

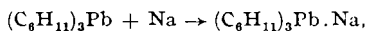
239. Franz Hein und Erich Nebe: Umsetzung des Tricyclohexylbleis mit Natrium.

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

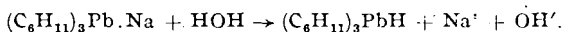
(Eingegangen am 9. November 1942.)

Der Vergleich des Tricyclohexylbleis mit dem Triphenylmethyl führte im Anschluß an die Untersuchung der Autoxydationsreaktionen¹⁾ auch zu der Fragestellung, ob die Fähigkeit zur Alkalimetalladdition sich bei der radikalartigen Bleiorganoverbindung in entsprechender Weise vorfindet. Folgende Beobachtungen wurden gemacht.

Wird Tricyclohexylblei in ätherischer Lösung unter Stickstoff mit Natrium geschüttelt, so tritt allmählich Bleiabscheidung ein, und schließlich wird die Lösung nach einigen Tagen vollkommen farblos. Läßt man diese farblose, unter Stickstoff filtrierte Lösung in Wasser fließen, so färbt sie sich vorübergehend tiefrot. Die wäßrige Schicht reagiert stark alkalisch, enthält also Natriumhydroxyd, während in der ätherischen Lösung bleihaltige Verbindungen enthalten sind. Bei der Umsetzung wird demgemäß nur ein Teil des als Tricyclohexylblei eingesetzten Bleis in metallischer Form abgeschieden, und es erhebt sich die Frage, welche Bleiverbindung in der ätherischen Endlösung enthalten ist. Wegen der Farblosigkeit dieser Lösung kann das an sich gelbe Tricyclohexylblei hier nicht mehr in Betracht gezogen werden. Es lag nahe, in Analogie zu den Verhältnissen beim Triphenylmethyl wenigstens teilweise folgende Reaktion anzunehmen:



womit die gleichzeitige Anwesenheit von Natrium und Blei in der ätherischen Lösung am einfachsten gedeutet wäre. Die Reaktion mit Wasser wäre dann folgendermaßen zu formulieren:



Aus dem $(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{PbH}$, das nach allem sehr unbeständig sein dürfte, wird dann wohl unter Abspaltung von C_6H_{12} das $(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{Pb}$ entstehen, das die Ursache der mit der Hydrolyse verbundenen Rotfärbung der Ätherschicht sein könnte.

Die Abscheidung von metallischem Blei ließ auf tiefer greifende Zersetzungsreaktionen bei der Wechselwirkung von Natrium und Tricyclohexylblei schließen. In der Annahme, daß der Kontakt mit dem kompakten Alkalimetall diese begünstigte, wurde versucht, durch Verwendung von Natriumamalgam die Bleibildung zu vermeiden. Bemerkenswerterweise trat mit diesem aber keine Umsetzung ein, woraus geschlossen wurde, daß die Bindung des Natriums im Amalgam fester als im $(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{Pb} \cdot \text{Na}$ ist²⁾.

Danach schien die Möglichkeit zu bestehen, aus dieser Verbindung das Natrium durch Schütteln mit Quecksilber herauszuspalten. Versuche zeigten, daß das tatsächlich der Fall ist. Behandelt man die ätherische Lösung der Tricyclohexylblei-Natrium-Verbindung unter Stickstoff mit Quecksilber, so erhält man Natriumamalgam und Tricyclohexylblei. Die jodometrische Titration dieses Tricyclohexylbleis und die Bestimmung des Gesamtbleigehalts ergaben, daß Tricyclohexylblei dabei praktisch das einzige bleihaltige

¹⁾ Vergl. Fr. Hein, E. Nebe u. W. Reimann, Ztschr. anorgan. allgem. Chem., im Druck.

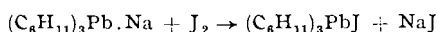
²⁾ Man beachte das unterschiedliche Verhalten des $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C} \cdot \text{Na}$, das nur mittels $\text{Na}-\text{Hg}_x$ aus $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}$ erhalten wird.

Spaltprodukt ist. Das Verhältnis des Tricyclohexylbleis zu dem durch die Amalgamierung entzogenen Natrium, das nach Umsetzung mit Wasser alkalimetrisch ermittelt wurde, war 1:1. Dieses Verhältnis bestätigte sich auch, als man die Spaltung der Verbindung durch Wasser vornahm, das entstandene Natriumhydroxyd titrierte und das Blei nach Zerstörung der organischen Substanz als solches bestimmte. Die Übereinstimmung der Ergebnisse nach diesen beiden Verfahren zeigte, daß andere natriumhaltige Verbindungen — etwa Natriumäthylat — nicht in der Lösung enthalten sein können. Sie würden sich nicht mit Quecksilber umsetzen, müßten dagegen beim zweiten Verfahren mit in Erscheinung treten.

Aus diesem Befund, daß in der Verbindung das Verhältnis $\text{Pb}:\text{Na} = 1:1$ und außerdem $(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{Pb}:\text{Na} = 1:1$ ist, darf man wohl die Berechtigung ableiten, das Reaktionsprodukt der ätherischen Lösung des Tricyclohexylbleis mit Natrium als eine Lösung von Tricyclohexylbleinatrium, $(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{Pb} \cdot \text{Na}$, aufzufassen.

Außerdem ergibt sich daraus auch, daß die zur Bleiabscheidung führende Begleitreaktion vermutlich nur untergeordnet mit der Bildung von Cyclohexylnatrium verbunden sein dürfte, da dieses aller Wahrscheinlichkeit nach mit dem Äthyläther reagieren und dabei Natriumalkoholat liefern müßte. Dieses aber würde bei der Wassereinwirkung zusätzliche Natronlauge liefern³⁾. Die Bleiabscheidung dürfte demgemäß weniger auf eine Verdrängungsreaktion zurückgehen und scheint vielmehr durch einen dismutativen Zerfall des Tricyclohexylbleis in Blei und Dicyclohexyl bedingt zu sein.

Wie mit dem Quecksilber, so sollte man auch mit Jod eine eindeutige und klare Spaltung des Tricyclohexylbleinatriums erwarten:



Tatsächlich sieht die Sache aber anders aus.

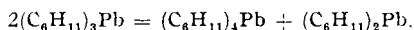
Läßt man zur ätherischen Lösung unter Stickstoff eine trockne, benzolische Jodlösung allmählich zufließen, so tritt zuerst normaler Verbrauch ein. Ein weißer Niederschlag (NaJ) scheidet sich ab, und die Lösung färbt sich gelb. In einem sehr kleinen Intervall tritt dann plötzlich die dunkelrote Farbe des Dicyclohexylbleis auf, die bei weiterer Jodzugabe langsam wieder verschwindet. Die quantitative Aufarbeitung der Reaktionsprodukte ergab, daß bei der Titration mit verdünnter Jodlösung (0.02-n.) bis zu 85% Tricyclohexylbleijodid entstanden waren, während der Rest aus Dicyclohexylbleidijodid und Bleijodid bestand. Mit ganz trockner, konzentrierter Jodlösung (0.2-n.) trat keine vorübergehende Rotfärbung ein. Die Einwirkung war hier aber erst recht weitergegangen, denn das Reaktionsprodukt bestand etwa zu gleichen Teilen aus Dicyclohexylbleijodid und Bleijodid neben Spuren von Tricyclohexylbleijodid.

Versuche, durch Zugabe von Pyridin und Alkohol die Reaktionsfähigkeit des Jods herabzusetzen, um so zu einem einfachen Reaktionsmechanismus zu gelangen, führten zu keiner Veränderung der Verhältnisse. Das Reaktionsprodukt bestand auch in diesen Fällen aus Tricyclohexylblei-, Dicyclohexylblei- und Bleijodid.

³⁾ Es darf natürlich nicht überssehen werden, daß sowohl das $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Na}$ als auch das daraus mit Äther entstehende $\text{NaO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ in Äther praktisch unlöslich sind und sich daher, soweit nicht Übersättigungserscheinungen mit hineinspielen, im abfiltrierten Bleischlamm befinden würden.

Die Dunkelrotfärbung trat oft bei einem Drittel des Gesamtjodverbrauchs auf. Bestimmte man in Lösungen gleicher Herkunft den Natriumgehalt und stellte durch Jodtitration den Beginn der Rotfärbung fest, so ergab sich, daß bis dahin erst etwa die Hälfte des Natriums abgespalten sein konnte. Gab man aber die zur vollständigen Natriumabspaltung nötige Jodmenge zu und ließ die unter Stickstoff filtrierte, rote Lösung mit Wasser reagieren, so bildete sich kein Natriumhydroxyd. Die rote Verbindung kann also nur Dicyclohexylblei und nicht mehr irgendein natriumhaltiges Produkt sein.

Zieht man vom Gesamtjodverbrauch die für die Natriumjodidbildung nötige Menge ab, so ergibt sich für das Verhältnis Gesamtblei: Jod rund der Wert 1:0.9. Da das Reaktionsprodukt jedoch nicht nur aus Tricyclohexylbleijodid, sondern daneben aus Dicyclohexylbleijodid und Bleijodid besteht, sollte auf 1 Pb-Atom mehr als 1 J-Atom verbraucht werden. Eine Erklärung ist nur so möglich, daß das frisch aus der Natriumverbindung entstehende Tricyclohexylblei unter katalytischem Einfluß sich disproportioniert, wahrscheinlich nach:



Tetracyclohexylblei verbraucht kein Jod, sein Pb-Gehalt wird aber beim Aufarbeiten der das Tricyclohexylbleijodid enthaltenden Benzollösung mitbestimmt. Dicyclohexylblei, die Ursache der Rotfärbung der Lösung, bildet zunächst Dicyclohexylbleidijodid und geht dann z. Tl. in Bleijodid über⁴⁾. Unter diesen Annahmen sollte das Verhältnis Pb: J gleich 1:1 sein, kommt also dem gefundenen Wert nahe.

Bei der Titration mit 0.2-n. Jodlösung, die in völlig trockenem Benzol bereitet wurde (das Benzol wurde durch Destillation über Benzophenonnatrium getrocknet, während bei den anderen Jodlösungen natriumtrocknes Benzol Verwendung fand), konnte keine Rotfärbung beobachtet werden. Das Verhältnis Blei zu Jod liegt auch hier ganz anders, und zwar bei 1:3.73. Diese Jodmenge läßt sich nur unterbringen, wenn man eine ursprüngliche Spaltung in Tricyclohexylbleijodid und Natriumjodid und nachherige Überführung des Tricyclohexylbleijodids in Dicyclohexylbleijodid und Bleijodid annimmt. Nach diesem Befund sind anscheinend die im natriumtrocknen Benzol noch vorhandenen Spuren Wasser für die Disproportionierung des Tricyclohexylbleis und damit für die Bildung des Dicyclohexylbleis verantwortlich. Dabei muß aber betont werden, daß unter normalen Verhältnissen Tricyclohexylblei auch bei Gegenwart von Wasser nicht dismutiert wird und mit Jod glatt in Tricyclohexylbleijodid übergeht. Das frisch aus der Natriumverbindung entstandene Tricyclohexylblei muß also besonders dismutationsfähig sein.

Zur Isolierung des Tricyclohexylbleinatriums wurde der Äther der Lösung durch „Kälte-destillation“ unter Stickstoff abgetrennt. Dabei blieben anfänglich weiße Krystallkrusten zurück, die sich aber rasch, anscheinend durch Bleiabscheidung, schwarz färbten. Festes Tricyclohexylbleinatrium scheint also wenig haltbar zu sein, während die Lösung sich auch bei monatelangem Aufbewahren nicht verändert. Da in dieser Arbeit lediglich die Reaktionsmöglichkeiten des Tricyclohexylbleis gezeigt werden sollten, wurde keine weitere Mühe darauf verwandt, die feste Substanz zu isolieren.

⁴⁾ Der Übergang des Dicyclohexylbleijodids in Bleijodid erfordert nur einen unwesentlichen Jodverbrauch.

Die Farblosigkeit des $(C_6H_{11})_3Pb.Na$ ist nicht überraschend, wenn man bedenkt, daß die C_6H_{11} -Gruppen gesättigte Reste darstellen. Im übrigen sind nach Ch. Kraus auch die Trialkylzinnatrium-Verbindungen farblos.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung von Tricyclohexylbleinatrium in Äther.

In ein 200 ccm fassendes Schliff-Schlenk-Gefäß mit Hahn wurden 2 g Tricyclohexylblei gebracht, und die Luft durch reinen Stickstoff ersetzt. Dann wurden unter Stickstoff 150 ccm reiner und ganz trockner Äther übergehebert und unter einem lebhaften Stickstoffstrom Natriumstücke eingeworfen, die im Gefäß durch Anritzen mit einem scharfkantigen Glasstab mit neuer Oberfläche versehen wurden. Das Gefäß wurde nun im Dunkeln geschüttelt. Die Reaktion ging sehr langsam vor sich. Nach etwa 12 Stdn. begannen die Natriumstücke einen schwarzen Beschlag von Blei anzusetzen, der allmählich zunahm. Bei der Reaktion schieden sich erhebliche Mengen Blei ab⁵⁾. Nach etwa 3-tägigem Schütteln war die Reaktion beendet. Das Ende erkannte man nach Absitzen des Niederschlags an der völligen Farblosigkeit der Lösung. Für ihre weitere Verarbeitung konnte man sie mit einem mit einer Fritte kombinierten Heber bequem in ein anderes Gefäß überdrücken.

Spaltung mit Quecksilber.

Bei der Behandlung mit Quecksilber wurde eine beliebige Menge der Lösung unter Stickstoff in ein einige Gramm Quecksilber enthaltendes Schlenk-Gefäß filtriert, das darauf zugeschmolzen wurde. Bei diesen Umfüllungen mußte sorgfältig darauf geachtet werden, daß nicht Spuren von Luft oder Feuchtigkeit zur Lösung gelangten. Sie färbte sich dann sofort gelb. Die Lösung wurde nun im Dunkeln einen Tag geschüttelt. Dabei trat Gelbfärbung ein, und das in Äther schwer lösliche Tricyclohexylblei schied sich in seiner spezifischen Krystallform ab. Bei Öffnen an der Luft trat alsdann keine Verfärbung mehr ein. Die Lösung wurde abfiltriert, und der Rückstand so lange mit Benzol gewaschen, bis sich nichts mehr auflöste. Zur Bestimmung des Tricyclohexylbleis wurde mit 0.02-n. benzol. Jodlösung titriert. Darauf wurden die organischen Lösungsmittel weggedunstet, der Rückstand durch mehrfaches Behandeln mit roter rauchender Salpetersäure in Bleinitrat übergeführt, und das Blei über Bleichromat jodometrisch bestimmt.

Der das Natriumamalgam enthaltende Filterrückstand wurde mit heißem Wasser behandelt und in der Lösung das Natrium als Natriumsulfat bestimmt.

Zur Prüfung, ob das Quecksilber noch Blei enthielt, wurde es mit Natriumperoxyd und Wasser behandelt. Blindversuche mit Bleiamalgam zeigten, daß auf diese Weise alles Blei in Lösung gebracht werden kann. Dabei u. U. doch gebildetes und dem Quecksilber anhaftendes Bleidioxyd wurde mit heißer, verd. Salzsäure gelöst. Die Lösung wurde darauf essigsauer gemacht, das Blei als Chromat gefällt und jodometrisch titriert.

1) Bei diesem Versuche wurde lediglich das bei der Quecksilberbehandlung erhaltene Tricyclohexylblei abgetrennt, im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und eine eingewogene Menge sodann mit Jodlösung titriert. 0.1718 g Subst. verbr. 23.10 ccm (0.0164-n. Jod. Für die gleiche Menge $(C_6H_{11})_3Pb$ ber. 22.96 ccm.

2) Dieser Versuch wurde in der eingangs beschriebenen Weise durchgeführt. Zur Titration des Tricyclohexylbleis wurden 42,8 ccm 0.0203-n. Jod verbraucht = 0.3965 g Tricyclohexylblei oder 0.1801 g Blei. Die direkte Bleibestimmung nach Zerstörung der organischen Substanz ergab einen Verbrauch von 25.9 ccm 0.1-n. Thiosulfat = 0.1788 g Blei.

An Natriumsulfat wurden 0.0680 g = 0.0220 g Natrium gefunden.

Aus dem Quecksilber wurden mit Natriumperoxyd-Wasser und Salzsäure 0.0098 g Blei herausgelöst. Das Verhältnis von Blei zu Natrium errechnet sich aus diesen Ergebnissen zu

$$Pb : Na = 1 : 1.04.$$

⁵⁾ Nach den Gehaltsbestimmungen wurde mindestens die Hälfte des $(C_6H_{11})_3Pb$ bis zum Pb abgebaut.

(Die im Tricyclohexylblei und im Quecksilber gefundenen Bleimengen verhalten sich wie 18.4:1.)

3) Im Wiederholungsversuch wurden ähnliche Ergebnisse erhalten. Zur Titration des Tricyclohexylbleis wurden 28.48 ccm 0.02-*n.* Jod verbraucht. Das entspricht 0.2599 g Tricyclohexylblei oder 0.1180 g Blei. Die direkte Bleibestimmung nach Zerstörung der organischen Bestandteile ergab einen Verbrauch von 17.2 ccm 0.1-*n.* Thiosulfat = 0.1187 g Blei. Im Quecksilber waren noch 0.0041 g Blei enthalten.

An Natriumsulfat wurden 0.0420 g = 0.0136 g Natrium gefunden. Daraus ergibt sich das Verhältnis $\text{Pb} : \text{Na} = 1 : 1.003$. Das im Quecksilber gefundene Blei betrug 3.5 % von dem des entbundenen Tricyclohexylbleis.

Zerlegung mit Wasser.

Eine beliebige Menge der filtrierten äther. Lösung des Tricyclohexylbleinatriums wurde in Wasser fließen gelassen, der Äther dann im Stickstoffstrom weggedunstet und die entstandene Natronlauge mit 0.02-*n.* Schwefelsäure titriert. Verbrauch 17.9 ccm. Durch Abrauchen mit konz. Salpeter- und Schwefelsäure wurde hierauf die organische Substanz zerstört und das Blei als Bleisulfat bestimmt. Es wurden 0.1063 g PbSO_4 gefunden. Das Verhältnis von Blei zu Natrium ergibt sich daraus zu

$$\text{Pb} : \text{Na} = 1 : 1.02.$$

Spaltung mit Jod.

Die Jodtitrationen wurden in der folgenden Weise durchgeführt: Unter Stickstoff wurden aus dem Vorratsgefäß etwa 50 ccm der Lösung in ein Schlenk-Gefäß mit angeschmolzener Bürette filtriert. Aus dieser Bürette wurden dann je 10 ccm in das Titrier-Schlenk-Gefäß eingelassen. Unter strömendem Stickstoff wurde dieses Gefäß nun an eine zweite solche Bürette, die die Jodlösung enthielt, angeschlossen. Unter dem Schutze durchströmenden Stickstoffs erfolgte dann die Titration⁶⁾. Handelte es sich um die Titration beliebiger Mengen der Lösung, so wurde direkt in das Schlenk-Gefäß filtriert.

1) 10 ccm der Lösung wurden in 2-mal destilliertes Wasser fließen gelassen, der Äther durch kohlendioxidfreie Luft weggedunstet und die Natronlauge mit 0.02-*n.* Schwefelsäure titriert. Verbrauch 7.35 ccm.

10 ccm derselben Lösung wurden in der beschriebenen Weise mit 0.0203-*n.* Jod titriert. Bis 4.6 ccm verlief die Titration unter Gelbfärbung der Lösung und Abscheidung eines festen weißen Stoffes (NaJ). Von da ab trat dann in einem Intervall von einigen Zehntel ccm Dunkelrotfärbung ein, die bei weiterer Zugabe von Jodlösung allmählich in Gelb überging. Die stärkste Wiederaufhellung war bei etwa 12.6 ccm erreicht. Das weiterhin zugegebene Jod wurde etwas langsamer verbraucht, ein Überschuß war in der gelben Lösung nur sehr schwer zu erkennen. Es wurde dabei allmählich Bleijodid abgeschieden.

Zur Überführung des Natriums in NaJ wären 7.24 ccm Jodlösung nötig gewesen. Die Rotfärbung trat wie gesagt schon bei 4.6 ccm auf.

2) Die aus 10 ccm einer anderen Tricyclohexylbleinatrium-Lösung gebildete Natronlauge verbrauchte 4.20 ccm 0.02-*n.* Schwefelsäure.

Weitere unter Stickstoff mit 0.0203-*n.* Jod titrierte 10 ccm derselben Lösung zeigten bei 2.5 ccm Dunkelrotfärbung. Bei einem Verbrauch von 8.5 ccm war die hellste Färbtönung erreicht. In Abweichung vom ersten Versuch wurde nun etwas verd. Schwefelsäure, Kaliumjodid und Stärkelösung zugegeben. Sofort schied sich Bleijodid ab, und die

⁶⁾ Für die Titration äther. oder benzol. Lösungen wurde ein in diesen Lösungsmitteln vollkommen unlösliches, vakuumdichtes Hahnfett verwandt, das in der folgenden Weise hergestellt wurde: 50 ccm Türkischrotöl (5 % Glycerin enthaltend) wurden mit 10 g Sorbit unter Rühren so lange vorsichtig erhitzt, bis die Temperatur auf 150° gestiegen war. Die Masse hatte dann die zur Schmierung und Dichtung geeignete Konsistenz.

Stärkelösung färbte sich blau. Zurücktitration ergab, daß 8.4 ccm Jodlösung verbraucht worden waren.

Zur Jodierung des Natriums wären 4.14 ccm Jodlösung nötig gewesen. Die Rotfärbung trat bei 2.5 ccm auf. Der Gesamtjodverbrauch ist in diesem Falle genau doppelt so groß wie die für die Abspaltung des Natriums nötige Menge. Trotzdem hatten sich deutlich erkennbare Mengen von Bleijodid abgeschieden.

In weiteren Versuchen wurde das bei der Jodtitration erhaltene Reaktionsprodukt quantitativ in die einzelnen Komponenten zerlegt. Das früher beschriebene Trennungsvorgehen für Tricyclohexyl- und Dicyclohexylbleichlorid ließ sich auch für die Jodide verwenden¹⁾. Es mußte nur noch eine Möglichkeit gefunden werden, Bleijodid vorher abzutrennen. Es zeigte sich, daß Ammoniumacetatlösung dazu sehr geeignet ist. Bleijodid geht damit prompt in Lösung, während Tricyclohexyl- und Dicyclohexylbleijodid nicht aufgelöst werden. Es wurde daher so verfahren, daß mit Jodlösung unter Stickstoff titriert wurde. Darauf wurde quantitativ in einen Schütteltrichter gespült und mehrere Male mit Ammoniumacetat ausgeschüttelt, bis eine Probe mit Kaliumchromat keine Fällung mehr gab. Dann folgte mit Natronlauge die Trennung der Tri- und Dicyclohexylblei-Verbindungen.

3) Ein gewisses Volumen Tricyclohexylbleinatrium-Lösung wurde unter Stickstoff mit 0.0222-n. benzol. Jodlösung titriert. Bei einem Verbrauch von 4.7 ccm begann die Rotfärbung, und bei 14.8 ccm war die Lösung wieder fast farblos geworden. Die Titration wurde abgebrochen, der Äther abgedunstet und das Reaktionsprodukt in der beschriebenen Weise aufgearbeitet⁷⁾.

Pb	PbR ₂	PbR ₃
2.28 ccm 0.02-n. Thiosulfat = 0.0031 g Pb = 8.47 %	3.65 ccm 0.02-n. Thiosulfat = 0.0050 g Pb = 13.66 %	4.12 ccm 0.1-n. Thiosulfat = 0.0285 g Pb = 77.87 %

Insgesamt ermittelt: 0.0366 g Blei. Bei einem Verhältnis von Pb:Na = 1:1 werden für 0.0366 g Blei 7.95 ccm der Jodlösung gebraucht, um Natriumjodid zu bilden. Für die Bleiverbindungen bleiben dann 6.85 ccm. Danach war das Verhältnis Pb:J = 1:0.86.

4) Bei diesem Versuch wurde für die Jodlösung besonders sorgfältig mit Natrium getrocknetes Benzol verwandt. Nachdem 17.2 ccm 0.0204-n. Jod verbraucht waren, begann die Rotfärbung, die bei diesem Versuch nicht so ausgeprägt war wie früher. Bei 41.55 ccm war die Titration beendet.

Pb	PbR ₂	PbR ₃
2.90 ccm 0.02-n. Thiosulfat = 0.0040 g Pb = 4.30 %	7.10 ccm 0.02-n. Thiosulfat = 0.0098 g Pb = 10.54 %	11.47 ccm 0.1-n. Thiosulfat = 0.0792 g Pb = 85.16 %

Die gesamte Bleimenge beträgt 0.0930 g. Zur Natriumjodidbildung sind 21.95 ccm Jodlösung nötig. Es bleiben für die Bleiverbindungen 19.6 ccm. Das bedeutet Pb:J = 1:0.89.

5) Nunmehr wurde eine ganz trockne benzol. Jodlösung verwandt. Unter Stickstoff wurde Natrium zu einer benzol. Lösung von Benzophenon gegeben und unter Erwärmen so lange geschüttelt, bis sich grünes Benzophenonnatrium gebildet hatte. Sobald Grünfärbung eintritt, ist alles Wasser verbraucht. Aus dieser Lösung wurde nun durch „Kälte-destillation“¹⁾ unter Luft-Ausschluß das Benzol abgetrennt und darin über Phosphor-pentoxyd getrocknetes Jod aufgelöst. Um die Zugabe eines großen Volumens von Jodlösung zu vermeiden, wurde die Konzentration höher gewählt (0.1852-n.). Bei der Titration war keine Rotfärbung zu bemerken. Bei raschem Zugabe trat sofort Entfärbung ein, während bei langsamem Titrieren dazwischen immer eine Gelbfärbung bemerkbar war, die bei weiterer Zugabe verschwand. Es wurde so viel Jodlösung zugegeben, daß deutlich übertitriert war. Dann wurden Kaliumjodid und Stärke zugefügt und mit Thiosulfat zurücktitriert. Es wurden 10.27 ccm 0.1852-n. Jod verbraucht.

Pb	PbR ₂	PbR ₃
5.00 ccm 0.1-n. Thiosulfat = 0.0345 g Pb = 41.42 %	6.82 ccm 0.1-n. Thiosulfat = 0.0471 g Pb = 56.54 %	2.50 ccm 0.01-n. Thiosulfat = 0.0017 g Pb = 2.04 %

⁷⁾ PbR₂ bzw. PbR₃ bedeutet Pb aus (C₆H₁₁)₂PbX₂ bzw. (C₆H₁₁)₃PbX.

Insgesamt wurden also 0.0833 g Blei gefunden. Rechnet man wieder $\text{Pb}:\text{Na} = 1:1$ und zieht die für das Natrium nötige Jodmenge ab, so ist in diesem Falle $\text{Pb}:\text{J} = 1:3.73$.

Da Dialkylbleiverbindungen thermisch leicht Kohlenwasserstoff abgespalten und in Bleihalogenid übergehen, schien für diese Versuche noch die Feststellung wichtig, ob Dicyclohexylbleijodid bei der Behandlung mit Jod die zur Bildung von Cyclohexyljodid nötige Menge oder weniger Jod aufnimmt.

0.1029 g $(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{PbJ}_2$ wurden in Chloroform gelöst, mit 8.5 ccm 0.01582-n. Jod versetzt und 7 Stdn. stengelassen. In dieser Zeit wurden 2.53 ccm Jodlösung verbraucht. Alles Dicyclohexylbleijodid war in Bleijodid übergegangen. Im Chloroform konnten bleihaltige Verbindungen nicht mehr festgestellt werden. Die aufgenommene Jodmenge betrug 12.2 % derjenigen, die bei vollkommenem Übergang in Cyclohexyljodid und Bleijodid verbraucht werden müßte.

0.1239 g $(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{PbJ}_2$ in Chloroform wurden mit 5 ccm 0.0208-n. benzol. Jodlösung versetzt. Nach vollkommener Umsetzung waren 1.80 ccm verbraucht worden. Dieser Jodverbrauch entspricht 0.01175 g $(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{PbJ}_2$ gleich 9.48 % der zugegebenen Menge.

Bemerkenswert bei diesen Versuchen ist, daß sie nur bei Belichtung zu einer Bildung von Bleijodid führen. Es genügt diffuses Tageslicht. Jodlösung, die mit Dicyclohexylbleijodid im Dunkeln 12 Stdn. stengelassen wurde, bewirkte nur spurenweise Abscheidung von Bleijodid.

Zusammenfassung.

Beim Schütteln äther. Lösungen bzw. Suspensionen von Tricyclohexylblei mit Natrium unter Stickstoff bildet sich eine farblose Lösung von Tricyclohexylbleinatrium. Durch Quecksilber läßt sich dieses vollkommen in Tricyclohexylblei und Natriumamalgam zerlegen. Nicht so glatt verläuft die Spaltung mit Jodlösung. Ist diese äußerst trocken, so geht die Einwirkung normal vor sich, bleibt aber nicht beim Tricyclohexylbleijodid stehen, sondern führt weiter zu Dicyclohexylbleijodid und Bleijodid.

Auch Abschwächung der Reaktionsfähigkeit des Jods durch Solvatbildung mit Pyridin bzw. Alkohol ändert daran nichts. Bei Verwendung „nur“ natriumtrockenen Benzols als Lösungsmittel tritt bei der Titration eine Dunkelrotfärbung auf, die nach allem von Dicyclohexylblei herrührt. Möglicherweise erfolgt die Bildung durch Disproportionierung, die durch Spuren von Wasser katalysiert wird.

240. Max Trautz: Reaktionsgeschwindigkeit und Reibungsfrequenz, und eine Analogie zwischen dem Verhalten von Helium und Schwefel.

[Aus d. Chem. Institut Münster i. W.]

(Eingegangen am 16. November 1942.)

I) Fragestellungen.

Chemische Trägheit in zähen Medien ist lange bekannt, Corpora non agunt nisi fluida ein Ausdruck dieser Erfahrung. Die Erforschung der flüssigen Medien rückt in den Mittelpunkt des Interesses. Die der „Konsistenz“ bis herauf zu den Hochelastika steht schon darin.

a) Reaktionsgeschwindigkeit und Reibungsgrößen: Diesem Zusammenhang ging man schon gelegentlich nach. Selten vom Grundsätzlichen aus. Die offizielle Chemische Kinetik umging diese Dinge sehr lange.

1919¹⁾ versuchte ich Käfig- und Löcher-Modelle für Reaktionen in Flüssigkeiten und zeigte 10 Jahre später²⁾, daß man die Geschwindigkeits-

¹⁾ M. Trautz, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **106**, 149 [1919].

²⁾ M. Trautz, Ann. Physik [5] **3**, 1102 [1929].