

Kristalle ab und kristallisiert aus Alkohol um. Hellegelbe Kristalle vom Schmp. 217°; Ausb. 167 mg.



Die alkohol. Lösungen von 66 mg der Verbindung V und 85 mg Uranylacetat werden bei Wasserbadtemperatur zusammengebracht. Sofort fällt der Urankomplex aus. Man läßt noch 1 Stde. unter Rückfluß kochen, saugt warm ab und kristallisiert aus Alkohol um. Rote Mikrokristalle, die bei 300° noch nicht geschmolzen waren. Ausb. 87 mg.

GEORG-MARIA SCHWAB

LEITFÄHIGKEITSSTUDIEN IN KONZENTRIERTER SCHWEFELSÄURE II¹⁾

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität München
(Eingegangen am 28. November 1956)

Werte der Dissoziation und Leitfähigkeit von konzentrierter Schwefelsäure und in ihr gelösten Elektrolyten werden auf Grund neuerer Daten für Viscosität und Dielektrizitätskonstante korrigiert.

Wir haben vor einiger Zeit¹⁾ die Leitfähigkeiten von konzentrierter Schwefelsäure und von Natriumhydrogensulfat und von Wasser in dieser gemessen und ausgewertet. Dabei wurde in der Onsager-Gleichung

$$\Lambda = \Lambda_\infty - (A + B\Lambda_\infty)/\alpha c$$

$A = 2.12$ und $B = 0.208$ gesetzt und auf Grund dieser Werte α und Λ_∞ für die drei Elektrolyte Schwefelsäure, Natriumhydrogensulfat und Hydroniumhydrogensulfat aus den Messungen berechnet. Den A- und B-Werten lagen Literaturdaten für die Dielektrizitätskonstante von 84 und für die Viscosität von 0.246 bei 25° C zugrunde.

Nun wurde die Messung der Dielektrizitätskonstante von Schwefelsäure, die wegen der hohen Leitfähigkeit schwierig ist, kürzlich von R. J. GILLESPIE und R. H. COLE²⁾ mit modernen Methoden durchgeführt und ein Wert von 101 bei 25° C gefunden. Ebenso haben wir selbst³⁾ die Viscosität neu bestimmt und für 100-proz. H_2SO_4 bei 25° den Wert 0.2357 gefunden. Mit diesen neuen Zahlen ergibt sich nun $A = 2.015$ und $B = 0.1574$.

Es war also zu prüfen, ob die seinerzeit erhaltenen Werte für Dissoziationskonstanten, Dissoziationsgrade und Grenzleitfähigkeiten wesentlich zu korrigieren sind. Glücklicherweise zeigt sich, daß der Einfluß der genauen Zahlenwerte von A und B

¹⁾ Die Mikroanalysen wurden in GALBRAITH MICROANALYTICAL LABORATORIES, KNOXVILLE, Tenn. USA, ausgeführt.

²⁾ I. Mitteil.: G.-M. SCHWAB, D. ZENTELIS und G. KASSAPOGLOU, Chem. Ber. 85, 508 [1952].

²⁾ Trans. Faraday Soc. 52, 1325 [1956].

³⁾ G.-M. SCHWAB und E. KOLB, Z. physik. Chem. N. F. 3, 52 [1955].

nicht erheblich ist; dies möge aus der Tabelle hervorgehen, die einige der neu berechneten Ergebnisse neben den alten zeigt:

	neu	alt
Ionenprodukt der konz. Schwefelsäure	0.0004	0.00015
Dissoziationsgrad der reinen Schwefelsäure	0.094%	0.065%
Dissoziationsgrad der Schwefelsäure in Gegenwart von 0.05 n NaHSO ₄	0.037%	0.015%
Grenzleitfähigkeit der Schwefelsäure	556	900
Grenzleitfähigkeit von NaHSO ₄	186	213

Die Rechnungen für Wasser als gelösten Elektrolyten wurden nicht wiederholt, weil sie außerordentlich umfänglich sind und weil nach den obigen Ergebnissen schon abgeschätzt werden kann, daß auch hier keine erheblichen Korrekturen auftreten würden. Die Schlußfolgerungen nämlich hinsichtlich der erhöhten Beweglichkeit der lösungsmitteligenen Ionen auch in Schwefelsäure bleiben angesichts der korrigierten Werte in vollem Umfang bestehen.

RICHARD MEIER und HANS GEORG LOTTER

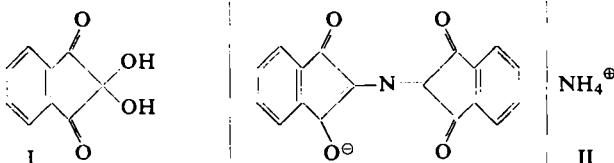
ÜBER BENZO- UND NAPHTHOINDANTRIONE*)

Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.

(Eingegangen am 30. November 1956)

Es wird über die Synthese der Ninhhydrinhomologen 4.5- und 5.6-Benzindantron-(1.2.3) sowie über die Naphthoindan-dione-(1.3) berichtet. Die Triketone geben mit Aminosäuren ähnliche Farbreaktionen wie Ninhhydrin.

Die Reaktion von 1.2-Diketonen und 1.2.3-Triketonen mit Aminosäuren besteht in einem Streckerschen Abbau der Aminosäuren zum nächst niederen Aldehyd, CO₂ und NH₃¹⁾. Die cyclische Verbindung Ninhhydrin (I) unterscheidet sich von offenen Triketonen dadurch, daß hier der Aminosäurestickstoff in ein intensiv farbiges Kondensationsprodukt, das Ruhemannsche Violett (II)²⁾, eingebaut wird. Auf dieser Farbstoffbildung beruht die vielseitige Verwendung von Ninhhydrin als Aminosäure-reagens.



Da beim Ruhemannschen Violett der Farbstoff vom Ninhhydrinmolekül aufgebaut wird, war zu erwarten, daß die Anellierung von weiteren Benzolringen an das Ninhhydrin zu größeren Farbintensitäten und damit zu einer Empfindlichkeitssteigerung des Aminosäurenachweises führt. Möglicherweise hätte auch eine größere Selektivität

*) Diplomarbeit H. G. LOTTER, Freiburg 1955.

¹⁾ Vgl. A. SCHÖNBERG und R. MOUBACHER, Chem. Reviews **50**, 261 [1952].

²⁾ Vgl. D. A. MAC FADYEN, J. biol. Chemistry **186**, 1 [1950].