kanariengelbes, feines Pulver (de Haën, pro anal.), das vor dem Versuch durch öfteres Dekantieren mit Leitfähigkeitswasser von den allerkleinsten Teilchen befreit worden war. Trotzdem werden vielleicht die Werte der letzten Reihe infolge der geringen Teilchengröße und auch infolge des im nächsten Abschnitt geschilderten Einflusses zu hoch sein. W. Böttger²⁵⁾, R. Ruer²⁶⁾ und M. Pleissner²⁷⁾ erhielten beim Rotieren ebenfalls für verschiedene Präparate unterschiedliche Leitfähigkeitswerte.

Die Versuche mit dem roten Oxyd verliefen ähnlich; es wurde z. B. folgende Reihe gemessen (25,0°; rez. Ohm, 10°):

nach 30 Min.:	9,2	48 Stdn.:	18,6
1 Stde.:	10,4	68 „:	17,8
2 Stdn.:	11,9	97 „:	17,9
16 „:	14,4	212 „:	18,6

8. Auflösung von Alkali aus dem Glas

Bei allen Versuchen in nicht paraffinierten Flaschen wurde deren Glas nach kurzer Zeit sichtlich angegriffen, und allmählich setzte sich das Bleioxyd fest an der Gefäßwand an.⁴⁵⁾ Die Folge der Korrosion des Glases ist erstens, daß Alkali aus dem Glas in die Lösung gelangt; dieser Einfluß wirkt — außer bei sehr kleiner OH'-Konzentration (S. 348) — löslichkeitserhöhend. Zweitens hüllt die frei werdende Kieselsäure das Bleioxyd ein, bzw. es erfolgt Bildung von Bleisilicat, wodurch die Auflösung des Bodenkörpers gehemmt wird, und eventuell die Bleikonzentration in der Lösung sogar wieder abnimmt. Zunächst sei die Größe des löslichkeitserhöhenden Einflusses festgestellt.

Zugleich mit den Versuchsfaschen, die Bleioxydpräparate enthielten, waren solche aus gleichem Material (gewöhnliche Reagenzflaschen; gut ausgedämpft), nur mit Lauge gefüllt, in den Thermostaten gestellt worden. Die Titrationsen erfolgten mit Wägebüretten und mit Dimethylgelb als Indicator; es wurde eine Indicatorkorrektur⁴⁶⁾ angebracht. Die Normalität der Laugen änderte sich folgendermaßen:

⁴⁵⁾ Vgl. auch die Beobachtungen von R. Ruer (28) und von M. Pleissner (27). Gleich starke Störungen hat J. K. Gjaldbaek [Z. anorg. u. allg. Chem. 144, 145 (1925)] bei Versuchen mit MgO beobachtet.

⁴⁶⁾ Vgl. A. Richter, Z. anal. Chem. 65, 209 (1924).

	0,9978		0,9978	Paraff. Flasche:	0,9978
115 Tage:	1,0080	115 Tage:	1,0089	115 Tage:	0,9984
185 „ :	1,0066	185 „ :	1,0087		
245 „ :	1,0090	245 „ :	1,0092	245 „ :	1,0004
				Paraff. Flasche:	
			0,09948		0,09948
172 Tage:	0,1021	172 Tage:	0,0997		
232 „ :	0,1037	232 „ :	0,1005		

Bei $\frac{1}{10}$ n. NaOH beträgt der Fehler für die in der nicht paraffinierten Flasche aufbewahrte Lauge über 4^o/_o; in verdünnterer Lauge wird er noch größer sein.

In Anwesenheit von Bleioxyd erfolgt die Korrosion sehr viel stärker. So wurden z. B. die Versuchsergebnisse in $\frac{1}{10}$ (0,00998 n.) NaOH in nicht paraffinierten Flaschen vollständig entstellt (nicht rotiert; Mikroelektrolyse 3—15 mg PbO₂):

Präparat: weiß.

Bodenkörpermenge: 0,2 g/110 ccm.

Nr. 113a: 184 Tage: 4,91 paraff.; Nr. 114, 1: 207 Tage: 9,26
b: 202 „ : 8,05 2: 207 „ : 9,29.10⁻⁴

Bodenkörpermenge: 2,0 g/110 ccm.

Nr. 115a: 184 Tage: 12,5 paraff.; Nr. 116, 1: 208 Tage: 9,88
b: 203 „ : 12,3 2: 208 „ : 9,82.10⁻⁴

Präparat: oliv 1.

Bodenkörpermenge: 0,2 g/110 ccm.

Nr. 109a: 188 Tage: 6,56 paraff.; Nr. 110, 1: 205 Tage: 6,17
b: 201 „ : 6,60 2: 205 „ : 6,13.10⁻⁴

Bodenkörpermenge: 2,0 g/110 ccm.

Nr. 111a: 188 Tage: 8,45 paraff.; Nr. 112, 1: 205 Tage: 6,99
b: 202 „ : 8,64 2: 205 „ : 7,11.10⁻⁴

Nach den Versuchen Nr. 113, 115, 109 und 111 hätte man den Schluß ziehen müssen, die in Lösung gegangene Bleimenge sei stark von der Menge des Bodenkörpers abhängig. Wie die Kontrollversuche mit paraffinierten Flaschen zeigen⁶⁹⁾, ist dies jedoch nicht der Fall. Bei den Versuchen in Glasflaschen sind die Ergebnisse durch die erwähnten Fehler entstellt. Bei Versuch Nr. 113 (sehr kleine Menge Bodenkörper!) überwiegt sichtlich der Einfluß der Verkieselung, bei Nr. 115 und 111 der Alkalifehler.

⁶⁹⁾ Wegen der Differenz zwischen den Ergebnissen von Nr. 110 und 112 vgl. S. 341.

Kürzt man durch Verwendung von viel Bodenkörper die Versuchsdauer ab, so werden die Nebenreaktionen weniger merklich. Die erhaltenen Werte stimmen annähernd mit denen der Versuche in paraffinierten Flaschen überein (0,01004 n. NaOH; Bodenkörpermenge: 10,0 g/110, nicht rotiert; Mikroelektrol. 8—15 mg PbO_2).

Präparat: weiß.

Präparat: oliv s.

7 Tage: 9,56	28 Tage: 9,39	5 Tage: 6,46	28 Tage: 6,76
14 „ : 9,41	37 „ : 9,60	14 „ : 6,87	39 „ : 6,71
22 „ : 9,50	59 „ : 10,1	21 „ : 6,89	62 „ : 6,77 · 10 ⁻⁴ .

Die Störungen sind am größten in wäßriger Lösung. Dies zeigt sich deutlich bei den Leitfähigkeitsmessungen. Wird zu einer Lösung von Bleioxyd in Wasser sehr wenig Alkali zugesetzt, so muß die Konzentration der Bleiionen sinken, wenn das Löslichkeitsprodukt konstant bleibt. Es ist rechnerisch leicht zu übersehen, daß — besonders infolge der hohen Wanderungsgeschwindigkeit der Hydroxylionen, deren Konzentration ja steigt, — die Leitfähigkeit größer werden muß, wenn nicht noch die Verkieselung des Bodenkörpers einen Einfluß ausübt.

Wegen der langsamen Sättigung bei den oliven Präparaten (S. 336) konnte bei diesen Versuchen das Vorhandensein des Fehlers nicht sicher erkannt werden; beim weißen Produkt war es dagegen leicht möglich. Es sei ein typisches Beispiel für den Gang der spezifischen Leitfähigkeit (Gefäß aus Jenaer Geräteglas; nicht rotiert; 25,0°) angeführt. Sie betrug in rez. Ohm · 10⁶ nach

5 Min.: 38,1	19 Std.: 38,4	112 Std.: 40,1
15 „ : 38,1	45 „ : 39,4	142 „ : 40,4
30 „ : 38,1	68 „ : 39,5	167 „ : 40,8
1 Std.: 38,2	87 „ : 39,8	

Der Anfangswert blieb mehrere Stunden lang auch bei häufigem Umschütteln annähernd konstant. Bei verschiedenen Bodenkörpermengen (10 g und etwa 1 g) und ebenso bei mehreren Aufgüssen von Leitfähigkeitswasser auf denselben Bodenkörper betrug stets die Anfangsleitfähigkeit etwa 38,2 · 10⁻⁶ rez. Ohm.

1. Aufguß	2. Aufguß	3. Aufguß	4. Aufguß
15 Min.: 38,2	15 Min.: 38,4	30 Min.: 38,4	15 Min.: 38,2
1 Std.: 38,2	1 Std.: 38,3	2 Std.: 38,2	8 Std.: 38,2
19 „ : 38,4	18 „ : 38,7	16 „ : 38,6	24 „ : 39,1
97 „ : 39,9	92 „ : 40,6	97 „ : 41,7	

Es dürfte gewiß sein, daß nur der zuerst beobachtete Wert der Löslichkeit des Präparats in Wasser entspricht, und daß der weitere Anstieg durch den Alkalifehler bedingt ist, zumal sich auch die Nebenreaktion durch Festsetzen des Bodenkörpers am Glas deutlich bemerkbar machte. Wie aus den Leitfähigkeitsdaten nach etwa 97 Stunden ersichtlich, wurde der Angriff auf das Glas bei den späteren Aufgüssen, also bei langer Versuchsdauer, immer stärker.

4. Verkieselung des Bodenkörpers

Wie schon bemerkt, erfolgt dieser Vorgang gleichzeitig mit dem Vorhergehenden. Wurde 0,1 g vom oliven, roten oder weißen Präparat mit 110 ccm Wasser oder $\frac{1}{1000}$ n. NaOH etwa 200 Tage lang unter täglichem Umschütteln stehen gelassen, so war nach dieser Zeit in keinem Fall mehr Blei in der Lösung nachzuweisen.

Bei einem Versuch, bei dem 1 g des weißen Präparats 206 Tage unter Leitfähigkeitswasser aufbewahrt worden war, wurde nach Abspülen des lockeren Oxyds der Rest in Salpetersäure gelöst und Blei und Kieselsäure in der Lösung bestimmt. Das Verhältnis $\text{PbO}:\text{SiO}_2$ war 3,4:1. Nach 211 Tage langem Aufbewahren von 1 g olivem Oxyd unter Leitfähigkeitswasser wurde der gesamte Bodenkörper analysiert; das Verhältnis $\text{PbO}:\text{SiO}_2$ war sogar 2,1:1.

Weiterhin wurden nach Beendigung der meisten Versuche die Bodenkörper mikroskopisch untersucht. Vor allem bei längeren Versuchen mit dem roten Oxyd ließ sich stets eine mehr oder weniger große Verkieselung erkennen. Oft waren die Kryställchen fast völlig in Flocken eingehüllt. Bei den Versuchen mit dem oliven Oxyd war in $\frac{1}{10}$ und $\frac{1}{2}$ n. Lauge ebenfalls bereits nach 3—4 Wochen der Bodenkörper mit weißen Flocken bedeckt.

Auch die Filtrate einiger Versuche, z. B. in $\frac{1}{10}$ n. Lauge, zeigten im Beleuchtungsapparat eine sehr feine Trübung, die nach Ansäuern der Lösung bedeutend stärker wurde und sichtlich von Kieselsäure bzw. Bleisilicat herrührte.⁶¹⁾

Die Verkieselung beginnt bereits bei der Herstellung und beim Auswässern der Präparate. Auch beim Wässern von grobkristallinem Oxyd mit ausgekochtem, also ziemlich kohlenstoffreiem Wasser und unter Verschuß mit einem Natronkalkrohr zeigte sich nach kurzer Zeit eine milchige Trübung, und allmählich setzte sich ein weißliches Pulver ab.

⁶¹⁾ Bei der mikroelektrolytischen Bleibestimmung störten kleine Mengen Kieselsäure nicht, wie sich bei Parallelbestimmungen zeigte, vor deren Ausführung die Kieselsäure abgeschieden worden war.

Eine kleine Menge konnte, mit viel Bleicarbonat gemischt, gewonnen werden, und es ließ sich wenigstens qualitativ Kieselsäure darin nachweisen. Von einem 5 Wochen lang gewässerten Präparat erhielt W. Böttger⁵⁶⁾ eine sehr geringe Leitfähigkeit.

M. Pleissner⁵⁷⁾ bekam in wäßriger Lösung nach 70 Stunden Rotieren Maxima der Löslichkeit und zugleich der Leitfähigkeit; während jedoch die gravimetrischen Löslichkeitswerte bei verschiedenen Präparaten gut übereinstimmen (8,07; 8,07; 8,10), unterscheiden sich die Leitfähigkeitswerte auch hier (für 18°: 18,9; 20,2; 19,5). Pleissner hat sehr starke Korrosion des Glases beobachtet, so daß seine Leitfähigkeitswerte ebenfalls etwas unsicher sind (Alkalifehler!).

Im folgenden seien noch drei Versuchsreihen mit dem roten Oxyd angeführt. Sie zeigen deutlich, daß bei mäßiger Bodenkörpermenge — zumal in verdünnter Lauge — der Gleichgewichtszustand PbO-Lauge überhaupt nicht erreicht wird. Auch bei sehr großer Bodenkörpermenge geht die Auflösung infolge der entgegengesetzt wirkenden Nebenreaktion äußerst langsam vor sich.

Zugleich ist ersichtlich, daß das Hilfsmittel, die Flaschen zu paraffinieren, in verdünnter Lauge völlig versagt. Scheinbar wird die Oberfläche des Bodenkörpers verschmiert. Außerdem lösten sich in der $\frac{1}{100}$ n. Lauge Bestandteile des Paraffins auf⁵⁸⁾, die beim Ansäuern wieder ausfielen. Dies trat um so stärker ein, je weniger Bleioxyd gelöst war. Beim oliven Oxyd war die Störung weit schwächer (vgl. Nr. 110 und 112, S. 338), beim weißen kaum vorhanden (vgl. Nr. 114 und 116, S. 338).

Bei den Versuchen mit kleiner Bodenkörpermenge (Nr. 62, 106 und 107) sinkt sogar die Bleikonzentration wieder. Diese resultiert zu jeder Zeit aus der Auflösungsgeschwindigkeit und der Geschwindigkeit der Bleisilicatbildung. Bei fortschreitender Verkieselung der Oberfläche des Bodenkörpers ist ein beträchtliches Abnehmen der Auflösungsgeschwindigkeit zu erwarten: Allmählich überwiegt die Bildung sehr schwer löslichen Bleisilicates, und die Bleikonzentration in der Lösung nimmt ab.

⁵⁸⁾ Bei Versuch Nr. 105, S. 342, 2–5 mg auf 50 ccm Lösung; bei Nr. 108 wesentlich mehr.

a) 0,9978 n. NaOH (Elektrolyse: 0,08—0,18 g PbO₂):

Nr. 44: 8,20/110	Nr. 180: 10,0/60	Nr. 179: 20,0/110
a) 10 Tage: 2,791	a) 88 Tage: 3,559	a) 17 Tage: 3,780
b) 81 „ : 3,202	b1) 49 „ : 3,460	b) 27 „ : 3,728
c) 76 „ : 3,212	b2) 49 „ : 3,460	c) 88 „ : 3,697
d) 192 „ : 3,274		d) 49 „ : 3,744 · 10 ⁻³
Nr. 45: 1,80/60	Nr. 46: 1,80/60; paraff.	
a1) 219 Tage: 3,416	a) 115 Tage: 3,688 · 10 ⁻³	
a2) 219 „ : 3,416		
b) 230 „ : 3,412		

b) 0,0994 n. NaOH (Mikroelektrolyse: 4—20 mg PbO₂):

Nr. 62: 0,45/90	Nr. 182: 10,0/55	Nr. 181: 20,0/110
a) 11 Tage: 2,41	a) 88 Tage: 4,07	a) 14 Tage: 3,45
b) 82 „ : 2,44	b1) 50 „ : 4,47	b) 27 „ : 4,06
c) 95 „ : 2,39	b2) 50 „ : 4,37	c) 88 „ : 4,45
d) 154 „ : 1,96		d) 49 „ : 4,65 · 10 ⁻³
e) 174 „ : 1,58		

Nr. 61: 0,50/110; paraff.

a) 108 Tage: 3,60
b) 178 „ : 2,86 · 10 ⁻³

c) 0,01004 n. NaOH (Mikroelektrolyse: bis 4 mg PbO₂):

Nr. 106: 0,20/110	Nr. 108: 2,00/110	Nr. 188: 20,0/110
a) 88 Tage: 2,37	a) 88 Tage: 2,80	a) 14 Tage: 3,68
b) 92 „ : 1,40	b) 92 „ : 2,91	b) 27 „ : 3,52 · 10 ⁻⁴
Nr. 107: 0,20/110	Nr. 104: 2,00/110	Nr. 184: 20,0/110
a) 183 Tage: 0,45	a) 183 Tage: 3,48	a) 98 Tage: 4,28
b) 201 „ : 0,56	b) 201 „ : 3,40	b) 50 „ : 4,50 · 10 ⁻⁴

Nr. 108: 0,20/110; paraff.

1. 204 Tage: 0,00
2. 204 „ : 0,00

Nr. 105: 2,00/110; paraff.

1. 203 Tage: 1,75
2. 203 „ : 1,78 · 10 ⁻⁴

Wie schon bei den Versuchen mit dem olivenfarbenen Oxyd (S. 336) hervorgehoben wurde, erscheint es kaum wahrscheinlich, daß bei meinen Versuchen eine merkliche Übersättigung vorliegt. Vielmehr werden die Werte von Applebey und Reid und auch die für das olive Oxyd von Glasstone durch den Kieselsäurefehler stark entstellt sein. Die sehr zweckmäßigen Versuche Glasstones, Lösungen, die durch Schütteln mit dem weißen Präparat gesättigt worden waren, mit dem roten Oxyd längere Zeit stehen zu lassen, lieferten

Werte, die mit meinen Zahlen annähernd übereinstimmen, z. B. in 1 n. NaOH:

Applebey . 20,0°:	rot: $1,40 \cdot 10^{-2}$	oliv: $2,87 \cdot 10^{-2}$
Glasstone . 25,0°:	$8,49 \cdot 10^{-2}$	$8,9 \cdot 10^{-2}$ (20°)
Diese Vers. 25,0°:	$8,71 \cdot 10^{-2}$	$5,82 \cdot 10^{-2}$

Einen besonders interessanten Verlauf zeigten Versuche, bei denen Bleioxyd mit 0,9988 n. NaOH zuerst einige Stunden erhitzt und dann erst auf 25,0° abgekühlt worden war, um so das Gleichgewicht von Übersättigung aus zu erreichen.

Das Erhitzen und Abkühlen geschah im Wasserbad; die Lösung befand sich dabei in einer Hohlkugel aus getriebenem Kupfer (im folgenden mit Cu bezeichnet) oder in einer Platinf flasche (Pt), unter Verschluss mit einem Natronkalkrohr. Glasgefäße wurden beim Erhitzen von der Lauge zu heftig angegriffen. Auch die Kupferkugel wurde etwas korrodiert; es bildete sich CuO, und die Lauge sah durch gelöstes Kupferoxyd schwach blau aus. Nach dem Abkühlen wurden die Lösungen meist in Glasflaschen umgefüllt.

Präparat: oliv 8.		
Nr. 188: 10/60; Cu 18 Stdn. auf 100°; blieb im Cu-Gefäß	Nr. 187: 10/60; Cu 8 Stdn. auf 100°	Nr. 192: 10/60; Pt 7 Stdn. 100°, 14 Stdn. 70° langsam abgekühlt
a) 9 Tage: 6,522	a) 2 Tage: 9,647?	a) 28 Tage: 7,424
b1) 21 „ : 6,187	b) 8 „ : 9,787	b) 41 „ : $7,802 \cdot 10^{-2}$
b2) 21 „ : 6,187	c) 34 „ : 7,360	
Präparat: oliv 2		
Nr. 191: 10/110; Pt 7 Stdn. auf 100°	Nr. 193: 10/60; Pt 7 Stdn. auf 100°	Nr. 194: 20/80; Pt 8 Stdn. 100°, 1 Stde. 60° langsam abgekühlt
a) 1 Tag: 12,27	a) — Tage: 9,38	a) 5 Tage: 9,56
b) 7 Tage: 7,676	b) 32 „ : 7,662	b) 16 „ : 8,987
c) 29 „ : 7,364	c) 42 „ : 7,472	c) 31 „ : 8,582
d) 42 „ : 7,364		d1) 41 „ : 8,040
		d2) 41 „ : $8,028 \cdot 10^{-2}$

Die Gleichgewichtswerte für 25,0° sind (s. unten):

rot . . .	$8,71 \cdot 10^{-2}$
oliv . . .	$5,82 \cdot 10^{-2}$
weiß . . .	$7,29 \cdot 10^{-2}$

Obwohl die Flaschen täglich öfters umgeschüttelt wurden, hatte sich also in keinem Falle das dem Bodenkörper entsprechende Gleichgewicht innerhalb der Versuchszeit eingestellt. Vor allem zeigt sich hierin wieder die große Reaktionsträgheit

der Gleichgewichtseinstellung PbO , fest \rightleftharpoons PbO , gelöst in NaOH . Aus dem bedeutend tieferen Wert von Versuch Nr. 188, bei dem die Lösung nicht mit Glas in Berührung kam, kann man wohl entnehmen, daß bei den anderen Versuchen die Verkrustung und Einhüllung des Bodenkörpers in Kieselsäurehäutchen die Gleichgewichtseinstellung außerdem erheblich verzögert hat. Besonders auffällig ist aber, daß bei allen Versuchen außer bei Nr. 188 ein sehr deutlicher, längerer „Haltepunkt“ in der Nähe des Gleichgewichtswertes für das weiße Präparat auftritt, das in keinem Falle als Bodenkörper vorliegt und — seiner größeren Löslichkeit entsprechend — instabiler ist als die beiden Oxydmodifikationen.

Endgültige Versuche

Bemerkungen zur Arbeitsweise

Wie aus dem Vorhergehenden ersichtlich, ist es nötig, bei Verwendung von Glasgefäßen die Versuchsdauer möglichst abzukürzen. Am geeignetsten würde hierzu ein sehr langsames Rotieren sein, etwa eine Umdrehung pro Minute. Bei heftigerer Bewegung werden die Teilchen zu stark, zum Teil kolloidal⁵³⁾, dispergiert. Da mir zurzeit eine derartige Einrichtung nicht zur Verfügung stand, wurden die Flaschen nur täglich mehrere Male umgedreht und die zur Erreichung des Gleichgewichtszustandes nötige Zeitdauer bei den beiden Oxydmodifikationen durch Verwendung von viel Bodenkörper herabgesetzt. Außerdem ließen sich für das olive Oxyd und das weiße Präparat bis zu $\frac{1}{100}$ n. NaOH sehr vorteilhaft paraffinierte Flaschen verwenden.

In verdünnterer Lösung wurden zur Kontrolle der anderen Resultate Versuche in Kupfer- oder Platingeräten ausgeführt.⁵⁴⁾

⁵³⁾ Wenn die Lösung nicht stark bewegt wird, und wenn die Korngröße des Präparates genügend ist, tritt neben der molekulardispersen Löslichkeit kaum eine kolloidale Peptisation auf. Es zeigte sich bei allen Versuchen, wenn nur das Gleichgewicht wirklich erreicht war und störende Nebenreaktionen vermieden wurden, daß die Bleikonzentration in der Lösung unabhängig von der Bodenkörpermenge ist [vgl. hierzu W. Ostwald, Kolloidzeitschr. 41, 168 (1927)].

⁵⁴⁾ Die spez. Leitfähigkeit von Wasser war nach 254 tägigem Aufbewahren in einer Versuchsflasche von $1,70 \cdot 10^{-6}$ auf $18,1 \cdot 10^{-6}$ rez. Ohm gestiegen, in einer innen paraffinierten Flasche ebenfalls auf $14,8 \cdot 10^{-6}$ rez. Ohm.

Der Verschuß geschah durch Gummistopfen; nach deren Eindrehen wurde der Flaschenhals noch in flüssiges Paraffin getaucht.

Von konzentrierteren Laugen wurden leicht Filtrate erhalten, die sich bei der Prüfung im Beleuchtungsapparat frei von suspendierten Bleioxydteilchen erwiesen. Bei verdünnteren als $\frac{1}{100}$ n. NaOH zeigten sich anfangs Schwierigkeiten. Jedoch lehrte der Augenschein, daß die Trübungen erst nachträglich entstanden. Die abfiltrierten Lösungen wurden bei ganz kurzem Stehen an der Luft sehr stark durch Ausfallen von Bleicarbonat getrübt. Beim Hineinhauchen bildete sich augenblicklich eine weiße Haut.⁵⁵⁾

In den verdünntesten Lösungen wurde auch die Filterplatte durch mehrmaliges Hindurchsaugen einer Suspension von kalt gefälltem Bleicarbonat⁵⁶⁾ weitgehend verstopft, so daß das Absaugen von 50 ccm bei dem Vakuum einer guten Wasserstrahlpumpe ein bis mehrere Stunden dauerte. Dabei destillierte bis 25 % des Filtrates in eine eisgekühlte Vorlage.⁵⁷⁾ Das Hauptfiltrat blieb klar, trotz der hierdurch hervorgerufenen Übersättigung. Dies wäre wohl kaum der Fall gewesen, wenn es suspendierte Partikelchen als Keime enthalten hätte. Beim Abpipettieren wurde ebenfalls der Zutritt von kohlensäurehaltiger Luft möglichst unterbunden. Natürlich sind die Fehlerquellen trotz allem noch zahlreich, so daß die Fehlergrenze bei den Bestimmungen in sehr verdünnter Lösung weiter gesteckt werden muß.

⁵⁵⁾ Remy u. Kuhlmann (a. a. O.) haben die mit Bleioxyd gesättigten Lösungen — soweit sich aus ihren Angaben erkennen läßt — an der Luft abfiltriert. Die Werte, die sie bei der nachfolgenden Leitfähigkeitstiteration erhielten, müssen nach meinen Erfahrungen infolge des Ausfallens von Bleicarbonat beim Filtrieren viel zu tief sein. Vgl. Tabelle 1.

⁵⁶⁾ Dies eignete sich gut wegen seiner hochdispersen Beschaffenheit und störte in wäßrigen Lösungen nicht (siehe die folgenden Überlegungen). In verdünnter Lauge wurde an seiner Stelle der betreffende Bodenkörper benutzt.

⁵⁷⁾ Die Vorlage befand sich zwischen Saugflasche und Wasserstrahlpumpe, vgl. E. Laue(43). Sie wurde vor und nach dem Versuch gewogen, so daß eine entsprechende Korrektur an dem Volumen des Filtrats angebracht werden konnte. In einer zweiten eisgekühlten Vorlage direkt hinter der Pumpe kondensierte sich kein Wasser.

Die Versuche blieben — bis auf einige in wäßriger Lösung — auf das weiße Präparat beschränkt, da nur zwei Platinfaschen zur Verfügung standen und die Kupfergefäße auch Nachteile zeigten.⁵⁹⁾

Oftmals stellte sich noch eine andere Komplikation ein: Mehrere Versuche in sehr verdünnter Lauge mußten abgebrochen werden, da sich trotz der kurzen Dauer (2—3 Tage) der weiße Bodenkörper teilweise oder sogar völlig in den oliven umgewandelt hatte. Es zeigten sich zuerst weiße Knollen, die im Innern olive Kryställchen enthielten. Bei den mitgeteilten Versuchen war diese Störung kaum eingetreten.

Ergebnisse

Im folgenden seien nur die wahrscheinlichsten Werte zusammengestellt, die aus den einzelnen Versuchsreihen unter Berücksichtigung der geschilderten Fehlerquellen ausgewählt oder als Mittelwerte gebildet wurden.⁶⁰⁾ Die Literaturwerte, auf die nicht schon bei der Besprechung der Fehlerquellen eingegangen wurde, sind zum Vergleich in Klammern beigefügt.⁶⁰⁾

Weißes Präparat

Löslichkeit in NaOH

[8,5 n.	1,61.10 ⁻¹ E. Müller ⁵⁹⁾
[1,182 n.	7,11.10 ⁻² Wood ⁵⁹⁾
[0,9985 n.	8,20.10 ⁻² Glasstone ⁵⁹⁾
0,9978 n.	7,29.10 ⁻² paraff.; in Glas bis zu 7,40.10 ⁻²
[0,1177 n.	8,81.10 ⁻² Glasstone]
0,09948 n.	8,56.10 ⁻² paraff.; Glas 11 Werte (8,47—8,67)
[0,0499 n.	8,92.10 ⁻² Glasstone]
1,004.10 ⁻² n.	9,49.10 ⁻⁴ s. S. 389
0,998.10 ⁻² n.	9,35.10 ⁻⁴ s. S. 388

⁵⁹⁾ Beim roten Oxyd ging die Auflösung auch in Kupfergefäßen sehr langsam vor sich, vermutlich durch Verschmutzen des Bodenkörpers mit CuO.

⁶⁰⁾ Die Löslichkeitswerte sind Mole/Liter und beziehen sich auf 25,0°. Die spez. Leitfähigkeiten sind rez. Ohm.10°. Die Eigenleitfähigkeit des benutzten Wassers (1,70) wurde mit Rücksicht auf die folgenden Überlegungen nicht abgezogen. „Glas“ bedeutet nicht paraff. Glasflasche.

⁶⁰⁾ Bei den spez. Leitfähigkeiten wurde zum Vergleich die von den Autoren angebrachte Kohlensäurekorrektur rückgängig gemacht.

$1,00 \cdot 10^{-3}$ n. . . .	$2,07 \cdot 10^{-4}$ paraff. u. Pt, 4 Werte (1,89—2,26)
$1,20 \cdot 10^{-4}$ n. . . .	$8,78 \cdot 10^{-4}$ Pt, 2 Werte (4,02 und 8,58)
$1,00 \cdot 10^{-4}$ n. . . .	$4,16 \cdot 10^{-4}$ Pt, 2 Werte (4,29 und 4,02)
Wasser	$5,72 \cdot 10^{-4}$ Pt, 8 Werte (5,87—6,28)
[Wasser, $18,0^{\circ}$	$4,50 \cdot 10^{-4}$ Pleissner ²⁷⁾

Leitfähigkeit der gesättigten wäßrigen Lösung

$25,0^{\circ}$	89,2	5 Messungen, S. 339
$22,6^{\circ}$	85,1	2 „
$20,6^{\circ}$	82,4	2 „
[$19,94^{\circ}$	81,78	W. Böttger ²⁸⁾
$19,1^{\circ}$	80,5	2 Messungen
$18,0^{\circ}$	79,1	2 „
[$18,0^{\circ}$	78,5	Pleissner]

Bleioxyd, oliv

Löslichkeit in NaOH

[3,5 n.	$1,86 \cdot 10^{-1}$	E. Müller]
0,9978 n.	$5,82 \cdot 10^{-2}$	paraff.; in Glas bis 6,08
0,09948 n.	$6,44 \cdot 10^{-3}$	Mittelwert, S. 334—335
$1,004 \cdot 10^{-2}$ n.	$6,75 \cdot 10^{-4}$	(?) s. S. 339
$0,998 \cdot 10^{-2}$ n.	$7,05 \cdot 10^{-4}$	s. S. 338
Wasser	$3,85 \cdot 10^{-4}$	Glas, Cu 6 Werte (3,15—3,68).

Leitfähigkeit der gesättigten wäßrigen Lösung

Diese dürfte bei $25,0^{\circ}$ $80-85 \cdot 10^{-6}$ betragen (S. 336).

[$18,0^{\circ}$	20,2—21,4	Pleissner]
[$19,5^{\circ}$	23,6	Remy u. Kuhlmann ²⁹⁾
[$19,96^{\circ}$	20,8—30,89	W. Böttger]
[$22,0^{\circ}$	27,42—30,44	R. Ruer ²⁹⁾].

Bleioxyd, rot

Den Werten für das rote Oxyd haftet eine größere Unsicherheit an, wie die Belege S. 342 zeigen.

Löslichkeit in NaOH

[3,5 n.	$1,12 \cdot 10^{-1}$	E. Müller]
[0,9985 n.	$3,49 \cdot 10^{-2}$	Glasstone ²⁴⁾
0,9973 n.	$8,71 \cdot 10^{-3}$	Mittelwert, S. 342
[0,1177 n.	$5,06 \cdot 10^{-3}$	Glasstone]
0,09948 n.	$4,65 \cdot 10^{-3}$	s. S. 342
[0,0499 n.	$2,80 \cdot 10^{-3}$	Glasstone]
$1,004 \cdot 10^{-2}$ n.	$> 4,50 \cdot 10^{-4}$	s. S. 342
Wasser	$2,14 \cdot 10^{-4}$	paraff. u. Pt, 4 Werte (2,05—2,34)

Die graphische Darstellung zeigt ebenfalls die Löslichkeit der drei Präparate in Abhängigkeit von der Laugenkonzentration. Es wurden nur die eigenen Daten benutzt.

Aus dem Verlauf der Kurve, die dem weißen Präparat entspricht, ist zu erkennen, daß die Löslichkeit in sehr verdünnter Lauge zunächst kleiner ist als in Wasser: Die Bleikationenkonzentration sinkt, wie zu erwarten, beim Steigen der Hydroxylionenkonzentration.

Etwa von der OH^- -Konzentration $\frac{1}{100}$ normal ab steigt jedoch die Löslichkeit wieder stark an. Dieser Anstieg kann nicht von einer erhöhten Bleikationenkonzentration verursacht sein⁶¹⁾, sondern zeigt, daß sich unter chemischer Umsetzung mit den Hydroxylionen Bleianionen bilden, daß also das Blei(2)oxyd amphoter ist. Die gewonnenen Zahlen werden zur quantitativen Berechnung benutzt (S. 352).

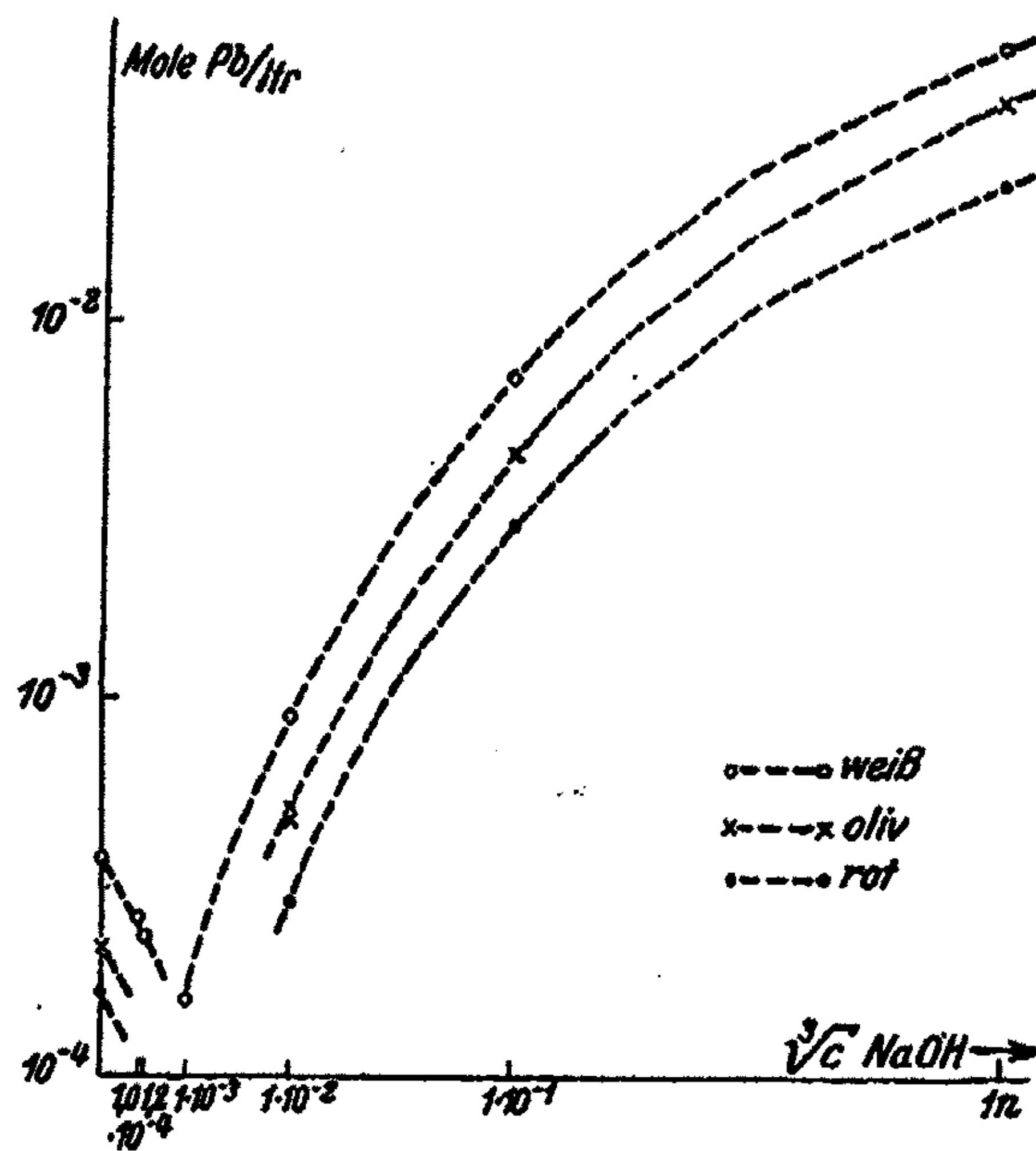


Fig. 1

⁶¹⁾ Vgl. hierzu J. N. Brønsted, Journ. Amer. Chem. Soc. 42, 761 (1920).

b) Löslichkeit von Blei(4)oxyd in Natronlauge

Literatur:

Gewöhnlich werden zwei Formen des Blei(4)oxyds unterschieden: 1. elektrolytisch dargestelltes, grobes, schwarzes; 2. chemisch, gewöhnlich durch Hydrolyse von Blei(4)verbindungen gewonnenes. Das letztere ist rötlich- bis gelblichbraun und viel reaktionsfähiger. Der Unterschied im Verhalten beider Präparate dürfte auf dem verschiedenen Dispersitätsgrad beruhen und hauptsächlich kolloidchemischer Natur sein. Daß ein stabiles Hydrat in festen Zahlenverhältnissen existiert, ist wenig wahrscheinlich.⁶²⁾

Parravano und Calcagni⁶³⁾ untersuchten den Hydrolysegrad von Alkaliplumbatlösungen und fanden, daß bereits bei einer Verdünnung von $n/82,48$ das Plumbat praktisch vollständig hydrolysiert ist. Genauere Angaben über die Basizität des Blei(4)oxyds sollen im folgenden durch Bestimmung der Löslichkeit in Natronlauge gewonnen werden.

Präparate:

Bei der Darstellung von Blei(4)oxyd durch Oxydation von alkalischer Bleilösung mit Chlor wurde ein hellbrauner Niederschlag erhalten, der beim Auswaschen stark peptisiert wurde. Da es sehr schwierig erschien, von diesem Präparat Werte für die molekulardisperse Löslichkeit ohne Verfälschung durch kolloidale Auflösung zu erhalten und außerdem mit starker Alterung infolge Teilchenvergrößerung zu rechnen war, wurde zu den Versuchen ein elektrolytisch hergestelltes Präparat benutzt.

Die Fällung geschah aus 100 ccm 10 Prozent Bleinitratlösung in einer Platinschale und unter Benutzung einer rotierenden Platinanode: 1. nach Zusatz von 25 ccm Salpetersäure (1,4) mit einer Stromstärke von 4 Amp.; 2. nach Zusatz von 5 ccm Salpetersäure und 1 g Kupfernitrat mit einer Stromstärke von 1 Amp. In beiden Fällen wurde das Blei(4)oxyd in schwarzen Schollen erhalten, die zerrieben und nach eintägigem Aufbewahren unter Salpetersäure (1,2) eine Woche lang in destilliertem Wasser gewässert wurden. Das Trocknen geschah bei 80–90°. Das nach 2. gewonnene (4)oxyd dürfte reiner sein und wurde zu den entscheidenden Versuchen benutzt.

Der Bleigehalt betrug im ersten Präparat 85,79% Pb⁶⁴⁾, im zweiten wurde gefunden: 86,35, 86,45% Pb. Im ersteren wurde auch 0,16%

⁶²⁾ Vgl. Glasstone [Journ. Chem. Soc. London 121, 1469 (1922)] und die Untersuchung Gutbiers [Ber. 59, 1232 (1926)] über die der Blei(4)säure analoge Zinnsäure.

⁶³⁾ N. Parravano u. G. Calcagni, Gaz. chim. ital. 37, II, 264 (1907). Frühere Bemerkungen über die Amphoterie von Blei(4)oxyd z. B. Hutchinson u. Pollard, Journ. Chem. Soc. London 69, 226 (1896).

⁶⁴⁾ Vorstehende Arbeit, S. 310.

Nitrat nachgewiesen.⁶⁵⁾ Der Wassergehalt dürfte also im ersten Produkt etwa 0,8%, im zweiten 0,25% betragen haben.

Ergebnisse:

Die Ausführung der Versuche war die gleiche wie beim (2) oxyd (Thermostat, 25,0°). Vaseline durfte nicht zum Einfetten der Stopfen benutzt werden, da in solchen Fällen, scheinbar infolge Reduktion von Blei(4)säure, höhere Löslichkeitswerte erhalten wurden. Paraffin schien nicht zu stören.

Die Auflösung erfolgte noch beträchtlich langsamer als beim roten Blei(2)oxyd. Im folgenden sind nur einige charakteristische Resultate und die Endwerte angegeben.

a) 5,010 n. NaOH (Mikroelektrolyse: 4—12 mg PbO₂).

1. Nach Rotieren:

Nr. 18 a1:	0,5 g/110 ccm;	680 Stdn.:	1,48
a2:	"	680 "	: 1,54
Nr. 19 a1:	5,0 g/110 ccm;	680 "	: 5,82
a2:	"	680 "	: 5,88.10 ⁻³ Mole/Liter

2. Nicht rotiert:

Nr. 182 a:	1,0 g/110 ccm;	78 Tage:	1,88
b:	"	198 "	: 2,85
c:	"	281 "	: 3,42
Nr. 183:	"	288 "	: 3,00
paraff. Nr. 181:	"	199 "	: 3,74
Nr. 186:	5,0 g/110 ccm;	199 "	: 4,68
paraff. Nr. 185 a:	"	201 "	: 6,61
b1:	"	282 "	: 8,28
b2:	"	282 "	: 8,21.10 ⁻³ Mole/Liter

3. Vorher in einer Platinflasche erhitzt:

28 Stunden auf 100° erhitzt; dabei öfters umgeschüttelt:

Nr. 189 a:	10 g/40 ccm;	1 Tag:	8,95
b:	"	82 Tage:	7,94
c:	"	44 "	: 7,19(?)

31 Stunden auf 100° erhitzt; dabei öfters umgeschüttelt:

Nr. 190 a:	10 g/90 ccm;	15 Tage:	9,22
b:	"	81 "	: 9,18
c1:	"	48 "	: 8,44
c2:	"	48 "	: 8,56.10 ⁻³ Mole/Liter

⁶⁵⁾ Vorstehende Arbeit, S. 299.

Beim Rotieren wurde der Bodenkörper stark peptisiert, so daß vor der Filtration längere Zeit gewartet werden mußte. Kieselsäurebildung in den innen nicht paraffinierten Flaschen verzögerte wiederum die Einstellung des Gleichgewichts. Zum Erhitzen des Blei(4)oxyds mit Lauge konnte kein Kupfergefäß benutzt werden, da Kupfer unter Reduktion des Plumbats zu Plumbit sehr stark oxydiert wurde. In den Laugen, die in einer Platinf flasche erhitzt worden waren, schied sich nach dem Abkühlen allmählich ein kakaobrauner Niederschlag ab, der beim Filtrieren einige Schwierigkeiten machte.

b) 1,00 n. NaOH (Mikroelektrolyse: 1—3 mg PbO₂).

1. Nach Rotieren:

Nr. 27: 1,0 g/110 ccm; 680 Std.: $5,40 \cdot 10^{-6}$ Mole/Liter.

2. Nicht rotiert:

Nr. 39: 1,0 g/110 ccm; 240 Tage: 4,44

paraff. Nr. 42: " 241 " : $7,81 \cdot 10^{-6}$ Mole/Liter.

Mit sehr fein zerriebenem PbO₂:

Nr. 84: 1,0 g/110 ccm; 242 Tage: 5,82

paraff. Nr. 85: " 242 " : 7,89

" Nr. 86: " 321 " : $7,36 \cdot 10^{-6}$ Mole/Liter.

3. Übersättigte Lösung. 100 ccm der Lösung Versuch Nr. 138, PbO₂—5,010 n. NaOH (s. o.) wurden auf 500 ccm verdünnt. Je 110 ccm wurden mit 10 g PbO₂ in Flaschen aufbewahrt.

Nach 0 Tagen: 60,0

Nach 26 Tagen: 18,2

" 6 " : 32,5

" 38 " : 9,88

" 12 " : 24,9

" 51 " : $12,7 \cdot 10^{-6}$ (?).

c) 0,100 n. NaOH (Mikroelektrolyse: 0,02 mg PbO₂).

1. Ohne Rotieren:

In zwei gewöhnlichen Flaschen (Bodenkörpermenge: 1,0 g/110 ccm) ließ sich nach 272 Tagen in der Lösung kein Blei nachweisen, in zwei innen paraffinierten Flaschen je 0,02 mg in 100 ccm, also ungefähr $1 \cdot 10^{-6}$ Mole/Liter.

2. Übersättigte Lösung. Analog wie bei 1 n. Lauge hergestellt.

Nach 0 Tagen: $60,0 \cdot 10^{-6}$

Nach 51 Tagen: $1 \cdot 10^{-6}$

" 26 " : $1 \cdot 10^{-6}$

" 51 " : $1 \cdot 10^{-6}$ Mole/Liter.

" 38 " : $1 \cdot 10^{-6}$

Zum Abfiltrieren dieser Lösungen wurde ein Filter benutzt, dessen größere Poren allmählich durch PbO₂ verstopft

waren. Es wurde nur zu diesem Zweck verwandt. Die Bleispuren wurden mit Hilfe des elektrischen Stromes abgeschieden und durch die Farbreaktion mit Tetramethyldiaminodiphenylmethan bestimmt.⁶⁶⁾ Es handelt sich natürlich hierbei nur um eine angenäherte Bestimmung, da ja eine Täuschung durch Reduktion zu Plumbit möglich sein könnte. Mit voller Bestimmtheit läßt sich jedoch sagen, daß die Plumbatkonzentration in $\frac{1}{10}$ n. NaOH nicht größer ist als $1 \cdot 10^{-6}$ Mole/Liter.

In $\frac{1}{100}$ n. NaOH ließ sich in Übereinstimmung mit dem Befund von Parravano und Calcagni (a. a. O.) kein Blei(4)-oxyd mehr nachweisen.

Eine Zusammenstellung der Ergebnisse folgt S. 371.

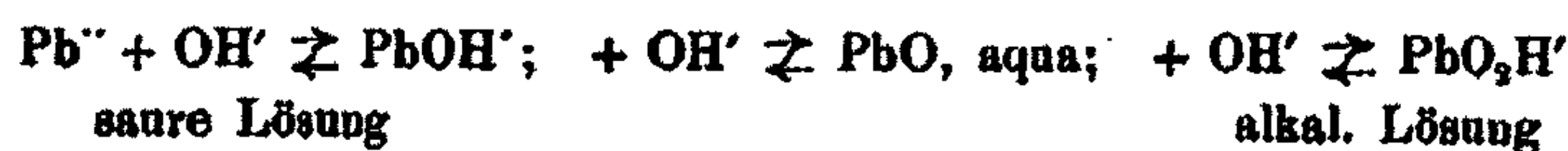
3. Deutung und Berechnung der Ergebnisse

a) Blei(2)oxyd

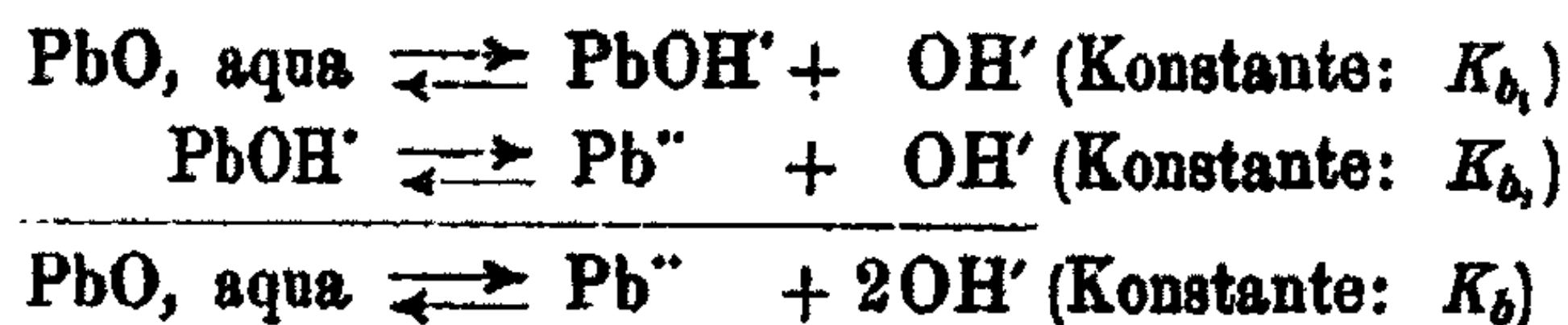
Einfluß der Kohlensäure auf das Lösungsgleichgewicht

Es sei zunächst angenommen, daß die Auflösung des Bleioxyds und des weißen Präparats, das in der Literatur als hydratisches Oxyd bezeichnet wird, in gleicher Weise erfolgt und zwar derart, daß sich als undissoziierter Anteil in der Lösung nur ein hydratisiertes Oxyd bzw. Bleihydroxyd befindet, mit dem der Bodenkörper und die Bleiionen im Gleichgewicht stehen.

Treten zu einer Bleisalzlösung immer mehr OH' -Ionen, so werden sich folgende Gleichgewichte nach rechts verschieben:



Die Dissoziation erfolgt also entweder als Base in zwei Stufen nach dem Schema



⁶⁶⁾ Vgl. die vorstehende Arbeit S. 317.

oder als Säure nur einstufig, wie die Arbeiten anderer⁶⁷⁾ schon zeigten, nach



Da bei Anwesenheit von Bodenkörper die Konzentration des undissoziierten Anteils in der Lösung annähernd konstant ist, müssen es auch die Ionen-(Löslichkeits-)produkte sein⁶⁸⁾, die im folgenden entsprechend den Dissoziationskonstanten mit L_{b_1} , L_{b_2} , L_b und L_s bezeichnet seien. Mit vollständiger Dissoziation kann von vornherein nicht gerechnet werden, da infolge des stark amphoteren Charakters das Blei(2)oxyd nur eine schwache Base sein kann (S. 324).

Als Verunreinigung von Wasser, das unter entsprechenden Vorichtsmaßnahmen destilliert und aufbewahrt worden ist, kommt praktisch nur Kohlensäure in Betracht. Von E. Laue⁶⁹⁾ sind ausführlich die Rechnungen angegeben worden, die auszuführen sind, um über den Einfluß der Kohlensäure auf das Lösungsgleichgewicht eines schwer löslichen Hydroxyds Klarheit zu erhalten.

Läßt man zunächst in wäßriger Lösung die Spaltung als Säure außer Betracht, so kann das Gleichgewicht bei Gegenwart von Bodenkörper durch folgendes Gleichungssystem beschrieben werden:

$$\begin{aligned} c_{\text{OH}' } \times c_{\text{PbOH}' } &= L_{b_1} \\ c_{\text{OH}' }^2 \times c_{\text{Pb}'' } &= L_b \\ c_{\text{H}' } \times c_{\text{OH}' } &= k_w \\ c_{\text{H}' } \times c_{\text{HCO}_3' } &= k_1 \times c_{\text{H}_2\text{CO}_3} + c_{\text{CO}_2} \\ c_{\text{H}' } \times c_{\text{CO}_3'' } &= k_2 \times c_{\text{HCO}_3' } \\ c_{\text{CO}_2} &= c_{\text{HCO}_3' } + c_{\text{CO}_3'' } + c_{\text{H}_2\text{CO}_3} + c_{\text{CO}_2} \\ c_{\text{Pb}} &= c_{\text{PbOH}' } + c_{\text{Pb}'' } + c_{\text{PbO, aqua}} \\ \kappa \cdot 1000 &= c_{\text{OH}' } \Delta_{\text{OH}' } + c_{\text{HCO}_3' } \Delta_{\text{HCO}_3' } + 2c_{\text{CO}_3'' } \Delta_{\text{CO}_3'' } + c_{\text{H}' } \Delta_{\text{H}' } \\ &\quad + c_{\text{PbOH}' } \Delta_{\text{PbOH}' } + 2c_{\text{Pb}'' } \Delta_{\text{Pb}'' } \\ c_{\text{H}' } + c_{\text{PbOH}' } + 2c_{\text{Pb}'' } &= c_{\text{OH}' } + c_{\text{HCO}_3' } + 2c_{\text{CO}_3'' }. \end{aligned}$$

Von den Größen, die in den neun Gleichungen vorkommen, sind k_w , k_1 , k_2 bekannte Gleichgewichtskonstanten; κ , die spezifische Leitfähigkeit der gesättigten Lösung, sowie c_{Pb} , die Gesamtleitkonzentration, sind bestimmt worden. c_{CO_2} , die Gesamtkonzentration an Kohlensäure, läßt sich aus der spezifischen Leitfähigkeit des benutzten Wassers ($1,70 \cdot 10^{-4}$ rez. Ohm) berechnen⁶⁹⁾, wenn man die Spuren von Carbonat im Prä-

⁶⁷⁾ A. Hantzsch, Z. anorg. Chem. 30, 289 (1902); J. K. Wood (33) und alle späteren Arbeiten.

⁶⁸⁾ Löslichkeitsgesetz von Nernst.

⁶⁹⁾ Z. f. anorg. u. allg. Chem. 165, 305 (1927).

parat unberücksichtigt läßt. Die Ionenbeweglichkeiten Λ (für Äquivalente) sind bis auf Λ_{PbOH} bekannt; diese Größe läßt sich schätzen. Unbekannt sind die acht Einzelkonzentrationen, sowie die Konstanten L_b und L_o . Es ist also nötig, für eine Unbekannte einen Zahlenwert einzusetzen, um die anderen neun berechnen zu können. Im folgenden ist dies für den undissoziierten Anteil, $c_{\text{PbO, aqua}}$ geschehen. Das Gleichungssystem wurde nach c_{H^+} aufgelöst, und die erhaltene Gleichung 5. Grades nach Einsetzen der Zahlenwerte durch Probieren ausgewertet.

Die Rechnung erfolgte mit den Ergebnissen für das weiße Präparat. Folgende Zahlenwerte wurden benutzt.

$k_w: 1,12 \cdot 10^{-14}$ ⁶⁹⁾ $\Lambda_{\text{H}^+}: 349$ Mittelw. Landolt-Börnstein, phys.-chem. Tabellen 1928 und 1927.
 $k_1: 3,50 \cdot 10^{-7}$ „ $\Lambda_{1/2, \text{Pb}^{2+}}: 72$ ebenso.
 $k_2: 6 \cdot 10^{-11}$ „ $\Lambda_{\text{PbOH}^+}: 50$ geschätzt, vgl. Pleissner ²⁷⁾
 $\Lambda_{\text{OH}^-}: 191$ „ $\kappa = 38,2 \cdot 10^{-6}$ gemessen (rez. Ohm)
 $\Lambda_{\text{HCO}_3^-}: 46$ „ $c_{\text{Pb}^{2+}} = 5,72 \cdot 10^{-4}$ „ (Mole/Liter)
 $\Lambda_{1/2, \text{CO}_3^{2-}}: 72$ „ $c_{\text{CO}_3^{2-}} = 5,77 \cdot 10^{-6}$ berechnet (Mole/Liter)

Die Ergebnisse (mit Rechenschieber) waren folgende:

Tabelle 2

Angen. Dissoz. %	$c_{\text{PbO, aqua}} \cdot 10^4$	$c_{\text{OH}^-} \cdot 10^4$	$c_{\text{PbOH}^+} \cdot 10^4$	$c_{\text{Pb}^{2+}} \cdot 10^4$	$c_{\text{HCO}_3^-} \cdot 10^5$	$c_{\text{CO}_3^{2-}} \cdot 10^5$	$L_b \cdot 10^5$	$L_o \cdot 10^{14}$
40	3,48	1,25	2,58	-0,24	3,44	2,31	3,16	
35	3,71	1,21	2,01	0,00..	3,50	2,28	2,44	$\leq 1,5$
30	4,00	1,18	1,46	0,26	3,53	2,22	1,72	86
20	4,58	1,10	0,40	0,74	3,64	2,14	0,44	90

Mögliche Werte liefert die Rechnung also nur, wenn man den Dissoziationsgrad $\leq 35\%$ wählt. Die Dissoziation ist also nicht einmal in erster Stufe vollständig. Infolgedessen ist anzunehmen, daß sie in der zweiten Stufe nur in ganz geringem Maße erfolgt. Sie sei etwa zu 1% angenommen. Dann ist die Größenordnung von $c_{\text{Pb}^{2+}} \cdot 10^{-6}$ und die von $L_o \cdot 10^{-14}$. Smrž ⁷⁰⁾ gibt den Wert $1,1 \cdot 10^{-14}$ an.

Pleissner ²⁷⁾ bestimmte das Löslichkeitsprodukt des normalen Carbonats $c_{\text{Pb}^{2+}} \times c_{\text{CO}_3^{2-}}$ zu $3,3 \cdot 10^{-14}$. Das Produkt aus den Zahlen der Tabelle 2 beträgt etwa $2 \cdot 10^{-11}$ (für 35%) bzw. $5 \cdot 10^{-10}$ (für 30%). Das Löslichkeitsprodukt ist wesentlich überschritten. Außerdem existiert ein basisches Carbonat (Pleissner, a. a. O.), das noch weniger löslich ist.

Aus dieser Betrachtung folgt, daß die Kohlensäure durch Ausfallen von Bleioxycarbonat in sehr weitgehendem Maße aus

⁷⁰⁾ Recueil d. trav. chim. d. Pays-Bas 44, 590 (1925).

der wäßrigen Lösung entfernt wird⁷¹⁾, so daß keine Kohlensäurekorrektur anzubringen ist. Auch erscheint es richtig, von der spezifischen Leitfähigkeit der Lösung den Wert für die Eigenleitfähigkeit des Wassers nicht abzuziehen, da ja dieser in der Hauptsache von dem Kohlensäuregehalt abhängt.

Konzentration des undissoziierten Blei(hydr)oxyds in der Lösung

Nach den Angaben in Tabelle 2 muß der Anteil an undissoziiertem Bleioxyd oder Bleihydroxyd in der gesättigten Lösung mindestens $3,71 \cdot 10^{-4}$ Mole/Liter betragen. Sieht man vom Anbringen der Kohlensäurekorrektur ab, so erhöht sich der Wert auf $4,14 \cdot 10^{-4}$. Nunmehr kann auch in erster Annäherung der Einfluß der Dissoziation des Bleioxyds als Säure in wäßriger Lösung in Rechnung gesetzt werden. Aus dem Verlauf der Löslichkeit des Bodenkörpers in $\frac{1}{100}$ bis $\frac{1}{10}$ Lauge folgt, daß die Plumbitkonzentration etwa $\frac{1}{10}$ der OH-Konzentration beträgt. Nach genauerer Rechnung ergibt sich schließlich für die Konzentration des undissoziierten Anteils in Wasser — selbst unter völliger Vernachlässigung der Spaltung in 2. Stufe, also als Mindestwert, — $3,91 \cdot 10^{-4}$ Mole/Liter ($\Delta_{\text{PbO}_2\text{H}^+} = \Delta_{\text{PbOH}^+} = 50$ gesetzt).

Bei Betrachtung der Werte, die für die Löslichkeit des weißen Präparats in sehr verdünnten Laugen gefunden wurden ($1 \cdot 10^{-4}$ NaOH: $4,16 \cdot 10^{-4}$; $1,2 \cdot 10^{-4}$ NaOH: $3,78 \cdot 10^{-4}$; $1 \cdot 10^{-3}$ NaOH: $2,07 \cdot 10^{-4}$), zeigt sich, daß der Wert für den undissoziierten Anteil keineswegs konstant bleiben kann, wie in solch verdünnten Laugen unter den gemachten einfachsten Voraussetzungen über den Vorgang der Auflösung wohl zu erwarten ist. Bei geringen Zusätzen von Alkali sinkt ja sogar die Gesamtleitkonzentration unter den Wert für $c_{\text{undiss.}}$ herab.⁷²⁾

⁷¹⁾ Da jedes Bleioxydpräparat von der Herstellung und Aufbewahrung Keime von Carbonat enthält, wird kaum eine Übersättigung eintreten.

⁷²⁾ Es sei besonders betont, daß diese starke Diskrepanz meines Erachtens nicht auf eine Unsicherheit experimenteller Daten zurückgeführt werden kann. Der Wert der spezifischen Leitfähigkeit stimmte unter Berücksichtigung der Temperatur gut mit den Werten W. Böttgers und M. Pleissners überein. Bei völliger Dissoziation in erster

Es erscheint also nötig, anzunehmen, daß die Bleikationen und das Bleianion nicht mit demselben undissoziierten Anteil in Beziehung stehen, daß die undissoziierte Bleisäure und die undissoziierte Bleibase verschiedene Konstitution besitzen. Von A. Hantzsch (a. a. O. 67) ist bereits 1902 diese Auffassung ausgesprochen worden. Sie steht mit dem mitgeteilten experimentellen Befund in Einklang. Die Sachlage scheint außerdem durch Komplexbildung verwickelt zu sein.⁷³⁾

Berechnung der Dissoziationskonstanten K_b und K_s

Die Berechnung sei im folgenden nur mit den Werten, die für das weiße Präparat erhalten wurden, durchgeführt, da nur mit ihm sichere Bestimmungen in sehr verdünnten Laugen erhalten werden konnten.

Löslichkeit in Laugen

Bei kleinen Zusätzen von Alkali zur wäßrigen Bleioxydlösung sinkt, wie erwähnt, die Bleikonzentration erst sehr stark, um dann wieder gleichmäßig anzusteigen. Wie eine Überschlagsrechnung zeigt, kommen jenseits des Minimums praktisch nur Bleianionen in der Lösung vor.

Ob der undissoziierte Anteil bei Veränderung der Hydroxyl-

Stufe müßte die Leitfähigkeit $188 \cdot 10^{-6}$ betragen (statt 38,2!). Die Unsicherheit der Werte für die Ionenbeweglichkeiten von PbOH^+ und PbO_2H^+ hat auf das Resultat einen verhältnismäßig geringen Einfluß (unter 10% auf den Wert des undissoziierten Anteils, wie besondere Rechnungen unter Variation dieser Werte von 30—70 zeigten). — Die analytischen Bestimmungen dürften auch ziemlich sicher sein, da gerade die Löslichkeitsbestimmungen mit dem weißen Präparat in Wasser und hochverdünnter Lauge mit größter Sorgfalt in Platinflaschen ausgeführt wurden. Die Kohlensäure in der Lösung konnte in verdünnter Lauge wohl einen Einfluß haben, doch würden hiernach gerade in der Lauge zu hohe Werte bei der Kationenbestimmung zu erwarten sein (vgl. 69). Dieser Fehler kann auch nur klein sein.

⁷³⁾ Hierauf deutet vor allem die komplizierte Zusammensetzung der weißen Präparate hin, die gewöhnlich als hydratische Oxyde aufgefaßt werden. Eingehende Überlegungen machten die Deutung als komplexe Plumbite sehr wahrscheinlich, die bereits von Glasstone vorgeschlagen wurde. Die geringe Reaktionsfähigkeit der beiden Oxydmodifikationen spricht sehr stark dafür, daß beide polymerisiert sind. Im einzelnen sei hierauf noch nicht eingegangen, da weitere experimentelle Untersuchungen abgewartet werden sollen.

ionenkonzentration konstant bleibt oder nicht, läßt sich von vornherein nach dem Vorhergehenden schwer entscheiden.

Es sei versuchsshalber Konstanz angenommen. Aus den Ergebnissen zweier Löslichkeitsversuche bei verschiedener OH' -Konzentration läßt sich dann diese Größe und das gleichfalls konstante Löslichkeitsprodukt $L_s = c_{\text{PbO}_2\text{H}'} \times c_{\text{H}'}$ berechnen. Ist die Voraussetzung richtig, dann muß sich auch für andere Hydroxylionenkonzentrationen das gleiche Löslichkeitsprodukt ergeben.

Aus den Bestimmungen in $1,004 \cdot 10^{-2}$ normaler und in $1,00 \cdot 10^{-2}$ n. Lauge folgt für

$$c_{\text{undlss.}} \quad 1,25 \cdot 10^{-4} \quad \text{und für} \\ L_s \quad 10,0 \cdot 10^{-10}.$$

In $1/10$ -Lauge ergibt sich mit diesem Wert für $c_{\text{undlss.}}$ für L_s in guter Übereinstimmung $10,4 \cdot 10^{-10}$.

Trägt man in konzentrierter Lauge dem Einfluß der Hydratation durch Einführung einer wahrscheinlichen Hydratationszahl für die Blei(2)säure Rechnung, so kann man das Aktivitätsprodukt A_s berechnen, das in konzentrierteren Laugen an Stelle des Löslichkeitsproduktes L_s zu benutzen ist. Der Aktivitätskoeffizient des Bleianions ist näherungsweise gleich dem des OH' -Ions gesetzt worden. Tabelle 3 zeigt die Werte, welche bei Annahme einer Hydratationszahl von 22 erhalten wurden.⁷⁴⁾

Tabelle 3

c_{NaOH}	$c_{\text{OH}'}$ = $c_{\text{Na}'} - c_{\text{PbO}_2\text{H}'}$	c_{Pb}	$c_{\text{PbO}_2\text{H}'}$ = $c_{\text{Pb}} - c_{\text{undlss.}}$	$c_{\text{PbO}_2\text{H}'} \times c_{\text{H}'}$. 10^{10}	A_s . 10^{10}
3,50 ³⁷⁾	3,34	$1,61 \cdot 10^{-1}$	$1,61 \cdot 10^{-1}$	5,40	9,9
0,9978	0,9245	$7,29 \cdot 10^{-2}$	$7,28 \cdot 10^{-2}$	8,82	10,1
0,09943	0,09100	$8,56 \cdot 56^{-3}$	$8,43 \cdot 10^{-3}$	10,4	10,5
0,01004	0,00922	$9,49 \cdot 10^{-4}$	$8,24 \cdot 10^{-4}$	10,0	10,0
0,00100	0,00092	$2,07 \cdot 10^{-4}$	$0,82 \cdot 10^{-4}$	10,0	10,0

⁷⁴⁾ Der Ansatz zur Rechnung ist bei E. Laue [a. a. O. (16) S. 359] zu finden. — Die Hydratationszahl ist willkürlich gewählt worden, doch ist sie dadurch wahrscheinlich, daß E. Laue für die Silbersäure den ähnlichen Wert 21 fand. Wie aus der Tabelle ersichtlich, ist in $1/10$ -Lauge der Einfluß der Hydratation sehr gering, so daß die Übereinstimmung zwischen $1/1000$ und $1/100$ n. einerseits und $1/10$ n. andererseits nicht durch die Unsicherheit der Annahme einer Hydratationszahl beeinflusst wird.

Die Angaben der ersten vier Spalten sind Mole/Liter. Die Werte für c_{H^+} wurden aus den c_{OH^-} -Werten mit Hilfe der Dissoziationskonstanten des Wassers ($1,12 \cdot 10^{-14}$ bei 25°) berechnet.

Die Zahlen zeigen, daß unter der Voraussetzung des Konstantbleibens von $c_{\text{undiss.}}$ aus den experimentellen Daten wirklich ein annähernd konstantes Aktivitätsprodukt (in sehr verdünnter Lösung praktisch gleich dem Löslichkeitsprodukt L_s), im Mittel zu $10,1 \cdot 10^{-16}$, folgt. Es sei angenommen, daß der undissoziierte Anteil im wesentlichen aus Bleisäuremolekeln besteht. Dann ist

$$K_s = \frac{L_s}{c_{\text{undiss.}}} = 8,1 \cdot 10^{-13}.$$

Die Löslichkeitswerte des oliven Oxyds in Laugen ergeben mit derselben Hydratationszahl ebenfalls ein ziemlich konstantes Produkt $L_{s, \text{oliv}} = 7,9 \cdot 10^{-16}$. Nur fehlt hier die Möglichkeit, $c_{\text{undiss.}}$ zu berechnen, da keine Bestimmungen in 10^{-3} n. Lauge ausgeführt wurden.

Glasstone²⁴⁾ berechnet den Wert $K_s = 1,3 \cdot 10^{-13}$ (25°). Dieser ist wohl zu tief, da $c_{\text{undiss.}}$ gleich der gesamten Wasserlöslichkeit gesetzt wurde. Smrč⁷⁰⁾ gibt für das Produkt L_s den Wert $1,5 \cdot 10^{-16}$ an. M. Randall u. M. Spencer²⁹⁾ berechneten den Quotienten $c_{\text{PbO}_2\text{H}^+}/c_{\text{OH}^-}$ für weiß zu $7,80 \cdot 10^{-2}$, für oliv zu $5,31 \cdot 10^{-2}$ und für rot zu $4,02 \cdot 10^{-2}$ (25,0°). Durch Multiplikation mit k_w folgt: $L_{s, \text{weiß}} = 8,72 \cdot 10^{-16}$; $L_{s, \text{oliv}} = 5,96 \cdot 10^{-16}$ und $L_{s, \text{rot}} = 4,51 \cdot 10^{-16}$, etwa im Einklang mit den oben berechneten Werten $10,1 \cdot 10^{-16}$ für weiß und $7,9 \cdot 10^{-16}$ für oliv.

Löslichkeit in Wasser

In der wäßrigen Lösung wird sich sowohl Bleibase als auch Bleisäure im undissoziierten Zustande befinden. Es hatte sich gezeigt (S. 355), daß der Gesamtwert für den undissoziierten Anteil, der aus der Leitfähigkeit und der Gesamtleitkonzentration in wäßriger Lösung berechnet wurde, bei Veränderung der OH'-Konzentration nicht konstant bleibt. Da sich die Konzentration an undissoziierter Bleisäure in einem großen p_{H} -Bereich nicht sichtlich geändert hatte, sei dieser Wert ($1,25 \cdot 10^{-4}$) auch für die wäßrige Lösung als richtig angenommen. Die Abnahme der Gesamtkonzentration des un-

dissoziierten Anteils bei Zunahme der Hydroxylionenkonzentration wird dann allein auf dem Verschwinden der Bleibase-molekeln aus der Lösung beruhen.

Unter Berücksichtigung von $L_s = 1,01 \cdot 10^{-16}$, $c_{\text{Bleisäure}} = 1,25 \cdot 10^{-4}$ und unter Vernachlässigung der Spaltung in zweiter Stufe folgt (Mole/Liter, 25°):

$c_{\text{OH}'}$: $1,53 \cdot 10^{-4}$	$c_{\text{PbO, aqua}}$: $3,91 \cdot 10^{-4}$
$c_{\text{PbOH}'}$: $1,67 \cdot 10^{-4}$	$c_{\text{Bleisäure}}$: $1,25 \cdot 10^{-4}$
$c_{\text{PbO}_2\text{H}'}$: $0,14 \cdot 10^{-4}$	c_{Bleibase} : $2,66 \cdot 10^{-4}$

Das Löslichkeitsprodukt $L_{b_1} = c_{\text{PbOH}'} \times c_{\text{OH}'}$ hat dann für das weiße Präparat bei 25° den Wert $2,56 \cdot 10^{-8}$ und die

Dissoziationskonstante $K_{b_1} = \frac{L_{b_1}}{c_{\text{Bleibase}}}$ den Wert $9,6 \cdot 10^{-4}$.

Für L_{b_1} fand J. K. Wood³³⁾ bei 25° $3,09 \cdot 10^{-8}$.

Der Quotient K_s/K_{b_1} als Maß der Amphoterie ist folglich gleich $8,4 \cdot 10^{-6}$; der basische Charakter überwiegt also den sauren ziemlich stark.

b) Blei(4)oxyd

Löslichkeit in Laugen

Aus den Löslichkeitsversuchen (S. 349—352) folgen für die Löslichkeit des Blei(4)oxyds in Natronlauge die Werte:

5,010 n. NaOH:	$8,1 \cdot 10^{-3}$ Mole/Liter
1,00 n. „ :	$9 \cdot 10^{-6}$ „
0,100 n. „ :	$1 \cdot 10^{-8}$ „

Das Blei(4)oxyd wird als Säure vorwiegend in den beiden Stufen dissoziieren können:



Geht die Dissoziation nur in 1. Stufe vor sich, dann muß die Plumbatkonzentration in alkalischer Lösung dem Quadrat der Hydroxylionenkonzentration proportional sein; erfolgt die Spaltung in der 1. + 2. Stufe, so ist Proportionalität zur 4. Potenz der OH'-Konzentration zu erwarten.

¹⁵⁾ Das $\text{PbO}_4\text{H}_2''$ -Anion scheint einen Komplex $[\text{Pb(OH)}_6]'$ zu bilden, wie aus der Zusammensetzung der Salze vom Typus $\text{K}_2[\text{Pb(OH)}_6]$ zu schließen ist.

Zwischen 1 normaler und 5 facher Lauge steigt die Bleikonzentration in der Lösung nach den Versuchsergebnissen auf das 90 fache; es findet also schon sehr weitgehende Spaltung in 2. Stufe statt. Falls unterhalb 1 normal praktisch nur noch Dissoziation in 1. Stufe erfolgt, so ist für 0,1 normal $0,9 \cdot 10^{-6}$ als Löslichkeitswert zu erwarten. Dieser Wert stimmt mit dem gefundenen überein. Mit $0,9 \cdot 10^{-6}$ sei eine Berechnung des Aktivitätsproduktes durchgeführt. Der Ansatz wurde nach den von E. Laue⁷⁶⁾ zusammengestellten Gleichungen entwickelt.

$$A_s = A_H^2 \times A_{\text{PbO}_4\text{H}_2''}$$

$$= \frac{k_w^2 \cdot \left(\frac{p}{p_0}\right)^{2+2n_{\text{OH}'}} \cdot n_{\text{PbO}_4\text{H}_2''}}{55,5 \cdot c_{\text{OH}'^2} \cdot f_{\text{OH}'^2}} \cdot c_{\text{PbO}_4\text{H}_2''} \cdot f_{\text{PbO}_4\text{H}_2''} (55,5 + 2 c_{\text{NaOH}} - m \cdot c_{\text{NaOH}})$$

k_w = Dissoziationskonstante des Wassers = $1,12 \cdot 10^{-14}$

$n_{\text{OH}'}$ = Hydratationszahl von OH' = 7 [vgl. ¹⁶⁾]

$n_{\text{PbO}_4\text{H}_2''}$ = " " PbO₄H₂"

m_{NaOH} = " " NaOH = 8,5

$\frac{p}{p_0}$ = Verhältnis des Dampfdruckes p der Lösung zu dem von Wasser, für $\frac{1}{10}$ n. etwa 1, so daß der Einfluß der Hydratation vernachlässigt werden kann

$f_{\text{OH}'}$ = Aktivitätskoeffizient d. OH', für $\frac{1}{10}$ n. = 0,81⁷⁷⁾

$f_{\text{PbO}_4\text{H}_2''} = f_{\text{SO}_4''} = 0,26$ ⁷⁷⁾ gesetzt (näherungsweise)

$c_{\text{OH}'}$ = $c_{\text{NaOH}} = 0,10$ gesetzt

$c_{\text{PbO}_4\text{H}_2''} = 0,9 \cdot 10^{-6}$.

Nach Einsetzen der Zahlenwerte erhält man:

$$A_s = 4,4 \cdot 10^{-33}$$

Löslichkeit in Säuren

Über die Löslichkeit des Blei(4)oxyds in Säuren liegen besonders ausführliche Arbeiten von R. Abegg und A. C. Cumming⁷⁸⁾, sowie von F. Dolezalek und K. Finckh⁷⁹⁾ vor.

⁷⁶⁾ a. a. O. (¹⁶⁾, S. 359.

⁷⁷⁾ Vgl. G. N. Lewis u. M. Randall, Journ. Amer. Chem. Soc. 43, 1140 (1921).

⁷⁸⁾ Proc. Farad. Soc. London 2, 199 (1907); Z. f. Elektrochem. 13, 19 (1907).

⁷⁹⁾ Z. f. anorg. Chem. 50, 82 (1906); 51, 320 (1906).

Erstere bestimmten die Löslichkeit in Salpetersäure und stellten auch eine empirische Formel auf, um die Pb^{IV} -Ionenkonzentration berechnen zu können. Unter Benutzung ihrer Werte hat S. Glasstone⁶⁰⁾ das Löslichkeitsprodukt $c_{Pb^{IV}} \times c_{OH}^4$ zu $3,3 \cdot 10^{-66}$ berechnet.⁶¹⁾

F. Dolezalek und K. Finckh bestimmten sehr sorgfältig die Löslichkeit des Blei(4)oxyds in konz. Schwefelsäure. Bei einer Säurekonzentration von 19,95 normal ließ sich nur noch $0,8 \cdot 10^{-3}$ Mole/Liter nachweisen.

Zurzeit dürfte es kaum möglich sein, genauere Berechnungen für solch konz. Säurelösungen anzustellen, doch läßt sich wohl sagen, daß das Blei(4)oxyd zwar als zweisäurige und als viersäurige Base fungieren kann, daß aber die Spaltung als Säure sehr viel leichter erfolgt.

Aus allgemeinen Erwägungen war (S. 326) gefolgert worden, daß das Blei(4)oxyd eine stärkere Säurenatur aufweisen dürfte als das Blei(2)oxyd. Im Wert des Quotienten K_s/K_b drückt sich dies sehr deutlich aus. Dieser ist beim Blei(4)oxyd unter Berücksichtigung der Werte von Dolezalek bestimmt wesentlich größer als 1, beim Blei(2)oxyd dagegen bedeutend kleiner als 1. Die Dissoziationskonstanten selbst lassen sich nicht vergleichen, da die ohne Dissoziation gelöste Menge Blei(4)oxyd unbekannt ist.

Beim Vergleich der (4)oxyde der 4. Gruppe im periodischen System gelangten N. Parravano und G. Calcagni⁶²⁾ zu dem Schluß, daß der basische Charakter in der Reihe Sn, Pb, Si, der saure in der Reihenfolge Sn, Si, Pb abnimmt. Genauere Messungen sind bei der Kieselsäure und Zinnsäure nur sehr schwer auszuführen, da sich die Polymerisation stark geltend macht. Bei der Blei(4)säure dürfte sie auch von Einfluß sein. Könnte man die Quotienten K_s/K_b zum Vergleich wählen, so käme die Abhängigkeit des amphoterer Charakters von der Ionengröße wohl besser zum Ausdruck.

⁶⁰⁾ A. a. O. unter (62).

⁶¹⁾ Die Werte für die Löslichkeit in Salpetersäure sind sehr viel höher als die für Schwefelsäure. Dies könnte darauf hindeuten, daß in Salpetersäure die Auflösung unter teilweiser Komplexbildung erfolgt, oder daß bei diesen Versuchen das Blei(4)oxyd teilweise unter Reduktion durch Stickoxyd, Vaseline oder dergleichen in Lösung ging. Vgl. hierzu auch A. Chwala und H. Colle, Z. f. anal. Chem. 50, 237 (1911). Dann würde der Wert Glasstones noch zu hoch sein.

Von den (2)oxyden des Zinns und des Bleis zeigt letzteres, wie zu erwarten, deutlich den stärker basischen Charakter. Dies erhellt ohne weiteres aus den von Smrč¹⁰⁾ angegebenen Zahlen:

$$\begin{array}{ll} c_{\text{Pb}} \cdot c_{\text{OH}'}^2 = 1,1 \cdot 10^{-14} & c_{\text{PbO}_2\text{H}'} \times c_{\text{H}'} = 1,5 \cdot 10^{-10} \\ c_{\text{Sn}} \cdot c_{\text{OH}'}^2 = 1,4 \cdot 10^{-20} & c_{\text{SnO}_2\text{H}'} \times c_{\text{H}'} = 6 \cdot 10^{-10} \end{array}$$

Die vorstehende Arbeit wurde in der Chemischen Abteilung des Physikalisch-Chemischen Instituts der Universität Leipzig in den Jahren 1926—1928 ausgeführt. Es ist mir ein Bedürfnis, meinen hochverehrten Lehrern,

Herrn Geheimen Hofrat Le Blanc

für das mir so reichlich bewiesene Entgegenkommen und das Interesse an der Arbeit und

Herrn Professor W. Böttger

für die Anregung zur Arbeit und die stete selbstlose Unterstützung durch Rat und Tat, meinen aufrichtigen und ergebenden Dank auszusprechen.

Zusammenfassung

Der allgemein-chemische Charakter und die Amphoterie von Blei(2)- und Blei(4)oxyd werden in Zusammenhang mit den derzeitigen Kenntnissen vom Bau der Blei(2)- und Blei(4)-atomionen erörtert.

Die Löslichkeit von Blei(2)oxydpräparaten bei 25,0° in Wasser und in Natronlauge (1.10⁻⁴ bis 1 normal) und die spezifische Leitfähigkeit der gesättigten wäßrigen Lösung werden experimentell ermittelt (Zusammenstellung der Ergebnisse S. 346 bis 347). Desgleichen wird bei 25,0° die Löslichkeit von Blei(4)oxyd in Natronlauge (0,1 bis 5 normal) bestimmt (S. 359).

Besonderes Augenmerk wird darauf gerichtet, die Fehlerquellen, die sich bei früheren Arbeiten und eigenen Vorversuchen zeigten, genau kennenzulernen und zu vermeiden. In sehr verdünnter Lösung traten große Störungen infolge der Korrosion von Glasgefäßen durch alkalische Bleilösungen ein.

Aus den Versuchen mit weißem, wasserhaltigem Bleioxyd folgt für die Dissoziationskonstante des Blei(2)oxyds als ein-

basische Säure $8,1 \cdot 10^{-13}$ und als einsäurige Base $9,6 \cdot 10^{-4}$. Der Quotient der Dissoziationskonstanten als Maß der Amphoterie hat also für das Blei(2)oxyd den Wert $8,4 \cdot 10^{-9}$.

Die Löslichkeitsprodukte $c_{\text{PbO}_2} \times c_{\text{H}^+}$ und $c_{\text{PbOH}^+} \times c_{\text{OH}^-}$ werden für das weiße, wasserhaltige Präparat zu $10,1 \cdot 10^{-10}$ bzw. $2,56 \cdot 10^{-8}$, das Löslichkeitsprodukt $c_{\text{PbO}_2} \times c_{\text{H}^+}$ auch für das olivenfarbene Bleioxyd zu $7,9 \cdot 10^{-10}$ bestimmt.

Für das Aktivitätsprodukt des Blei(4)oxyds als zwei-basische Säure $A_{\text{H}^2} \times A_{\text{PbO}_2}$ wird der Zahlenwert $4,4 \cdot 10^{-33}$ gefunden.

Zur Kenntnis „heterogener“ Halogeno- komplexe des dreiwertigen Eisens

Von F. Krauss und T. von Heidelberg¹⁾

(Eingegangen am 8. Februar 1929)

Vor kurzem haben Remy und Rothe²⁾ einige komplexe organische Ammoniumverbindungen des Eisens mit der Koordinationszahl 5 und 7 vom Typus $X_5[FeCl_5]$ und $X_7[FeCl_7]$ hergestellt, deren Existenz H. Remy³⁾ auf Grund seines Gesetzes von der homöopolaren Atombindung vorausgesagt hatte.

Im Zusammenhange hiermit möchten wir ganz kurz über die Darstellung einiger „heterogener“ Halogenverbindungen des Eisens berichten, also solcher, die zwei verschiedene Halogene enthalten, die bisher noch unbekannt sind.⁴⁾ Es sei daran erinnert, daß Krauss und Wilken⁵⁾ in neuerer Zeit derartige Salze des Osmiums beschrieben haben, und bemerkt, daß es Krauss und Deneke⁶⁾ nicht gelungen ist, analoge Verbindungen des Palladiums zu gewinnen.

Wir haben damit begonnen, einige der älteren grundlegenden Arbeiten über Eisenhalogenkomplexe nachzuarbeiten, deren Ergebnisse wir bestätigen können. Vor allen Dingen haben auch wir die Erfahrung gemacht, daß bei rein anorganischen Salzen neben den Koordinationszahlen 4, 5 und 7 die Koordinationszahl 6 weitaus überwiegt, während bei den Salzen

¹⁾ Aus der Diplomarbeit des Herrn T. von Heidelberg, Braunschweig 1927.

²⁾ Remy u. Rothe, Ber. 58, 1565 (1925); dies. Journ. [2] 114, 137 (1926).

³⁾ H. Remy, Z. f. anorg. u. allg. Chem. 116, 255 (1921); Z. f. angew. Chem. 34, 216 (1921).

⁴⁾ Vgl. hierzu die übersichtliche Literaturzusammenstellung in der Dissertation von Rothe, „Über Chlorokomplexe des dreiwertigen Eisens“, Hamburg 1925.

⁵⁾ Krauss u. Wilken, Z. f. anorg. u. allg. Chem. 137, 349 (1924).

⁶⁾ Krauss u. Deneke, nach nicht veröffentlichten Versuchen.

mit organischen Basen in den meisten Fällen Verbindungen mit der Koordinationszahl 4 vom Typus $X[FeCl_4]$ entstehen, also nur 1 Mol Base mit 1 Mol $FeCl_3$ zusammentritt. Eine Ausnahme bilden dann einige Alkaloide, die sich wiederum so verhalten, wie die anorganischen Salze.

Nunmehr versuchten wir, die „heterogenen“ Halogenverbindungen herzustellen. Zu diesem Zwecke kombinierten wir die Chloride, Bromide und Jodide der Alkalimetalle, des Ammoniums, einiger Erdalkalimetalle und verschiedener organischer Basen mit Eisen(III)-chlorid und Eisen(III)-bromid in fast jeder erdenklichen Weise.

Sehr bald zeigten sich jedoch Schwierigkeiten verschiedener Art.

Da wir zur Vermeidung der Hydrolyse in saurer Lösung arbeiten mußten, kam es z. B. des öfteren vor, daß die im Überschuß vorhandene Säure mit den Komplexen reagierte, so daß nicht die erwarteten Verbindungen entstanden. Auch die richtige Konzentration und das Verhältnis der Komponenten zueinander mußte zuerst erprobt werden. Schließlich ergaben zahlreiche orientierende Versuche, daß die besten Ergebnisse dann erhalten werden, wenn mit möglichst konzentrierten, schwach sauren Lösungen gearbeitet wird und die Eisenverbindungen sich im Überschuß befinden.

Aber selbst bei Verwendung dieser Erfahrung kamen wir oft nicht zum Ziele. So gelang es uns nur, „heterogene“ Verbindungen vom Cäsium, Rubidium und einigen organischen Ammoniumsalzen zu gewinnen; andere Metallsalze konnten wir nicht herstellen, ebensowenig, was zu erwarten war, Komplexe, die Jod enthielten.

Die erhaltenen Stoffe sind alle farbig und zwar je nach dem Gehalte an Brom braun bis schwarz. Beim Lösen der Salze tritt sofort Zerfall des Komplexes und beim Erwärmen Zersetzung ein. Vor allen Dingen sind die Verbindungen aber alle überaus löslich und hygroskopisch, so daß die Reindarstellung oft größte Schwierigkeiten bereitet. Wenn auch die Analysendaten aus diesem Grunde nicht immer völlig befriedigend sind, so gelang es doch, die Salze der folgenden, bisher unbekanntten Säuren zu identifizieren:

$H_7[FeBr_2Cl_2 \cdot H_2O]$	(Rubidium und Cäsiumsalz)
$H_7[FeCl_2Br_2 \cdot H_2O]$	(Rubidium und Cäsiumsalz)
$H[FeBr_2Cl]$	(Triäthylammoniumsalz)
$H[FeCl_2Br]$	(Triäthylammonium- und Pyridinsalz)

Wir hatten ursprünglich vor, mit den verschiedenen substituierten Halogenverbindungen systematische physikalisch-chemische Messungen auszuführen; leider mußten wir dies jedoch wegen der Eigenschaften der Verbindungen aufgeben.

Der I. G. Farbenindustrie A.G., Ludwigshafen, danken wir für die Überlassung der für die Untersuchung notwendigen Cäsiumverbindung.

Versuche

I. Analytisches

Die Analyse der Verbindungen wurde in der Form ausgeführt, daß in die in einem Erlenmeyerkolben befindliche Lösung der Substanz zur Ausfällung des Eisens Ammoniak eingeleitet wurde. Zum Filtrieren wurde ein Porzellantiegel mit Filterboden verwendet.

Die Halogene wurden gemeinsam nach Wiederansäuern des Filtrates mit Silbernitrat gefällt, in einem Glastiegel mit Filterboden filtriert und wie üblich gewaschen und getrocknet. Sollten die Halogene getrennt bestimmt werden, so haben wir den Niederschlag in dem Glastiegel, der, nach Umwickeln mit Asbest, erhitzt wurde, mit Chlor behandelt.

Da die Salze alle sehr hygroskopisch sind, filtrierten wir sie nach der Darstellung in einen Porzellanfingertiegel mit Siebboden, wuschen schnell aus und setzten dann sofort ein Chlorcalciumrohr mit Staubfänger darauf. Nun wurde Luft hindurchgesogen, bis die Substanz trocken war und analysiert werden konnte.

II. Dargestellte Verbindungen

1. Rubidium-aquo-dichloro-tribromo-ferriat, $Rb_7[FeBr_2Cl_2 \cdot H_2O]$

In eine Lösung von Rubidiumchlorid in konz. Bromwasserstoffsäure wurde Eisen(III)-bromid in kleinem Überschuß eingetragen und dann eingeeengt. Beim Erkalten schieden sich dunkelbraune, kleine Prismen ab, die hygroskopisch waren.

Die Analyse hatte folgendes Ergebnis:

Berechnet für $\text{Rb}_3[\text{FeBr}_2\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}]$:		Gefunden:	
Fe	10,05	11,00	10,45 %
Br	43,16	43,45	— "
Cl	12,77	13,04	— "
H_2O	3,24	3,00	— "

2. Rubidium-aquo-dibromo-trichloro-ferriat,
 $\text{Rb}_3[\text{FeCl}_2\cdot\text{Br}_2\cdot\text{H}_2\text{O}]$

Die bei 100° gesättigte Lösung von Rubiumbromid in Wasser wird mit 2—3 Tropfen konz. HBr versetzt und in einem weiten Reagenzrohr in ein siedendes Wasserbad gestellt. Dann wird etwas mehr als die berechnete Menge Eisen(III)-chlorid im eigenen Krystallwasser geschmolzen und unter ständigem Rühren tropfenweise zugesetzt. Es scheidet sich dann nach dem Erkalten ein Salz aus, das heller ist als das vorher beschriebene, aber ebenfalls schnell zerfließt.

Die Analyse hatte folgendes Ergebnis:

Berechnet für $\text{Rb}_3[\text{FeCl}_2\cdot\text{Br}_2\cdot\text{H}_2\text{O}]$:		Gefunden:	
Fe	10,98	11,25	%
Br	31,27	31,44	"
Cl	20,81	21,12	"
H_2O	3,52	3,09	"

3. Cäsium-aquo-dibromo-trichloro-ferriat,
 $\text{Cs}_3[\text{FeCl}_2\cdot\text{Br}_2\cdot\text{H}_2\text{O}]$

Die Darstellung erfolgte analog wie die des entsprechenden Rubidiumsalmes.

Es entstanden schwarzbraune, gut ausgebildete Krystalle, die sehr leicht löslich und beständiger waren, als die der beiden Rubidiumverbindungen. Beim Lösen in Wasser tritt Zersetzung ein; beim Behandeln mit konz. Salzsäure entsteht eine bromärmere Verbindung in Form von langen rotbraunen Nadeln.

Die Analysen ergaben folgende Werte:

Berechnet für $\text{Cs}_3[\text{FeCl}_2\cdot\text{Br}_2\cdot\text{H}_2\text{O}]$:		Gefunden:	
Fe	9,24	10,38	9,80 10,32 %
Cl+Br	44,06	44,40	— "
H_2O	2,98	2,64	3,50 — "

4. Cäsium-aquo-dichloro-tribromo-ferriat,
 $\text{Cs}_3[\text{FeBr}_2\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}]$

Die Darstellung dieses Salzes wird analog wie die der Verbindung 2 vorgenommen; es ist dunkler als dieses und nicht so stark hygroskopisch.

Die Analyse ergab folgende Werte:

Berechnet für $C_3[FeBr_2Cl_2 \cdot H_2O]$		Gefunden:
Fe	8,60	8,92 %
Br	36,96	36,50 „
Cl	10,93	10,52 „
H ₂ O	2,78	3,01 „

5. Triäthylammonium-tribromo-chloro-ferriat,
 $[(C_2H_5)_3NH][FeClBr_3]$

Beim Zusammenbringen von festem Triäthylammoniumchlorid mit Eisen(III)-bromid im Verhältnis 1 : 1,2 und einigen Tropfen konz. HBr entsteht ein dunkel rotbraunes Öl, das nach einiger Zeit erstarrt. Es bilden sich lange dunkle Nadeln mit dem Schmp. 39,5°, deren Zersetzlichkeit sehr groß ist.

Berechnet für $(C_2H_5)_3NH[FeClBr_3]$:		Gefunden:	
Fe	12,95	13,75	13,85 %
Cl+Br	63,92	64,22	— „

6. Triäthylammonium-bromo-trichloro-ferriat,
 $[(C_2H_5)_3NH][FeCl_3Br]$

Die Darstellung erfolgt sinngemäß. Zum Ansäuern verwendet man vorteilhaft mit etwas HBr angesäuertes Wasser.

Die Analyse ergab die folgenden Werte:

Berechnet für $[(C_2H_5)_3NH][FeCl_3Br]$:		Gefunden:	
Fe	16,22	15,99 %	
Cl+Br	54,11	54,49 „	

Die Verbindung erscheint in Form von braunen Nadeln mit grünem Schimmer.

7. Pyridinium-trichloro-bromo-ferriat,
 $[C_5H_5NH][FeBrCl_3]$

Dieses Salz wurde durch Einengen der Lösungen der Komponenten erhalten; es bildet rotbraune, kleine Nadeln, die bei 84° C schmelzen.

Die Analyse ergab die folgenden Werte:

Berechnet für $[C_5H_5NH][FeBrCl_3]$:		Gefunden:	
Fe	17,33	17,59 %	
Br	24,80	25,04 „	
Cl	33,02	32,75 „	

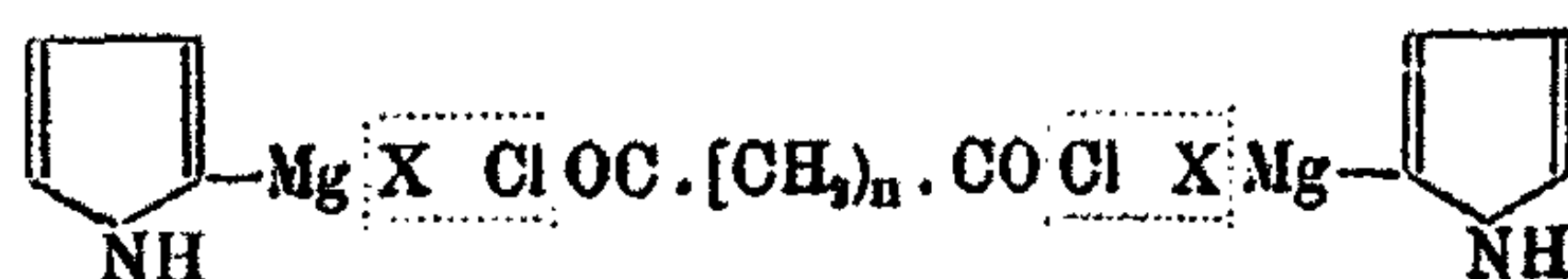
Mitteilung aus dem Physiolog.-Chem. Laboratorium der landwirtschaftl. Akademie in Gorki (Weißrußland) und Org.-Chem. Laborat. des Polyt. Instituts Iwanowo-Wosnessensk

Über α, α' -Dipyrryl-pentadion und α, α' -Dipyrryl-butadion

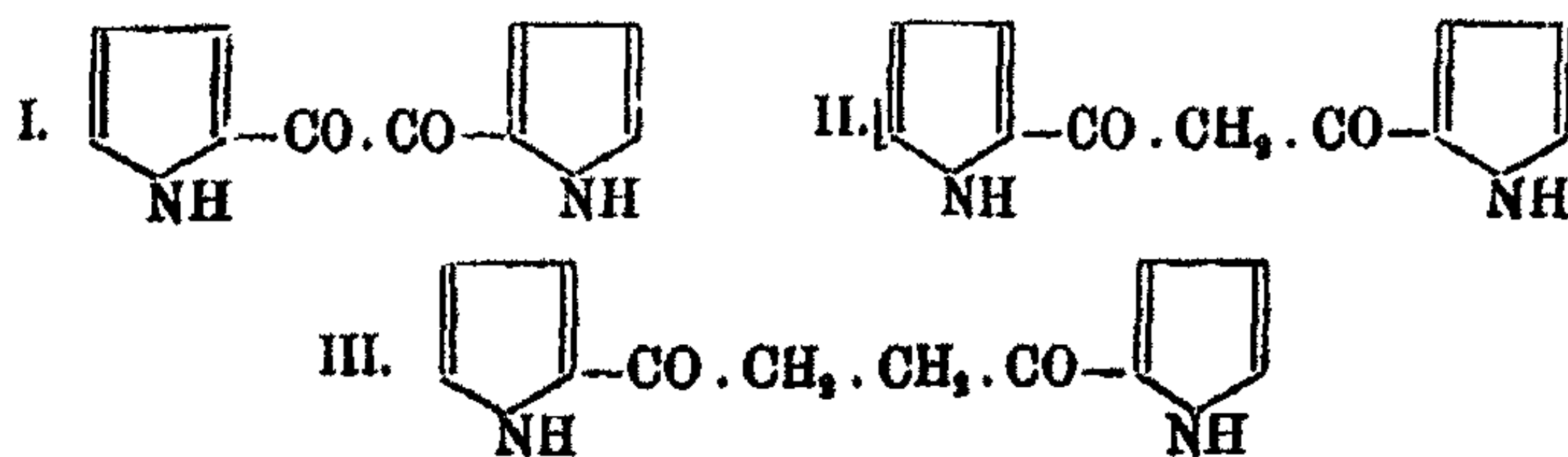
Von T. N. Godnew und N. A. Naryschkin

(Eingegangen Januar 1929)

Dipyrrylketone wurden zuerst von B. Oddo¹⁾ durch Einwirkung von Magnesyl-pyrrol auf Chloride zweibasischer Säuren erhalten.



So wurden erhalten Dipyrryläthandion (I), Dipyrrylpropan-dion (II) und Dipyrrylbutandion (III).



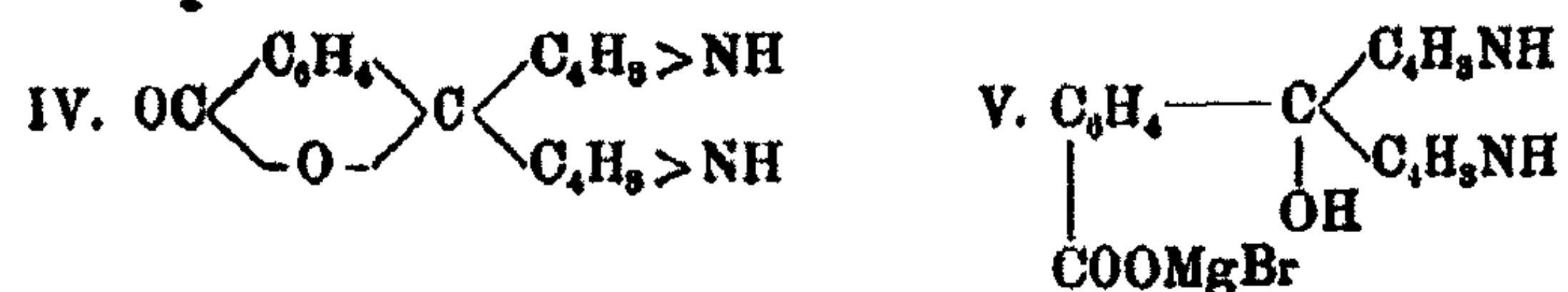
Unter Berücksichtigung der Arbeiten von Tschelinzew und Terentjew²⁾, die die Oddosche Reaktion auf Ester einbasischer Säuren anwandten und dabei eine Reihe von Pyrrolmonoketonen erhielten, hätte man vielleicht erwarten können, daß mit Estern zweibasischer Säuren die Reaktion zu Diketonen führen würde. In Wirklichkeit verläuft sie jedoch bedeutend komplizierter. Im Jahre 1922³⁾ haben wir darauf hingewiesen, daß man in Verfolgung von Tschelinzews Auf-

¹⁾ Gazz. chim. Ital. [1] 42, 716, 717 (1912).

²⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 46, 1408 (1914).

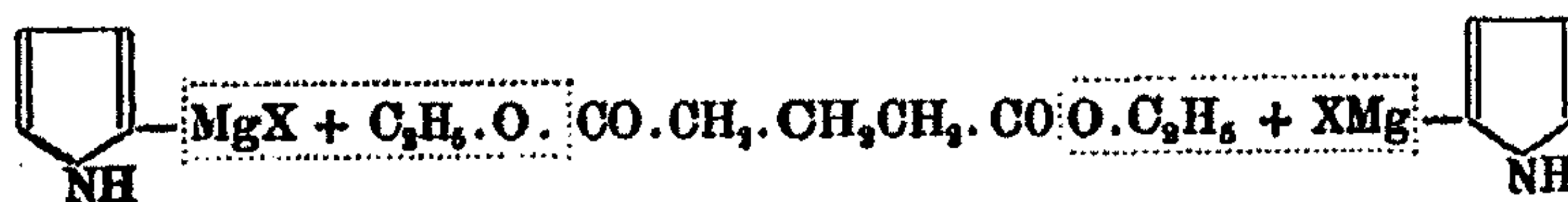
³⁾ Astrachan. Mediz. Journ. 1922, Nr. 3; Chem. Zentralbl. 1925, II, 401.

fassung der Reaktion die Bildung tertiärer Alkohole zu vermuten war, deren Isolierung in Anbetracht ihrer geringen Menge nicht gelungen sein könnte. Im Jahre 1924 stellte Oddo¹⁾ gelegentlich des Studiums der Einwirkung von Magnesy-pyrrol auf Phthalsäure-anhydrid die Bildung der Körper IV und V fest:



Wir haben bei Einwirkung von Magnesy-pyrrol auf Oxalsäure-diäthylester analoge Erscheinungen beobachtet.²⁾ Zur Aufklärung der Frage nach der gegenseitigen Beeinflussung der beiden Carboxäthyle haben wir die Reaktion des Magnesy-pyrrols mit den Estern anderer zweibasischer Säuren (Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure) studiert.

Die Einwirkung von Bernsteinsäure-ester³⁾ auf Magnesy-pyrrol lieferte in sehr guter Ausbeute das schon von Oddo untersuchte Dipyrrol-butandion. Glutarsäure-ester gab unter denselben Bedingungen ein neues Diketon — das α, α' -Dipyrrol-pentandion. Dieses ist ein kristallisiertes Produkt, das sich von seinen Homologen durch den niedrigeren Schmelzpunkt unterscheidet und nur schwierig mit den üblichen Ketonreagenzien reagiert. Die Reaktionen verlaufen also nach dem Schema:



Die Herstellung des Dipyrrol-propandions mit Hilfe von Malonester gelang nicht. Bei allen diesen Reaktionen bilden sich nebenher amorphe Produkte von komplizierter Zusammensetzung, die in ihren Eigenschaften an früher von uns beschriebene Verbindungen erinnern. Leider bietet die Untersuchung dieser unbeständigen Verbindungen nicht geringe Schwierigkeiten.

¹⁾ Chem. Zentralbl. 1925, II, 1429.

²⁾ Ber. 59, 2897 (1926).

³⁾ Diese Reaktion, teilweise mit denselben Resultaten, wurde schon früher von A. Pieroni studiert.

Experimenteller Teil

Malonester. Zur ätherischen Lösung von Magnesyldipyrrol (aus 4,8 g Mg, 30 g CH_3I und 18,5 g Pyrrol) wurde tropfenweise die ätherische Lösung (1:3) von 8 g Malonester hinzugefügt. Beim Hinzugeben der ersten Tropfen entwickelte sich Gas, und die Masse erwärmte sich schwach. Gegen Ende der Operation wurde die Erwärmung stärker, während die anfänglich hellgrüne Farbe der Lösung in gelbbraun überging. Schließlich wurde das Gemisch auf dem Wasserbad 1—3 Stdn. erwärmt, bei einigen Versuchen über Nacht stehen gelassen. Darauf wurde sie mit Eiswasser und Ammoniumchlorid zersetzt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Äther extrahiert; das Extrakt wurde mit Natriumsulfat getrocknet und auf ein kleines Volumen eingeengt, der Rückstand in der Kälte mit Petroläther gefällt, wobei ein schwarzbrauner flockiger Niederschlag entstand. Der filtrierte und mit Petroläther gewaschene Niederschlag löste sich in Chloroform und ließ sich dann mit Petroläther wieder ausfällen. Diese Operation wurde einigemal wiederholt, wodurch etwa 1 g eines dunkelgrauen amorphen Pulvers erhalten wurde, das in Chloroform, Methylalkohol, Äthylalkohol und Aceton leicht löslich ist, mäßig löslich in Äther, unlöslich in Petroläther und Wasser. Die Analysen dieses Produktes führten zu keinem bestimmten Ergebnis, und seine Natur ist bis jetzt ungeklärt. Unter dem Einfluß von Mineral- und organischen Säuren geht die braune Färbung der Lösung in olivgrün über.

Bernsteinsäure-diäthylester (Bildung von α, α' -Dipyrrol-butandion). Die Versuche wurden unter den oben beschriebenen Bedingungen mit 8,7 g Bernsteinsäure-ester und 18,5 g Pyrrol angestellt. Im Gegensatz zum Malonester wurde hier beobachtet, daß beim Zersetzen des Reaktionsproduktes mit Eiswasser und Ammoniumchlorid eine große Menge eines Niederschlages sich abschied, der nur schwierig vom Äther aufgenommen wurde. Die Fällung wurde filtrierte und mehrmals mit Äther ausgewaschen, der dann mit dem ersten Ätherextrakt vereinigt wurde. Die ausgewaschene Fällung stellte nach mehreren Krystallisationen aus Alkohol mit Tierkohle

perlmutterartig glänzende Blättchen vom Schmp. 232—234°
dar; Ausbeute 3—4 g.

0,1456 g gaben 0,8548 g CO₂ und 0,0746 g H₂O.
0,0981 g „ 11,3 ccm N bei 19° und 742 mm.

Berechnet für C ₁₃ H ₁₃ O ₂ N ₂ :		Gefunden:
C	66,67	66,45 %
H	5,55	5,72 „
N	12,96	12,85 „

Mol.-Gew.-Best. nach Rast: 9,6 mg in 161 mg Campher: $\Delta = 10,5^\circ$.
Mol.-Gew. Ber. 216 Gef. 227.

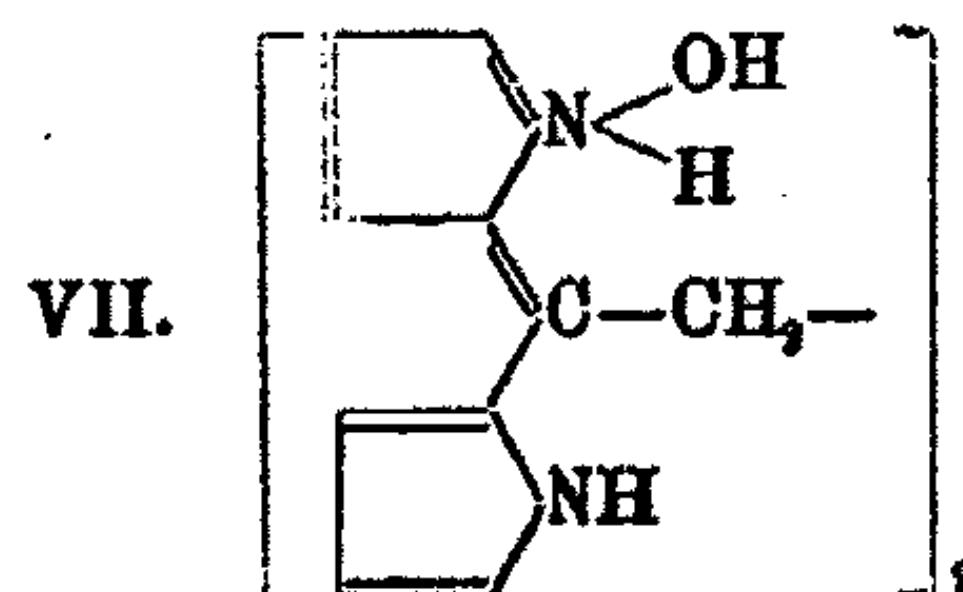
Es lag also das von Oddo 1911 erhaltene Dipyrrol-
butandion vor.

Das ätherische Extrakt wurde wie bei dem Versuch mit
Malonester behandelt. Eine geringe Menge des Diketons, die
bei Fällung der Chloroformlösungen mit Petroläther als weiße
Trübung bemerkt wurde, ließ sich durch oftmaliges Dekan-
tieren abtrennen. Daneben wurden etwa 1—1,5 g eines braunen
Pulvers erhalten, das in Chloroform, Alkohol und Aceton leicht,
in Petroläther und Wasser schwer löslich war. Die Lösungen
dieses Produktes ändern bei Säurezusatz gleichfalls ihre Fär-
bung von Braun nach Olivgrün, die mit Laugen wieder in die
ursprüngliche übergeht.

0,0874 g gaben 0,2202 g CO₂ und 0,0456 g H₂O.
0,0906 g „ 13,00 ccm N bei 23° und 750 mm.

Berechnet für C ₂₀ H ₂₃ O ₂ N ₂ :		Gefunden:
C	68,57	68,71 %
H	6,28	5,80 „
N	16,00	15,87 „

Demzufolge darf man dieser Verbindung vielleicht die
Formel VII zuerteilen.



Glutarsäurediäthylester (Bildung von α, α' -Dipyrrol-
pentandion). Glutarester reagierte mit Magnesy-pyrrol analog
dem Bernsteinester. Aus 9 g Glutarester und 13,5 g Pyrrol

wurde ungefähr 1 g perlmutterglänzendes Krystallpulver erhalten, das aus mikroskopischen feinen Blättchen bestand. Schmp. 125°; löslich in Methylalkohol, Äthylalkohol, Chloroform; wenig löslich in Äther, Benzol, Toluol; unlöslich in Petroläther und Wasser.

0,1282 g gaben 0,3050 g CO₂ und 0,0676 g H₂O.
0,1010 g „ 10,7 ccm N bei 17° und 746 mm.

Berechnet für C ₁₁ H ₁₄ O ₂ N ₂ :		Gefunden:
C	67,82	67,51 %
H	6,08	6,14 „
N	12,17	12,02 „

Mol.-Gew.-Best. nach Rast: 9,2 mg in 150 mg Campher: $\Delta = 10^\circ$.
9,6 mg in 155 mg „ : $\Delta = 12^\circ$.
Ber. 280. Gef. 245, 206.

Neben dem Diketon entsteht auch hier, wie beim Versuch mit Bernsteinester, ein amorphes, braunes Produkt, das äußerst schwer vom Diketon zu trennen ist, da es sich zu allen probierten Lösungsmitteln ebenso verhält wie das Diketon. Vielleicht führt auch hier die Reaktion teilweise zu einem tertiären Alkohol, aber in geringerem Grade in Anbetracht der großen Entfernung der Carbäthoxyle.

Mitteilung aus dem Chem. Labor. der Akademie der Wissenschaften
zu München

Über rotleuchtende Erdalkaliphosphore ¹⁾

Von L. Vanino und F. Schmid

(6. Mitteilung)

(Eingegangen am 1. März 1929)

22.30

Um rotleuchtende Phosphore, welche bekanntlich in einwurfsfreier Weise am schwierigsten darstellbar sind, zu erhalten, kann man sowohl von Calcium, Strontium und Barium ausgehen. Als erster will aus Bariumsulfat und Kohle Forster²⁾ einen rot leuchtenden Stein erhalten haben. Später lesen wir eine Vorschrift, die Muschelschalen und Strontiumsulfid³⁾ als Ausgangsmaterial nimmt. Nach Becquerel⁴⁾ gibt Calciumcarbonat, $\frac{1}{100}$ Rubidiumcarbonat und $\frac{1}{2000}$ Natriumcarbonat mit Schwefel calciniert einen feuerroten Stein, der aber nach einer zweiten Calcination nur mehr grün leuchtet. Lenard und Klatt⁵⁾ erhielten bei ihren grundlegenden Arbeiten ebenfalls eine Anzahl rötlich leuchtender Phosphore. So erhielten sie einen roten Phosphor aus Calciumsulfid mit Ni, Calciumsulfid mit Cu, Strontiumsulfid mit Ag, Bariumsulfid mit Cu, Bariumsulfid mit Pb. Sie zeigen jedoch zum Teil nur geringe Intensität. Größere Leuchtkraft zeigte Bariumsulfid mit Kupfer, doch ist hier das Schmelzmittel von großer Bedeutung. Die besten Leuchtsteine ergaben folgende Vorschriften.

1,3 g Bariumsulfid, 0,05 g Lithiumphosphat, 0,000024 g Kupfer. Die Masse soll 15 Minuten geglüht werden.

2,3 g Bariumsulfid, 0,1 g Borax, 0,00018 g Kupfer. Die Mischung wird 3 Minuten lang geglüht, dann zerrieben und

¹⁾ Dies. Journ. [2] 71, 196 (1905); 73, 446 (1906); 80, 69 (1909); 82, 193 (1910); 84, 305 (1911); 87, 508 (1913); 88, 77 (1913).

²⁾ Pogg. Ann. 133, 94, 288 (1868).

³⁾ Experimentelle Studien über die Luminophore. München 1911.

⁴⁾ Compt. rend. 107, 894 (1888).

⁵⁾ Wied. Ann. Phys. 38, 98 (1889); Ann. Phys. 15, 232, 653, 663 (1904).

noch 12 Minuten geglüht. Nach Waentig¹⁾ bewirken Spuren von Platin eine rötliche Färbung. Vanino und Zumbusch und später F. Schmid untersuchten die angegebenen Vorschriften, erhielten aber vielfach keine zufriedenstellenden Resultate. Jedenfalls ist die Rotfärbung, welche Forster durch Erhitzen von Bariumsulfat und Kohle erhalten haben will, auf eine zufällige Beimengung des Bariumsulfats zurückzuführen. Guntz²⁾ erwähnte jüngst, daß Calciumsulfid mit Zusatz von Mangan einen roten Leuchtstein gibt, während man nach Lenard und Klatt einen rotgelben bis orangegelben erhält. Auch uns ist die Darstellung einer roten Leuchtmasse auf diese Weise nicht gelungen. Calciumsulfid gibt nach Pauli³⁾ mit Praseodym eine rotleuchtende Masse, doch ist die Intensität gering. Tomaschek⁴⁾ war der erste, der mit Samariumzusatz rotgelbe Phosphore darstellte. Auch Travniček⁵⁾ weist jüngst darauf hin. Versuche mit Samarium⁶⁾ überzeugten uns von der Richtigkeit der Angaben. Aber viel einfacher und billiger gelangt man zu schön orangeroten beziehungsweise roten Phosphoren, wenn man nach den Angaben von Vanino und Zumbusch⁷⁾ von Bariumcarbonat ausgeht und als Metallzusatz Rubidiumcarbonat benutzt. Ein teilweiser Ersatz des Rubidiums durch Cäsium bewirkt, wie wir vor einiger Zeit konstatieren konnten, eine Verbesserung.

Die Phosphore besitzen folgende Zusammensetzung:

I.		II.	
BaCO ₃	40,0	BaCO ₃	40,0
S	6,0	S	6,0
Li ₂ CO ₃	1,0	Li ₂ CO ₃	1,0
Na ₂ CO ₃	0,02 ⁸⁾	Na ₂ CO ₃	0,02
Rb ₂ CO ₃	0,47	Rb ₂ CO ₃	0,24
		Cs ₂ CO ₃	0,28

¹⁾ Z. f. physik. Chem. 71, 196 (1903).

²⁾ Bull. soc. chim. [4] 39, 453 (1926).

³⁾ Ann. Phys. 34, 768 (1911).

⁴⁾ Ann. Phys. 75, 115 (1924).

⁵⁾ Ann. Phys. 79, 237 (1926).

⁶⁾ Samariumnitrat wurde uns von Herrn Prof. Dr. W. Prandtl bereitwilligst zur Verfügung gestellt, wofür wir ihm bestens danken.

⁷⁾ Dies. Journ. [2] 80, 85 (1909).

⁸⁾ Unter Natriumcarbonat verstehen wir Natrium carbon. siccum.

Die Mischungen werden $\frac{3}{4}$ Stunden lang im Rösslerofen geglüht. Den besten rotleuchtenden Phosphor jedoch, welcher alle vorhergehenden an intensiver Rotfärbung und langsamen Abklingen übertrifft, erhält man nach folgendem Verfahren.

„Man mischt 40 g Bariumoxyd¹⁾ mit 9 g Schwefel, 0,7 g Lithiumphosphat und 8,2 ccm Kupfernitratlösung, welche 0,38 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ in 100 ccm Alkohol enthält.“

Das Bariumoxyd wird zunächst unterm Abzug (der dabei entstehende Staub reizt die Atmungsorgane sehr stark!) feinst gepulvert, mit den Zusätzen verrieben und dann $\frac{3}{4}$ Stunden im Rösslerofen erhitzt.

Die Masse leuchtet in einem reinen Rot wie glühende Kohlen.

¹⁾ Zur Darstellung wurde immer Bariumoxyd von der Firma Kahlbaum verwendet. Andere Handelsprodukte versagten, wahrscheinlich infolge des höheren Eisengehaltes, den wir konstatieren konnten.

