

schmolzen und mit Benzoesäure keine Depression gaben. Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung der direkt erhaltenen Benzoesäurekrystalle mit alkoholischem Phenylhydrazin resultierte eine gelbe Trübung, doch war das entstandene Produkt bislang nicht faßbar. Wahrscheinlich handelt es sich um eine geringe Menge Bis-phenylhydrazon des Phenyl-methyl-triketons, dessen in Wasser schwer lösliches Hydrat¹⁾ zusammen mit der Beuzoesäure ausfielen war.

Die nach dem Abfiltrieren von der Benzoesäure erhaltene klare farblose Lösung gab mit Fehlingscher Lösung sofortige Oxydul-Abscheidung. Ebenso reduzierte sie Kupferacetat und ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte, Kupfersulfat in der Wärme. Mit fuchsinschwefliger Säure hingegen wurde keine Färbung erhalten. Diese Beobachtungen deuteten auf Vorliegen eines Triketons²⁾. Mit essigsaurem Phenylhydrazin fiel denn auch ein halb krystallinischer Niederschlag, der nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol leuchtend zinnoberrote Krystalle vom Schmp. 155° bildete; diese dürften das Bis-phenylhydrazon des Triketopentans darstellen, dessen Schmelzpunkt von Sachs und Barschall zu 156° angegeben wird³⁾.

Das vorstehende Ergebnis ist so zu deuten, daß im enolisierten Diacetyl-benzoyl-methan vorwiegend die Form α vorliegt. Nebenher findet sich wahrscheinlich noch etwas Substanz von der Konstitution β .



Dieser Befund ist deshalb bemerkenswert, weil L. Claisen im Diacetyl-benzoyl-methan wegen leichter Abspaltbarkeit von Acetyl und der stark ausgeprägten Enolisierungstendenz lediglich einen Komplex der Form β vermutete.

186. Friedrich Meyer: Über die Durchlässigkeit des Glases für Wasser unter dem Einflusse hochgespannter Elektrizität.

(Eingegangen am 26. März 1913.)

Schützenberger⁴⁾ machte im Jahre 1890 gelegentlich der Untersuchung über die von Berthelot gefundene Polymerisation des Kohlenoxydes unter dem Einflusse dunkler elektrischer Entladungen die Bemerkung, daß die Produkte, die er erhielt, stets sauer reagierten

¹⁾ F. Sachs und A. Röhmer, B. 35, 3315 [1902].

²⁾ F. Sachs und H. Barschall, B. 34, 3050 [1901]. ³⁾ l. c. S. 3053.

⁴⁾ C. r. 110, 560; B. 23, 271 [1890]; C. 1890, I, 791.

und trotz aller Sorgfalt, die er bei der Reinigung und Trocknung des Kohlenoxydes anwendete, Wasserstoff enthielten. Seine Analysen ergaben außerdem, daß das Reaktionsprodukt weniger Kohlenstoff enthielt, als der verbrauchten Menge Kohlenoxyd entsprach. Er glaubte daraus schließen zu müssen, daß unter dem Einflusse des hochgespannten elektrischen Stromes materielle Teilchen das Glas durchdringen könnten, und zwar sollte Wasser von außen nach innen und Kohlenoxyd von innen nach außen gewandert sein. Seine Annahme wurde noch dadurch gestützt, daß die Polymerisation des Kohlenoxydes sehr stark verlangsamt wurde oder ganz ausblieb, wenn er sein Entladungsrohr mit einem evakuierten oder mit trockner Luft gefüllten Mantel umgab, was er auf den Umstand schob, daß zu der erwähnten Reaktion, wenn auch kleine, so doch merkliche Mengen Wasser gehörten. Über diese Beobachtung entspann sich eine Polemik zwischen Schützenberger¹⁾ und Berthelot²⁾, wobei sich der letztere allerdings mehr theoretisch als experimentell gegen den Befund Schützenbergers wandte, und welche schließlich damit endigte, daß Schützenberger eine sehr ausführliche Versuchsreihe³⁾ veröffentlichte, in der er seinen vorherigen Befund in vollem Umfange bestätigte.

Es ist mir nun an der Hand des Zentralblattes nicht gelungen, eine Literaturstelle zu finden, in der die Ergebnisse der Versuche Schützenbergers experimentell bestätigt oder widerlegt worden wären. Ich sah mich daher veranlaßt, da ich zu einigen Versuchen ein Entladungsrohr brauchte, von dem ich sicher sein mußte, daß es trocken war und während der Versuche auch blieb, und da andererseits eine ganze Reihe von Untersuchungen, die bisher gemacht wurden, sehr an Wert verloren hätten, falls die Beobachtungen Schützenbergers sich bestätigten, die Frage experimentell mit möglichster Exaktheit zu prüfen. Bei seiner letzten Veröffentlichung vervollständigte Schützenberger seine Angabe dahin, daß das Wasser nicht als solches durch das Glas ginge, sondern im dissozierten Zustande, etwa durch eine Art elektrolytischen Prozesses, und stützt sich dabei auf einen Versuch, in welchem er das Kohlenoxyd durch Stickstoff ersetzt hatte. Hierbei hatte das eingeschaltete Pentoxyd-Röhrchen, im Gegensatz zu seinen Versuchen mit Kohlenoxyd, keine Gewichtszunahme gezeigt. Damit man das Wasser merkt, muß nach Schützenberger das im Entladungsrohr befindliche Gas imstande sein, ent-

¹⁾ C. r. 110, 681—684; C. 1890, I, 851.

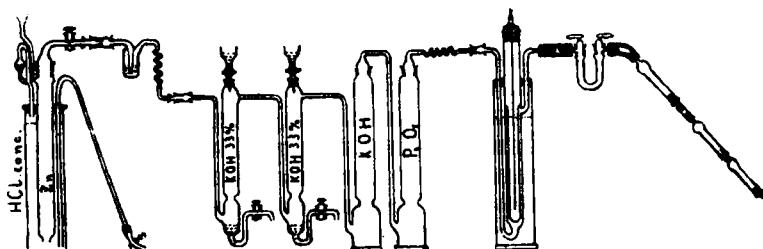
²⁾ C. r. 110, 609—612; C. 1890, I, 851; C. r. 110, 684—685; C. 1890, I, 851.

³⁾ C. r. 111, 14—18; C. 1890, II, 291.

weder Wasserstoff oder Sauerstoff, oder auch beide zu binden. So unwahrscheinlich es auch ist, daß das Wasser, welches ins Innere des Rohres eingedrungen ist, mit Stickstoff stark verdünnt, zu 100% dissoziiert bleiben sollte, so läßt sich jedoch theoretisch zunächst nichts gegen die Beobachtung Schützenbergers einwenden, denn es ist bekannt, daß bei etwas erhöhter Temperatur z. B. Natrium durch eine Art Elektrolyse durch Glas hindurchwandert, und es ist immerhin möglich, daß bei den hier angewandten sehr hohen Spannungen diese Art Elektrolyse schon bei gewöhnlicher Temperatur einsetzt; es fragt sich nur, ob dadurch praktisch merkliche Mengen Wasser ins Innere des Rohres eingeführt werden.

Ich habe nun als Gas, das ich der Durchladung aussetzte, nicht Kohlenoxyd gewählt, da hierdurch die Untersuchung nur kompliziert worden wäre, sondern Wasserstoff. Einmal erfährt nämlich der Wasserstoff durch dunkle Entladungen keine dauernde Veränderung und andererseits läßt er sich relativ leicht in absoluter Reinheit darstellen. Bei dem großen Wasserstoff-Überschuß ist es ausgeschlossen, daß in das Rohr eingedrungener Sauerstoff dasselbe unverändert wieder verläßt. Es entsteht, wie aus den Arbeiten von F. Fischer¹⁾ und de Hemptinne²⁾ hervorgeht, beim Durchladen von Gemischen aus Sauerstoff und viel Wasserstoff neben Wasser, Wasserstoffsuperoxyd, und nur ein kleiner Teil des Sauerstoffs entweicht als Ozon oder unverändert. Von diesen Produkten werden Wasser und Wasserstoffsuperoxyd von Phosphorpentoxyd aufgenommen. Eine merkliche Durchlässigkeit des Rohres müßte sich, selbst wenn man auch in diesem Falle noch eine weitgehende Dissoziation annehmen will, mit Sicherheit nachweisen lassen, da Schützenberger bei seinen Versuchen innerhalb 24 Stunden bis zu 50 mg Wasser gefunden hat.

Die Einrichtung des von mir benutzten Apparates ist folgende:



Der Wasserstoff wird, nach der Angabe von Richards für Atomgewichtsbestimmungen, aus reinstem im Handel erhältlichen Zink

¹⁾ B. 44, 2956 [1911].

²⁾ Annales de la soc. scientifique de Bruxelles, 1908.

(Zink »Kahlbaum«) und reiner luftfreier (ausgekochter) Salzsäure entwickelt. Der Gasentwickler ist nahe bis zum Schliff mit Zink (in Stangenform) gefüllt, so daß man durch ein schnelles Steigenlassen der Salzsäure die geringen Mengen Luft leicht vollständig aus dem Entwicklergefäß entfernen kann. Hinter dem Gasentwickler folgt ein kleiner Blasenzähler, der mit Kalilauge gefüllt ist, dann ein großer Trockenapparat (Maßstab der Zeichnung ca. $1/16$), wie er von Richards zum Reinigen von Gasströmen angegeben ist. Die Türme enthalten: die beiden ersten Glasperlen und 33-proz. Kalilauge, der folgende Kalhydrat in Stücken und der letzte, auf Glasperlen aufgetragen, reinstes Phosphorpentoxyd (analysenreines Präparat von Merk). Der Gasstrom gelangt von da in das Entladungsrohr (Entladungsraum bei 30 mm Durchmesser 20 cm lang, Elektrodenabstand 1.5 mm), in das er von unten eintritt und welches er durch ein seitliches, am Ende etwas verjüngtes, capillares Ansatzrohr verläßt. An dieses verjüngte Ende des Capillarrohres kann mit Hilfe eines Stückchens Capillarschlauches entweder das Pentoxyd-Wägeröhrchen angeschlossen werden, oder direkt die sonst das Wägeröhrchen gegen die Luft abschließende Kette der drei aus der Zeichnung ersichtlichen Trockenrörchen, von denen das erste Pentoxyd, die beiden folgenden Chlorcalcium enthalten. Alle übrigen Verbindungen am Apparat waren, wie aus der Zeichnung ersichtlich, durch sehr gute, mit Ramsay-Vakuumfett gedichtete Glasschliffe hergestellt. Das Pentoxyd-Wägeröhrchen ist bis auf die für diese Untersuchung günstigeren capillaren Schlauchansätze identisch mit dem von Stähler¹⁾ und mir gelegentlich einer Atomgewichtsbestimmung benutzten und für die vorliegenden Versuche also mit Sicherheit ausreichend. Bei den Wägungen diente, wie es bei genauen Bestimmungen üblich ist, ein genau gleiches Röhrchen als Tara. Die verwendete Wage gab mit Sicherheit ein Übergewicht von 0.03 mg an.

Um den Apparat von Luft und Wasser zu befreien, wurde er nach schon mehrstündigem Durchleiten von Wasserstoff viermal' mit einer Gaede-Ölpumpe evakuiert und mit reinem Wasserstoff gefüllt, dann wurde bis zum Beginn der Versuche im ganzen vier Tage und Nächte ein langsamer Wasserstoffstrom durch den Apparat geschickt und während dieser ganzen Zeit das Entladungsrohr durch eine elektrische Heizung auf 250° erhitzt. Als Stromquelle diente ein Induktorium (A. E. G.) von 30 cm Schlagweite, das mit einem Wehnelt-Unterbrecher (Platinstift 1 mm) an die 110-Volt-Leitung des Instituts angeschlossen war. Die genauen Angaben über die Belastung des Rohres

1) Z. a. Ch. 71, 378—402 [1911].

sind in der untenstehenden Tabelle angegeben. Als Elektrodenflüssigkeit diente ein destilliertes Wasser, aus dessen Leitfähigkeit sich bei der Höchstbelastung des Rohres (ca. 2–3 Milliamp.) ein Spannungsverlust von 200 Volt (ca. 1% der Nutzspannung) in den Flüssigkeitsbelegungen des Rohres berechnete.

Der Wasserstoff wurde durch Überleiten über Platinasbest auf Reinheit geprüft. Die Methode eignet sich allerdings nur — wenigstens in der einfachen Form, wie ich sie anwandte — um zu prüfen, ob noch größere Mengen Sauerstoff vorhanden sind. Man drückt beim Ansetzen des Pentoxyd-Röhrchens nämlich immer eine kleine Menge Luft in das Platinasbest-Rohr hinein, die dann Wasser bildet. So erhielt auch ich beim Prüfen für ein zweistündiges Durchleiten von Wasserstoff (ca. 1 l pro Stunde) noch eine Gewichtszunahme von 0.20 mg. Die Reinheit wurde, da wie gesagt, der Wassers off ganz erheblich reiner sein muß als die Methode ergibt, als genügend erachtet; nach der angewandten Methode seiner Herstellung darf man sogar wohl annehmen, daß er absolut rein ist.

Die Versuche sind in folgender Tabelle zusammengefaßt:

Nr.	Durchlade- dauer Stdn.	H ₂ pro Std.	Prim. Str. Amp.	Wirksame Primär- spannung V.	Am Rohr wirksam Watt	Sekund.- Spannung V.	Übergew. d. Röhrchens über Tara vor nach d. Versuche		Zunahme mg
							mg	mg	
1	1	300-400 ccm	3	—	ca. 15	—	3.40	3.40	<0.03
2	5	ca. 1 l	5.5—6	ca. 10	ca. 40—45	ca. 20 000	3.40	3.50	0.10
3	2	ca. 1 l	5.5	ca. 10	ca. 40	ca. 20 000	3.50	3.50	<0.03

Bei Versuch 2 und 3 betrug die Temperatur des Rohres 60°.

Nach Beendigung der Versuche wurde das Elektrodenwasser entfernt und das Entladungsrohr 2 Std. auf 240° unter Durchleiten von Wasserstoff erhitzt. An dem vorgelegten Phosphorpentoxyd-Röhrchen konnte eine Gewichtszunahme, die eine vielleicht im Rohr durch Adsorption festgehaltene Spur Wasser hätte anzeigen können, nicht festgestellt werden.

Die bei Versuch 2 gefundene kleine Gewichtszunahme von 0.1 mg ist wahrscheinlich, wie der folgende Versuch zeigt, durch einen kleinen Fehler meinerseits bedingt. Ist die Methode, die ich zur Prüfung der Frage anwandte, als berechtigt anzuerkennen, so ergibt sich aus den Resultaten, daß die eventuell (Versuch 2) durch das Glas hindurchgehenden Mengen Wasser für jede Art präparative Arbeit auch nicht die geringste Bedeutung haben.

Welchen Fehler Schützenberger gemacht hat, ist schwer anzugeben. Vielleicht sind die Kittungen, welche er an seinen Apparaten angewendet hat, an seinen Ergebnissen schuld, oder es war, was noch wahrscheinlicher ist, das Koblenoxyd nicht rein.

Berlin, Chem. Inst. der Universität.

187. W. Vaubel: Die Existenz des Phenyl-diimids.

(Eingegangen am 27. März 1913.)

Im Jahre 1900 veröffentlichte ich in diesen »Berichten« eine kurze Abhandlung¹⁾ über eine Substanz, die ich Phenyl-diimid nannte, und deren Zusammensetzung und Dampfdichte durchaus dieser Verbindung entsprach. Der betreffende Körper war aus Diazoamido-benzol durch Reduktion mit Zinkstaub in alkoholisch-alkalischer Lösung erhalten worden. Mit Wasserdampf destillierte er nicht aus alkalischer Lösung, dagegen aus schwefelsaurer. Der Siedepunkt lag bei 162—164°. Bei der Destillation fand teilweise Zersetzung statt. Die neue Substanz zeigte sauren und alkalischen Charakter.

Durch kürzlich von L. Wolff²⁾ publizierte Versuche über die Einwirkung von Diazobenzol-imid auf Anilin angeregt, untersuchten M. O. Forster und J. Ch. Withers³⁾ die von mir beschriebene Verbindung bezw. ihre Darstellungsweise. Sie kommen zu dem Ergebnis, daß bei meinen damaligen Versuchen ein Gemisch von Diazobenzol-imid und Anilin vorgelegen hat, und daß ein solches aus 2 Mol. Imid und 1 Mol. Anilin beim Destillieren unter verminderter Druck ein durch Destillation nicht trennbares Gemisch darstellt, daß aber bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck ein Gemisch der Zusammensetzung 1 Mol. Diazobenzolimid + 1 Mol. Anilin vom Sdp. 162—164° zu entstehen vermöge. Nach der Auffassung dieser Forscher hätte dann ein solches Gemisch bei mir vorgelegen. Die von mir erhaltenen Werte für die Zusammensetzung und auch die Dampfdichte stimmen mit einem solchen überein.

Ich hatte die fragliche Verbindung auch auf Explosibilität untersucht. Das Fehlen dieser Eigenschaft und der von dem des Anilins sowie des Phenylhydrazins so stark abweichende Siedepunkt nebst den sonstigen Eigenschaften hatten mich in der Meinung bestärkt, daß

¹⁾ W. Vaubel, B. 33, 1711 [1900]. ²⁾ L. Wolff, A. 394, 59 [1913].

³⁾ M. O. Forster und J. Ch. Withers, Soc. 103, 266 [1913].