

färbung verursachen. Da gewöhnliche chemische Vorgänge eine viel stärkere Temperatur-Abhängigkeit zeigen, als reine Sorptionsvorgänge, so ist zu vermuten, daß durch die Temperatur-Erniedrigung bei den oben geschilderten Versuchen lediglich ein sekundärer Vorgang (Zerlegung des Berliner Blaus durch das Substrat) so stark verzögert wird, daß bei 0° das primäre Sorptionsstadium sichtbar wird. Dann würde die beobachtete Erscheinung zu denjenigen Vorgängen gehören, in welchen die Sorption die Vorstufe²⁾ einer chemischen Umsetzung ist. Die oben erwähnte Zerlegung des Berliner Blaus macht sich dadurch bemerkbar, daß die braunen Flocken von Eisenoxydhydrat allmählich immer sichtbarer werden. Merkwürdigerweise sind es aber nicht immer die am stärksten basischen Substrate, welche die Zersetzung des Berliner Blaus bei gewöhnlicher Temperatur ohne sichtbares Sorptionsstadium bewirken. Sehr bemerkenswert ist dabei das unterschiedliche Verhalten der Oxydhydrate von Zirkonium und Lanthan, welche durch eine ziemlich starke Basizitätsdifferenz unterschieden sind: das sehr schwach basische Zirkonoxoxydhydrat zeigt bei gewöhnlicher Temperatur kein sichtbares Sorptionsstadium, während das stark basische Lanthanhydroxyd zunächst deutlich unter Blaufärbung sorbiert, worauf langsam die sekundäre Entfärbung eintritt. In der Literatur findet sich ein besonders ausgesprochener Fall einer Umsetzung von Berliner Blau mit Quecksilberoxyd; hierbei bildet sich als Endprodukt Mercuricyanid, ein Vorgang, welcher sich aus der äußerst geringen Dissoziation des Mercuricyanides erklären soll³⁾. Die erste Phase einer derartigen Umsetzung tritt bei der Einwirkung von Magnesiumhydroxyd auf Berliner-Blau-Sol deutlich hervor, denn das nach anfänglicher Sorption durch Umsetzung entstandene Magnesiumferrocyanid läßt sich auf Grund seiner Wasser-Löslichkeit im Filtrat des eisenhaltigen Substrates leicht nachweisen.

96. Ernst Weitz und Heinz Werner Schwechten: Über den Ammonium-Charakter der Tri- und Diarylamine (II.)¹⁾.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Halle.]

(Eingegangen am 3. Januar 1927.)

Wie wir vor kurzem mitgeteilt haben²⁾, zeigen die Triarylamine nicht mehr das Verhalten von Aminen, sondern von Ammonium-Radikalen, d. h. sie bilden Salze (von intensiv blauer Farbe) durch Addition eines Säure-Radikals, während gewöhnliche Amine bei der Salzbildung ein Säure-Molekül anlagern. Durch seine Beständigkeit ausgezeichnet und deswegen am geeignetsten für die nähere Untersuchung war das durch Addition von Chlortetroxyd an das Tri-*p*-tolylamin entstehende, in organischen Medien und (schwerer) auch in Wasser lösliche Tri-*p*-tolyl-aminium-perchlorat $[(C_7H_7)_3N]ClO_4$. Während die Zusammensetzung dieser Verbindung auf Grund der 1. c. beschriebenen Umsetzungen, insbesondere der leichten Rück-

²⁾ vergl. E. Wedekind und H. Wilcke, Kolloid-Ztschr. **34**, 83 ff., 283 ff. [1924], **35**, 32 [1924].

³⁾ vergl. Abbeggs Handbuch d. Anorgan. Chemie, Bd. II, S. 627.

¹⁾ Zugleich VIII. Mitteilung über freie Ammonium-Radikale.

²⁾ I. Abhandl. über den Ammonium-Charakter der Triarylamine: B. **59**, 2307 [1926].

verwandlung in das Tritolylamin unter Verbrauch von 1 Äquiv. Reduktionsmittel, z. B. $2 [\text{Ar}_3\text{N}]\text{ClO}_4 + 2 \text{HJ} \rightarrow 2 \text{Ar}_3\text{N} + 2 \text{HClO}_4 + \text{J}_2$, außer Zweifel steht, erschien es doch wünschenswert, seine Salz-Natur noch exakt zu beweisen.

Außer dem Tritolyl-aminium-perchlorat, dem Pikrat und dem Perbromid, d. h. solchen Verbindungen, welche die Zusammensetzung 1 Mol. Amin + 1 Äquiv. Säure-Radikal haben, existieren nämlich auch noch andere, z. B. die schon von Wieland³⁾ aufgefundenen Additionsprodukte von PCl_5 und SbCl_5 , die — den genannten „Aminium“-Salzen im Aussehen sehr ähnlich — sich nicht ohne weiteres als Salze auffassen lassen, sondern scheinbar am einfachsten als „chinhydron-artige“ Komplexe formuliert werden.

Wenn unser Perchlorat wirklich ein Salz ist, so muß es in unversehrtem⁴⁾ Zustand die Reaktionen des ClO_4 -Anions geben. Das Nächstliegende wäre die Umsetzung mit einem Kaliumsalz, zwecks Fällung von KClO_4 , gewesen; diese Reaktion ließ sich aber nicht einwandfrei durchführen, da sie wegen der relativ geringen Wasser-Löslichkeit des Tritolyl-aminium-salzes nur in alkoholischer Lösung vorgenommen werden konnte und gerade die beiden hier als Fällungsmittel⁵⁾ hauptsächlich in Betracht kommenden Kaliumsalze, das reduzierend wirkende Jodid und das alkalisch reagierende Acetat, die Zersetzung des — leicht reduzierbaren und alkali-empfindlichen — Aminium-salzes verursachen⁶⁾. Als recht geeignetes Reagens auf ClO_4 -Ionen in alkoholischer Lösung erwiesen sich aber die quaternären γ, γ' -Dipyridonium-salze, deren Fällbarkeit durch Überchlorsäure von Weitz und Ludwig⁷⁾ schon früher benutzt worden ist. Beim Vermischen der möglichst konzentrierten alkoholischen Lösungen von Tritolyl-aminium-perchlorat und (z. B.) N, N' -Dibenzyl- γ, γ' -dipyridonium-dichlorid (Di-chlorbenzylat des γ, γ' -Dipyridyls)⁸⁾ fällt momentan das Dibenzyl-dipyridonium-perchlorat in farblosen Krystallen aus, während die Lösung ihre intensiv blaue Farbe behält; die Menge des ausgeschiedenen Perchlorats ist nahezu (es ist ja nicht ganz unlöslich!) die theoretische.

0.2 g Aminium-perchlorat mit 0.2 g Dibenzyl-dipyridonium-dichlorid gaben 0.12 (statt ber. 0.14) g Dipyridonium-perchlorat; letzteres hatte, auf einem Glasfilter-Tiegel abgesaugt, einmal mit Alkohol gewaschen und im Vakuum getrocknet, rein weiße Farbe; nach noch 2-maligem Auswaschen mit heißem Alkohol, das natürlich mit Verlusten verbunden war, lag der Schmp. bei 255—257° (Weitz und Ludwig, l. c.: 257°).

Somit kann es als erwiesen gelten, daß unser Tritolyl-aminium-perchlorat ein Salz ist. Trotzdem haben wir es uns noch angelegen sein lassen, durch die Beobachtung, ob die Lösungen des Salzes beim Verdünnen dem Beerschen Gesetz folgen (colorimetrisches Verdünnungs-Gesetz nach Piccard), den Gegenbeweis zu erbringen, daß das Perchlorat kein (dissoziierendes) Chinhydron aus Tritolylamin und Chlortetroxyd ist. Wegen der großen Farb-Intensität konnten von vornherein nur sehr verdünnte Lösungen zur Beobachtung im Colorimeter kommen. Wäßrige Lösungen

³⁾ B. 40, 4280 [1907].

⁴⁾ In der I. Abhandl. ist gezeigt worden, daß die Lösung des Aminium-perchlorats nach der Reduktion (z. B. mit H_2S) die theoretische Menge von ClO_4 -Ion enthält.

⁵⁾ Die Fällung von KClO_4 tritt also wohl ein, sie beweist aber nichts.

⁶⁾ vergl. weiter unten die bereits in verdünnter alkoholischer Lösung eintretende und schließlich zu völliger Zerstörung führende Hydrolyse.

⁷⁾ B. 55, 396 [1922]. ⁸⁾ Weitz und Ludwig, B. 55, 407 [1922].

wurden beim weiteren Verdünnen viel heller und dann nach kurzer Zeit ganz entfärbt. Eine starke Aufhellung, mit bald folgender völliger Zersetzung, zeigte sich auch, wenn Lösungen des Perchlorats in Methylalkohol mit dem gleichen Mittel verdünnt wurden. Verwendet man jedoch als Lösungs- und Verdünnungsmittel Methylalkohol, der etwa 2% 70-proz. Überchlorsäure enthält, so bleibt die Farb-Intensität so gut wie konstant, auch wenn der Gehalt der verdünnten Lösung schließlich so gering ist, daß sie bei der Durchsicht senkrecht zur Zylinder-Achse nur mehr ganz schwach blau erscheint.

Wäre das Aminium-Perchlorat ein Chinhydron $2(\text{C}_7\text{H}_7)_3\text{N}, (\text{ClO}_4)_2$, so könnten seine Lösungen durch Verdünnen nur in Tritolylamin und Chlortetroxyd zerfallen, und diese Dissoziation dürfte sich dann nicht durch Überchlorsäure, sondern nur durch Chlortetroxyd zurückdrängen lassen. Die in der HClO_4 -freien Lösung eintretende Aufhellung kann daher nicht von einer solchen Spaltung in die (elektrisch neutralen) Chinhydron-Komponenten herrühren, sondern nur von der schon in der I. Abhandlung erwähnten Hydrolyse⁹⁾ des Salzes, bei der einerseits Überchlorsäure, andererseits das Aminium-hydroxyd $[\text{Ar}_3\text{N}]\cdot\text{OH}$ entsteht, das offenbar rasch der Zersetzung anheimfällt und so das Hydrolysen-Gleichgewicht immer wieder stört bis zum völligen Verbrauch des Salzes¹⁰⁾. In Chloroform, in welchem die Ionisation und die Hydrolyse viel geringer sind, gehorchen auch ganz verdünnte Lösungen des Perchlorats streng dem Beerschen Gesetz. Damit dürfte endgültig feststehen, daß das Tritolyl-aminium-perchlorat, und ebenso das Pikrat¹¹⁾ usw., kein Chinhydron, sondern ein Salz ist. Weitere Beiträge zur Kenntnis der Triaryl-aminium-salze erhoffen wir von den bereits in Angriff genommenen Messungen der elektrischen Leitfähigkeit und Überführung.

Die Frage, wie der Selbstzerfall des Tritolyl-aminium-hydroxyds verläuft, muß noch offen gelassen werden. Da beim Versetzen der Aminium-salze mit Alkali sofort Entfärbung eintritt und aus dem Reaktionsprodukt sich dann erhebliche Mengen von Tritolylamin isolieren lassen, könnte man daran denken, daß das Aminium-hydroxyd in Wasserstoffsuperoxyd und Amin zerfällt: $2(\text{Ar}_3\text{N})\cdot\text{OH} \rightarrow 2\text{Ar}_3\text{N} + \text{H}_2\text{O}_2$; es ist uns jedoch nicht gelungen, in der alkalischen Lauge H_2O_2 nachzuweisen.

Wir haben dann auch Versuche angestellt, um die Natur der anderen Additionsprodukte des Tritolylamins, die sich nicht so einfach auf die Formel eines Aminium-salzes bringen lassen, aufzuklären, z. B. der besonders beständigen, schon von Wieland (l. c.) dargestellten Antimonpentachlorid-Verbindung, $[\text{C}_7\text{H}_7]_3\text{N}, \text{SbCl}_5$. Dieser Körper löst sich in Methylalkohol mit intensiv blauer Farbe wie die Tritolyl-aminium-salze, beim stärkeren Verdünnen der Lösung tritt jedoch Aufhellung und nach kurzer Zeit sogar

⁹⁾ Der Methylalkohol war nicht besonders entwässert; aber auch ein „absoluter“ Methylalkohol würde, da die Lösungen ja so sehr verdünnt sind, wohl noch genug Wasser enthalten, um auf das Salz der recht schwachen Aminium-Base hydrolysierend zu wirken.

¹⁰⁾ Aus konzentrierteren methylalkoholischen Lösungen läßt sich aber das Tritolyl-aminium-perchlorat bei schnellem Eindunsten im Vakuum-Exsiccator unzersetzt wiedergewinnen und bildet dann federförmig verwachsene, nadelige Kryställchen.

¹¹⁾ Wollte man das Pikrat als ein Chinhydron auffassen, so müßte man als die eine Komponente das, gar nicht bekannte, Hexanitro-diphenyl-superoxyd, $(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{O}\cdot\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2$, annehmen.

völlige Entfärbung ein. Verwandten wir jedoch zum Lösen und Verdünnen Methylalkohol mit einem Zusatz von 5% konz. (70-proz.) Überchlorsäure, so blieb die Farbintensität im Colorimeter, z. B. beim Verdünnen von 5 ccm einer n_{1000} -Lösung (ca. 0.05 g Substanz in 100 ccm enthaltend) auf das 10-fache Volumen, ganz konstant; erst bei längerem Stehen trat allmählich Aufhellung ein, und nach einigen Stunden war die (n_{10000}) Lösung fast entfärbt. Eine verdünnte (ebenfalls ca. n_{1000}) Chloroform-Lösung behielt beim Auffüllen auf das 20-fache Volumen ihre Farbstärke unverändert.

Die Erscheinungen lassen sich am einfachsten so deuten, daß die SbCl_5 -Verbindung genau wie das Perchlorat ein Aminium-salz ist, und daß dieses Salz in der alkohol. Lösung eine — zum Aminiumhydroxyd $[\text{Ar}_3\text{N}]\cdot\text{OH}$, nicht zum freien Amin $\text{Ar}_3\text{N}^{12)}$ führende — Hydrolyse¹³⁾ erleidet, die durch den Säure-Zusatz zurückgedrängt wird. Da das Amin(ium-Radikal) bei der Salzbildung, d. h. beim Übergang in das positiv geladene Kation, um eine Stufe herauf oxydiert wird, muß natürlich der anionische Teil um ebensoviel reduziert werden; tatsächlich hat im einwertigen Anion (SbCl_5)', dem die komplexe Säure $\text{HSbCl}_5 = \text{SbCl}_4, \text{HCl}$ entspricht, das Antimon nicht mehr die Oxydations-Stufe 5, sondern 4. In der anorganischen Chemie sind (violette) Alkalisalze einer Chlorosäure des vierwertigen Antimons, allerdings von der Formel H_2SbCl_6 , schon länger bekannt¹⁴⁾.

Wenn somit die Antimonpentachlorid-Verbindung und das analoge, von uns unter Verwendung von $\text{SbBr}_3 + \text{Brom}$ (an Stelle des unbekannten SbBr_5) dargestellte¹⁵⁾ Additionsprodukt von Tritolylamin und Antimonpentabromid, $(\text{C}_7\text{H}_7)_3\text{N}, \text{SbBr}_5$, sich wenigstens grundsätzlich noch als Salze formulieren lassen, so erscheint bei der nach Wieland sehr zersetzlichen und daher zur näheren Untersuchung nicht geeigneten, blauen Phosphorpentachlorid-Verbindung eine entsprechende Salz-Formel $(\text{Ar}_3\text{N})\cdot(\text{PCl}_5)'$ schon recht gewagt, da man, trotz des „Phosphortetroxyds“ P_2O_4 , bisher von einem Tetrachlorid des Phosphors oder der zugehörigen Chlorosäure HPCl_5 nichts weiß. Man wird also vielleicht geneigt sein, eine Verbindung $\text{Ar}_3\text{N}, \text{PCl}_5$ eher als Komplex oder Chinhydron aufzufassen.

Zusatz bei der Korrektur: Verschiedene neuere Beobachtungen deuten jedoch darauf hin, daß das aus Tritolylamin und Phosphorpentachlorid entstehende Produkt gar nicht die Zusammensetzung $\text{Ar}_3\text{N}, \text{PCl}_5$ hat, sondern mehr Chlor enthält und vielleicht als $[\text{Ar}_3\text{N}]\cdot(\text{PCl}_6)$, d. h. als Aminiumsalz einer komplexen Säure $\text{HPCl}_6 = \text{PCl}_5, \text{HCl}$ zu formulieren ist; bei seiner — durchaus nicht glatt erfolgenden — Bildung aus dem Amin und Phosphorpentachlorid hätte demnach ein Teil des Pentachlorids oxydierend gewirkt und wäre zu Phosphortrichlorid reduziert worden. Oxydometrische Bestimmungen lassen darauf schließen, daß auch in der Antimonpentachlorid-Verbindung z. T. ein Produkt mit mehr als 5 Chloratomen enthalten ist. Deutlicher zeigen sich die gleichen Verhältnisse beim Eisen(III)-

¹²⁾ Das Amin gibt mit Überchlorsäure ja keine Färbung!

¹³⁾ Die außerdem wahrscheinlich noch eintretende Hydrolyse bzw. Alkoholyse des SbCl_5 -Ions bzw. der Säure HSbCl_5 spielt nur eine sekundäre Rolle.

¹⁴⁾ vergl. besonders Weinland, B. 38, 1080 [1905].

¹⁵⁾ Auf diesem Wege lassen sich auch noch halogen-reichere Antimonhalogenid-Verbindungen des Tritolylamins darstellen, über die später berichtet werden soll.

chlorid: in dem tiefblauen Produkt, das aus wasser-freiem FeCl_3 mit Tritolylamin in Äther entsteht, liegt nicht die Additionsverbindung $\text{Ar}_3\text{N}, \text{FeCl}_3$ vor, sondern ein Gemisch von Eisen(II)-chlorid und dem Aminiumsalz einer Ferrichlorid-chlorwasserstoffsäure, das sich durch Chloroform (worin nur das blaue Komplexsalz löslich ist) trennen läßt. Halogenide, die sonst zur Komplex-Bildung sehr geneigt sind, jedoch nicht oxydierend wirken, z. B. $\text{HgCl}_2, \text{AlCl}_3, \text{BiCl}_3$, geben mit Tritolylamin allein keine Blaufärbung, wohl aber bei nachträglichem Zusatz von Halogen; die so entstandenen Tritolylaminium-Salze mit komplexem Anion sind sehr beständig.

Nachdem es nunmehr als erwiesen gelten kann, daß die Triarylamine, ebenso wie die (ringförmigen) Divinylamine (Dihydro-dipyridyle), den Charakter von Ammonium-Radikalen haben, lag es nahe, zu untersuchen, ob die Diarylamine, die meist noch etwas „aminisch“ sind, d. h. richtige Ammonium-salze unter Addition eines Säure-Moleküls bilden, und in denen der Amin-Stickstoff nur unter dem Einfluß der Restaffinitäten von zwei Arylen steht, auch schon ammonium-artig, d. h. zur Salzbildung unter Addition eines Säure-Radikals fähig sind.

Als Reagens benutzten wir wieder das Chlortetroxyd und als Amin zunächst das Di-*p*-tolylamin, weil hier keine Störung durch leicht eliminierbare *para*-ständige Wasserstoffatome möglich ist. Versetzt man die ätherische Lösung diesesamins mit Jod und mit Silberperchlorat (beide gleichfalls in Äther), so entsteht eine silberjodid-haltige Fällung, deren Farbe im ersten Augenblick rein blau ist, dann aber schnell braungelb wird. Löst man Amin, Jod und Silberperchlorat in Eisessig, so erhält man beim Zusammengeben der 3 Komponenten (immer in der angegebenen Reihenfolge) blaue Lösungen, die sehr bald grün werden, offenbar unter Bildung von *meri*-chinoidem *N, N'*-Ditolyl-dimethyl-phenazonium-perchlorat. Diese „Perazonium“-salze entstehen nämlich nach Wieland¹⁶⁾ sehr leicht durch „Disproportionierung“ der Diaryl-stickstoff-Radikale, und bei unseren Versuchen könnte ein solches Radikal Ar_2N entweder durch einfache Weg-oxydation des Amin-H-Atoms, nach der Gleichung $\text{Ar}_2\text{NH} + \text{ClO}_4 \rightarrow \text{Ar}_2\text{N} + \text{HClO}_4$ entstanden sein oder — unabhängig von jeder speziellen Ammonium-Radikal-Theorie — wahrscheinlicher aus einer primären¹⁷⁾ Additionsverbindung $\text{Ar}_2\text{NH}, \text{ClO}_4$ durch nachträgliche Abspaltung von HClO_4 . Wenn nun dies Primärprodukt nicht nur die Zusammensetzung, sondern ebenso wie die analoge Triarylammin-Verbindung auch das Verhalten eines Aminium-perchlorats hat, so war anzunehmen, daß es nicht unmittelbar in Diarylstickstoff und HClO_4 gespalten wird, sondern daß es zunächst Hydrolyse erleidet (die ja bei den Triarylaminium-salzen sehr leicht eintritt!), und daß erst das hierbei — neben HClO_4 — gebildete Diarylaminium-hydroxyd die Spaltung in Diarylstickstoff (+ H_2O) erleidet. Tatsächlich erhielten wir auch, wenn wir zur Unterdrückung der Hydrolyse die Eisessig-Lösung des Ditolylamins mit etwas konz. HClO_4 versetzten, dann mit Jod + AgClO_4 intensiv, rein enzianblau¹⁸⁾

¹⁶⁾ B. 41, 3481 [1908]; Kehrman und Micewicz, B. 45, 2647 [1912].

¹⁷⁾ Vielleicht entsteht zu allererst, da ja das Chlortetroxyd dimer ist, eine Verbindung $\text{Ar}_2\text{NH}, (\text{ClO}_4)_2$ — entsprechend den „Primär-oxyden“ —, die dann mit einem zweiten Molekül Amin in 2 Mol. $\text{Ar}_2\text{NH}, \text{ClO}_4$ übergeht.

¹⁸⁾ Dieser wundervolle, reine Farbton tritt erst bei den etwas verdünnten Lösungen der Triarylaminium-salze deutlich hervor.

(genau wie die Lösungen der Triaryl-aminium-salze) gefärbte Lösungen, die (im Reagensglas-Versuch) etwa 1 Min. beständig waren und sich mit Zinnchlorür-Eisessig auf farblos titrieren ließen¹⁹⁾. Das *N*-Methyl-di-*p*-tolylamin, bei dem wegen des fehlenden Amin-H-Atoms die störende Bildung von Diarylstickstoff und Perazonium-salz überhaupt nicht mehr möglich ist, färbte sich mit Jod + AgClO₄ in Äther oder Eisessig, ebenfalls intensiv blau; die Färbung war jedoch hier beständiger als beim Ditolylamin und hielt sich in HClO₄-haltiger Eisessig-Lösung etwa 1/2 Stde. Zinnchlorür bewirkte wieder sofortige Entfärbung.

Die Isolierung des blauen Produkts aus einem der beiden Ditolylamine ist bisher noch nicht gelungen; trotzdem glauben wir auf Grund der beobachteten Erscheinungen, daß die blauen Lösungen wirklich Diaryl-aminium-salz enthalten; d. h. auch die Diarylamine haben wahrscheinlich schon einen gewissen Ammonium-Charakter.

Das *N*-Methyl-di-*p*-tolylamin haben wir dargestellt²⁰⁾ durch 1-stdg. Erhitzen von 10 g Di-*p*-tolylamin mit 9 ccm Dimethylsulfat im Wasserbade, Zersetzen mit Alkalilauge, Ausäthern und 2-malige Vakuum-Destillation; das schwach gelbe Öl ging bei 8 mm Druck von 166—169°, dann bei 11 mm zwischen 169° und 170° über und erstarrte hernach in einer Kälte-Mischung krystallinisch; Schmp. 33.5—34°. Durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol erhält man farblose, fast rechtwinklige, treppenförmig verwachsene Platten vom Schmp. 34—34.5°.

Das Methyl-di-*p*-tolylamin löst sich leicht in konz., schwerer in verd. Salzsäure. Girard²¹⁾ hat durch Einwirkung von Methylalkohol + Salzsäure auf Di-*p*-tolylamin im Autoklaven bei 250° ein als *N*-Methyl-di-*p*-tolylamin angesprochenes Öl erhalten, das bei 240° unter 20 mm Druck überging und nicht mehr zur Salzbildung fähig war.

Anders als bei den Di-*p*-tolylaminen waren die Erscheinungen beim Diphenylamin. Bei der Oxydation mit Jod + AgClO₄ in ätherischer oder in Eisessig-Lösung entstanden schmutzig grüne Niederschläge, die nach Zusatz von (Eisessig +) konz. Überchlorsäure oder Schwefelsäure mit dunkelblauer, violettstichiger Farbe in Lösung gingen; dieselben dunkel violettstichig-blauen Lösungen entstanden (mit Jod + AgClO₄) unmittelbar, wenn das Amin in Eisessig + HClO₄ gelöst war. Die blauen Lösungen lassen sich, ebenso wie die schmutzig grünen Niederschläge, aus denen sie beim Zusatz von Mineralsäure entstehen, durch Titrieren mit SnCl₂ entfärben; sie sind jedoch weniger zersetzlich²²⁾ als die aus den Ditolylaminen erhaltenen Lösungen und unterscheiden sich von ihnen noch besonders durch die viel dunklere, violettstichige Farbe; hingegen gleichen sie durchaus den Lösungen, die bei der bekannten Salpetersäure-Reaktion mit Diphenylamin entstehen, und die nach Kehrman²³⁾ und Wieland²⁴⁾ ein *holo*-chinoides Imonium-salz des *N,N'*-Diphenyl-benzidins enthalten. Danach hätte sich also tatsächlich eines der *para*-ständigen H-Atome an der Reaktion beteiligt. Der bei Abwesenheit von Mineralsäure auftretende, schmutzig grüne Niederschlag entspricht offenbar einem

¹⁹⁾ Die bei Abwesenheit von HClO₄ entstandenen, grünen *meri*-chinoiden Perazonium-salz-Lösungen lassen sich in der Kälte nicht durch Zinnchlorür entfärben.

²⁰⁾ In Anlehnung an eine von Ullmann, A. **327**, 113 [1903], für das Methyl-diphenylamin gegebene Vorschrift.

²¹⁾ Bull. Soc. chim. Paris [2] **24**, 120 [1875].

²²⁾ Noch beständiger ist das primäre, schmutzig-grüne Produkt.

²³⁾ Kehrman und Micewicz, B. **45**, 2641 [1912]. ²⁴⁾ B. **46**, 3296 [1913].

auch schon von den beiden genannten Autoren (l. c.) beobachteten und (von Kehrman) als halbchinoides Imonium-salz des Diphenyl-benzidins aufgefaßt, olivgrünen Produkt; die beim Zusatz der Säure eintretende Bildung des dunkelblauen *holo*-chinoiden Salzes ist dann analog der bekannten Zersetzung der *meri*-chinoiden Salze, z. B. des Wursterschen Rots, durch Mineralsäure in *holo*-chinoides Diimonium- und (farbloses) benzoides Diammonium-salz.

97. Julius Meyer und Anton Pawletta: Das Leitvermögen von Schwefelsäure-Phosphorsäure-Gemischen.

[Aus d. Anorgan. Abteil. d. Chem. Instituts d. Universität Breslau.]

(Eingegangen am 10. Januar 1927.)

Vor einiger Zeit hatte L. Pessel¹⁾ das elektrische Leitvermögen aufgekochter Lösungsgemische von Salz- oder Schwefelsäure einerseits, mit Meta- oder Pyro-phosphorsäure andererseits gemessen. Da diese beiden Phosphorsäuren beim Aufkochen, vor allem in Gegenwart von Mineralsäuren, rasch in die gewöhnliche Phosphorsäure, H_3PO_4 , übergehen, so handelte es sich bei den Pesselschen Versuchen schließlich nur um Gemische der letzteren Säure mit Salz- oder Schwefelsäure. Merkwürdigerweise zeigten nun von sieben aufgekochten, salzsauren Pyro-phosphorsäure-Lösungen drei ein kleineres Leitvermögen als vor dem Aufkochen, während zwei der Lösungen ein nur wenig größeres Leitvermögen, als der Salzsäure allein zukam, aufwiesen.

Bei unserer Untersuchung über die sogenannte Pervanadinsäure²⁾ hatten wir nun Veranlassung gehabt, auch die Leitfähigkeit von Gemischen aus wäßriger Schwefel- und Phosphorsäure zu messen, und waren dabei zu erheblich anderen Ergebnissen als Pessel gekommen. Inzwischen haben sich auch A. Kailan und J. Schroth³⁾ mit der Leitfähigkeit von Lösungsgemischen aus Phosphorsäure einerseits, aus Salz- oder Schwefelsäure andererseits beschäftigt und die Pesselschen Befunde ebenfalls nicht bestätigen können. Diese beiden Forscher erklären die abweichenden Ergebnisse Pessels durch Verunreinigungen seiner Lösungen mit Natriumsalzen, die sich in der als Ausgangsmaterial dienendem Pyro-phosphorsäure befanden, und sie finden weiter, daß sich die von ihnen beobachteten Leitfähigkeitswerte der auf andere Weise hergestellten Säuregemische in guter Übereinstimmung mit denen befinden, die sich unter Berücksichtigung der Zurückdrängung der Dissoziation der Phosphorsäure durch die stärkere Salz- oder Schwefelsäure auf Grund der Theorie der isohydrischen Lösungen berechnen lassen.

Die von uns zu den Leitfähigkeitsmessungen verwendete Phosphorsäure war durch passende Verdünnung einer käuflichen, chemisch reinen Säure von der Dichte 1.7 (gleich 87 % H_3PO_4) erhalten worden. Der Gehalt der verd. Lösungen ergab sich durch Titration gegen reinste Natronlauge mit Phenol-phthalein und mit Methylorange. Die von uns erhaltenen Leitfähigkeitswerte zeigen gute Übereinstimmung mit den Werten von Noyes⁴⁾,

¹⁾ L. Pessel, Monatsh. Chem. **43**, 601 [1922].

²⁾ Jul. Meyer und A. Pawletta, Ztschr. angew. Chem. **39**, 1284 [1926].

³⁾ A. Kailan und J. Schroth, Monatsh. Chem. **47**, 1 [1926].

⁴⁾ A. Noyes, Ztschr. physikal. Chem. **70**, 335 [1909]. Die Werte von Noyes sind im Kohlrausch-Holborn, 2. Aufl., S. 211, Tabelle 7c, irrtümlicherweise als äquivalentes, statt als molekulares Leitvermögen aufgenommen worden.