

des Cyclohexans von seiner Spaltung in Benzol und Methan begleitet, nach Gleichung:



Die Analyse des gebrauchten Asbestes zeigte einen beträchtlichen Zerfall des Cyclohexans bzw. Benzols unter Abscheidung einer kohlenstoff-haltigen Masse. 0.3798 g Ni-Asbest ergaben bei der Verbrennung 0.0200 g  $\text{CO}_2$  und 0.0105 g  $\text{H}_2\text{O}$ , entspr. einem Gehalte von 1.44% C und 0.31% H.

Dadurch wird die geringe Aktivität des Nickels verursacht, das sich mit einer dünnen Schicht Kohlenstoff bedeckt, welche das Dehydrogenisierungsvermögen des Katalysators herabsetzt.

Da sich nun Platin- und Palladiumschwarz auch als vorzügliche Hydrogenisatoren erwiesen haben, sind sie als hydrogenisierende und dehydrogenisierende Katalysatoren »par excellence« anzusehen, die in dieser Hinsicht das Nickel bei weitem übertreffen.

Moskau, 6. März 1923

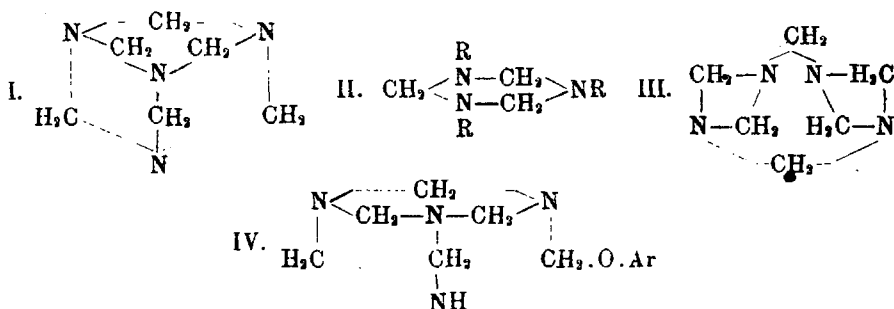
### 186. Rudolf Pummerer und Josef Hofmann:

#### Notiz über Hexamethylentetramin.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayer. Akademie d. Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 7. April 1923.)

Von den möglichen Konstitutionsformeln des Hexamethylentetramins scheint uns die von Duden und Scharff (I) aufgestellte am besten begründet zu sein<sup>1)</sup>, weil sie die größte Symmetrie besitzt und den Über-



gang in die Derivate des Trimethylentriamins (II) am ungezwungensten erklärt. Indessen kann sie noch nicht als allgemein angenommen gelten<sup>2)</sup>.

In der Diskussion dieser Konstitutionsfrage haben auch Formeln mit doppelter Bindung eine Rolle gespielt, z. B.  $\text{CH}_2:\text{N}:\text{CH}_2:\text{N}:\text{CH}_2$  bzw. dessen dimolekulares Polymerisationsprodukt, das zwei Vierringe enthält (Formel III von van't Hoff und von Delépine), ferner die Formel  $\text{N}(\text{CH}_2:\text{N}:\text{CH}_2)_3$ . Auf das Vorhandensein von Doppelbindungen konnte man durch einen Hydrierungsversuch mit Platin und Wasserstoff prüfen. Es hat sich ergeben, daß Hexamethylentetramin in wäßriger Lösung bei Zimmertemperatur unter diesen Bedingungen keinen Wasserstoff aufnimmt<sup>3)</sup>, ein Anzeichen für das Fehlen von Doppelbindungen.

<sup>1)</sup> A. 288, 218 [1895].

<sup>2)</sup> vergl. Meyer-Jacobson, Lehrb. I, 1, 751.

<sup>3)</sup> z. B. zeigten 2.8 g Hexamethylentetramin, in 50 ccm Wasser gelöst, mit 0.6 g Platinmohr und Wasserstoff 6 Stdn. geschüttelt, keinerlei Gasaufnahme.

Die veröffentlichten Molekulargewichts-Bestimmungen des Hexamethylentetramins haben meist etwas niedrigere Werte ergeben, als die Theorie erfordert, z. B. in Wasser 120 statt 140. Nur in der frisch bereiteten Eisessig-Lösung erhielt Delépine den Wert 137, der dann beim Stehen allmählich durch geringe Zersetzung bis auf 100 herunterging. Wir haben geprüft, ob die Konzentration des Hexamethylentetramins auf das Ergebnis der Molekulargewichts-Bestimmungen von Einfluß ist, ob also etwa beim Verdünnen der Lösungen ein reversibler Zerfall des Moleküls in kleinere Bruchstücke eintritt. Auch wir haben in Wasser etwas zu niedrige Werte — meist 120 — gefunden. Dieser Wert ist aber ganz unabhängig von der Konzentration des gelösten Stoffes, die von 1—15% variiert wurde. Daß tatsächlich beim Verdünnen nichts Abnormes vor sich geht, beweisen auch die ausgeführten Leitfähigkeits-Bestimmungen.

Über die Leitfähigkeit des Hexamethylentetramins haben wir in der Literatur keine Angaben finden können, doch wurde die Verbindung, vermutlich weil sie mit Mineralsäuren wohlcharakterisierte einsäurige Salze gibt, als starke Base bezeichnet. Sie rötet indessen Phenolphthalein nicht; in Übereinstimmung damit erwies sich ihre Leitfähigkeit als äußerst gering. Wenn wir die ganze beobachtete Leitfähigkeit dem rasch wandernden Hydroxyl-Ion zuschreiben und für eine Näherungsrechnung das große Kation vernachlässigen, also  $\lambda_{\infty}$  = Wanderungsgeschwindigkeit des Hydroxyl-Ions = 174 setzen, so ergibt sich für die Dissoziationskonstante der Base aus unseren Messungen mit befriedigender Konstanz

$$K = \frac{\lambda_v^2}{174^2 \cdot v} = 2 \cdot 10^{-8}.$$

Wenn beim Verdünnen außer der normalen elektrolytischen Dissoziation etwa noch ein andersartiger Dissoziationsvorgang in zwei basische Moleküle vom halben Molekulargewicht einträte, so wäre diese Konstanz nicht denkbar. Andererseits läßt die äußerst geringe elektrolytische Dissoziation keine Ionen-Erklärung für die etwas zu niedrig gefundenen Molekular-Werte zu, die vielleicht doch von spurenweiser Verunreinigung oder Zersetzung in Wasser herrühren.

Von den Additionsprodukten des Hexamethylentetramins haben uns die Phenolate interessiert. Während sich die Base im allgemeinen nur mit einem Äquivalent einer starken Säure verbindet, bildet sie ein aus Wasser umkrystallisierbares Triphenolat. Baeyer hat ja darauf hingewiesen, daß die Phenole hervorragend geeignet sind, schwach basische Funktionen bei Sauerstoff- und Stickstoff-Verbindungen nachzuweisen. Auffallend erschienen uns die Angaben von M. Harvey und L. H. Baekeland<sup>4)</sup>, die zur Darstellung des *o*-Monokresolats und des *m*- und *p*-Dikresolats Hexamethylentetramin stundenlang mit dem betreffenden Kresol am Wasserbad erwärmen. Dies ließ den Verdacht entstehen, daß keine Salzbildung, sondern eine Aufspaltung erfolge, eine Auffassung, die die genannten Autoren auch einmal in einer Formel zum Ausdruck bringen (IV). Es hat sich indessen gezeigt, daß sich die Kresolate auch augenblicklich durch Verreiben der Komponenten bei gewöhnlicher Temperatur mit einigen Tropfen Alkohol darstellen lassen und dabei die von den Autoren angegebenen Eigenschaften zeigen. Die

<sup>4)</sup> Journ. of Ind. and Engin. Chem. 1921, 185.

Ausbeuten sind dabei fast quantitativ. Bei der Molekulargewichts-Bestimmung — in Wasser wie in Benzol — zeigte sich das Triphenolat wie das o-Kresolat fast völlig in die Komponenten gespalten. Die Leitfähigkeits-Bestimmung einer Lösung, die äquimolekulare Mengen Phenol und Hexamethylentetramin (1:1) enthielt, zeigte aber doch deutliche Salzbildung an. Denn nach einer Näherungsrechnung (s. unten) ist der Dissoziationsgrad des Hexamethylentetramins der Größenordnung nach 10-mal, der des Monophenolats 100-mal größer als der des Phenols. Beim Triphenolat ist die Leitfähigkeit eine noch erheblich höhere. Für eine Aufspaltung des Hexamethylentetramins durch Phenol-Addition haben sich also weder bei der Molekulargewichts-Bestimmung noch bei der Leitfähigkeits-Messung Anzeichen gefunden. Denn ein aufgespaltener Körper der Formel IV wird schwerlich in wäßriger Lösung vollständig in Phenol und Hexamethylentetramin zerfallen.

### Beschreibung der Versuche.

#### I. Kryoskopische Molekulargewichts-Bestimmungen.

Für diese und die folgenden Untersuchungen war das reine, in Wasser aus frisch dargestelltem Formaldehyd gewonnene Hexamethylentetramin aus absol. Alkohol umkrystallisiert und 3 Wochen über Phosphorpentoxyd und Kali im Exsiccator getrocknet worden.

Hexamethylentetramin in Wasser ( $K=18.0$ ) 21.29 g Wasser. 0.1722, 0.3743, 0.6031, 1.1570, 1.5430 g Sbst.: 0.121°, 0.276°, 0.459°, 0.814°, 1.087° Depression.  
Mol.-Gew. Ber. 140. Gef. 120, 115, 111, 120, 120.

#### Hexamethylentetramin-Triphenol:

a) Lösungsmittel Wasser ( $K=18.0$ ) 26.47 g Wasser. 0.3194, 0.5880, 0.7906 g Sbst.: 0.245°, 0.393°, 0.464° Depression.

$C_6H_{12}N_4 + 3 C_6H_5O$ . Mol.-Gew. Ber. 432. Gef. 88.6, 101.5, 116.

b) Lösungsmittel Benzol ( $K=50.0$ ) 20.39 g Benzol. 0.0977, 0.3341, 0.3567 g Sbst.: 0.125°, 0.256°, 0.376° Depression.

Mol.-Gew. Ber. 432. Gef. 192, 214, 233.

#### Hexamethylentetramin-o-Kresol:

a) Lösungsmittel Wasser ( $K=18.0$ ) 21.90 g Wasser. 0.2786, 0.5312 g Sbst.: 0.222°, 0.339° Depression.

$C_6H_{12}N_4 + C_7H_8O$ . Mol.-Gew. Ber. 248. Gef. 178.5, 192.4.

#### II. Leitfähigkeits-Bestimmungen.

a) Phenol: Für diese und die folgenden Versuchsreihen wurde das Leitfähigkeits-Gefäß mit den platinieren Platin-Elektroden in einem auf 25° geheizten Thermostaten gehalten. Es faßte ca. 30 ccm, die Widerstandskapazität war  $c=0.286$ . Die zu untersuchenden Lösungen wurden aus dem Meßkolben, der ebenfalls im Thermostaten stand, herauspipettiert. Das Leitfähigkeits-Wasser hatte die spez. Leitfähigkeit  $2.3 \cdot 10^{-6}$ . Das verwendete Phenol war über Phenylbenzoat, das 2-mal aus Sprit umkrystallisiert war (Schmp. 70°, uncorr.) gereinigt worden. Das aus der Verseifung des Benzoats resultierende Produkt siedete vom Anfang bis zum Ende völlig konstant bei 179° (710 mm). Es war bei Zimmertemperatur vollkommen hart und ließ sich in der Reibschale pulvern. Für die Bestimmung der Leitfähigkeit wurden bei der zweiten Destillation des Phenols in einem vorgelegten Meßkolben von 100 ccm 4.7040 g (1 Mol. auf 2 l) Phenol unter Feuchtigkeitsausschluß eindestilliert, die letzte genaue Einstellung geschah durch Zugabe einiger Kryställchen. Die erhaltenen Zahlen stimmen in der

Größenordnung gut mit den von A. Hantzsch erhaltenen<sup>5)</sup> überein. Daß die Konstante innerhalb der Größenordnung  $10^{-10}$  einen Gang zeigt, rührt wohl von Ungenauigkeiten der Messung her, da eine Praktikumsapparatur verwendet wurde, die für die Messung so außerordentlich kleiner Leitfähigkeiten nicht besonders eingerichtet war.

$$\begin{array}{lll} k_2 \cdot 10^{-6} = 7.1 \cdot \Omega^{-1} & \lambda_2 \cdot 10^{-3} = 14.2 \cdot \Omega^{-1} & K_2 = 9.83 \cdot 10^{-10} \left( \frac{\lambda_v^2}{320^2 \cdot v} \right) \\ k_4 \cdot \text{ » } = 4.3 \cdot \text{ » } & \lambda_4 \cdot \text{ » } = 17.2 \cdot \text{ » } & K_4 = 7.22 \cdot \text{ » } \\ k_8 \cdot \text{ » } = 2.5 \cdot \text{ » } & \lambda_8 \cdot \text{ » } = 20.0 \cdot \text{ » } & K_8 = 4.88 \cdot \text{ » } \\ k_{16} \cdot \text{ » } = 1.4 \cdot \text{ » } & \lambda_{16} \cdot \text{ » } = 22.4 \cdot \text{ » } & K_{16} = 2.94 \cdot \text{ » } \end{array}$$

b) Hexamethylentetramin: Die verwendete Base war wie oben gereinigt. Auch hier wurde eine Lösung von 3.5042 g im Meßkolben von 50 ccm bereitet (1 Mol. auf 2 l), die bei 25° vollkommen haltbar ist. Die Leitfähigkeits-Bestimmungen wurden nur mit kurzem Einschalten des Induktions-Wechselstroms (ca.  $\frac{1}{2}$  Min.) durchgeführt. Solche Bestimmungen lassen sich mit konstantem Ergebnis mehrmals wiederholen. Ließ man dagegen den Induktions-Wechselstrom länger, etwa  $\frac{1}{2}$  Stde., durchgehen, so zeigte sich eine Zunahme der Leitfähigkeit auf ein Mehrfaches, wofür wir noch keine Erklärung geben können. Auch bei den Phenolaten wurde dies beobachtet. Im erwähnten Zeitbereich der hier ausgeführten und unten beschriebenen Messungen ist die Leitfähigkeit des Hexamethylentetramins praktisch konstant. Auch die später folgenden Messungen an den Phenolaten wurden mit entsprechender Geschwindigkeit vorgenommen.

$$\begin{array}{lll} k_2 \cdot 10^{-6} = 22.8 \cdot \Omega^{-1} & \lambda_2 \cdot 10^{-3} = 45.6 \cdot \Omega^{-1} & K = 3.6 \cdot 10^{-8} \left( \frac{\lambda_v^2}{174^2 \cdot v} \right) \\ k_4 \cdot \text{ » } = 13.5 \cdot \text{ » } & \lambda_4 \cdot \text{ » } = 54.0 \cdot \text{ » } & K = 2.5 \cdot \text{ » } \\ k_8 \cdot \text{ » } = 8.5 \cdot \text{ » } & \lambda_8 \cdot \text{ » } = 68.0 \cdot \text{ » } & K = 2.0 \cdot \text{ » } \\ k_{16} \cdot \text{ » } = 5.8 \cdot \text{ » } & \lambda_{16} \cdot \text{ » } = 92.8 \cdot \text{ » } & K = 1.86 \cdot \text{ » } \\ k_{32} \cdot \text{ » } = 4.2 \cdot \text{ » } & \lambda_{32} \cdot \text{ » } = 134.4 \cdot \text{ » } & K = 1.95 \cdot \text{ » } \end{array}$$

c) 1 Phenol + 1 Hexamethylentetramin: Für die Untersuchung des in festem Zustand nicht bekannten Monophenolats des Hexamethylentetramins wurden je 10 ccm der Lösungen von a) und b) im Leitfähigkeitsgefäß gemischt.

$$\begin{array}{lll} k_4 \cdot 10^{-6} = 43.6 \cdot \Omega^{-1} & \lambda_4 \cdot 10^{-3} = 174.4 \cdot \Omega^{-1} & K_4 = 5.85 \cdot 10^{-6} \left( \frac{\lambda_v^2}{(20 + 30)^2 \cdot v} \right) \\ k_8 \cdot \text{ » } = 24.9 \cdot \text{ » } & \lambda_8 \cdot \text{ » } = 190.2 \cdot \text{ » } & K_8 = 3.74 \cdot \text{ » } \\ k_{16} \cdot \text{ » } = 13.6 \cdot \text{ » } & \lambda_{16} \cdot \text{ » } = 217.6 \cdot \text{ » } & K_{16} = 2.26 \cdot \text{ » } \\ k_{32} \cdot \text{ » } = 7.5 \cdot \text{ » } & \lambda_{32} \cdot \text{ » } = 230 \cdot \text{ » } & K_{32} = 1.27 \cdot \text{ » } \end{array}$$

d) 2 Phenol + 1 Hexamethylentetramin: 5 ccm der Lösung b) und 10 ccm der Lösung a) wurden mit 5 ccm Wasser im Leitfähigkeitsgefäß gemischt.

$$\begin{array}{lll} k_8 \cdot 10^{-6} = 43.7 \cdot \Omega^{-1} & \lambda_8 \cdot 10^{-3} = 349.6 \cdot \Omega^{-1} & \\ k_{16} \cdot \text{ » } = 23.5 \cdot \text{ » } & \lambda_{16} \cdot \text{ » } = 376 \cdot \text{ » } & \\ k_{32} \cdot \text{ » } = 13.0 \cdot \text{ » } & \lambda_{32} \cdot \text{ » } = 416 \cdot \text{ » } & \\ k_{64} \cdot \text{ » } = 7.2 \cdot \text{ » } & \lambda_{64} \cdot \text{ » } = 461 \cdot \text{ » } & \end{array}$$

e) 3 Phenol + 1 Hexamethylentetramin: Das verwendete Hexamethylentetramin-Triphenol war vor der Messung aus Leitfähigkeitswasser umkristallisiert worden. 1.0550 g wurden im Leitfähigkeitsgefäß mit Wasser zu 20 ccm gelöst (1 Mol in 8 l).

$$\begin{array}{lll} k_8 \cdot 10^{-6} = 62.4 \cdot \Omega^{-1} & \lambda_8 \cdot 10^{-3} = 499 \cdot \Omega^{-1} & \\ k_{16} \cdot \text{ » } = 35.7 \cdot \text{ » } & \lambda_{16} \cdot \text{ » } = 571 \cdot \text{ » } & \\ k_{32} \cdot \text{ » } = 20.0 \cdot \text{ » } & \lambda_{32} \cdot \text{ » } = 640 \cdot \text{ » } & \\ k_{64} \cdot \text{ » } = 11.6 \cdot \text{ » } & \lambda_{64} \cdot \text{ » } = 742 \cdot \text{ » } & \end{array}$$

<sup>5)</sup> B. 32, 3066 [1899].

Die Näherungsrechnung zur Ermittlung des Dissoziationsgrades gestaltet sich folgendermaßen: Wie wir für Hexamethylentetramin oben die Konstante ermittelten, indem wir  $\lambda_{\infty} = 174$  setzten, wobei die Wanderungsgeschwindigkeit des großen Kations (schätzungsweise 20) in der Summe  $\lambda_{\infty} = (174 + 20)$  vernachlässigt wurde, so läßt sich die Dissoziationskonstante des Phenols der Größenordnung nach berechnen, indem man die Wanderungsgeschwindigkeit des  $C_6H_5O$ -Ions vernachlässigt, die, wie beim Anion der Benzoesäure ca. 30 betragen dürfte.  $\lambda_{\infty}$  wird gleich 318 gesetzt, K ergibt sich übereinstimmend mit dem Versuch von der Größenordnung  $10^{-10}$ . Für die Dissoziationskonstante des Hexamethylentetramin-Monophenolats (s. Versuche, IIc) wird hingegen die Größenordnung  $10^{-6}$ , da hier Hydroxyl- und Wasserstoff-Ion in Wegfall kommen:  $\frac{\lambda_v^2}{\lambda_{\infty}^2 \cdot v} = \frac{\lambda_v^2}{(20 + 30)^2 \cdot v} \cdot \gamma = \frac{\gamma^2}{(1 - \gamma) \cdot v}$ , wenn  $\gamma$  den Dissoziationsgrad des Phenolats bedeutet. Für kleines  $\gamma$  und  $v = 1$  wird  $\gamma = \sqrt{K}$ .  $\gamma$  zeigt also beim Monophenolat des Hexamethylentetramins die Größenordnung  $10^{-3}$ , bei der Base selbst  $10^{-1}$ , beim Phenol  $10^{-3}$ .

Die Reproduktion der zu den Messungen gehörigen Kurventafel mußte leider wegen der großen Kosten unterbleiben.

### 187. F. Henrich und G. Prell: Beiträge zur Kenntnis von natürlich vorkommenden Gasen (IV. Mitteilung).

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 3. April 1923.)

Die Untersuchungen über Naturgase, die der eine von uns (H.) seit kurzem begonnen hat<sup>1)</sup>, werden durchgeführt, um mit Hilfe einer einheitlichen Methodik der Untersuchung zuverlässige Grundlagen für einen wichtigen Zweig der geologischen Chemie zu schaffen. Wir sind heute in der Lage über eine weitere Anzahl von natürlich auftretenden Gasen zu berichten, die der eine von uns (H.) an Ort und Stelle selbst entnommen hat. Während es sich in der letzten Mitteilung um Gase handelte, die sich sicher an der Oberfläche der Erde bilden resp. von da stammen, berichten wir diesmal über Gase aus größerer oder großer Tiefe. Einerseits handelt es sich dabei um weitere Quellen, die in der großen Verwerfungsspalte am Südabhang des Taunus entspringen. Durch eine relativ wenig schwankende Zusammensetzung ihres Wassers beweisen sie, daß sie von Zuströmungen der Oberfläche der Erde nicht oder unwesentlich beeinflusst sind. Andererseits kamen Quellen zur Untersuchung, die aus der Umgebung der vulkanischen Eifel und eine, die aus deren Inneren stammte.

Was die Methodik der von mir für diesen Zweck ausgearbeiteten Gasuntersuchung<sup>2)</sup> anbelangt, so hat sie sich auch weiterhin gut bewährt. Man füllt das Gas entweder, so wie es aus der Quelle entweicht, in Röhren ein, die vorher auf Kathoden-Vakuum ausgepumpt wurden, resp. absorbiert zuerst das in Kalilauge unlösliche und befördert dies in die evakuierten Röhren. Dann wird im Laboratorium das Gas mit einer Töpler- oder Antropoffschen Pumpe wieder ausgepumpt und kann nun über Quecksilber analysiert werden. Wenn man dafür sorgt, daß der Anschlußschlauch des Vakuumrohres an die Gasquelle gut schließt und daß beim Abbrechen der Spitze des Vakuumrohres gute Kommunikation mit dem Gasreservoir herrscht, kann ein Zutritt von Luft in das Vakuumrohr nie erfolgen. Besondere Versuche, die hierüber angestellt wurden, haben das dargetan.

<sup>1)</sup> I.: B. 53, 1940 [1920]; II.: B. 55, 3021 [1922]; III.: B. 55, 3026 [1922].

<sup>2)</sup> s. I. und II. Mitt.