{BnF

gallica
BIBLIOTHÈQUE
NUMÉRIQUE

Anonyme. Journal für praktische Chemie...1834 (I)-. 1929 . Mai-Juli.

1/ Les contenus accessibles sur le site Gallica sont pour la plupart des reproductions numériques d'oeuvres tombées dans le domaine public provenant des collections de la BnF.Leur réutilisation s'inscrit dans le cadre de la loi n°78-753 du 17 juillet 1978 :
*La réutilisation non commerciale de ces contenus est libre et gratuite dans le respect de la législation en vigueur et notamment du maintien de la mention de source.
*La réutilisation commerciale de ces contenus est payante et fait l'objet d'une licence. Est entendue par réutilisation commerciale la revente de contenus sous forme de produits élaborés ou de fourniture de service.

Cliquer ici pour accéder aux tarifs et à la licence

2/ Les contenus de Gallica sont la propriété de la BnF au sens de l'article L.2112-1 du code général de la propriété des personnes publiques.

3/ Quelques contenus sont soumis à un régime de réutilisation particulier. Il s'agit :

*des reproductions de documents protégés par un droit d'auteur appartenant à un tiers. Ces documents ne peuvent être réutilisés sauf dans le cadre de la copie privée sans l'autorisation préalable du titulaire des droits.
*des reproductions de documents conservés dans les bibliothèques ou autres institutions partenaires. Ceux-ci sont signalés par la mention Source Gallica.BnF.fr / Bibliothèque municipale de ... (ou autre partenaire). L'utilisateur est invité à s'informer auprès de ces bibliothèques de leurs conditions de réutilisation.

4/ Gallica constitue une base de données, dont la BnF est producteur, protégée au sens des articles L341-1 et suivants du code la propriété intellectuelle.

5/ Les présentes conditions d'utilisation des contenus de Gallica sont régies par la loi française. En cas de réutilisation prévue par un autre pays, il appartient à chaque utilisateur de vérifier la conformité de son projet avec le droit de ce pays.

6/ L'utilisateur s'engage à respecter les présentes conditions d'utilisation ainsi que la législation en vigueur, notamment en matière de propriété intellectuelle. En cas de non respect de ces dispositions, il est notamment passible d'une amende prévue par la loi du 17 juillet 1978.

7/ Pour obtenir un document de Gallica en haute définition, contacter reutilisation@bnf.fr.

JOURNAL
FÜR
PRAKTISCHE
CHEMIE

GEGRÜNDET
VON
OTTO LINNÉ ERDMANN

FORTGESETZT VON
HERMANN KOLBE UND E. VON MEYER

BAND 230

BIBLIOTHÈQUES DE L'UNIVERSITÉ PARIS - ORSAY

1929

LEIPZIG / VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

Source gallica.bnf.fr / Bibliothèque nationale de France

JOURNAL
FÜR
PRAKTISCHE
CHEMIE
NEUE FOLGE

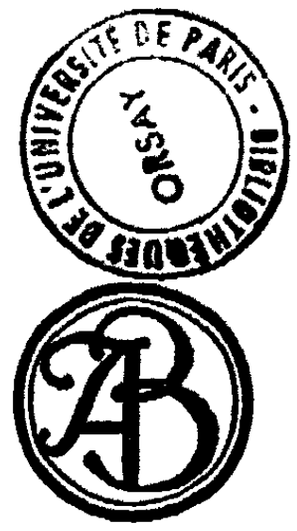
HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, A. DARAPSKY
K. ELBS, O. FISCHER, F. FOERSTER
P. PFEIFFER, B. RASSOW

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER

PROF. DR. B. RASSOW
LEIPZIG

BAND 122



1929

LEIPZIG / VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

Wiederabdruck der im „Journal für praktische Chemie“ veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Aufsätze,
die zur Veröffentlichung im „Journal für praktische Chemie“ bestimmt sind, wolle man an die Verlagsbuchhandlung Johann Ambrosius Barth, Leipzig, Salomonstr. 18b, senden.

Printed in Germany.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig

BIBLIOTHÈQUES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS - ORSAY

Inhalt

zu Band 122

(Neue Folge)

Erstes, zweites, drittes, viertes, fünftes und sechstes Heft

(Mai 1929)

Seite

Mitteilung aus dem Anorg.-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule Dresden.

E. Grünert: Beiträge zur Kenntnis der Entschwefelung der Kohle. Mit 47 Figuren 1

Mitteilung aus dem Organ.-chem Laboratorium der Universität Upsala (Prof. Dr. L. Ramberg).

Bertil Englund: Die Reaktion zwischen mehrwertigen Alkoholen oder Phenolen und Arsenverbindungen, speziell Arsonessigsäure. Ein Beitrag zur Kenntnis des räumlichen Baues der Polyoxyverbindungen . 121

Mitteilung aus dem Organischen Laboratorium des Polytechnischen Instituts am Ural.

J. Postowsky u. B. Lugowkin: Zur Einwirkung von Aluminiumchlorid und met. Aluminium auf hydroxylhaltige Körper 141

Mitteilungen aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Heidelberg. Nr. 8.

Max Trautz und Sergius Pakschwer: Zur Kenntnis der Sulfid–Sulfat-Reaktion. Mit 8 Figuren . . . 147

S. Haeckel (Mannheim): Über räumliche Modelle der aromatischen Körper und Deutung von Isomerien. Mit 12 Figuren und 23 Bildern 182

Siebentes, achtes und neuntes Heft

(Juni 1929)

Seite

Mitteilung aus der pharmazeutisch-chemischen Abteilung des Laboratoriums für angewandte Chemie und Pharmazie der Universität Leipzig.

K. H. Bauer und O. Bähr: Oxydation von einfach und mehrfach ungesättigten Fettsäuren und Kohlenwasserstoffen mit Benzopersäure 201

Mitteilungen aus dem Chemischen Institut der Technischen Hochschule Braunschweig.

Hans Lindemann und Schetschko Romanoff: Ringschlüsse bei Acetyloximen aromatischer o-Oxyketone 214

Hans Lindemann und Hans Cissée: Ringöffnung bei Benz-α,β-isoxazolen, II 282

Mitteilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie und Pharmazie der Universität Leipzig.

Ernst Deussen und Paul Hacker: Untersuchungen in der Mono- und Sesquiterpenreihe. 10. Abhandlung: Zur Konstitution der aktiven Caryophyllene 261

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Köln.

Joseph Loevenich und Arnold Loeser: Zur Kenntnis der α-Phenyl-fluorenchinolin-γ-carbonsäure . . 285

Zehntes, elftes und zwölftes Heft

(Juli 1929)

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg.

R. Stollé und K. Fehrenbach: Über Amino-Abkömmlinge von Thio- und Furodiazolen-1,3,4 289

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule in Finnland.

G. Komppa: Untersuchungen in der Thionaphthengruppe 319

W. Treff und H. Wittrisch: Über deutsches, ätherisches Gartennelkenextraktöl 332

Mitteilung aus den Laboratorien für technische und für theoretische Chemie der Universität Genf.

P. Ferrero und M. Fehlmann: Chlorierung von Naphthalin in Lösung 340

Seite

Mitteilung aus dem Chemischen Universitäts-Laboratorium in Heidelberg.

R. Stollé und W. Reichert: Über die Einwirkung von Alkyl- und Arylmagnesium-halogenverbindungen auf Azodibenzoyl und Benzoylazobenzol. (Ein neues Verfahren zur Einführung eines Alkyl- oder Arylrestes in Hydrazin und Phenylhydrazin) 844

H. Mark (Ludwigshafen a. Rh.): Zur Frage der Atommodelle aromatischer Körper 849

Internationaler Wettbewerb zum Nachweis von Yperit (Gelbkreuzstoff) 850

Autorenregister 851

Sachregister 854

Formelregister 861

BIBLIOTHÈQUE DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS
ORSAY

BIBLIOTHÈQUES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS · ORSAY

Mitteilung aus dem Anorg.-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule Dresden

Beiträge zur Kenntnis der Entschwefelung der Kohle

Von E. Grünert

8A 85

Mit 47 Figuren

(Eingegangen am 5. Januar 1929)

Einleitung.

Der Schwefelgehalt der Kohle setzt sich zusammen aus organischen Schwefelverbindungen und anorganischem Schwefel. Letzterer ist zumeist zum allergrößten Teile in Form von Pyrit in der Kohle vorhanden, daneben findet sich Sulfatschwefel. Bei der trockenen Destillation entweicht nun ein Teil des Schwefels und geht als Schwefelwasserstoff in das anfallende Gas über, ein geringer Teil findet sich im Teer wieder. Der im Koks verbleibende Anteil kann auch bei hohen Temperaturen aus diesem nicht vollständig ausgetrieben werden.

Dieser Gehalt an Schwefel im Koks ist der Technik durchaus unerwünscht, und seine Entfernung aus ihm ist ein wichtiges Problem. Zur Erreichung dieses Zieles ist bereits eine große Reihe mehr oder minder gangbarer Wege vorgeschlagen und beschritten worden. Zumeist versucht man durch geeignete Führung des Destillationsprozesses einen Minimalgehalt des Schwefels im Koks zu erhalten. Zu diesem Zwecke ist es notwendig, daß die Rolle, die der organische sowie der Pyritschwefel der Kohle bei ihrer trockenen Destillation spielen, bekannt ist.

Die analytische Unterscheidung der verschiedenen Formen des in der Kohle vorhandenen Schwefels ist erst in der neueren Zeit ernstlich angestrebt worden, und zwar mit Erfolg vor allem von Powell.[1]) Daher konnten auch die speziellen Fragen

[1]) Journ. of Ind. and Engin. Chem. 12, 887 (1920).

über das Verhalten des Schwefels bei der Verkokung erst neuerdings systematisch angegriffen werden. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen seien im folgenden kurz zusammengefaßt.

A. Powell[1]) konnte feststellen, daß der Pyritschwefel oberhalb 500° zum Teil in organisch gebundenen Schwefel übergeht und dann als solcher im Koks verbleiben kann. Der andere Teil des Pyritschwefels bildet mit den wasserstoffreichen, organischen Anteilen der Kohle Schwefelwasserstoff.

Foerster und Geissler[2]) kommen zu dem gleichen Ergebnis, vermuten aber, daß der Übergang von Pyritschwefel in organisch gebundenen Schwefel nicht direkt vor sich geht. Sie stellten fest, daß der Schwefelwasserstoff durch die Einwirkung von Wasserdampf auf Pyritschwefel und auch auf organischen Schwefel entsteht und nehmen an, daß der Pyitschwefel durch den aus der Kohle freiwerdenden Wasserdampf und Wasserstoff ganz in Schwefelwasserstoff übergeht, und daß dieser nun sekundär mit der Kohle unter Schwefelbindung in Reaktion tritt.

Inzwischen konnte Wibaut[3]) zeigen, daß elementarer Schwefel in der Tat von amorpher Kohle über 500° direkt aufgenommen werden kann, und daß dieser Schwefel noch bei 1000° zum großen Teile in der Kohle verbleibt. Es ist interessant, daß schon Berzelius dieses Verhalten zwischen Schwefel und Kohle gekannt hat.

Es war also zu erwarten, daß der erfahrungsgemäß oberhalb 450° in elementarer Form aus reinem Pyrit entweichende Schwefel in gleicher Weise mit der Kohle reagieren würde. Es stand nun noch die Frage offen, wie dieser Vorgang mit dem der Einwirkung des Wasserdampfes auf Pyrit bei der Destillation der Kohle zusammenwirkt.

Zur Untersuchung dieser Verhältnisse, bei denen gleichzeitig mehrere Körper aufeinander wirken — Pyrit, Schwefel, Kohle, Wasserdampf —, noch dazu bei verschiedenen Temperaturen, schien es wünschenswert, zunächst über die hier auftretenden Einzelvorgänge genaue Kenntnis zu erhalten.

---

[1]) Journ. of Ind. and Eng. Chem. 2, 11, 1969 (1922).
[2]) Z. f. angew. Chem. 35, 193 (1922).
[3]) Rec. de Trav. Chim. des Pays-Bas. **91**, 153 (1922).

Als solche kommen hauptsächlich in Betracht:

1. Der Zerfall des Pyrits in Schwefeleisen bzw. Pyrrhotit und elementaren Schwefel.
2. Die Polymerisation des freien Schwefels.
3. Die Reaktion zwischen Schwefel und amorpher Kohle.
4. Die Hydrolyse des Schwefels.
5. Die Hydrolyse des Pyrits.
6. Der Wassergasprozeß.

Zu 1. Verschiedene Forscher geben allgemein an, daß die Zersetzung bei 500° beginnt und bei 700° zu Ende ist. E. T. Allen[1]) stellte fest, daß es sich bei der Schwefelabgabe des Pyrits um einen umkehrbaren Vorgang handelt, und er ermittelte dessen Gleichgewichtsdruck.

Zu 2. Die Polymerisationsgleichgewichte des Schwefels sind von Preuner und Schupp[2]) eingehend studiert worden. Sie kommen zu dem Ergebnis, daß nur drei verschiedene Stufen der Polymerisation bestehen, nämlich S_8, S_6 und S_2, und sie haben für die Gleichgewichte:

$$3S_8 \rightleftharpoons 4S_6 \quad (1) \quad \text{und} \quad S_6 \rightleftharpoons 3S_2 \quad (2)$$

die Konstanten bis 850° hinauf ermittelt.

Nun ist zwar aus dem Gange der Gleichgewichtskonstanten ohne weiteres die Richtung der Gleichgewichtsänderung mit wechselnder Temperatur zu erkennen. Einen übersichtlichen Einblick in die Verhältnisse — zumal es sich hier um zwei nebeneinander bestehende und voneinander abhängige Gleichgewichte handelt — gestattet aber nur das Kurvenbild. Ein solches wurde in folgendem aufgestellt (vgl. Fig. 1), wobei von Temperaturen oberhalb des Siedepunktes des Schwefels (445°) der Gesamtdruck 1 atm zugrunde gelegt wurde, während unterhalb dieser Temperatur der Gesamtdruck dem jeweiligen Dampfdrucke des Schwefels gleichgesetzt wurde.

Preuner und Schupp berechneten ferner mit Hilfe der van't Hoffschen Reaktionsisochore die Wärmetönung der einzelnen Reaktionen.

Die weitere Dissoziation von S_2-Molekeln in S-Atome ist nach Nernst[3]) erst bei 2000° beträchtlich, bei 1000° und

[1]) Z. f. anorg. Chem. 76, 238 (1912).
[2]) Z. f. phys. Chem. 68, 129 (1909).
[3]) Z. f. Elektrochem. 29, 622 (1903).

Atmosphärendruck sind nur Spuren von freien S-Atomen zu vermuten.

Über die Reaktionsgeschwindigkeit finden sich in der Literatur keine Angaben. Es scheint allgemein stillschweigend angenommen worden zu sein, daß sich die Dissoziationsgleichgewichte oberhalb des Siedepunktes des Schwefels mit sehr großer Geschwindigkeit einstellen.

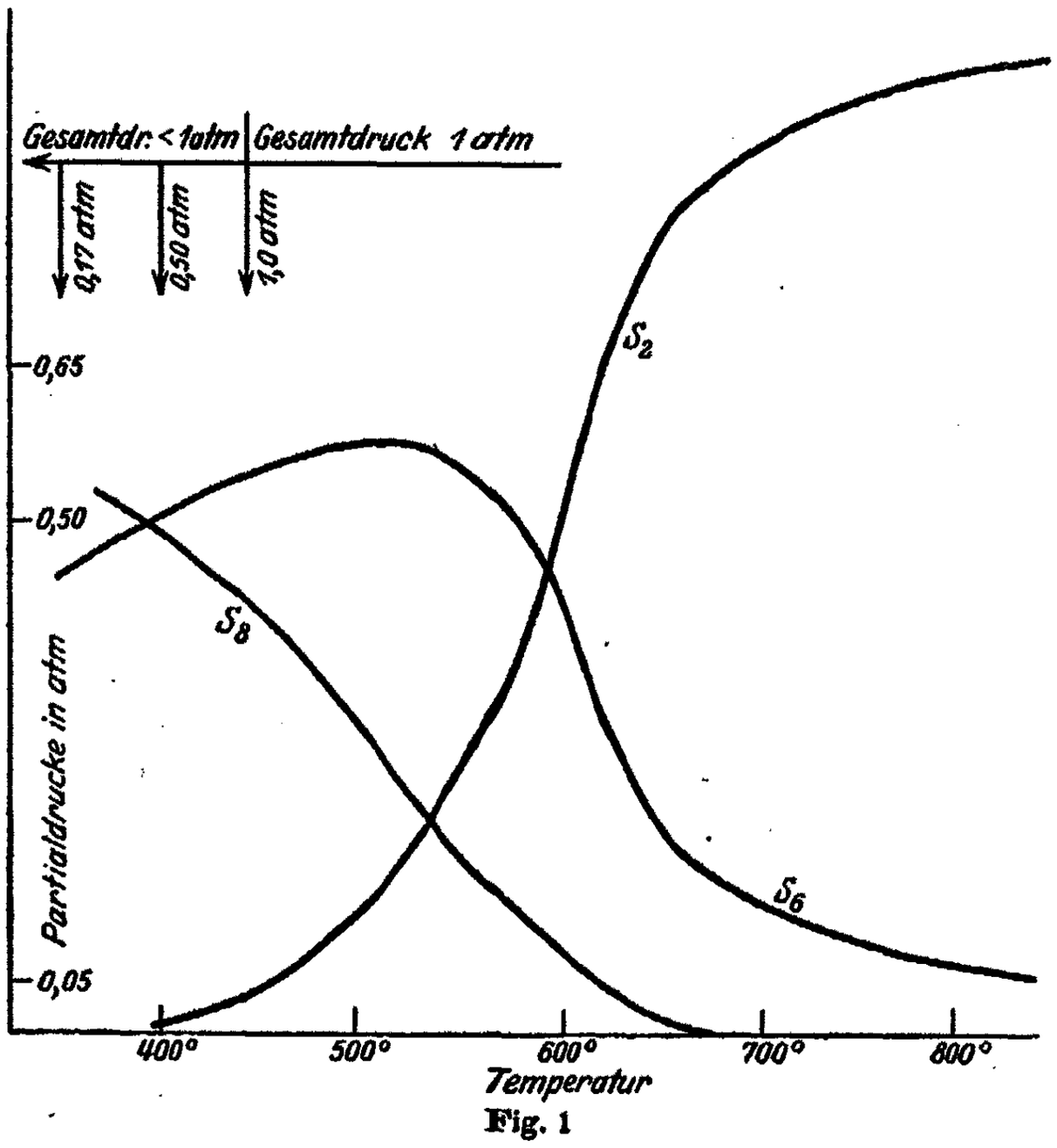


Fig. 1

Zu 3. Bezüglich der Reaktion zwischen Schwefel und amorpher Kohle wurde schon die Arbeit von Wibaut (a. a. O.) erwähnt. Des weiteren haben Wibaut und La Bastide[1])

[1]) Rec. d. Trav. Chim. d. Pays-Bas. 43, 9/10 (1924), und Sonderdruck der Chimie et Ind., Paris, Mai 1924.

diesen Vorgang eingehender studiert. Sie stellten fest, daß amorphe Kohle zwischen 300° und 600° eine beträchtliche Menge Schwefel aufnehmen kann (bis 25%). Beim Erhitzen dieses Produktes auf 1000° im Hochvakuum verbleiben immer noch 2,0—2,9% Schwefel in der Kohle, die auch durch kein Lösungsmittel extrahierbar sind. Sie schließen hieraus für diesen Teil des Schwefels auf eine rein chemische Bindung, während sie für die Bindung bei 300—400° des weitaus größeren Teiles des Schwefels das Phänomen der Adsorption oder der festen Lösung zur Erklärung heranziehen. Sie stellten auch bei 800° schon eine ganz geringe Bildung von Schwefelkohlenstoff fest.

A. Powell[1]) hat den Dampfdruck des Schwefels in dieser amorphen Kohle bei etwa 700—800° gemessen. Dieser Dampfdruck ist verschwindend klein. Er ist — nach seinen Angaben — von der Größenordnung 10^{-10} mm Hg.

Zu 4. Die Hydrolyse des Schwefels in der Gasphase ist von Lewis und Randall[2]) beim Siedepunkt des Schwefels untersucht worden. Sie errechnen aus ihren Messungen für den Quotienten der bei der Einwirkung von Wasserdampf auf Schwefel sich bildenden Produkte

$$\frac{(H_2S)^3 \cdot SO_2}{(H_2O)^2}$$

beim Siedepunkte des Schwefels die Konstante

$$K = 0{,}00154\,.$$

Weiterhin haben Randall und v. Bichowsky[3]) ein Gemisch von SO_2 und H_2 erhitzt, und durch Messung des sich dabei einstellenden Wasserstoffpartialdruckes untersuchen sie das Gleichgewicht

$$SO_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2H_2O + H_2S$$

und ermitteln dessen Konstanten für das Temperaturgebiet von 900—1370°.

Genannte Autoren geben weiterhin an, daß, wie auch früher gefunden worden sei, die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen SO_2 und H_2S bei 200° (und auch 60°) bereits sehr groß sei.

[1]) Journ. of Am. Chem. Soc. 45, 1 (1923).
[2]) Journ. of Amer. Chem. Soc. 40, I, 362 (1918).
[3]) Journ. of Amer. Chem. Soc. 40, I, 368 (1918).

Die Wärmetönung der Hydrolyse des Schwefels ist direkt noch nicht gemessen worden. Sie läßt sich aber aus bekannten Daten[1]) berechnen.

$4\,H_2O_{(gasf.)}$	$= 4H_2 + 2O_2$	$- 231{,}4$ Kal
$4\,H_2 + 2\,S_{2(rhomb.)}$	$= 4H_2S$	$+ 19{,}0$ Kal
$S_{2(rhomb.)} + 2SO_2$	$= 2SO_2$	$+ 138{,}8$ Kal
$3\,S_{2(gasf.)}$	$= 3S_{2(rhomb.)}$	$+ 86{,}3$ Kal
$3\,S_{2(gasf.)} + 4H_2O_{(gasf.)}$	$= 4H_2S + 2SO_2$	$+ 12{,}7$ Kal

Ist die Reaktionsgeschwindigkeit schon bei niederer Temperatur tatsächlich so groß wie es Lewis angibt, dann bleibt für die Messung des Gleichgewichts für Temperaturen unter 900° nur die Druckmessung übrig, wie sie Preuner (a. a. O.) im geschlossenen Quarzrohr mittels Quarz-Spiralmanometer für die Polymerisationsgleichgewichte des Schwefels durchgeführt hat. Ein gewöhnliches Manometer läßt sich nicht anwenden, denn dort, wo sich das Quecksilber des Manometers befindet, muß niedere Temperatur herrschen, und es wird sich dann an dieser Stelle Schwefel abscheiden und überdies der Schwefelwasserstoff mit dem Quecksilber reagieren können.

Nun ist im hiesigen Laboratorium von Noack[2]) die Beobachtung gemacht worden, daß H_2S und SO_2 bei gewöhnlicher Temperatur trocken kaum miteinander reagieren, sondern nur in feuchtem Zustande sich rasch umsetzen. Aber auch das nur dann, wenn die Reaktion an einer Stelle begonnen hat. Noack vermutet, daß sich an dieser Stelle zunächst eine Wasserhaut kondensiert und nun die weitere Reaktion zwischen H_2S und SO_2 in wäßriger Lösung — Wackenrodersche Flüssigkeit — stattfindet. In Lösung setzen sich H_2S und SO_2 ja bekanntlich unendlich rasch um, und da sich nach

$$2\,H_2S + SO_2 \rightleftharpoons 2\,H_2O + 3\,S$$

wieder Wasser bildet, verläuft der ganze Vorgang autokatalytisch.

Wäre die Geschwindigkeit zwischen H_2S und SO_2 an sich auch bei gewöhnlicher Temperatur schon erheblich, dann müßte sich der Schwefel in der Gasphase schnell überall

[1]) Landolt-Börnstein, 5. Aufl., 1417, Bd. III, 809.
[2]) E. Noack, Dissertation Dresden 1925.

bilden und absetzen. Da die Beobachtung am Experiment aber wesentlich anders lehrt, so besteht die Möglichkeit, daß Lewis den oben beschriebenen Reaktionsverlauf nicht gekannt und bei der Beurteilung seiner Experimente nicht berücksichtigt hat.

Wäre aber in Wirklichkeit bei diesen Temperaturen die Geschwindigkeit tatsächlich noch klein, dann müßte es gelingen, das Gleichgewicht einfrieren zu lassen und die Komponenten durch Analyse direkt zu bestimmen, eine Methode, die offensichtlich der indirekten Bestimmung (Druckmessung) vorzuziehen ist.

Es war also erforderlich, über die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen H_2S und SO_2 Versuche bei etwa 100° anzustellen.

Obige Autoren gelangten ebenfalls rechnerisch zu ihren Resultaten mit Hilfe der von Preuner und Schupp[1]) bestimmten K-Werten des Gleichgewichts

$$2\,H_2 + S_2 \rightleftharpoons 2\,H_2S\,.$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist nach Bodenstein[2]) bei 356° meßbar. Die Wärmetönung wurde von Preuner und Schupp bestimmt.

Zu 5. Über die Hydrolyse des Schwefeleisens sind in der Literatur nur spärliche Angaben zu finden. Fischer[3]) gibt allgemein an, daß Schwefeleisen mit Wasserdampf bei 500° H_2S entwickelt. Quantitativ haben Foerster und Geissler (a. a. O.) diesen Reaktionsverlauf verfolgt. Sie zeigen, daß die Hydrolyse bei 500° zuerst rasch vorwärtsschreitet, nach 8 Stunden ist sie bedeutend verlangsamt und nach 24 Stunden noch nicht beendet. Mit Pyrit hingegen kommen sie schon nach 12 Stunden zu demselben Endergebnis. Sie deuten die Erscheinung der langsameren Reaktion beim Schwefeleisen durch Bildung einer Schutzschicht von Eisenoxyd. Beim Pyrit soll diese Schutzschichtbildung durch den gleichzeitig abdestillierenden Schwefel

$$FeS_2 \rightleftharpoons FeS + S$$

verhindert werden.

---

[1]) Z. f. phys. Ch. 68, 157 (1909).
[2]) Z. f. phys. Chem. 29, 315 (1899).
[3]) Fischer, Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle 7, 178 (1925).

Zu 6. Die Kenntnis des Wassergasprozesses ist heute so Allgemeingut des Wissens geworden, daß es sich erübrigt, darauf näher einzugehen.

In der vorliegenden Arbeit ist der erste Teil dem Studium der Hydrolyse des Schwefels gewidmet, während der zweite Teil die gleiche Reaktion in Gegenwart von Kohle behandelt. In Teil III ist die Gesamtreaktion, das Zusammenwirken von Pyrit, Kohle und Wasserdampf wiedergegeben.

I. Teil

Die Hydrolyse des Schwefels

A. Experimenteller Teil

1. Die Einwirkung von H_2S auf SO_2 bei niederen Temperaturen

Lewis und Randall (a. a. O.) haben ein Gemisch von H_2S und SO_2 — wahrscheinlich feucht, denn sie erwähnen eine Trocknung nicht besonders — bei 60° durch ein Glasrohr geleitet, das sie innen angeritzt hatten, und sie beobachteten, daß sich an den angeritzten Stellen viel Schwefel abschied. Bei 200° bekamen sie auch ohne diesen Kunstgriff eine beträchtliche Schwefelabscheidung. Der Versuch bei 60° kann — ähnlich wie es bei gewöhnlicher Temperatur beobachtet ist — die Wasserhaut an der Glaswand zur Ursache haben, man könnte aber auch an eine Oberflächenwirkung, Kontaktreaktion, denken.

Ist die auf S. 6 wiedergegebene Deutung der Erscheinung richtig, dann dürften die beiden Gase in feuchtem Zustande bei 100° nicht miteinander reagieren. Zu diesem Zwecke wurde das Gasgemisch durch ein Glasrohr geleitet, das durch kochendes Wasser auf 100° gehalten wurde (vgl. Fig. 2).

Hierbei war zu beachten, daß die Gase getrennt auf 100° vorgeheizt und dann erst zusammengeleitet wurden. Der Schwefelwasserstoff entstammte einem Kippschen Apparat und passierte zur Erzielung einer gewissen Wasserdampftension eine Waschflasche mit destilliertem Wasser. Das SO_2 wurde einer Bombe entnommen und ebenso angefeuchtet. Nach 2 Stunden zeigte sich dort, wo das Rohr sich im kochenden

Wasser befand, keine Spur einer Schwefelabscheidung, aber in dem kühleren Teile hatte sich nach dieser Zeit so viel Schwefel niedergeschlagen, daß das Rohr vollkommen verstopft war. Als kurz vor Beendigung des Versuchs das Wasserbad rasch fortgenommen wurde, beschlug sich nach wenigen Augenblicken das ganze Reaktionsrohr momentan mit Schwefel, ein Zeichen, daß die Mischung des Gases richtig gewählt und genügend Wasserdampf vorhanden war.

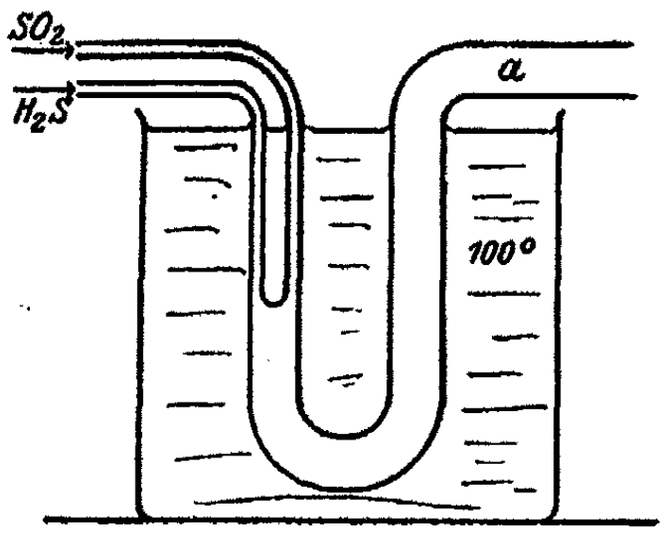


Fig. 2

Die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Schwefelwasserstoff und SO_2 ist also bei 100° unmerklich klein. Es scheint demnach sehr wohl möglich, daß das Hydrolysengleichgewicht des Schwefels bei nicht zu hohen Temperaturen durch Einfrierenlassen bestimmt werden kann.

Der Versuch Lewis' bei 200°, bei dem er auch beträchtliche Schwefelabscheidungen erhalten hat, läßt sich demzufolge kaum anders erklären, als daß die Schwefelabscheidung erst in dem Teile des Rohres stattgefunden haben muß, der hinter dem Ofen lag, so daß der Eindruck erweckt werden konnte, als wenn die Temperatur die Ursache der Schwefelabscheidung gewesen wäre.

2. Das Gleichgewicht der Hydrolyse des Schwefels bei höheren Temperaturen

a) Versuchsanordnung

Zur Ausführung dieser Methode ist es nötig, genau abgemessene Gasmengen mit konstanter Geschwindigkeit und

ebenso konstantem Mischungsverhältnisse durch den Reaktionsraum zu senden. Es ist ersichtlich, daß diesen Anforderungen in bezug auf Schwefel und Wasserdampf nicht entsprochen werden kann, man muß daher das Gleichgewicht von der Seite des Schwefelwasserstoffs und des Schwefeldioxyds angreifen.

a) Herstellung und Aufbewahrung der Gase H_2S

Der Schwefelwasserstoff wurde in bekannter Weise durch Erwärmen einer starken Magnesium-Sulfhydratlösung entwickelt. Zur Herstellung dieser Lösung war eine gesättigte $MgCl_2$- und eine ebensolche NaSH-Lösung nötig.

Die Einwirkung der Kohlensäure der Luft auf die NaSH-Lösung konnte unberücksichtigt bleiben, da diese beim Zusammentreten mit $MgCl_2$-Lösung als Carbonat gefällt wurde.

In den Entwicklungskolben *K* (vgl. Fig. 3) von 1 Liter Inhalt wurden durch den Tropftrichter *T* zuerst 250 ccm der gesättigten $MgCl_2$-Lösung, dann ebensoviel Wasser und schließlich das gleiche Volumen NaSH-Lösung gegeben. Damit war ein Überschuß an $MgCl_2$ gewährleistet. Läßt man das Wasser weg, dann entwickelt sich sofort stürmisch unter lebhaftem Schäumen Schwefelwasserstoff, da dessen Löslichkeit in dieser konzentrierten Salzlösung sehr klein ist.

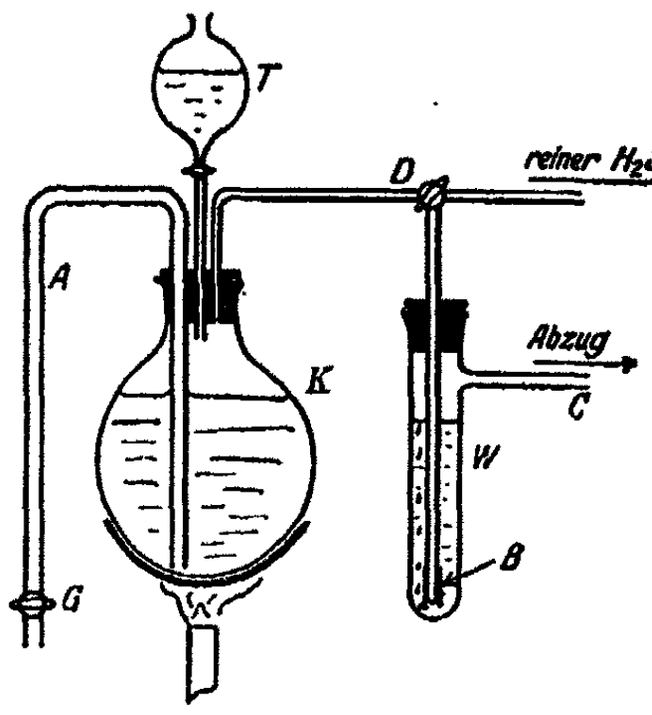


Fig. 3

Durch kurzes Ansaugen bei *A* wurde dieses weite Rohr — das zum Entleeren diente — bis *G* mit der Flüssigkeit gefüllt, um die Luft daraus zu verdrängen. Durch gelindes Erwärmen des Kolbens *K* entwickelte sich ein stetiger Strom von Schwefelwasserstoff, der zunächst

durch die Waschflasche *W* in den Abzug geführt wurde. Diese Waschflasche enthielt ein in das Wasser tauchendes Rückschlagventil, das dem Fahrradventil nachgebildet war, d. h. das Einleitungsrohr war unten zugeschmolzen und an der Seite befand sich eine kleine Öffnung. Darüber war ein dünner, nicht ganz stramm sitzender Paragummi gezogen.

Wurde nun der bei *O* entweichende Schwefelwasserstoff für rein befunden (Absorption mit Natronlauge), dann wurde er durch Drehen des Dreiweghahnes *D* in das Vorratsgefäß geleitet. Dieses bestand aus einer 10 Literflasche, die mit einem ebenso großen Niveaugefäße durch Gasschlauch verbunden war. Bei einem so großen Gefäße ist entsprechend die Oberfläche des Flüssigkeitsspiegels groß und demzufolge bei Entnahme von wenigen hundert Kubikzentimeter H_2S die Druckänderung im Gefäß gering, was für die späteren Versuche unbedingt erforderlich war. Da nun oft sehr verschiedene Drucke benötigt wurden, wurde das Niveaugefäß an einem Drahtseil aufgehängt, das an der Zimmerdecke über eine Rolle geführt war (vgl. Fig. 4). Als Sperrflüssig-

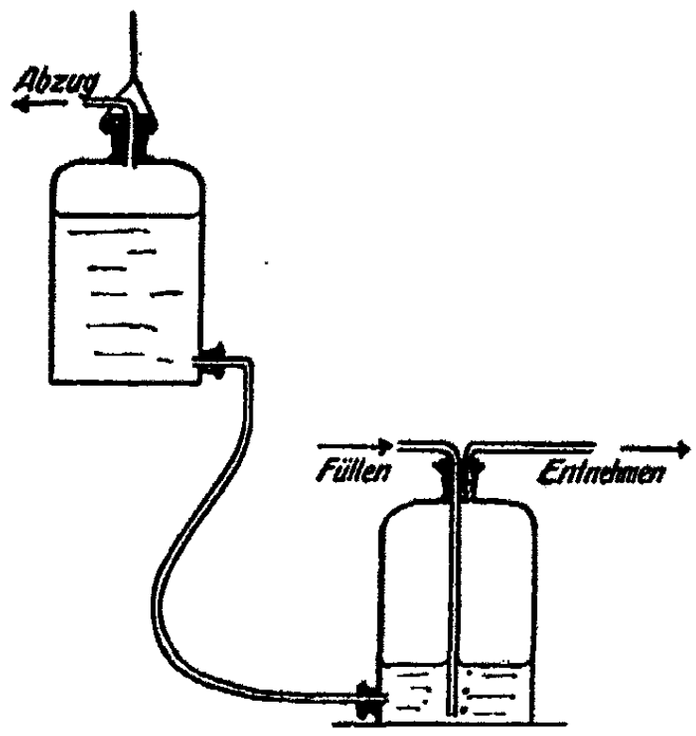


Fig. 4

keit wurde gesättigte Kochsalzlösung verwendet. Der H_2S hielt sich auf diese Weise viele Tage in reinem Zustand. Meistens wurde er für die Versuche frisch hergestellt.

SO_2

Da das SO_2 aus der Bombe nicht rein ist, wurde es aus einer an $K_2S_2O_5$ gesättigten Lösung mit konzentrierter Schwefelsäure freigemacht. Das Entwicklungsgefäß war das gleiche wie das für H_2S verwendete, mit dem Unterschied, daß das Trichterrohr etwa 70 cm lang war. Es war ferner am unteren Ende verjüngt und ganz mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllt. Diese hohe Schwefelsäuresäule war nötig, um

während der Entwicklung den Druck im Vorratsgefäß überwinden zu können:

Zunächst wurde der Kolben *K* (vgl. Fig. 3, S. 10) durch das Rohr *A* mit der an $K_2S_2O_5$ gesättigten Lösung zu $^4/_5$ gefüllt und dann wurde ebenfalls durch *A* aus einer Bombe bis zur weiteren Sättigung SO_2 eingeleitet, wobei noch eine ganze Menge SO_2 aufgenommen wurde. Alsdann wurde *G* geschlossen und langsam durch *T* Schwefelsäure zugetropft, das entweichende Gas ging in den Abzug. Nach 20 Minuten lebhafter Entwicklung wurde das SO_2 in das Vorratsgefäß geleitet.

Dieses entsprach zunächst in seiner Form ganz dem H_2S-Vorratsgefäß. Es zeigte sich aber bald, daß das SO_2 in der gesättigten Kochsalzlösung beträchtlich löslich ist und daß der Temperaturkoeffizient der Löslichkeit sehr groß ist. Durch die Abkühlung über Nacht hatte sich meistens alles SO_2 des Vorratsgefäßes in der Sperrflüssigkeit gelöst, und es war durch Unterdruck Luft eingedrungen. Wurde nun am andern Morgen das Gefäß von neuem gefüllt, dann entwickelte sich durch die im Laufe des Tages eintretende Erwärmung aus der Lösung immer lebhafter SO_2. Diese Entwicklung trat vornehmlich in dem Verbindungsschlauch beider Gefäße auf, so daß keine Flüssigkeit nachdringen konnte und der Druck des Gases unregelmäßig und stark wechselte. Dieser Übelstand wurde ziemlich behoben durch eine Anordnung, die die im Gasschlauch entwickelten Gasblasen zwang, diesen rasch zu verlassen (vgl. Fig. 5).

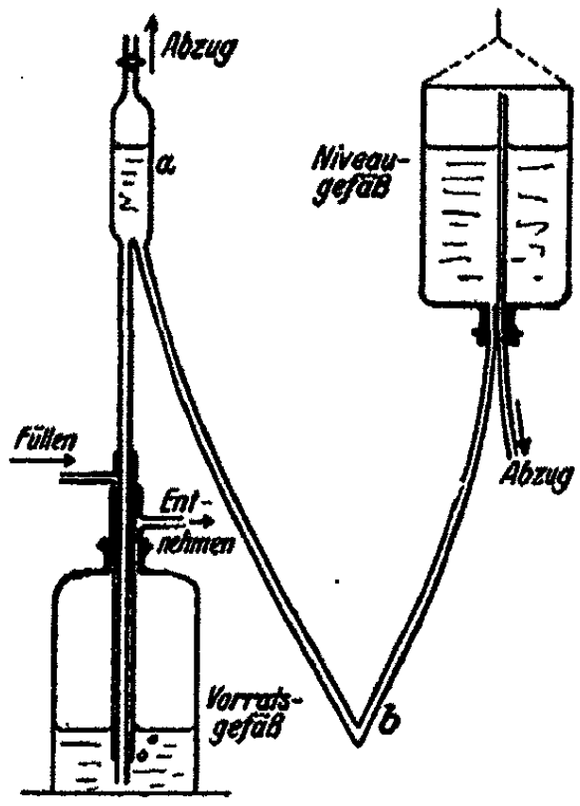


Fig. 5

a ist ein Gasblasenfänger, dessen einer Schenkel aus Glas bis auf den Boden des Vorratsgefäßes reicht und dessen anderer Schenkel mit einem weitlumigen Gummischlauch (15 mm Durchmesser) mit dem Niveaugefäß verbunden ist. Dabei ist *b* ein spitzer Winkel aus Glasrohr, durch den alle gefährlichen Räume, in denen sich Gasblasen festsetzen können, vermieden werden; die Gasblasen steigen rasch nach oben.

N_2

Zum Ausspülen der Apparaturen usw. wurde trockener, von Sauerstoff und Kohlensäuer befreiter Stickstoff benötigt. Dieser wurde einer Bombe entnommen und in einem (S. 11 beschriebenen) Vorratsgefäß aufbewahrt. Als Sperrflüssigkeit diente Wasser. Der Sauerstoff wurde durch Überleiten über eine erhitzte, in einem Porzellanrohre befindliche,

25 cm lange Kupferdrahtnetzrolle entfernt. Dann passierte der Gasstrom zwei Waschflaschen mit 25prozent. Kalilauge. Hieran schlossen sich drei Spiralwaschflaschen mit konzentrierter Schwefelsäure. Es ist ein bekannter Übelstand, daß bei so vielen Waschflaschen durch Druckänderung infolge veränderter Temperatur sehr leicht ein Zurücksteigen der Waschflüssigkeit eintritt, und da sich hier starke Kalilauge und konzentrierte Schwefelsäure hintereinander befanden, so war ein Zurücksteigen gefährlich und durchaus zu vermeiden. Aus diesem Grunde wurden in die Leitung mehrere Quecksilbersicherheitsgefäße eingeschaltet (vgl. Fig. 6). Durch die Capillare *c*, die in das Quecksilber nur wenige Millimeter eintaucht, tritt normalerweise das Gas und entweicht bei *b*. Bei Druckänderung kehrt sich der Gasstrom um, das Quecksilber steigt in der Capillare hoch und erzeugt den nötigen Gegendruck. Damit nun für diesen Vorgang genügend Quecksilber trotz des geringen Eintauchens der Capillare vorhanden ist, muß die Quecksilberoberfläche entsprechend groß gehalten werden. Die angewandten Gefäße hatten eine Weite von 40 mm.

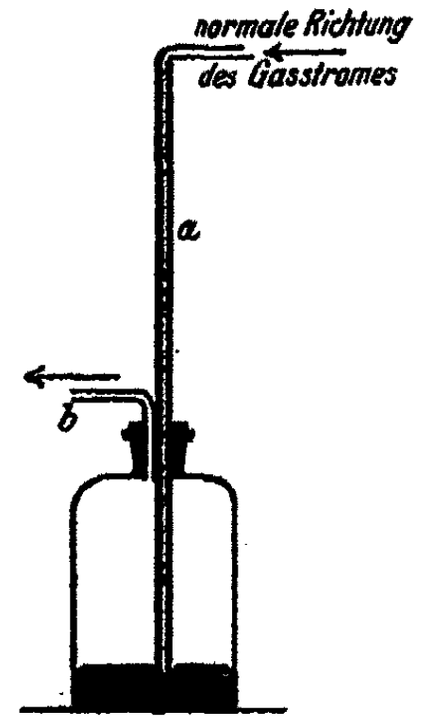


Fig. 6

β) Das Messen der Gase

Man mißt strömende Gase vermittelst der wohl allgemein bekannten Strömungsmesser (Druckmessung) vgl. Fig. 7. Gewöhnlich sind diese Instrumente so gebaut, daß bei einem Ausschlag von einigen Zentimeter Wassersäule mehrere Liter Gas in der Stunde durch den Querschnitt gehen. Dabei wird die Korrektur der Temperatur und des Barometerstandes kaum berücksichtigt, und die somit erzielte Genauigkeit (mehrere Prozent Fehler) genügt in den meisten Fällen den Anforderungen der Versuche.

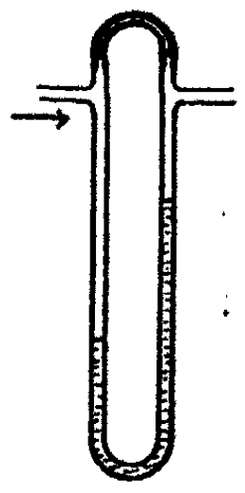


Fig. 7

Für die vorliegenden Arbeiten muß nun zunächst berücksichtigt werden, daß bei der vermutlich geringen Reaktionsgeschwindigkeit die Gase zur Erzielung des Gleichgewichtszustandes möglichst lange auf der bestimmten Temperatur gehalten werden möchten, die Strömungsgeschwindigkeit also sehr klein

sein muß. Andererseits leidet aber bei zu kleinen Gasmengen die Analysengenauigkeit. Es wurden

etwa 150 ccm SO_2 = etwa 7 mmol
und 300 ccm H_2S = etwa 14 mmol

in der Stunde gemäß der Gleichung:

$$SO_2 + 2H_2S = 3S + 2H_2O$$

als Optima erachtet.

Für exakte Messungen so geringer Geschwindigkeiten ist nun der gewöhnliche Strömungsmesser nicht verwendbar, denn

1. ist sein Ausschlag zu klein, der Ablesefehler zu groß,
2. müssen zwei Ablesungen gemacht werden, und
3. bleiben Temperatur und Barometerstand unberücksichtigt.

Es wurde deshalb ein Strömungsmesser gebaut, der den erhöhten Anforderungen an Genauigkeit entsprach. Seine Wirkungsweise beruht selbstverständlich auf dem gleichen Prinzip der Druckmessung, seine äußere Form aber weicht wesentlich von der bisher üblichen ab (vgl. Fig. 8).

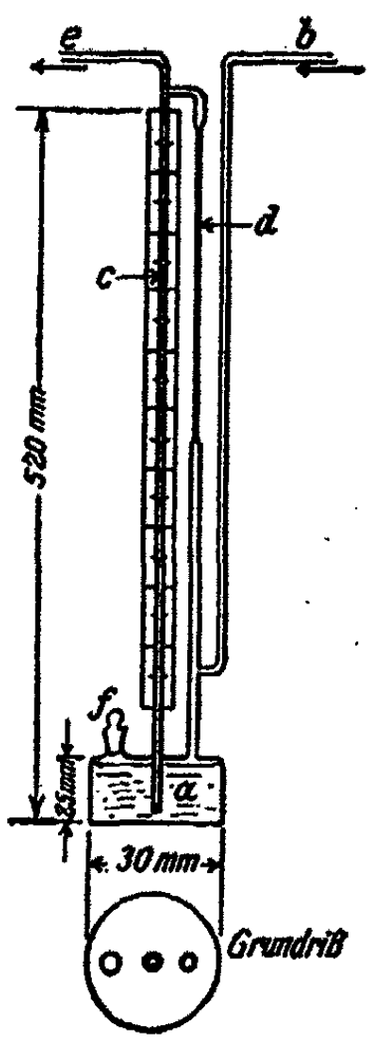


Fig. 8

Das Gefäß *a* ist ein 25 mm hoher Zylinder vom Durchmesser 50 mm. Seine Ecken sind scharf rechtwinklig gebogen, um den toten Raum möglichst klein zu halten. Aus diesem Grunde auch ist er so weit wie möglich mit der Sperrflüssigkeit gefüllt. Das Gas tritt in die weite Capillare bei *b* ein, drückt die Sperrflüssigkeit in die ebenfalls weite Capillare *c* so hoch, als seinem eigenen Druck entspricht, passiert die enge Widerstandscapillare *d* und tritt bei *e* wieder aus. Der Apparat ist aus Glas geblasen und seine einzelnen Teile sind miteinander zu einem Stück verschmolzen. *f* ist eine Öffnung mit eingeschliffenem Stopfen. Durch diese wurde die Sperrflüssigkeit eingefüllt und alsdann der Stopfen mit Siegellack gut verkittet. Die Ausmaße des Gefäßes *a* sind so groß gewählt, um bei einem Steigen der Sperrflüssigkeit in die Capillare *c* die Niveaudifferenz in *a* so klein zu machen, daß sie vernachlässigt werden, die Niveauhöhe also als konstant angesehen werden kann und nicht besonders abgelesen werden braucht. Man hat also nur eine

einzige Ablesung in *c* zu machen. Die Capillare *c* hatte einen inneren Radius von 0,7 mm, ihr Volumen betrug demnach 1,006 ccm (mit Quecksilber ausgemessen 1,005 ccm). Die Niveaudifferenz in *a* ist dann 0,5 mm im Maximum, also genügend klein. An der Capillare *c* ist eine Milchglasskala in mm-Teilung angebracht.

Es wurde nun für SO_2 als auch für H_2S ein solcher Strömungsmesser angefertigt. Da die Gleichung

$$SO_2 + 2H_2S = 3S + 2H_2O$$

die doppelte Menge H_2S erforderte und da außerdem die Sperrflüssigkeit im SO_2-Messer (vgl. unten) das 1,8fache spez. Gew. der im H_2S-Messer verwendeten besaß, so mußten sich die Widerstände der Capillaren *d* der beiden Instrumente etwa wie 1:4 verhalten. Die SO_2-Capillare mußte demnach enger sein, sie war also schwieriger herzustellen und wurde deshalb zuerst angefertigt. Aus einer Reihe von Probestücken wurde eine solche gewählt, die etwa 8 mmol SO_2 je Stunde durch den Querschnitt gehen ließ.

Da für exakte Messungen nur trockene Gase in Frage kommen, wurde für SO_2 als Sperrflüssigkeit konzentrierte Schwefelsäure verwendet, die sich ausgezeichnet bewährte. Für Schwefelwasserstoff diente als solche zunächst Quecksilber, das ja bekanntermaßen mit trocknem H_2S nicht reagiert. Aber nach wenigen Tagen schon verschmierte das Quecksilber derartig, daß keine Ablesungen mehr gemacht werden konnten. Der Grund lag vermutlich darin, daß die nicht ganz zu vermeidenden Gummistopfen und Gummiverbindungen Wasser an den Gasraum abgaben. Es wurde deshalb Wasser als Sperrflüssigkeit genommen. Dem Gas wurde vorher durch Überleiten über Wasser von derselben Temperatur wie die des Strömungsmessers die nötige Wasserdampftension verliehen. Nach mehreren Wochen zeigte sich, daß dieser Strömungsmesser immer weniger H_2S durch den Querschnitt gehen ließ. Eine Untersuchung der Capillare *d* ergab, daß sich in ihr — aber auch nur dort — mit bloßem Auge noch sichtbare Kriställchen abgesetzt hatten, die als Schwefel identifiziert werden konnten. Da kaum anzunehmen war, daß Schwefelwasserstoff bei diesen Temperaturen von selbst zerfällt, so wurde vermutet, daß bei längerem unbenützten Stehenlassen der Apparatur durch die Gummiverbindung Luft diffun-

diert war, die dann bei Gegenwart von Wasser den Schwefelwasserstoff oxydieren konnte. Es mußte also auch das Wasser als Sperrflüssigkeit aufgegeben werden und nach längerem Suchen fiel die Wahl auf Benzylcyanid. Damit waren alle Schwierigkeiten behoben.

Diese beiden so hergestellten Strömungsmesser wurden nun in einen großen, mit Wasser gefüllten, gläsernen Standzylinder gesetzt, der als Thermostat diente (vgl. Fig. 9).

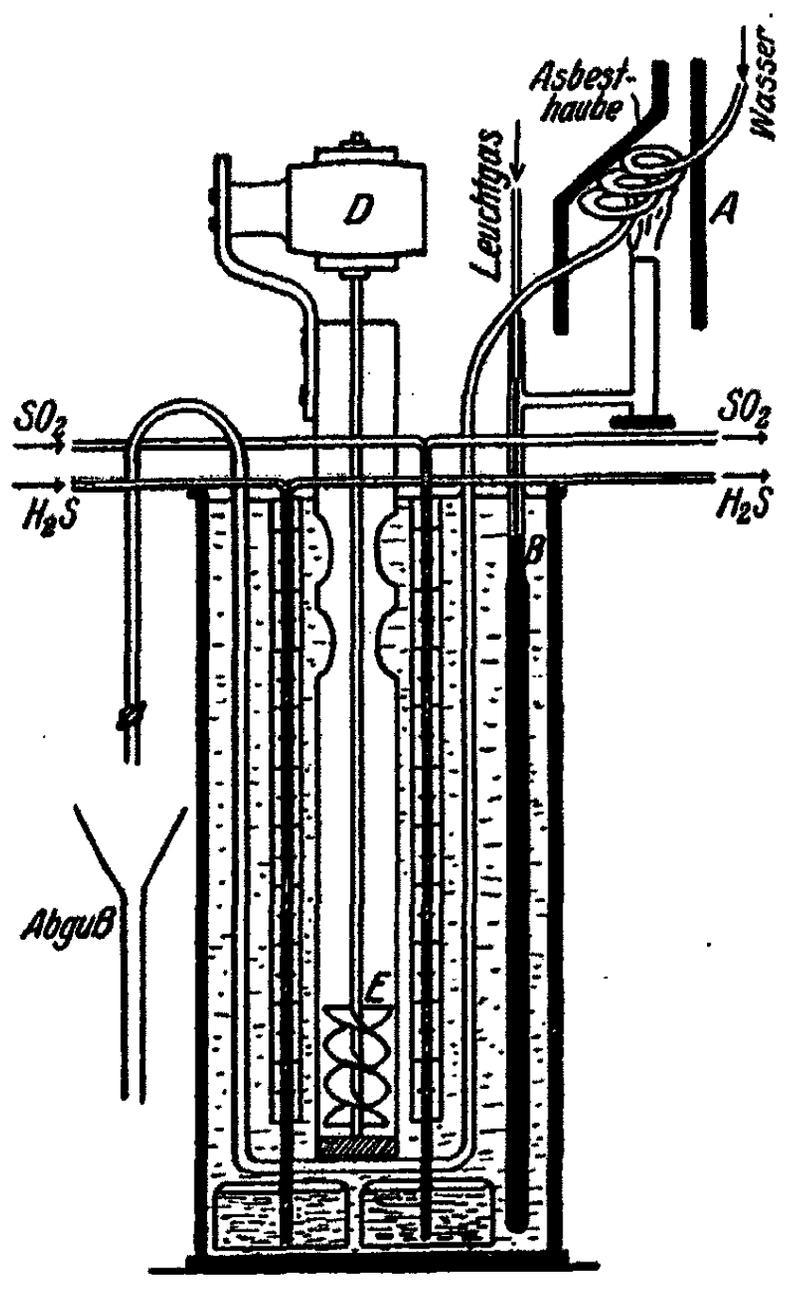


Fig. 9

Die Heizung dieses Thermostaten wurde nach außen verlegt. Aus einem an der Zimmerdecke befindlichen Überlauf floß Wasser der Wasserleitung durch die Kupferrohrschlange *A*, die beheizt werden konnte. Weiterhin floß dann dieses Wasser in einem zweiten Kupfer-

rohr durch die Thermostatenflüssigkeit in den Abguß. Der die Kupferrohrschlange heizende Brenner stand mit dem Quecksilber-Thermoregulator *B* in Verbindung. Die Rührung im Thermostaten mußte sehr kräftig sein, da das Gefäß eine große Oberfläche besaß. Hierzu wurde in das bis auf den Boden reichende Messingrohr *C* von 30 mm Durchmesser eine starke Messingachse gut zentrisch gelagert, deren oberes Ende mittels Gummischlauch mit dem kleinen Motor *D* direkt gekuppelt war, während auf das untere Ende ein Schneckengang *E* aufgelötet war. Da die nötige hohe Tourenzahl des Motors bei der Lagerung von Metall in Metall ein sehr lautes, störendes Geräusch erzeugte, wurde die Achse in Kork gelagert.

Zum Einstellen und Korrigieren der hier in Frage kommenden geringen Strömungsgeschwindigkeiten versagen alle Glas- und Quetschhähne. Es wurde daher ein Apparat hergestellt, der gestattete geringe Geschwindigkeitsdifferenzen auszugleichen Das Prinzip ist folgendes. Das Gas streicht durch die Poren einer Tonzelle. Durch Eintauchen dieser Zelle in Quecksilber kann man eine beliebige Anzahl ihrer Poren verschließen und somit die Gasgeschwindigkeit verändern. In Fig. 10 ist dieser Apparat dargestellt.

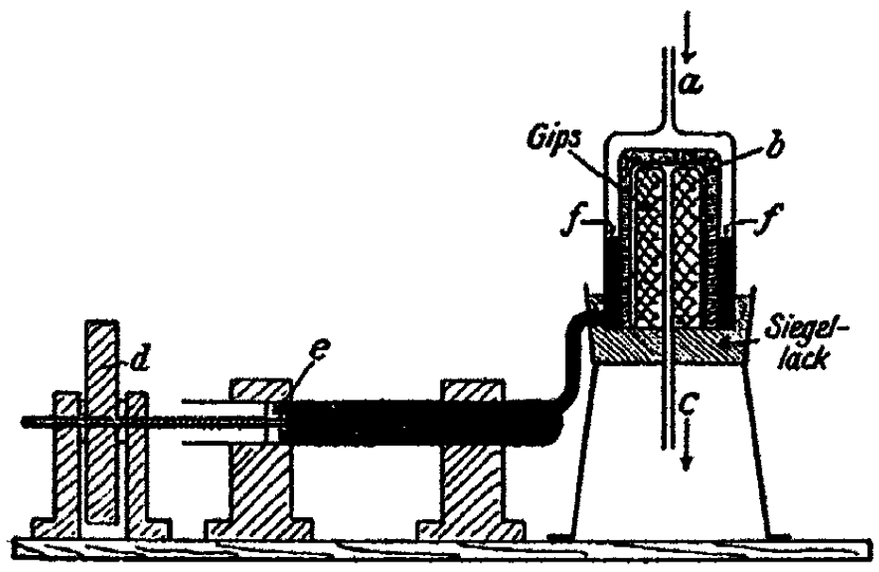


Fig. 10

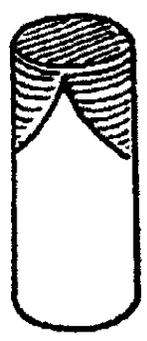


Fig. 10a

Das Gas strömt bei *a* ein, streicht durch die Tonzelle *b* und verläßt den Apparat durch das zentrale Rohr *c*. Durch Drehen des Rades *d* verschiebt man den Stempel *e* und damit auch den Quecksilberspiegel *f*. Eine halbe Umdrehung des Rades *d* änderte die Strömungsgeschwindigkeit um etwa $^1/_2$ %.

Die Tonzelle *b* ist in ihrem oberen Teile in der in Fig. 10a ersichtlichen Weise mit Siegellack bestrichen. Dieser Anstrich ist not-

wendig, um auch bei höheren Drucken kleine Gasgeschwindigkeiten einstellen zu können. Ist nämlich der Kopf der Zelle nicht bestrichen, dann läßt die kreisrunde, ebene Oberfläche noch sehr viel Gas durch, obwohl das Quecksilber bis an ihren Rand gestiegen sein mag. Will man nun den Quecksilbermeniskus noch weiter steigen lassen, dann stürzt mit einem Male das Quecksilber über die Kuppe der Zelle und verschließt sie vollkommen.

γ) Das Reaktionsgefäß

Auf S. 8 und 9 wurde gezeigt, daß H_2S und SO_2 nicht miteinander reagieren, sofern kein kondensiertes Wasser vorhanden ist. Da die Gase nun infolge der feuchten Gummiverbindungen nie ganz trocken gehalten werden konnten und bei der Reaktion überdies Wasser entsteht, so war es nötig — um ganz sicher jede sekundäre Reaktion auszuschließen — das Gasgemisch vor und nach der Reaktion so lange auf etwa 90—100° zu halten, als noch H_2S und SO_2 nebeneinander im Gaszustand vorhanden waren.

Zu diesem Zwecke wurde als Heizbad ein innen mit Zinkblech ausgeschlagener und mit Wasser gefüllter Holzkasten von 30 Liter Inhalt verwendet, der innerhalb von 30 Minuten auf 90° geheizt werden konnte. Die Heizung war eine elektrische Widerstandsheizung. Das Bad war mit kräftigem Rührwerk versehen.

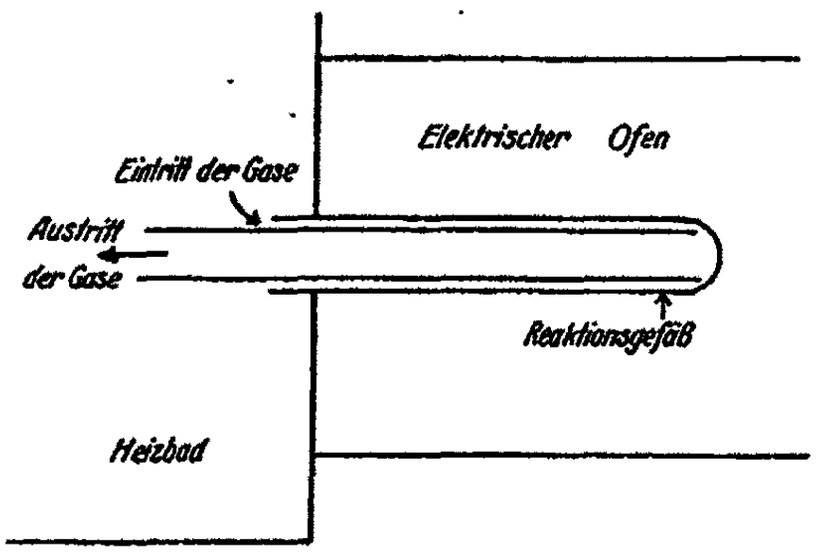


Fig. 11

Um nun mit nur einem solchen Heizbad auszukommen, war es zweckmäßig, die Gase am Ende des Reaktionsgefäßes umkehren zu lassen und sie wieder in das Bad zurückzuleiten (vgl. Fig. 11).

Das Reaktionsgefäß war ein innen und außen glasiertes, nur an einer Seite offenes Porzellanrohr. Zur Rückführung der Gase wurde in das Reaktionsgefäß bis auf seinen Boden ein zweites — natürlich beiderseitig offenes — ebenfalls innen und außen glasiertes Porzellanrohr geführt. Da Lewis und Randall zeigen, daß katalytische Einflüsse der Gefäßwandungen sehr groß sein können, so wurden nur glasierte Rohre verwendet, und da das innere Rohr ja bis zur nötigen Länge abgesprengt werden mußte, so wurden auch diese Schnittflächen durch Bestreichen mit Glasurmasse und anschließendem Erhitzen auf 1400° glasiert. Die Glasurmasse wurde liebenswürdigerweise von der Staatlichen Porzellan-Manufaktur Meißen zur Verfügung gestellt.

Wenn die Gase den Reaktionsraum verlassen, enthalten sie also H_2S, SO_2, Schwefel und Wasserdampf nebeneinander. Es erschien zweckmäßig, den elementaren Schwefel durch trockene Filtration aus dem Gasgemisch zu entfernen und durch Wägung direkt zu bestimmen. Zu diesem Zwecke wurden die aus dem Reaktionsraum austretenden Gase durch ein Glasrohr geleitet, das mit einer Filtermasse gefüllt war (vgl. Fig. 12).

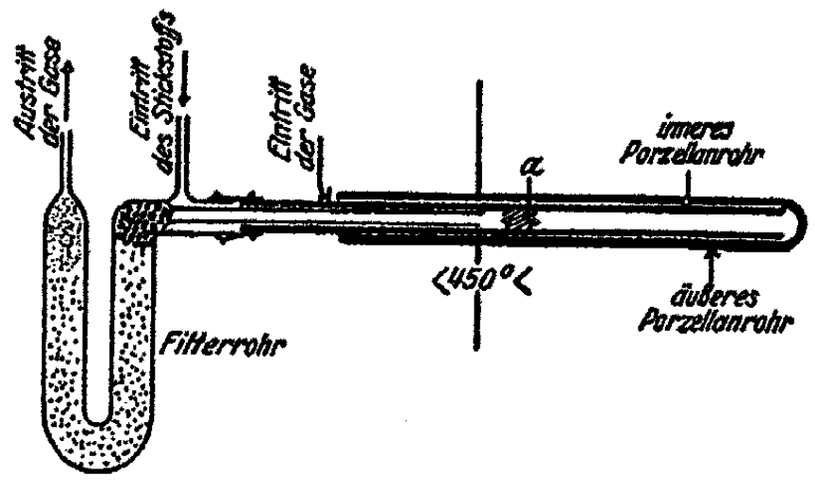


Fig. 12

Da zu erwarten stand, daß der Schwefel eventuell durch die rasche Abkühlung gaskolloid auftreten würde, so mußte das Filtermaterial sehr fein sein. Als solches wurde zuerst eine dichte Packung Glaswolle verwendet. Das Filter verstopfte sich aber sehr bald und es trat noch eine zweite unangenehme Erscheinung auf. Nach einer großen Reihe vergeblicher Versuche, deren Schwefelbilanz keineswegs zufriedenstellte, konnte festgestellt werden, daß das Alkali dieser Glaswolle die Säuren H_2S und SO_2 neutralisierte, und aus einem Stück mehrfach benützter

Glaswolle konnte eine beträchtliche Menge Alkalipolysulfid mit Wasser ausgelaugt werden. Quantitativ wurde die Alkalität der Glaswolle bestimmt, indem 8,5 g hiervon eine Stunde lang mit Wasser gekocht und die Lösung mit 1 n. H_2SO_4 und Phenolphthalein titriert wurde. Es wurden 18,5 ccm 1 n. Schwefelsäure verbraucht. Aus diesem Grunde wurde Quarzpulver als Filtermaterial verwendet. Das Filterrohr wurde an der Eintrittsstelle des Schwefels mit grobem Pulver (1—2 mm Durchmesser) beschickt, um dort die Hauptmasse des Schwefels abzuscheiden und ein Verstopfen zu vermeiden. Hieran schloß sich ein Pulver von immer feinerer Körnung, bis schließlich eine 2 cm lange Schicht feinsten Pulvers das Filterrohr abschloß. Die Feinheit des Pulvers hat eine Grenze, der Widerstand des Filters darf nicht zu groß werden.

Beim Austreten des Gasgemisches aus dem Reaktionsraum scheidet sich der Schwefel schon an den Stellen des inneren Porzellanrohres ab, deren Temperatur unter 450° liegt. Das Filter mußte also mindestens bis in diese Temperaturzone in das Porzellanrohr hineingeführt werden. Um zu vermeiden, daß in den toten Raum zwischen Porzellanrohr und Filterrohr Schwefel diffundierte und sich dort absetzte, wurde durch diesen toten Raum Stickstoff geleitet, der dann zusammen mit dem Gasgemisch das Filter passierte (vgl. Fig. 12). Der Stickstoff hat weiterhin den Vorteil, daß er das Gasgemisch verdünnt. Sein Übertreten in kühlere Zonen wird also dadurch beschleunigt. Das Stickstoffeinleitungsrohr war an das Filter angeschmolzen. In der Fig. 12 ist *a* ein Asbestpfropfen, der verhindern soll, daß der Stickstoff in den Reaktionsraum tritt und dort schon die Gase verdünnt. Filterrohr und Porzellanrohr sind mittels starkwandigem Gummischlauch verbunden. Das Porzellanrohr wurde nun mit dem angeschlossenen Filterrohr in das Reaktionsgefäß eingeführt und ebenfalls mit diesem durch Gummischlauch verbunden. Zum Einleiten von SO_2 und H_2S diente das T-Stück *b* (vgl. Fig. 13). Die Gummiverbindungen wurden mit Kupferdraht fest angezogen, da sie sonst in dem Heizbad sehr bald quollen und undicht wurden.

Wenn das Gasgemisch das Filterrohr verläßt, enthält es nur feuchtes SO_2 und H_2S, verdünnt mit Stickstoff. H_2S und SO_2 lassen sich — wie durch Sonderversuche festgestellt werden konnte — gemeinsam in starke Natronlauge leiten, ohne daß sie wesentlich miteinander reagieren. Der Neutralisationsvorgang verläuft bedeutend rascher als die Umsetzung

zwischen SO_2 und H_2S. Man muß nur dafür sorgen, daß die Natronlauge genügend stark ist, also an der Eintrittsstelle der Gase nicht eine lokale Verarmung an OH' eintreten kann. In diesem Falle wird nämlich nach Foerster und Mommsen[1]) Thiosulfat gebildet:

$$2\,SH' + 4\,HSO_3' = 3\,S_2O'' + 3\,H_2O\,.$$

Ist andererseits die Natronlauge zu stark, dann verstopft sich leicht das Einleitungsrohr durch Ausscheidung von Salzen. Am besten eignete sich eine 10 prozent. Natronlauge.

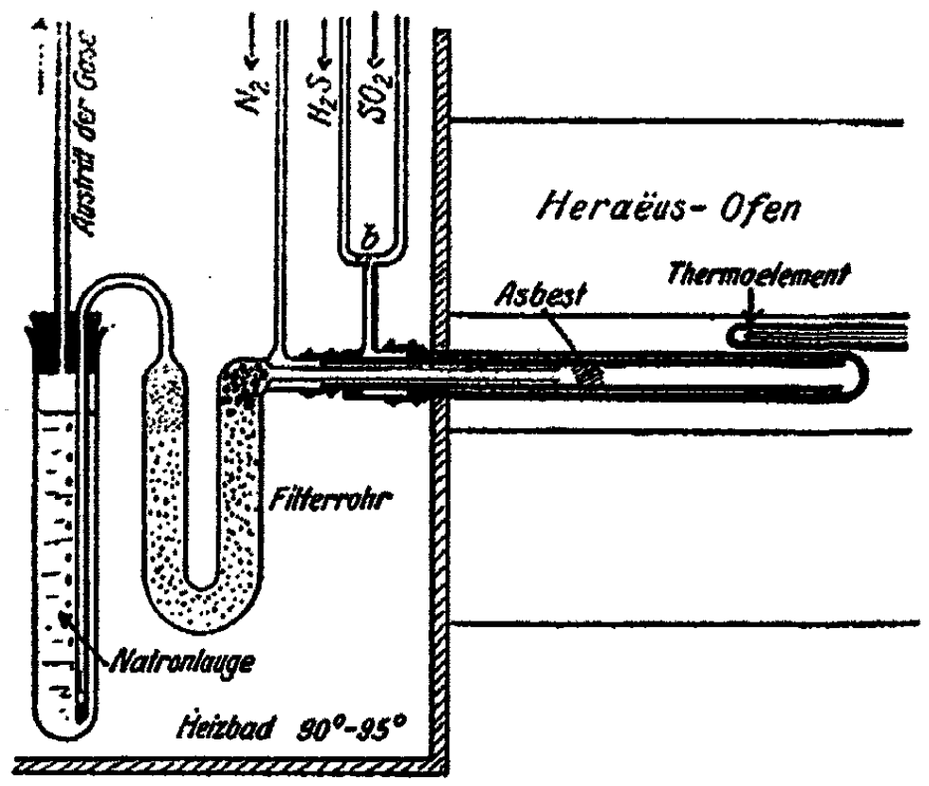


Fig. 13

Weiterhin machte sich die Tatsache sehr unangenehm bemerkbar, daß, wenn ein Gas durch eine Flüssigkeit geschickt wird, sich mit jeder durchtretenden Gasblase in dem zurückbleibenden Gase sprungweise der Druck ändert. Und auf diese sprungweisen Änderungen reagierten die Strömungsmesser so stark, daß keine Ablesungen gemacht werden konnten. Die Gasblasen mußten möglichst klein gemacht werden. Eine Capillare war nicht anwendbar, sie verstopfte sich sofort. Der Zweck wurde erreicht durch einen am unteren Ende verschlossenen, dünnwandigen Paragummischlauch, der mit einem 1 cm langen Schlitz versehen war (Bunsenventil). Zuerst trat am oberen Teile dieses Schlitzes ein Strom feiner Gasblasen auf, verstopfte sich dieser Teil, dann wurde

[1]) Mommsen, Ber. 57, 258 (1924).

der Schlitz durch den Gasdruck ein wenig erweitert und dadurch das verstopfende Salzkörnchen mitgerissen.

Als Absorptionsgefäß diente ein großes Reagenzglas (Fig. 18), dessen Flüssigkeitssäule genügte, um alles SO_2 und H_2S restlos, auch bei größerer Geschwindigkeit, zu absorbieren.

Das Reaktionsgefäß wurde durch einen Heraeusofen mit Platinwicklung geheizt und die Temperatur in bekannter Weise mittels Thermoelement (Pt/Pt–Rh) und Millivoltmeter gemessen.

b) Analytische Methoden

Da H_2S und SO_2 in alkalischer Lösung leicht durch den Luftsauerstoff oxydiert werden, diente zur Ausführung der Analysen nur im Stickstoffstrom ausgekochtes destilliertes Wasser und ebensolche Natronlauge, hergestellt aus Ätznatron Merck (e natrio, S-frei). Außerdem wurde mit bestem Erfolg die bei jedem Versuch vorgelegte 10 prozent. Natronlauge mit einigen Tropfen 15 prozent. Mannitlösung versetzt, um als negativer Katalysator für die Luftoxydation des SO_2 zu dienen. In dieser Vorlage nun läßt sich in einfacher Weise nach Kurtenacker[1]) das SO_2 und H_2S sowie stets in kleinen Mengen vorhandenes Thiosulfat (für dessen Auftreten an späterer Stelle eine eingehende Erklärung gegeben wird) bestimmen.

Die Durchführung geschieht folgendermaßen:

1. Ein Teil der Lösung wird in überschüssige angesäuerte, 0,1 n. Jodlösung einfließen gelassen, der Rest Jod mit Thiosulfat zurückgenommen.

$$\text{Summe } H_2S + SO_2 + H_2S_2O_3 .$$

2. Ein zweiter Teil wird in einer 400 ccm fassenden Flasche mit Glasstöpsel mit 15 ccm Zinkacetatlösung (10 prozent.) versetzt und mit Wasser auf 150 ccm verdünnt. Hierzu kommen 5 ccm Formaldehyd (Kahlbaum D.A.B. 5,35 prozent.) und dann 20 ccm Essigsäure (10 prozent.). Man gibt nun einen Überschuß an 0,1 n. Jodlösung zu, schüttelt kräftig und titriert mit Thiosulfat zurück.

$$\text{Summe } H_2S + H_2S_2O_3 .$$

3. Ein dritter Teil wird in einem Meßkolben (250 ccm) mit 15 ccm Zinkacetatlösung versetzt, bis zur Marke aufgefüllt, geschüttelt und jetzt durch ein trockenes Faltenfilter in ein trockenes Glas filtriert. 100 ccm

---

[1]) Z. f. anorg. Ch. 141, 297 (1924).

davon werden mit 5 ccm Formaldehyd versetzt, mit 20 ccm Essigsäure angesäuert und mit 0,1 n. Jodlösung titriert.

Summe $H_2S_2O_3$.

Diese Methode wurde zunächst auf ihre Brauchbarkeit nicht besonders geprüft, da sie bereits im hiesigen Laboratorium von anderer Seite mit bestem Erfolg angewandt worden war. Es zeigte sich aber bereits nach den ersten Versuchen, daß die Verdünnung auf 150 ccm nach 2. für die vorliegenden Verhältnisse nicht genügte. Bei größerem SO_2-Gehalt mußte bis 400 ccm verdünnt werden unter Zugabe von 15 ccm Formaldehyd. Dann mußte aber in Rechnung gezogen werden, daß 400 ccm reinstes Wasser bereits 0,15 ccm 0,1 n. Jod verbrauchen.

Die Fällung mit Zinkacetat nach 8. muß ferner so vorgenommen werden, daß die Lösung noch alkalisch bleibt. Gibt man zu viel Zinkacetat zu, dann wird die Lösung dadurch ziemlich neutral gemacht, und in diesem Falle findet man viel weniger Thiosulfat. Kurtenacker selbst hat die gleiche Erfahrung gemacht. In einer neueren Veröffentlichung[1]) — die für diese Arbeit allerdings nicht mehr in Frage kam — empfiehlt er statt Zinkacetat zur Fällung des Schwefelwasserstoffs Zinkcarbonat zu nehmen. Das dabei ausfallende Zinksulfid sei grobkörniger und schließe kein Thiosulfat ein. Die Fehler, die Kurtenacker für das Acetatverfahren angibt, sind sehr verschieden groß, sie betragen 10, ja auch 20%. Da nun immer sehr wenig Thiosulfat gefunden wurde, meistens kaum mehr als einige Zehntelmillimol, so war der fehlerhafte Einfluß auf die Gesamtmenge Schwefel (20 mmol) nur gering.

Weiterhin wurde beobachtet, daß bei stärkerem Ansäuern nach 1. (100 ccm Essigsäure 25 prozent.) gutübereinstimmende Titrationsergebnisse erhalten wurden, während dies bei stärkerer Alkalität oder kleinem SO_2- bzw. H_2S-Gehalt der Vorlage nicht der Fall war. In privater Mitteilung wurde — nach Beendigung der Arbeiten — von Herrn Dr. Donat im hiesigen Laboratorium darauf hingewiesen, daß sich diese Unstimmigkeiten durch einen Verbrauch des Alkalis an Jod erklären. Nach 1. läßt man die alkalische Sulfidlösung aus einer Pipette in die angesäuerte Jodlösung fließen. Dabei muß die Pipettenspitze möglichst tief in die Jodlösung eintauchen, damit der freiwerdende H_2S genügend Gelegenheit hat, mit dem Jod in Reaktion zu treten. Bei stärkerer Alkalität oder geringem H_2S-Gehalt der Sulfidlösung kann es vorkommen, daß trotz kräftigem Umschwenken des Erlenmeyerkolbens die aus der Pipettenspitze austretende alkalische Lösung nicht rasch genug neutralisiert wird, so daß freies Jod lokal mit Alkali unter Jodatbildung reagieren kann.

Wenn einmal im Verlaufe dieser Arbeit dieser Fehler unterlaufen wäre, müßte zu viel SO_2 gefunden worden sein, das ist aber mit geringen Ausnahmen nicht der Fall gewesen. Bei diesen Ausnahmefällen wird nochmals hierauf zurückgekommen.

Der im Filterrohr (Fig. 13) angesammelte Schwefel wurde anfangs durch Wägung direkt bestimmt. Die Wägungen

[1]) Z. f. anorg. Ch. 161, 205 (1927).

dieses Apparates waren bereits in der dritten Dezimale unsicher. Kurz nacheinander wiederholte Wägungen differierten untereinander um maximal 2 mg, entsprechend 0,07 milliatom Schwefel. Die Gründe hierfür können verschieden sein. Erstens adhäriert auf der großen Oberfläche viel Wasser, das infolge der unregelmäßigen Form des Gefäßes durch Abwischen mit Leinentüchern nie gleichmäßig entfernt werden konnte. Weiterhin bestand die Möglichkeit, daß das feinkörnige Filtermaterial in diesem Apparat ebenfalls Wasser adsorbierte, das durch längeres Hindurchleiten von trockenem Stickstoff auch nur ungleichmäßig enfernt werden konnte. Zweifelsohne war auch die Notwendigkeit, das Gefäß längere Zeit in Wasser von 100° zu halten, mit die Ursache, für die Unsicherheit der Wägungen.

Es wurde nicht versucht, eine größere Genauigkeit in der Bestimmung des freien Schwefels zu erzielen — etwa durch sein Überführen in Sulfat usw. —, da sich diese Bestimmung aus anderen Gründen, wie wir später sehen werden, noch viel unsicherer gestaltete.

c) Das Eichen der Strömungsmesser

Die Eichung sowohl als auch alle weiteren Anwendungen der Strömungsmesser wurden stets bei + 20° C des Thermostaten, in dem sich die Strömungsmesser befanden, vorgenommen. Der Thermostat konnte auf ± 0,1° genau eingestellt werden. Hierdurch kam jede Temperaturkorrektur in Wegfall. Der Druck der Gase in der Apparatur wurde durch ein Quecksilbermanometer mit Milchglasskala gemessen. Diese Manometer befanden sich unmittelbar vor (in der Richtung des Gasstromes gesehen) den Strömungsmessern (vgl. Fig. 17, S. 28). Getrocknet wurden die Gase vorher in 2 m langen Glasröhren über $CaCl_2$. Eine absolute Trocknung mit Phosphorpentoxyd wurde wegen der unvermeidbaren Gummiverbindungen für zwecklos erachtet, die das Gas immer wieder, wenn auch nur zu einem geringen Betrage, anfeuchteten.

Das aus dem Strömungsmesser austretende Gas wurde über Natronlauge aufgefangen, und zwar wurde es zunächst so lange in das Absorptionsgefäß *a* (vgl. Fig. 14) geleitet, bis sich die Sperrflüssigkeit im Steigrohr des Strömungsmessers

bis zur gewünschten Höhe der Skala eingestellt hatte. Alsdann wurde das Gas durch Drehen des Dreiweghahnes *b* in das mit 40 ccm 10 prozent. NaOH beschickte und mit Stickstoff ausgespülte Gefäß *c* übergeführt. Die Niveaudifferenz in den beiden Kugeln dieses Gefäßes blieb infolge der raschen Absorption sehr konstant. Nach der Absorption wurde langsam Stickstoff durchgeleitet. Diese Vorlage wurde nun, wie oben angegeben, jodometrisch bestimmt.

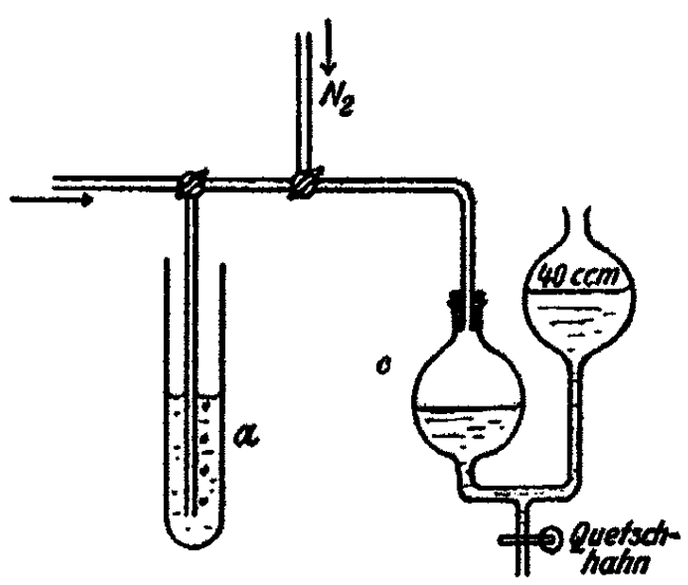


Fig. 14

Außerdem wurde die Eichung noch in der Weise durchgeführt, daß die Gase direkt in 0,1 n. Jodlösung (100 ccm) geleitet wurden (vgl. Fig. 15).

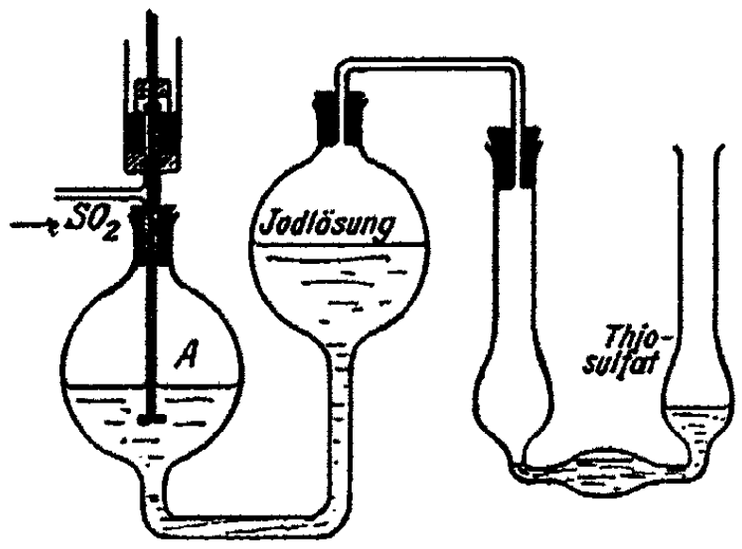


Fig. 15

Die Absorption hierin geht aber nur langsam vor sich, weshalb die Lösung gerührt werden mußte. Wichtig war

hierbei ein gleichmäßiges Laufen des Motors, denn eine Änderung der Tourenzahl bewirkte sofort eine beträchtliche Druckschwankung im Strömungsmesser. Der Rührer war mit Quecksilberverschluß versehen und an das Absorptionsgefäß *A* war ein Peligotrohr mit 0,1 n. Thiosulfatlösung angeschlossen. Vor Zugabe der Jodlösung war das Gefäß *A* ebenfalls mit Stickstoff gefüllt.

Die nach beiden Methoden erhaltenen Werte stimmten zufriedenstellend überein. Deswegen wurden spätere Nacheichungen nur nach der einfachen ersteren Art vorgenommen. Die experimentellen Ergebnisse zeigt die Tabelle 1.

Tabelle 1

Eichung der Strömungsmesser

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Gasart	Zeit in Min.	Stand am Strömungsmesser	Druck mm Hg	Barometerstand mm Hg	Gesamtdruck mm Hg	Gef. Gasmenge mmol	Gef. Gasmenge, umger. auf 60 Min. u. 760 mm Hg	Bestimmungsart	Im Mittel
SO_2	40	40	65,0	748,0	813,0	5,55	7,78	direkt mit Jod	7,80
„	30	40	65,6	752,4	818,0	4,21	7,82	„	
„	30	40	64,2	750,0	814,2	4,21	7,85	Natronlauge vorgelegt	7,82
„	30	40	64,2	747,5	811,7	4,17	7,80	„	
„	30	40	64,2	746,5	810,7	4,17	7,82	„	
H_2S	40	40	39,0	748,0	787,0	11,21	16,28	„	16,23
„	40	40	38,0	746,7	784,7	11,18	16,28	„	
„	90	40	38,2	747,8	786,0	25,19	16,21	„	
„	55	35	34,3	747,3	781,6	18,92	14,76	„	14,80
„	90	35	34,2	747,8	782,0	22,92	14,85	„	

Bei den nun folgenden Versuchen war es der besseren Übersichtlichkeit wegen vorteilhaft, möglichst der Gleichung entsprechende

$$2H_2S + SO_2 = 3S + 2H_2O$$

äquimolare Gasmengen anzuwenden. Zwar kann man aus jeder Konzentration die Gleichgewichtskonstanten berechnen, aber obige Versuchsanordnung gestattet sofort, Analysenergebnisse auf ihre Richtigkeit nachzuprüfen, auftretende Fehler zu erkennen und diese abzustellen.

Es wurde dabei so verfahren, daß das SO_2 stets auf denselben Skalenteil im Strömungsmesser eingestellt wurde. Aus Tabelle 2 konnte nun sofort die bei dem jeweilig herrschenden Gesamtdruck (für SO_2!) in der Stunde durchgehende Menge SO_2 in Millimol abgelesen werden.

Tabelle 2

Berechnung der Gasmengen auf andere Gesamtdrucke

	Gesamtdruck mm Hg	760	770	780	790	800	810	820	830	840	850
SO_2 Skalenteil 40	mmol SO_2 i. d. Stde.	7,81	7,91	8,02	8,12	8,22	8,32	8,43	8,53	8,63	8,74
H_2S Skalenteil 40	mmol H_2S i. d. Stde.	16,23	16,45	16,66	16,87	17,08	17,30	17,51	17,73	17,94	18,16
H_2S Skalenteil 35	mmol H_2S i. d. Stde.	14,80	14,99	15,18	15,38	15,57	15,77	15,96	16,16	16,35	16,55

Die nötige doppelte Menge H_2S mußte alsdann im Strömungsmesser eingestellt werden.. Dazu war es aber notwendig, zuerst den Gesamtdruck für H_2S zu messen. Aus diesem Gesamtdruck und der erforderlichen Menge H_2S ließ sich alsdann aus den Isobaren des Kurvenbildes der Fig. 16 (Wiedergabe der Tabelle 2) der Skalenteil ablesen, auf den der Schwefelwasserstoffströmungsmesser einzustellen war.

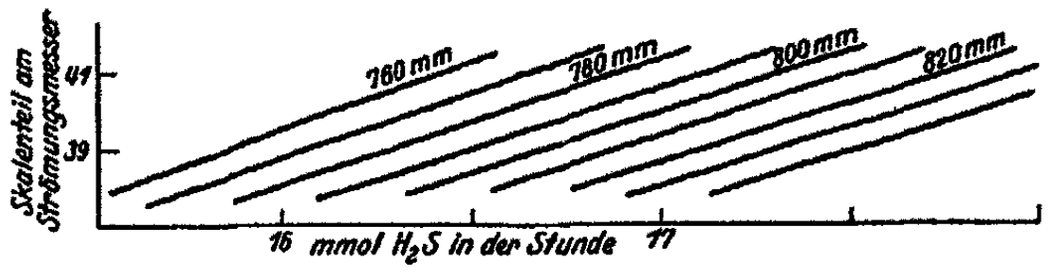


Fig. 16

Durch Vorversuche wurden die ungefähren Einstellungsverhältnisse festgestellt, so daß dann die Feineinstellung beim Experiment kaum mehr denn 60 Sekunden erforderte.

d) Durchführung einer Versuchsreihe

In Fig. 17 sind die bisher in Einzeldarstellungen wiedergegebenen Apparate zur Gesamtanlage vereinigt. An der

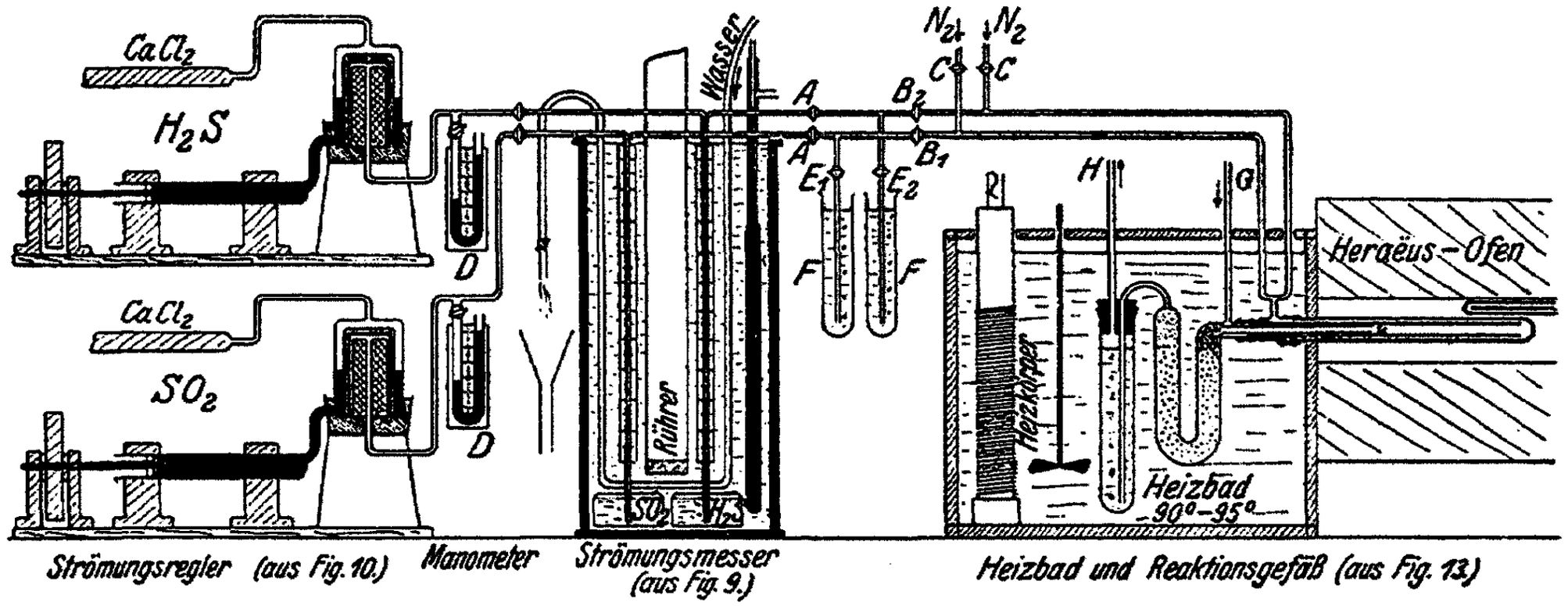

CaCl2
H2S
CaCl2
SO2
D
D
Wasser
A
A
B2
B1
N2
N2
C
C
E1
E2
F
F
Rührer
Heizbad
H
G
Heraeus-Ofen
Heizbad
90°–95°
Strömungsregler (aus Fig. 10.)
Manometer
Strömungsmesser (aus Fig. 9.)
Heizbad und Reaktionsgefäß (aus Fig. 13.)

Fig. 17

Hand dieses Bildes läßt sich die Durchführung eines Versuchs bequem verfolgen. Zunächst wurden die Hähne *B* geschlossen. Dadurch teilte sich die Anlage in zwei Teile. Der linke Teil wurde nun durch Öffnen der Hähne *A* und *E* mit SO_2 bzw. H_2S ausgespült, desgleichen wurde aus dem rechten Teile durch Öffnen von *C* und *G* die Luft mittels Stickstoff ausgetrieben. Nun wurde der Thermostat auf 20° einreguliert und der Heraeusofen sowie das Heizbad angeheizt. Diese Vorbereitungen dauerten etwa 2 Stunden. Vor Beginn des eigentlichen Versuchs mußte der Druck in beiden Teilen der Apparatur etwa gleich groß gemacht werden, bei Ungleichheit der Drucke würden zu Versuchsbeginn die Strömungsmesser stark ausschlagen. Das wurde in einfacher Weise bewerkstelligt, indem die Hähne *A* geschlossen und *B* geöffnet wurden. Der Stickstoff konnte nun sowohl bei *H* als auch bei *F* austraten. Durch Heben und Senken der Gefäße *F* wurde bewirkt, daß sowohl in *F* als auch bei *H* Gasblasen austreten. Nun war der Druck etwa gleich und es wurde *B* geschlossen und wieder *A* geöffnet. Durch Verändern des Quecksilberspiegels im Strömungsregler ließ sich in den Strömungsmessern die Sperrflüssigkeit bis zum gewünschten Skalenteil einstellen, unter dem in *F* geforderten Druck. Waren alle Vorbedingungen des Versuchs erreicht (Temperatur, Geschwindigkeit usw.), dann wurden zunächst die Hähne *C* geschlossen, wohingegen *G* während des ganzen Versuchs offen blieb. Nun wurden möglichst rasch und gleichzeitig die Hähne E_1 und B_1, E_2 und B_2 geschlossen bzw. geöffnet, so daß SO_2 und und H_2S in den Reaktionsraum übertreten konnten. Während des Versuchs wurden aller 10 Minuten an den Manometern *D* die Drucke abgelesen, unter denen die Gase in die Strömungsmesser eintraten. Bei Beendigung des Versuchs wurden die Hähne *B* geschlossen und durch Öffnen von *C* langsam Stickstoff durch die Apparatur gespült, während Heraeusofen und Heizbad noch auf der Versuchstemperatur belassen wurden. Erst eine halbe Stunde später wurden diese Heizungen abgestellt. Nach dem Erkalten der Apparatur wurde das Filter gewogen und der Inhalt der Vorlage titriert.

Die Ergebnisse einer Reihe solcher Versuche finden sich in Tabelle 3.

Tabelle 3

H_2S und SO_2 zusammen erhitzt auf höhere Temperaturen

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Gasart	Temperatur °C	Versuchsdauer Minuten	Skalenteil am Strömungsmess.	Druck am Manometer *D* mm Hg	Red. Barometerstand mm Hg	Gesamtdruck d. Gases mm Hg	Angewandte Gasmenge mmol	In d. Vorlage wiedergefunden mmol	Differenz von 8 und 9 mmol	Umsetzung %	Schwefel im Filterrohr matom
SO_2	300	120	40	86,5	747,8	834,3	17,1	15,72	1,38	8,1	0,9
H_2S			39,8	60,0		807,8	34,2	32,28	1,94	5,4	1,7
SO_2	450	120	40	88,8	752,2	841,0	17,24	8,33	8,91	51,7	8,49
H_2S			39,8	61,2		813,4	34,5	17,05	17,45	50,6	16,98
SO_2	600	90	40	94,5	752,6	847,1	18,02	8,78	9,24	71,0	8,99
H_2S			39,8	66,4		819,0	26,03	7,58	18,45	70,9	17,99
SO_2	800	75	40	98,0	758,2	856,2	10,96	3,05	7,91	72,2	7,4
H_2S			39,8	69,0		827,2	21,97	6,09	15,88	71,9	14,8
SO_2	1000	90	40	82,9	750,8	833,7	12,83	3,70	9,13	71,1	8,3
H_2S			39,8	56,6		807,4	25,59	7,62	17,97	70,4	16,6

Spalte 8 gibt die laut Eichung der Strömungsmesser angewandte Gasmenge in Millimol wieder und Spalte 10 die hiervon zur Umsetzung verbrauchten Gasmengen ebenfalls in Millimol. Hieraus errechnet sich in Spalte 11 der prozentuale Umsatz. Dieser sollte für H_2S und SO_2 gleich groß sein. Die Übereinstimmung ist befriedigend. Der im Filterrohr durch Wägung bestimmte Schwefel wurde in Spalte 12 im Verhältnis 1:2 (wie es die Gleichung $SO_2 + 2H_2S = 3S + 2H_2O$ erfordert) verteilt. Es sollte nun eigentlich eine Übereinstimmung mit Spalte 10 vorhanden sein. Die Schwefelmengen sind aber stets kleiner, bei 800° und 1000° weichen sie wesentlich ab.

Die kleineren Abweichungen könnten einfach dadurch zu erklären sein, daß das Filter den Schwefel nicht quantitativ zurückhält. Der durchgegangene Schwefel tritt dann in die Schwefelwasserstoff enthaltende Natronlauge ein und kann hier Polysulfid und dieses wiederum mit SO_2 Thiosulfat bilden. Diese Verhältnisse wurden an anderer Stelle (S. 38) genauer studiert und es soll deshalb dort näher darauf eingegangen werden. Für die starken Abweichungen konnte ebenfalls an Hand

späterer Versuche eine befriedigende Erklärung gegeben werden (S. 49).

In Fig. 18 sind die Versuchsergebnisse aus Tabelle 3 (als ausgezogene Kurve) graphisch aufgetragen. Die Abszisse ist die Temperatur, die Ordinate der prozentuale Umsatz in der Richtung

$$2H_2S + SO_2 \longrightarrow 3S + 2H_2O,$$

bezogen auf 100 Teile angewandten Schwefelwasserstoff.

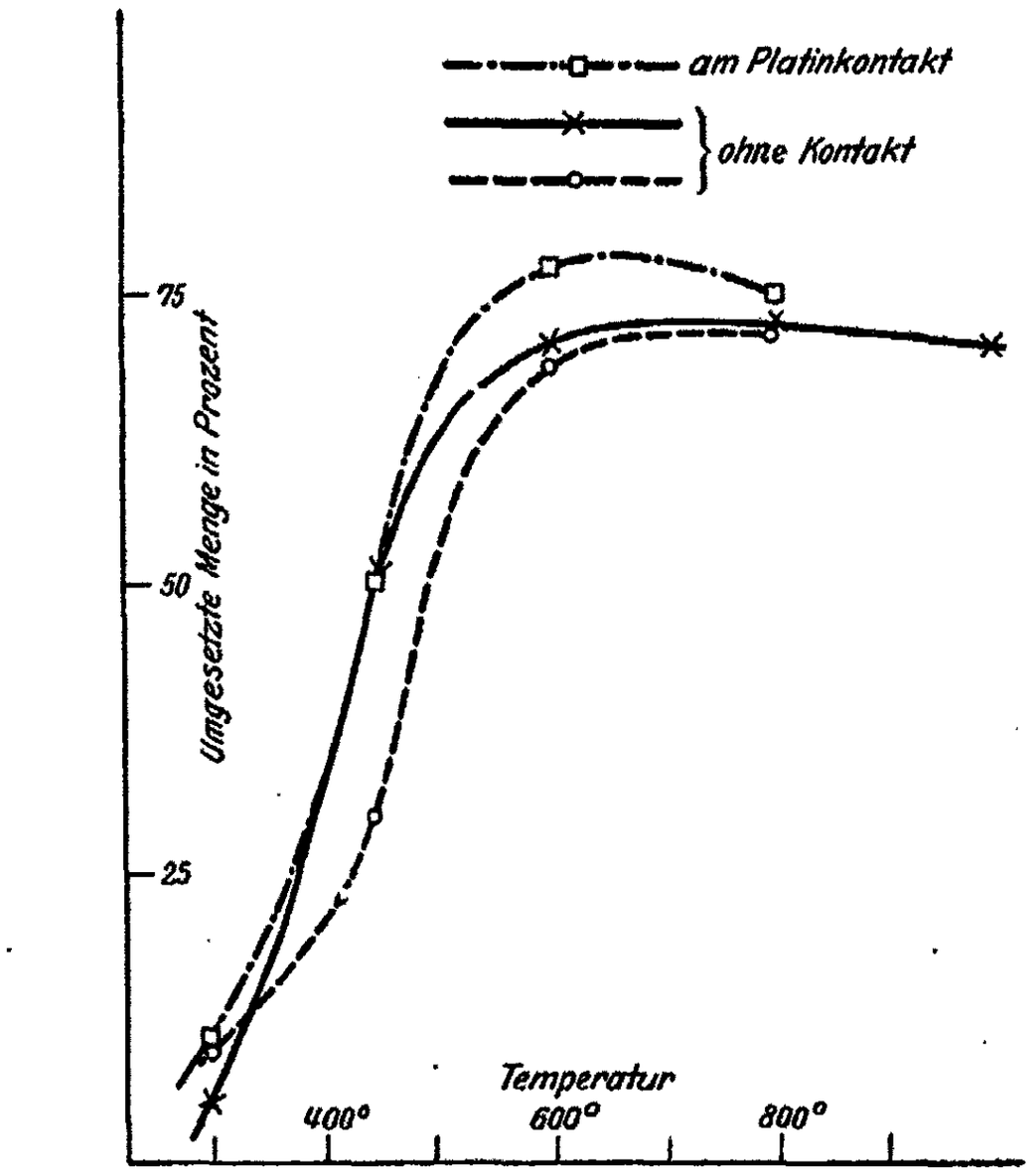


Fig. 18

Man kann nicht ohne weiteres annehmen, daß bei diesen Versuchen das Gleichgewicht bei jeder Temperatur erreicht ist. Denn bei 100° ist die Reaktionsgeschwindigkeit noch unmerklich klein, sie kann demnach bei 300° — wenn man auch den Temperaturkoeffizienten der Geschwindigkeit sehr

hoch in Rechnung setzt — noch nicht übermäßig groß geworden sein. Ferner fordert die Thermodynamik, daß Reaktionen mit kleiner Wärmetönung sich in ihrer Gleichgewichtslage mit wechselnder Temperatur nur wenig ändern. Weiterhin schließen sich an das Hydrolysengleichgewicht die Polymerisationsgleichgewichte das Schwefels an, und diese liegen mit fallender Temperatur auf seiten der höher polymerisierten Komponenten, S_8 verschwindet also, sein Partialdruck ist bei 450° bereits sehr klein, so daß das Hydrolysengleichgewicht

$$4H_2S + 2SO_2 \rightleftharpoons 3S_2 + 4H_2O$$
$$3S_2 \rightleftharpoons S_6$$
$$4S_6 \rightleftharpoons 3S_8$$

mit fallender Temperatur weitgehend nach rechts verschoben sein muß.

Diesen Forderungen entspricht aber in keiner Weise die Kurve der Fig. 18. Es ist also sicherlich die Reaktionsgeschwindigkeit bei Temperaturen unterhalb 600° noch nicht groß genug zur Einstellung des Gleichgewichts.

Zur Erreichung dieses Zieles standen zwei Wege offen. Entweder suchte man geeignete Kontaktkörper, oder man verringerte entsprechend die Strömungsgeschwindigkeit, damit das Gasgemisch längere Zeit im Ofen verweilte. Die letztere Art macht aber experimentell Schwierigkeiten, man kommt jedoch zu dem gleichen Ergebnis, wenn man den Reaktionsraum vergrößert.

Um die versuchsbereit dastehende Apparatur auszunützen, wurde zunächst nach Kontakten gesucht. Schwefel ist bekanntlich ein starkes Kontaktgift, und wenn auch ein Kontakt im ersten Augenblicke wirkt, wird er doch sehr bald unwirksam werden. Große Erwartungen wurden infolgedessen in diese Versuche von vornherein nicht gesetzt.

e) Wiederholung der Veruche mit Platin als Katalysator

Als Kontaktkörper wurde ein Platindrahtnetz von sehr dünnem Draht verwendet, das — eng zusammengerollt — in das innere Porzellanrohr (Figg. 17 und 19) eingeschoben wurde.

Da infolge Bruches die Strömungsmesser neu geeicht, also etwas veränderte Strömungsgeschwindigkeiten zugrunde gelegt werden mußten, wurden zum exakten Vergleich die Versuche ohne Kontaktkörper wiederholt. Beide Versuchsreihen sind in Tabelle 4 zusammengestellt und die Ergebnisse in Fig. 18 graphisch wiedergegeben.

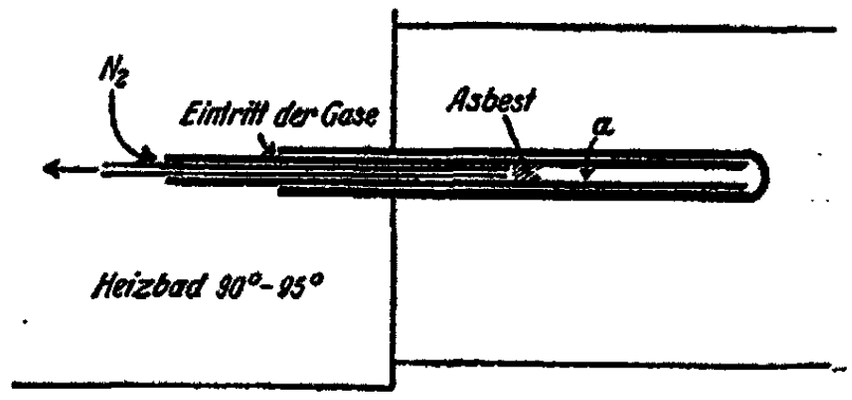


Fig. 19

Aus den Kurven dieser beiden Versuchsreihen in der Fig. 18 sieht man, daß der Platinkontakt nur eine geringe Verschiebung hervorgerufen hat. Seine Wirkung ist also anscheinend unbedeutend. Bei 300° hatte der Kontakt nach dem Versuch vollkommen das gleiche Aussehen wie vorher. Er war blank und silberweiß. Bei 450° und 500° war der Kontakt intensiv blau angelaufen, bei 600° sah er grau und aufgerauht aus und bei 800° war dieser Eindruck verstärkt. Nach jedem Versuch wurde der Kontakt im rauschenden Bunsenbrenner ausgeglüht, wobei nach dem Versuche bei 600° — und wesentlich intensiver nach dem bei 800° — große Mengen SO_3 entwichen.

Von größerem Interesse aber war eine andere Erscheinung. Der Schwefel war bei den kontaktlosen Versuchen stets bis weit in das Filter hineingelangt. Bei den Versuchen bei 450° und 500° mit dem Platinkontakt hingegen erschien er nur zum kleineren Teile in der Vorlage, also mußte nach ihm gesucht werden. Er fand sich im Porzellanrohr kurz hinter dem Kontaktkörper (in Fig. 19 ist diese Stelle mit a bezeichnet). Infolgedessen wurde der Schwefel überhaupt nicht (450°) oder nur unvollständig (500°) bestimmt. Seine quantitative Erfassung wurde nicht versucht, da dadurch die Versuchsergebnisse kaum beeinflußt worden wären.

Tabelle 4.

H_2S und SO_2 zusammen erhitzt auf höhere Temperaturen

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Gasart	Temperatur ° C	Versuchsdauer in Minuten	Skalenteil am Strömungsm.	Druck am Manometer *D* mm Hg	Red. Barometerstand mm Hg	Gesamtdruck des Gases mm Hg	Angewandte Gasmenge mmol	In der Vorlage wiedergefunden mmol	Differenz von 8 u. 9 mmol	Umsetzung %	Schwefel im Filterrohr matom
Versuche ohne Kontakt											
SO_2	300°	60	38,5	75,9	748,1	824,0	8,33	7,24	1,09	13,1	0,54
H_2S			43,0	54,5		802,6	16,66	15,03	1,63	9,8	1,08
SO_2	450°	60	38,5	78,7	747,4	826,1	8,35	5,73	2,62	31,4	2,34
H_2S			43,0	55,0		802,4	16,66	11,71	4,95	30,7	4,70
SO_2	600°	60	38,5	77,5	745,1	822,6	8,31	2,55	5,76	69,4	5,44
H_2S			43,0	54,1		799,2	16,60	5,19	11,41	68,8	10,88
SO_2	800°	60	38,5	70,5	740,0	810,5	8,19	2,31	5,88	71,8	5,70
H_2S			43,0	47,3		787,3	16,35	4,64	11,71	71,6	11,35
Versuche mit Platinkontakt											
SO_2	300°	60	38,5	76,5	747,3	823,8	8,33	7,29	1,04	12,5	0,53
H_2S			43,0	53,3		800,6	16,63	14,93	1,10	10,2	1,06
SO_2	450°	60	38,5	75,6	745,7	821,3	8,32	4,02	4,30	51,7	nicht bestimmt
H_2S			43,0	54,8		800,5	16,61	8,25	8,36	50,3	
SO_2	500°	60	38,5	75,9	747,2	823,1	8,46	2,83	5,63	66,6	0,7
H_2S			43,0	51,5		798,7	16,88	5,75	11,13	66,0	1,4
SO_2	600°	60	38,5	74,6	747,2	821,8	8,31	1,85	6,46	77,8	6,11
H_2S			43,0	51,3		798,5	16,59	3,75	12,84	77,4	12,22
SO_2	800°	60	38,5	70,8	738,5	809,3	8,17	1,91	6,26	76,6	5,5
H_2S			43,0	48,0		786,5	16,83	4,20	12,13	74,3	11,0

Über dieses Phänomen wurden wiederum an späterer Stelle (S. 49) weitergehende Erfahrungen gesammelt, so daß eine kritische Betrachtung erst dort angebracht erscheint.

Zunächst wurden weitere Versuche in dieser Richtung aufgegeben, da es schwierig schien, einen geeigneten Kontaktkörper ohne die Nebenerscheinung der Vergiftung zu finden. Es wurde zur Erreichung des Gleichgewichts der zweite Weg eingeschlagen: Es wurde versucht, die Gase längere Zeit auf der Versuchstemperatur zu belassen.

f) Der Gleichgewichtszustand

α) Versuche mit veränderter Verweilzeit des Gasgemisches im Reaktionsraum

Zur Erreichung dieses Zustandes ist der bequemste Weg, wie schon oben angegeben, die Vergrößerung des Reaktionsraumes. Es wurde das bisherige Reaktionsgefäß aus Porzellan durch ein beiderseitig offenes Rohr aus schwer schmelzbarem Glas ersetzt. Der innere Durchmesser dieses Rohres war so gewählt, daß ein hierbei zu verwendendes Quecksilberthermometer gerade noch hineinpaßte. Je weiter nun das Thermometer aus dem Rohre gezogen wurde, um so mehr vergrößerte

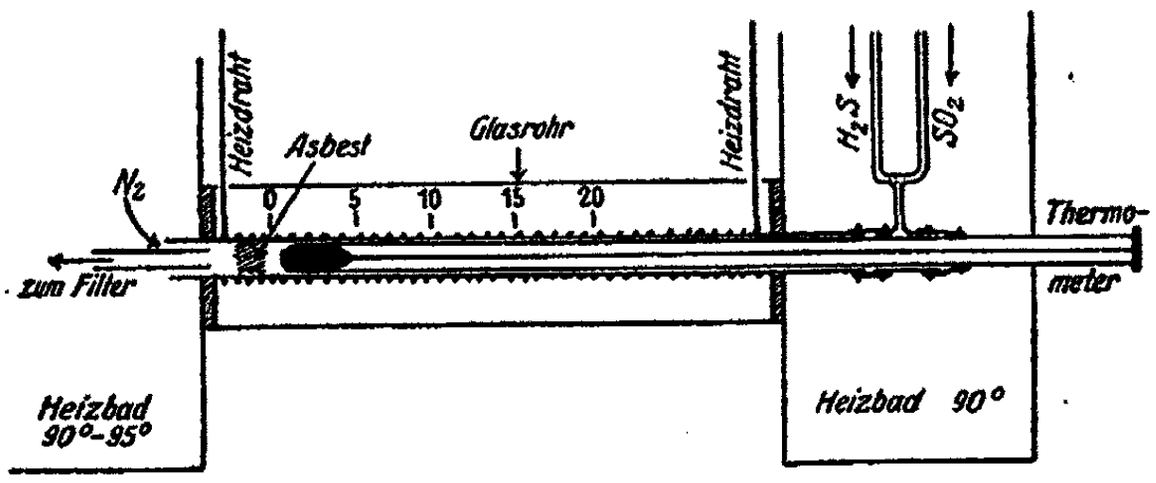


Fig. 20

sich der Reaktionsraum. Das schwer schmelzbare Rohr wurde erst mit zwei Lagen Asbestpapier umwickelt und hierauf wurde sorgfältig eine gleichmäßige Wicklung von Nickelindraht darumgelegt. Diese Wicklung wurde so lange korrigiert, bis die Temperatur in einem größeren Teile des Ofens überall die gleiche war. Das war unschwer vor allem dadurch erreichbar,

daß jegliche Wärmeisolation (Asbest, Kieselgur) über der Wicklung fortgelassen wurde. Einzig, um den Luftzug fernzuhalten, wurde ein weites Glasrohr über den Ofen geschoben (Fig. 20).

Da das Gasgemisch nun von der anderen Seite des Rohres eintrat, wurde dort ebenfalls ein Heizbad (90°) vorgelegt.

Das Thermometer war mit Stickstoff gefüllt, aus Supremax-Glas und bis 700° verwendbar. Es wurde mit dem bisher verwendeten Thermoelement verglichen.

Alsdann wurden die Volumenverhältnisse des Reaktionsrohres ausgemessen und die Temperatur an verschiedenen Stellen des Ofens bestimmt.

In Tabelle 5, Spalte 1 und 2, sind nun zwei Versuche aufgezeichnet, die mit dieser veränderten Apparatur durchgeführt wurden.

Bei dem Versuch 1 befand sich die Thermometerkugel auf dem Punkt *O* des Ofens (siehe Fig. 20). Das Thermometer ließ also nur den Raum zwischen sich und der inneren Ofenwand frei. Bei Versuch 2 war das Thermometer 8,7 cm weit herausgezogen worden. Das frei gewordene Volumen betrug 4,66 ccm, während das Volumen für 8,7 cm Länge bei Versuch 1 0,92 ccm ausmachte. Die Gase verweilten also beim Versuch 2 etwa fünfmal solange im Reaktionsraum.

Man ersieht aus der Tabelle 5 die zunächst erstaunliche Tatsache, daß bei längerem Verweilen des Gasgemisches auf der Versuchstemperatur die Umsetzung von SO_2 mit H_2S geringer ist. Der Unterschied zwischen beiden Versuchen würde noch größer ausgefallen sein, wenn der Versuch 1 auch bei 400° ausgeführt worden wäre. Das war aber nicht möglich, da die Stelle am Thermometer von 400° bei dieser Thermometerstellung gerade von einer Gummiverbindung verdeckt wurde.

Die Erklärung für diese Ergebnisse kann kaum anders sein, als daß der katalytische Einfluß der Gefäßwand eine wesentliche Rolle spielt. Bei Versuch 1 strömen die Gase in dem engen Zwischenraum zwischen Thermometer und Ofenwand in inniger Berührung mit beiden Wandungen durch den Reaktionsraum, während bei Versuch 2 ein großer Teil des Gases infolge seiner geringen inneren Reibung die Wand gar nicht berührt.

Tabelle 5

SO_2 und H_2S zusammen auf höhere Temperaturen erhitzt unter Volumenänderung des Ofens

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Nummer des Versuchs	Gasart	Temperatur °C	Versuchsdauer in Min.	Skalenteil am Strömungsm.	Druck am Manometer *D* mm Hg	Red. Barometerstand mm Hg	Gesamtdruck des Gases mm Hg	Angewandte Gasmenge mmol	In d. Vorlage wieder gefunden mmol	Differenz von 9 u. 10 mmol	Umsetzung %	Bemerkungen
1	SO_2 H_2S	375	60	38,5 42,8	70,2 47,0	746,6	816,8 793,6	8,25 16,48	5,1 10,4	3,15 6,03	38,0 37	
2	SO_2 H_2S	400	57	38,5 42,8	70,6 46,6	739,0	809,6 785,6	7,77 15,51	5,6 11,4	2,17 4,11	28 26,5	Volumen 5 mal größer als bei Versuch 1
3	SO_2 H_2S	400	56	38,5 42,8	69,9 46,5	741,8	811,7 788,3	7,65 15,28	3,7 7,63	3,95 7,65	51,6 51,0	Volumen nicht bestimmt (siehe Text)

Die Richtigkeit dieser Deutung beweist das Ergebnis des Versuches 3 in Tabelle 5. Bei diesem wurde nämlich — in Konsequenz des eben Gesagten — der bei Versuch 2 freigebliebene Raum mit feinem Quarzpulver angefüllt, um damit eine möglichst große Oberfläche zu schaffen, wobei gleichzeitig sowohl der Reaktionsraum als auch die Verweilzeit der Gase verkleinert wurden.

Die Reaktion

$$2\,H_2S + SO_2 \rightleftharpoons 3\,S + 2\,H_2O$$

ist also eine typische „Wandreaktion". Mit dieser Erkenntnis war nun auch der gerade Weg vorgezeichnet, die Gleichgewichtseinstellung zu erreichen.

β) Versuche mit Quarz als Katalysator.

αα) Analytische Methoden.

Aus der Fig. 24 erkennt man, daß die Reaktionsgeschwindigkeit bei etwa 550° schon sehr groß sein muß. Andererseits muß, will man das Gleichgewicht einfrieren lassen, das Gas den Reaktionsraum möglichst rasch verlassen. Das geschieht durch Überleiten in eine Capillare. Dieser Bedingung wurde bei den bisherigen, nur orientierenden Versuchen nicht entsprochen. Bei den nun folgenden Versuchen ist aber der capillare Austritt der Gase, wenigstens ab 550°, eine unbedingte Notwendigkeit. Dabei ist es aber räumlich schwierig, die Gase noch durch das Filter zu führen, um den Schwefel zu entfernen. Da dessen Bestimmung sowieso nicht genau erzielt werden konnte, so wurde versucht, das Filter überhaupt wegzulassen. Hierbei ist aber zu bedenken, daß nun freier Schwefel in heiße Natronlauge eintritt. Es kann somit Hydrolyse in wäßriger Lösung stattfinden, die, da sie ebenfalls SO_2 und H_2S liefert, die Ergebnisse unbrauchbar macht.

Schwefel löst sich bekanntlich in Natriumsulfidlösung sehr rasch auf zu Polysulfid, und dieses Polysulfid kann man in ebenfalls bekannter quantitativer Reaktion mit Sulfit durch Erhitzen in Thiosulfat überführen. Es wäre somit möglich, statt der reinen 10prozent. Natronlauge eine Sulfidlösung bekannten Gehaltes vorzulegen, um den Schwefel durch Polysulfidbildung unschädlich zu machen. Es kam hierbei also darauf an, festzustellen, welche von beiden Reaktionen rascher verläuft, die Hydrolyse oder die Polysulfidbildung. Überdies könnte sich auch

freier Schwefel direkt an Sulfit zu Thiosulfat addieren. Zu diesem Zwecke wurde

1. Schwefel mit Natronlauge,
2. Schwefel mit Natriumsulfidlösung und
3. Schwefel mit Sulfitlösung

je eine Stunde lang gekocht. Des lebhaften Rührens wegen und um die Luftoxydation auszuschließen, wurde ein rascher Stickstoffstrom durch die Lösung geleitet.

Zu 1. Es wurden angewandt 70 ccm 30 prozent. NaOH und 30,88 matom reiner Schwefel (durch Destillation gereinigt). Die Reaktion verlief langsam, die Lösung färbte sich nur ganz allmählich gelb, ein Teil des Schwefels war übriggeblieben. Das gebildete Polysulfid wurde dann quantitativ in Thiosulfat übergeführt, indem die gesamte Lösung mit 50 ccm einer Sulfitlösung bekannten Gehaltes unter Mannitzusatz so lange auf etwa 50° erwärmt wurde, bis sie sich vollkommen entfärbt hatte. In dieser Lösung wurden alsdann gefunden:

33,08 mmol SO_2
8,50 „ H_2S
13,20 „ Thiosulfat

Nimmt man zunächst eine Hydrolyse des Schwefels an

$$3\,S + 2\,H_2O = 2\,H_2S + SO_2,$$

dann müssen entsprechend 8,5 mmol H_2S 4,25 mmol SO_2 gebildet worden sein. Die Bildung von Thiosulfat geht gemäß der Reaktion

$$\text{Polysulfid-S} + SO_2'' = S_2O_3''$$

vor sich. 13,2 mmol Thiosulfat entsprechen also sowohl 13,2 matom Schwefel, als auch 13,2 mmol vorhanden gewesenem SO_2. Vor der Thiosulfatbildung sind also vorhanden gewesen:

Gefundenes SO_2	33,08	mmol
Zu Thiosulfat umgesetzt . .	13,20	„
Sa.	46,28	mmol SO_2
In 50 ccm Sulfitlösung wurden angewandt	41,76	„ „
Diff.	4,52	mmol SO_2

4,52 mmol SO_2 sollten also aus der Hydrolyse entstanden sein, gefunden wurden 4,25 mmol, das damit in genügender Übereinstimmung steht.

Beim Kochen von Schwefel in Natronlauge treten demnach nacheinander folgende Vorgänge ein:

1. Hydrolyse,
2. Polysulfidbildung,
3. Thiosulfatbildung.

Von dem angewandten Schwefel, 30,83 matom, waren

8,5 + 4,25 = 12,75 matom	verbr. zur Hydrolyse . . .	40 %
13,20 „	„ zum Polysulfid . .	42 „
5,40 „	übriggeblieben	18 „
Sa. 31,35 matom	Schwefel	
Angewandt 30,83 „	„	

Zu 2. Es wurde eine Lösung verwandt, bestehend aus

750 ccm Wasser,
300 g Natronlauge (Gehe, purum)
300 g Natriumsulfid, purum ($Na_2S \cdot 9$ aq.).

Die Versuche wurden in gleicher Weise wie unter 1. mit wechselnden Schwefelmengen ausgeführt. Ihre Ergebnisse sind in Tabelle 6 als Nr. 1 und 2 zusammengestellt.

Die Reaktion verlief sehr rasch, der Schwefel war sehr bald vollkommen verschwunden, die Lösung sah tief gelb aus. 50 ccm der ursprünglichen Natriumsulfidlösung enthielten

25,67 mmol H_2S
8,33 „ SO_2
1,14 „ Thiosulfat

Die Tabelle 6 bedarf wohl nach dem Vorhergesagten kaum einer weiteren Erklärung. Aus ihr ist ersichtlich, daß der Schwefel in glatter und rascher Reaktion zu Polysulfid gebunden wird, und daß dieses dann mit Sulfit sich quantitativ zu Thiosulfat umsetzt. Eine Hydrolyse ist bei den hier angewandten Mengenverhältnissen nicht ersichtlich. Aus diesem Grunde wurde das bei den bisherigen Gleichgewichtsversuchen stets in einigen Zehntelmillimol vorhandene Thiosulfat, das als Reaktionsprodukt des durch das Filter gegangenen Schwefels mit dem in der Natronlauge bereits vorhandenen H_2S und SO_2 angesehen werden konnte, als verschwundenes SO_2 berechnet (vgl. hierzu S. 22 und 48).

Zu 3. In Tabelle 6 sind zwei Experimente mit Sulfit und Schwefel als Versuch 3 und 4 eingetragen. Die verwendete Lösung enthielt:

700 g H_2O
300 g NaOH (Gehe, purum)
80 g $K_2S_2O_5$
10 g Mannit

Der Prozeß verlief verhältnismäßig langsam. Es zeigte sich, daß der größte Teil des Schwefels direkt mit dem Sulfit zu Thiosulfat reagierte, während eine geringe Hydrolyse nebenherlief.

Es ist also möglich, den im Gleichgewicht befindlichen Schwefel durch Vorlegen einer Natriumsulfidlösung rasch in Polysulfid ohne wesentliche Nebenreaktionen überzuführen. Um dieses nun gleich in Thiosulfat zu verwandeln, wurde in

die Vorlage auch ein Überschuß an Sulfit gegeben. Für die folgenden Versuche diente eine Lösung, die durch Lösen von 50 g $K_2S_2O_5$ und 10 g $Na_2S.9\,aq$ (purissimum pro analysi Merck) in je $^1/_2$ Liter 10 prozent. Natronlauge (e natrio, schwefelfrei) und anschließendem Zusammengeben beider Lösungen hergestellt war. Außerdem wurde die Lösung mit 20 g Mannit versetzt. Diese Lösung hielt sich nicht konstant, sie änderte sich innerhalb von 24 Stunden bereits um kleine Beträge, deshalb wurde ihr Gehalt vor jedem Versuche neu bestimmt. Nach Beendigung der Versuche wurde die Lösung in einer nicht mit besonderer Sorgfalt verkorkten Flasche beiseite gestellt. Nach 14 Tagen war sie intensiv gelb gefärbt, die Ursache der Titeränderung war demnach wahrscheinlich die Luftoxydation.

ββ) Durchführung einer Versuchsreihe zwischen den Temperaturen von 379° und 542°

Der Versuch Nr. 3 der Tab. 5 zeigte, daß Quarzpulver ein scheinbar guter Kontakt für die Einstellung des Hydrolysengleichgewichts des Schwefels ist. Damit ist aber noch nicht erwiesen, daß sich bei diesem Versuch das Gleichgewicht nun wirklich eingestellt hat. Ein jeder Kontakt hat seine bestimmte Wirkungstemperatur, bei Temperaturen unter dieser

Tabelle 6.

Nr. des Versuchs	Angewandt:			Gefunden:				Berechnet:			
	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
	Schwefel matom	H_2S mmol	Thios. mmol	SO_4 mmol	H_2S mmol	SO_2 mmol	Thios. mmol	Thios.-SO_2 mmol (8—4)	SO_2 aus Hydrolyse mmol (6—3)	angew. SO_2 mmol (7+9—10)	angew. S matom
1	9,35	25,67	1,14	30,50	25,51	21,91	10,29	9,15	—	31,06	9,15
2	10,96	25,67	1,14	24,19	25,79	13,81	12,54	11,40	—	24,71	11,40
3	14,95	—	—	18,51	1,8	7,03	11,50	11,50	0,90	17,57	14,20
4	17,50	—	—	26,43	2,83	14,50	13,50	13,50	1,41	26,59	17,74

schwächt sich die Wirkung ab, die Gase müssen also dann längere Zeit mit dem Kontakt in Berührung bleiben. Es wurde deshalb zunächst eine Versuchsreihe bei 420° vorgenommen, bei der der Reaktionsraum mitsamt dem Kontakt von Versuch zu Versuch so lange verlängert wurde, bis die Versuchsergebnisse sich nicht mehr änderten. Dann durfte angenommen werden, daß das Gleichgewicht praktisch erreicht war.

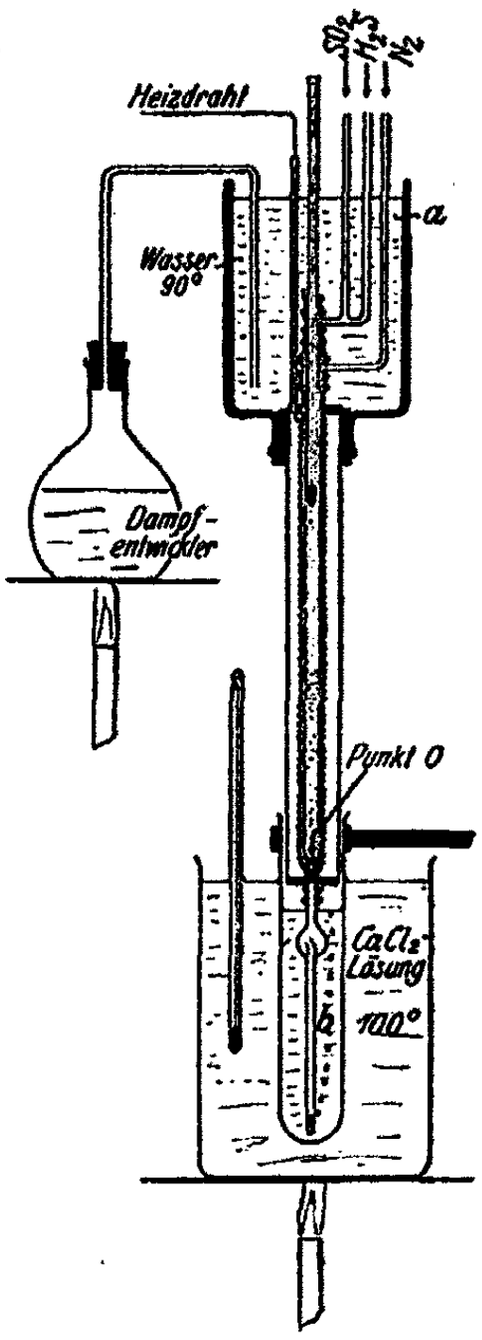


Fig. 21

Bei diesen Versuchen wurde gleichzeitig aus Gründen der Zeitersparnis der apparative Aufbau wesentlich verändert. Da das Schwefelfilter in Wegfall kam, konnte das Heizbad bedeutend verkleinert werden. Es diente dazu von jetzt ab ein großes Becherglas, in das der Ofen etwas eintauchte. Der Ofen wurde senkrecht angeordnet. Da die eintretenden Gase auch auf 90° vorgeheizt werden mußten, wurde am oberen Ofenteile mit Hilfe einer abgesprengten, weithalsigen Flasche ein Wasserbad hergestellt, das mit Dampf beheizt wurde (vgl. Fig. 21).

Bei dieser Versuchsanordnung war es möglich, bei Versuchsbeendigung den Ofen auf Temperatur zu belassen, die Vorlage zu wechseln und einen neuen Versuch anzuschließen, während bisher immer der Ofen auskühlen mußte, da sonst die zwischen Ofen und Wasserbad nötige — hier also wegfallende — Gummiverbindung abschmorte.

Das Reaktionsgefäß, wiederum aus schwer schmelzbarem Glase, war am unteren Ende zu einer Capillare ausgezogen, durch die das Gasgemisch infolge der großen Strömungs-

geschwindigkeit rasch an Stellen niederer Temperatur gebracht, also abgeschreckt wurde. Dieses Reaktionsgefäß wurde in ein gut passendes zweites, ebensolches Rohr gesteckt. Zwischen beiden strömte der wie bisher zum Verdünnen der den Reaktionsraum verlassenden Gase erforderliche Stickstoff und vereinigte sich mit diesen an der unteren capillaren Öffnung des Reaktionsraumes. Dieser Stickstoff trat vermittelst eines T-Stückes durch das Rohr *a* ein. Das zweite Rohr wurde mit einer Schicht Asbestpapier und dann mit Heizdraht (in Bandform, sogen. Cekas-Material) umwickelt und über das Ganze war ein weites, oben mit Gummistopfen, unten mit einer schmalen Korkplatte verschlossenes Glasrohr gesteckt. Der innere Ofenraum war gefüllt mit Quarzpulver. Zu seiner Herstellung wurde reiner Bergkrystall im Porzellanmörser zerstoßen und nur der zwischen den beiden Messingdrahtnetzsieben von 180 und 305 Maschen/qcm verbleibende Anteil verwendet.

Das Gasgemisch trat alsdann in das Rohr *b*, dessen Kugel mit dem inneren Rohransatz verhinderte, daß geschmolzener Schwefel weiter nach unten gelangen konnte, wo er die Austrittsöffnung verstopft hätte. Um ein zu rasches Verdampfen zu verhindern, wurde als Heizbad eine ziemlich gesättigte Chlorcalciumlösung verwendet.

Der Ofen wurde zuerst wiederum auf Temperaturkonstanz in allen seinen Teilen geprüft. Da nun aber zwei solcher Öfen hergestellt werden mußten, ehe die zur Einstellung des Gleichgewichts geeignete Einrichtung erreicht war, so sei nur die Temperaturkurve des zuletzt verwendeten angegeben. Bei diesem Ofen betrug die Länge der Quarzschicht 65 cm, die gesamte Apparatur war demzufolge etwa 200 cm hoch, und es mußte infolgedessen ein besonders langes Thermoelement aus Kupfer–Konstantan hergestellt werden, das mit dem bisher benutzten Platin–Platinrhodium-Element verglichen wurde.

Tabelle 7 gibt die im Ofen festgestellten Temperaturverhältnisse an. Punkt 0 ist die in Fig. 21 näher bezeichnete tiefste Stelle des Ofens.

Tabelle 7

Temperaturverhältnisse im Ofen

Entfernung vom Punkt 0 in cm	0	5	10	15	20	25	30
Temperatur in ° C	475	475	474	480	485	491	489
Entfernung vom Punkt 0 in cm	35	40	45	50	55	60	65
Temperatur in ° C	491	491	488	487	489	493	486

Eine größere Gleichmäßigkeit zu erreichen, macht Schwierigkeiten. Sie ist aber — wie im theoretischen Teile an den Temperaturkurven gezeigt werden kann — auch gar nicht erforderlich. Die nun mit dieser neuen Apparatur gemachten Versuche sind in der Tabelle 8 niedergelegt.

Die Versuche Tabelle 8 Nr. 1—6 wurden in einem Ofen ausgeführt, dessen Quarzpulverschicht 37,7 cm lang war. Bei Versuch 3 und 4 ist die Strömungsgeschwindigkeit der Gase etwa 0,58 mal so groß als bei 1 u. 2, während die Zunahme des prozentualen Umsatzes (Spalte 16) nur etwa 4% beträgt; nimmt man noch den Versuch 3 der Tabelle 5 (S. 37) zu Hilfe, bei dem die Quarzschicht 8,7 cm lang war, dann kann man einen Kurvenzug festlegen, der die Abhängigkeit des prozentualen Umsatzes von der Länge der Quarzschicht (bzw. Verweilzeit des Gases im Reaktionsraum) dartut (vgl. Fig. 22).

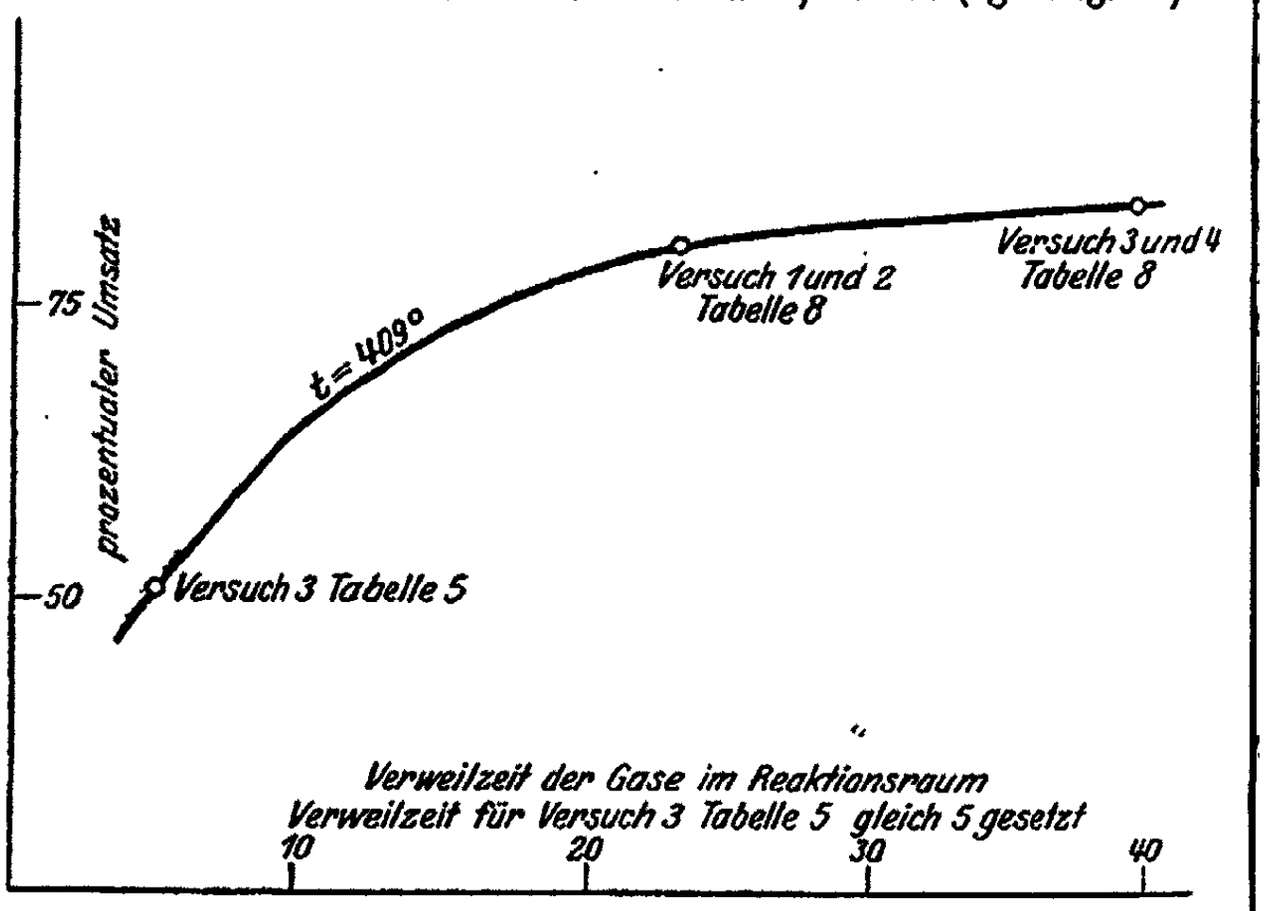


Fig. 22

Wie zu erwarten war, zeigt sich, daß die Kurve asymptotisch in eine Parallele zur Abszisse übergeht, und daß der Abstand dieser Parallele von der Abszisse — also der Gleichgewichtszustand — mit Versuch 3 und 4 (Tabelle 8) wahrscheinlich schon (innerhalb der Versuchsfehler) erreicht ist, also auch eine bedeutende Verlängerung der Quarzpulverschicht kaum wesentlich andere Versuchsergebnisse zeitigen wird. Mit um so größerer Sicherheit kann man nun für 460° (Versuch 5—7) annehmen, daß unter gleichen Bedingungen der Gleichgewichtszustand erreicht ist. Bei Versuch 7 wurde aktive Kieselsäure von der gleichen Korngröße als das Quarzpulver verwendet. Diese aktive Kieselsäure war nach dem Versuche tief gelb gefärbt, und zwar nahm die Intensität der Färbung ganz auffällig zu von der Eintrittsstelle der Gase bis zum unteren Ende des Ofens (Punkt 0 der Fig. 21, S. 42), dort waren die Teilchen fast schwarz. Die aktive Kieselsäure hatte also Schwefel adsorbiert. Da hierin aber die Möglichkeit einer Verschiebung des Gleichgewichts bestand, indem ein Teil des Schwefels infolge Adsorption aus der Gasphase verschwindet, so wurde von einer weiteren Verwendung der aktiven Kieselsäure abgesehen.

Die nächsten Versuche (8—10) mit 65 cm Quarzpulverschicht konnten wegen einer den Temperaturpunkt 409° am Thermometer verdeckenden Gummiverbindung nur bei 430° ausgeführt werden. Sie liegen aber durchaus auf dem Kurvenzuge der vorhergehenden Versuche von 409° und 460° (vgl. Fig. 23).

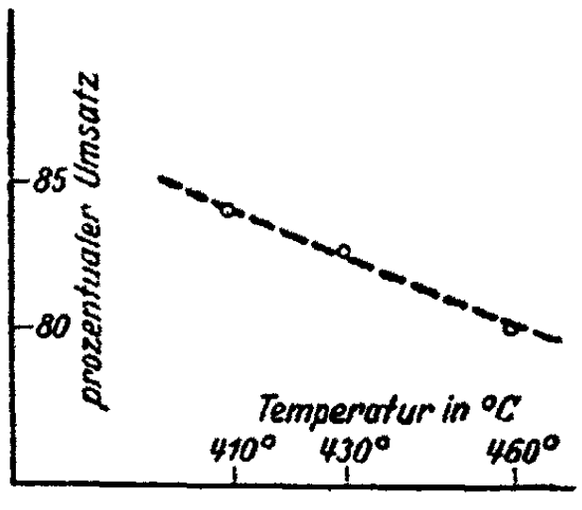


Fig. 23

Tabelle 8

Zur Erreichung des Gleichgewichtszustandes SO_2 und H_2S bei G

1	2	3	4	5	6	7	8
Nummer des Versuchs	Art des Kontaktes u. seine Länge in cm	Temperatur °C	Vers.-Dauer Minuten	Art des Gases	Skalenteil am Strömungsm.	Druck am Manometer D mm Hg	red. Barometerstand mm Hg
1	Quarzpulver 37,7	409	49	SO_2 H_2S	38,5 42,8	72,1 48,5	745,4 745,4
2	„	409	60	SO_2 H_2S	38,5 42,8	72,1 48,2	749,0 749,0
3	„	409	84	SO_2 H_2S	20,5 21,0	48,6 35,0	750,9 750,9
4	„	409	79	SO_2 H_2S	20,5 20,8	49,2 36,5	750,0 750,0
5	„	460	120	SO_2 H_2S	20,5 20,8	48,5 34,8	752,1 752,1
6	„	460	120	SO_2 H_2S	20,5 20,8	49,9 36,5	753,3 753,3
7	Aktive Kieselsäure 37,7	460	90	SO_2 H_2S	20,5 20,8	48,5 34,7	752,0 752,0
8	Quarzpulver 65	430	60	SO_2 H_2S	38,0 42,6	76,8 58,2	740,5 740,5
9	„	430	53	SO_2 H_2S	38,0 42,6	78,2 54,7	740,5 740,5
10	„	480	91	SO_2 H_2S	20,5 20,8	53,7 39,4	746,0 746,0
11	„	490	60	SO_2 H_2S	38,0 42,6	81,6 58,1	746,0 746,0
12	„	490	60	SO_2 H_2S	38,0 42,6	82,4 59,0	746,0 746,0
13	„	542	60	SO_2 H_2S	38,0 42,6	87,6 64,0	753,0 753,0
14	„	542	61	SO_2 H_2S	38,0 42,6	87,7 64,4	752,8 752,8
15	„	379	60	SO_2 H_2S	38,0 42,6	84,1 61,3	753,1 753,1
16	„	379	60	SO_2 H_2S	38,0 42,6	85,3 61,8	753,0 753,0

8

Gegenwart von Kontaktkörpern auf höhere Temperaturen erhitzt

9	10	11	12	13	14	15	16
Gesamtdruck des Gases mm Hg	Angewandte Gasmenge mmol	Vorgelegt mmol	In d. Vorlage wiedergef. mmol	Differenz von 11 u. 12 mmol	Differenz von 10 u. 13 mmol	Umsetzung %	Umsetzung % im Mittel
817,5	6,75	22,58	23,91	1,33	5,42	80,2	
793,9	13,47	13,05	15,63	2,58	10,89	80,8	80,8
821,1	8,30	22,58	24,23	1,65	6,65	80,2	
797,2	16,55	13,05	16,33	3,28	13,27	80,2	
799,5	6,79	22,58	23,62	1,04	5,75	84,7	
785,9	13,64	12,85	14,94	2,09	11,55	84,7	83,9
799,2	6,89	22,58	23,66	1,08	5,81	83,8	
786,5	12,76	12,85	15,02	2,17	10,59	83,0	
800,6	9,74	22,58	24,30	1,72	8,02	82,4	
786,9	19,36	12,35	15,73	3,38	15,98	82,5	
803,2	9,76	22,58	24,52	1,94	7,82	80,2	81,1
789,8	19,46	12,35	15,51	3,16	16,30	83,8	
800,3	7,40	22,58	24,12	1,54	5,86	78,2	
786,7	14,76	12,20	15,42	3,22	12,54	79,2	
817,3	8,17	—	—	—	Differenz von 10 u. 12	—	
793,7	16,39	—	3,10	—	13,29	81,2	
818,7	7,22	—	1,29	—	5,93	82,1	82,6
795,2	14,48	—	2,59	—	11,89	82,1	
799,7	7,37	—	1,13	—	6,24	84,6	
785,4	14,67	—	2,49	—	12,18	83,0	
827,6	8,28	—	2,00	—	6,28	75,9	
804,1	16,58	—	3,75	—	12,83	77,4	77,0
828,4	8,28	—	1,89	—	6,39	77,2	
805,0	16,58	—	3,72	—	12,86	77,6	
840,6	8,41	—	2,45	—	5,96	70,8	
817,0	16,85	—	4,70	—	12,15	72,1	72,0
840,5	8,54	—	2,44	—	6,10	71,4	
877,2	17,14	—	4,61	—	12,53	73,2	
837,2	8,37	—	1,30	—	7,07	84,05	
814,4	16,79	—	2,63	—	14,16	84,4	83,8
838,3	8,38	—	1,48	—	6,95	83,0	
814,8	16,81	—	2,75	—	14,06	83,7	

Das Gleichgewicht ist somit bei 430° erreicht. Die Versuche 1—7 sind eine Auswahl aus einer größeren Zahl von Experimenten. Es wurden nur solche Versuche in Tabelle 8 aufgeführt, bei denen in der Vorlage des H_2S und SO_2 im Verhältnis 2:1 gefunden wurde, der prozentuale Umsatz, Spalte 16, aus SO_2 und H_2S berechnet, also übereinstimmte. Einmal treten bei einer so ausgedehnten Apparatur viel eher Fehler auf, andererseits spielen hier die Titrationsfehler bei so kleinen Mengen SO_2 und H_2S (vgl. Spalte 13, Tabelle 8) eine große Rolle, schon 2—3 Zehntel Millimol Differenz ergeben um 3—4% geringeren Umsatz in Spalte 15.

Es zeigte sich ferner, daß die Thiosulfatbildung aus SO_2 und Schwefel nur verschwindend gering ist, daß also die Vorsichtsmaßregel, den durch das Rohr *b* (Fig. 21, S. 42) gehenden

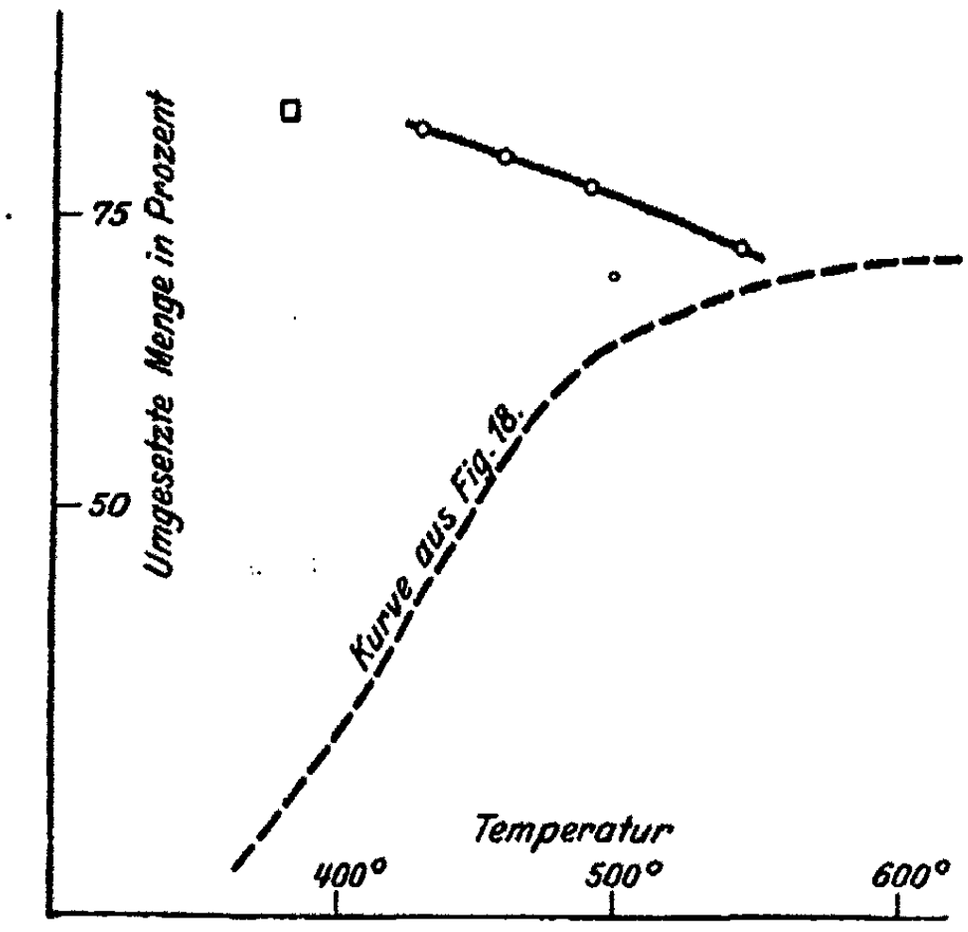


Fig. 24

Schwefel mit Na_2S abzufangen, bei diesen Temperaturen nicht nötig ist. Fast aller Schwefel hatte sich in der Kugel niedergeschlagen. Diese Vorsichtsmaßregel erforderte ja eine weitere Titration, schaffte also eine neue Fehlerquelle, und außerdem ist es schwierig, eine so kleine Differenz großer Absolutwerte

exakt zu bestimmen. Bei den Versuchen Nr. 8—16 wurde deshalb nur 10prozent. Natronlauge vorgelegt.

Die Versuchsergebnisse der Tabelle 8 sind nun in das Koordinatensystem der Fig. 24 eingeordnet.

Die beiden Versuche 15 und 16 sind ebenfalls noch in Fig. 24 als □ eingezeichnet. Wenn man die Kurve verlängert, sieht man — wie zu erwarten war — daß der Gleichgewichtszustand bei 379° noch nicht ganz erreicht ist. Es ist aber fraglich, ob eine Extrapolation nach Temperaturen unter 430° überhaupt zulässig ist. Wie in Fig. 1 zu erkennen ist, ändert die S_2-Partialdruckkurve gerade bei 400° ihre bisherige Richtung, so daß die Kurve in der Fig. 24 vermutlich nach oben schwenkt.

Außerdem wurden noch zwei weitere Versuche bei 592° durchgeführt, die aus Gründen, die im folgenden dargelegt sind, nicht in Tabelle 8 aufgenommen wurden.

γγ) Über das Verhalten des austretenden Schwefeldampfes

In Fig. 25 ist der untere Teil des in Fig. 21 dargestellten Ofens nochmals wiedergegeben. Bei diesen Versuchen (592°) schied sich nun höchsteigenartigerweise an der mit *a* bezeichneten Stelle der inneren Wand des großen Reagenzglases eine beträchtliche Menge Schwefel ab, während ein anderer Teil als Rauch entwich. Diese Stelle war infolge des eintauchenden Ofens sehr heiß. Der untere Teil der Wandung (mit *b* bezeichnet) war scharf abgegrenzt gegen den oberen Teil *a*, vollkommen schwefelfrei. Teil *b* war, wie aus der Zeichnung sofort zu entnehmen ist, 100° heiß. Außerdem hatte sich in der Kugel *c* ein kleiner Tropfen Schwefel abgeschieden, der von weiter oben langsam herabgeflossen kam. Dieser Tropfen erstarrte erst beim Abkühlen der Apparatur. Man konnte eine Zeitlang

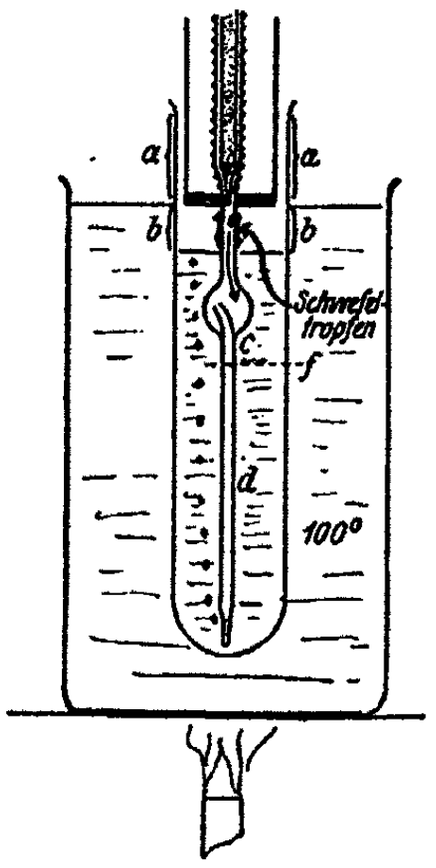


Fig. 25

deutlich in diesem Tropfen Krystalle erkennen. Das übrige Rohr *d* war — wie bei den anderen Versuchen auch — nur mit einer hauchdünnen Schicht Schwefel bedeckt. In der vorgelegten Sulfid-Sulfit-Lösung hatten sich 4,5 Millimol Thiosulfat gebildet, eine im Verhältnis zu den bisherigen Versuchen mit 0,2—0,3 Millimol ganz beträchtliche Menge. Der größere Teil des Schwefels war aber ungehindert durch die 100° heiße Natronlauge hindurchgegangen.

Es drängte sich zunächst die Frage auf, warum diese Schwefelabscheidung hinter der Natronlauge nicht auch bei den Versuchen S. 30 (Tabelle 3, Fig. 18) beobachtet worden ist. Der Unterschied zwischen beiden Versuchsanordnungen besteht darin, daß bei den früheren Versuchen ein Filter zum Auffangen des Schwefels angewandt wurde. Deshalb wurden die Versuche bei 592° so wiederholt, daß nun das Rohr *d* als Schwefelfilter diente und dazu bis zur Stelle *f* oben mit gröberem, unten mit feinerem Quarzpulver gefüllt wurde. Nach 20 Minuten Versuchsdauer war das Rohr *d* verstopft. Es hatte sich wiederum der kleinere Tropfen Schwefel in *c* abgesetzt, die übrige Glaswand war fast klar geblieben, während sich bei *f*, also am Anfange des Filters, sehr viel Schwefel niedergeschlagen hatte, der nur wenige Millimeter tief in das Filter eingedrungen war. Die Verstopfung war bei den Versuchen S. 30 nicht eingetreten, weil dort das Filter viel breiter war.

Bei Anwendung eines sehr groben Quarzpulvers — um die Verstopfung zu vermeiden — trat die gleiche Erscheinung ein. Es ist ersichtlich, daß hier kein einfacher Filtrationsvorgang vorliegt. Es müssen andere Gründe sein, die dieses Verhalten des Schwefels erklären.

In dem Reaktionsraume haben sich, wie nach den bisherigen Versuchen anzunehmen ist. die Gleichgewichte

1. $4\,H_2S + 2\,SO_2 \rightleftharpoons 3\,S_2 + 4\,H_2O$
2. $3\,S_2 \rightleftharpoons S_6$
3. $4\,S_6 \rightleftharpoons 3\,S_8$

eingestellt. Es besteht nun die Möglichkeit, daß durch den capillaren Austritt nicht nur das erste, sondern auch die anderen beiden Gleichgewichte eingefroren sind. Der als S_8

im eingefrorenen Gleichgewichtszustande befindliche Schwefel schied sich nun als Tropfen in *c* ab, während eine Abscheidung von S_2 oder S_6 mit ihren viel tiefer anzunehmenden Siedepunkten noch nicht eintreten kann. Die Reaktionsgeschwindigkeiten

$$S_2 \rightleftharpoons S_6 \rightleftharpoons S_8$$

sind bei 100° noch sehr klein, erst an der Stelle *a* werden die Gase wieder höher erhitzt, dort wird die Reaktionsgeschwindigkeit wieder groß, es kann sich im Gleichgewicht S_8 bilden und abscheiden.

Wenn sich nun weiterhin in dem in *d* vorgelegten groben Quarzpulver sofort aller Schwefel abschied, so ist anzunehmen daß die Reaktionsgeschwindigkeit

$$S_2 \longrightarrow S_6 \longrightarrow S_8$$

katalytisch durch den Quarz beschleunigt wird.

Vollkommen im Einklange damit steht auch die Beobachtung, daß in dem Rohre *d* weder Schwefelnebel noch brauner Schwefeldampf zu erkennen war, das Gas war optisch leer und farblos.

Entspricht diese Erklärung wirklich den Tatsachen, dann müßte es möglich sein, die Polymerisationsgleichgewichte des Schwefels bei gewissen Temperaturen durch Einfrierenlassen zu bestimmen, und es könnten somit die diesbezüglichen Druckmessungen Preuners (vgl. S. 3) eine experimentelle Bestätigung erfahren. Außerdem wäre es vielleicht möglich, die Polymerisationswärme des Schwefels direkt zu messen.

Versuche in dieser Richtung hätten zu weit vom Wege abgeführt und wurden unterlassen.

δδ) Durchführung einer Versuchsreihe bei Temperaturen höherer Reaktionsgeschwindigkeit

Aus der in Fig. 24 mit eingezeichneten Kurve aus Fig. 18 ersieht man, daß bei 550° etwa die mit Katalysator erhaltenen Umsatzwerte den ohne solchen gewonnenen sehr nahe kommen, daß man sich also bei 550° schon im Gebiete größerer Einstellungsgeschwindigkeit des Gleichgewichts befindet. Der Kontakt spielt hier demnach nicht mehr eine so wichtige Rolle, die Reaktion im Gasraum tritt nunmehr wesentlich in Erscheinung. Je höher nun die Versuchstemperatur gewählt

wurde, um so weniger hatte man freilich bei der bisher benützten Apparatur (Fig. 21) die Gewähr, daß die Abkühlung rasch genug erfolgte. Eine Temperaturmessung an der betreffenden Stelle ist nur schwer möglich, eine Kontrolle über den Temperaturabfall aber unbedingt nötig.

Deshalb wurde ein neuer Apparat hergerichtet, der eine Temperaturmessung am Capillarausgang gestattete, und bei dem gleichzeitig die Capillare beliebig stark gekühlt werden konnte. Dieser Apparat mußte aus Quarzglas bestehen. Die Firma W. C. Heraeus hat ihn nach besonderen Angaben hergestellt. Er bestand aus drei einzelnen Teilen, die alle aus durchsichtigem Quarzglase geblasen waren. Quarzglas wurde deshalb verwendet, weil

1. höhere Temperatur erreicht werden sollte,
2. bei der raschen Abkühlung mit Wasserdampf der Teil 2 — wenn er aus Glas gewesen wäre — ganz sicher gesprungen wäre, und
3. weil man in den Apparat hineinsehen konnte.

Fig. 26 stellt den Apparat dar.

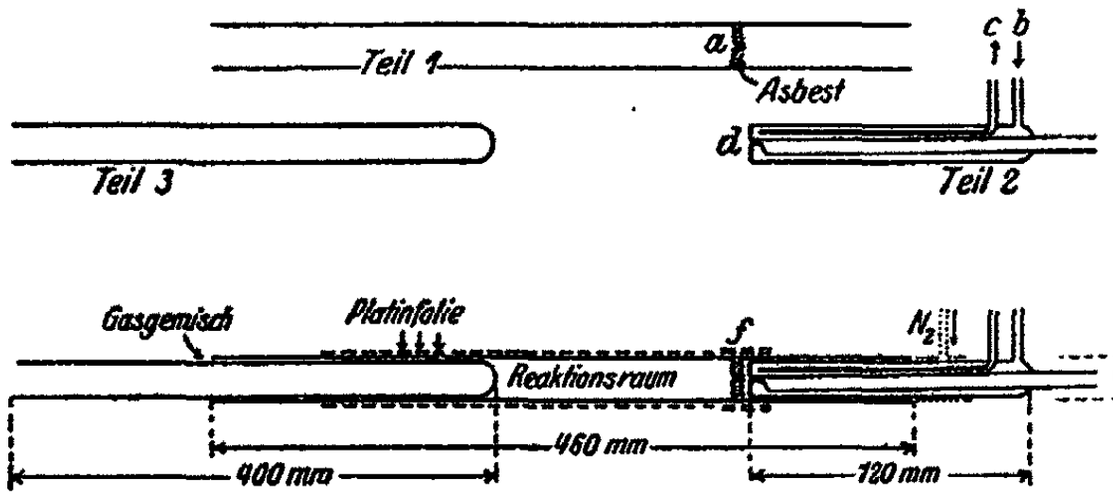


Fig. 26

Teil 1 besaß bei *a* eine Scheidewand mit eingesetzter, 3 mm langer Capillare von 0,5 mm Durchmesser. Der freie Raum dahinter wurde mit Asbest angefüllt (zur besseren Wärmeisolation). Das Rohr wurde mit Asbestpapier umwickelt, als Heizkörper diente ein Spiralband aus Platinfolie.

Teil 2 war der Kühler. Er paßte gut in das Rohr 1. Bei *c* wurde die durch *b* eintretende Luft, zur stärkeren

Kühlung mit Wasserdampf beladen, scharf abgesaugt. Die Capillare bei *d* hatte die gleichen Ausmaße wie die in Teil 1.

Teil 3 trug das Thermoelement Platin/Platinrhodium und war ebenfalls gut in das Rohr 1 eingepaßt, andernfalls nämlich wären die Gase zurückdiffundiert und es hätte sich dann an Stellen niederer Temperatur Schwefel abgeschieden.

In der vierten Abbildung sind die drei Teile in ihrer gegenseitigen Anordnung dargestellt. Durch ein T-Stück aus Glas trat der zum Verdünnen nötige Stickstoff ein. Die Platinwicklung mußte bei *f* verstärkt werden, da der Temperaturabfall infolge der lebhaften Kühlung sonst bereits im Ofen sehr groß war.

In Fig. 27 ist die Gesamt-Apparatur dargestellt. Nach dem bisher Gesagten und der Beschreibung der Fig. 20 geht

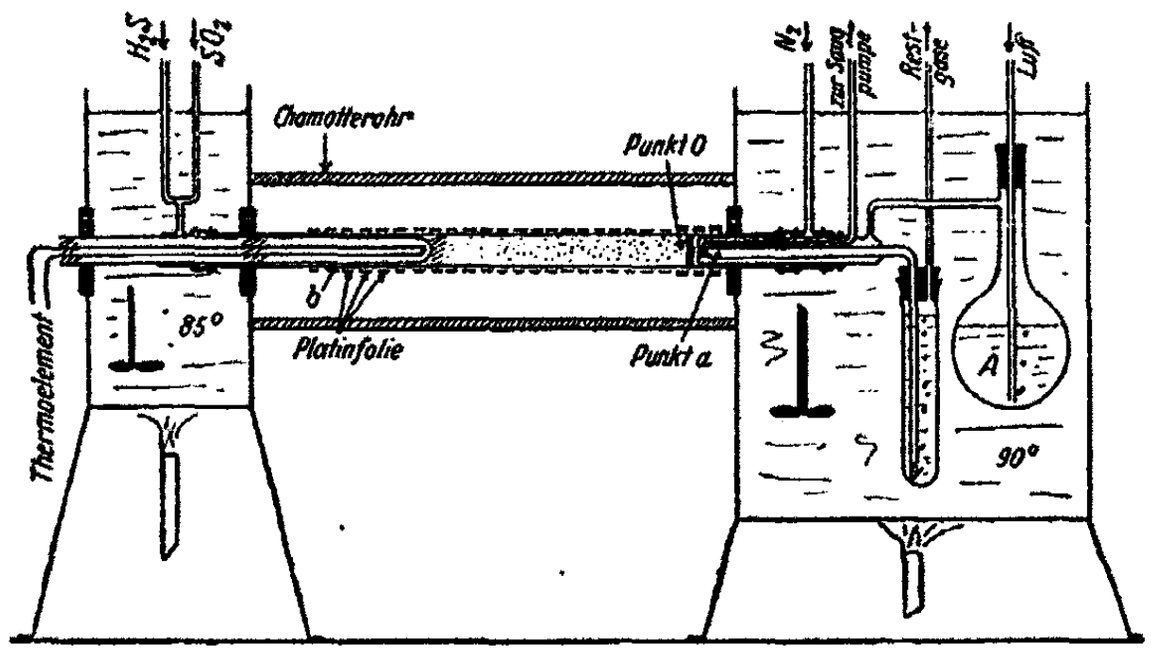


Fig. 27

die ganze Arbeitsweise aus der Fig. 27 deutlich hervor, und die damit angestellten Experimente sind in Tabelle 10 zusammengestellt. Die zunächst wieder vorgenommene Einstellung des Ofens in seiner ganzen Länge auf gleiche Temperatur ist in Tabelle 9 dargelegt.

Tabelle 9

Entfernung von Punkt 0 in cm	0	5	10	Punkt *a*
Temperatur	728	725	725	220°

Tabelle

SO_2 und H_2S zusammen erhitzt auf Temperaturen

1	2	3	4	5	6	7	8
Nummer des Versuchs	Art des Kontaktes u. seine Länge in cm	Temperatur °C	Vers.-Dauer Minuten	Art des Gases	Skalenteil am Strömungsm.	Druck am Manometer *D* mm Hg	Red. Barometerstand mm Hg
1	Quarzpulver	600	60	SO_2	38,0	74,0	742,0
				H_2S	42,6	50,6	742,0
2	„	600	60	SO_2	38,0	75,6	742,0
				H_2S	42,6	52,3	742,0
3	„	600	60	SO_2	38,0	79,0	742,5
				H_2S	42,6	56,3	742,5
4	„	600	60	SO_2	38,0	77,9	741,6
				H_2S	42,6	55,2	741,6
5	„	658	60	SO_2	38,0	78,3	751,0
				H_2S	42,6	58,2	751,0
6	„	650	60	SO_2	38,0	77,8	751,0
				H_2S	42,6	56,8	751,0
7	„	700	60	SO_2	38,0	75,5	743,8
				H_2S	42,6	52,5	743,8
8	„	700	60	SO_2	38,0	75,7	749,0
				H_2S	42,6	52,5	749,0
9	Ohne Kontakt	700	60	SO_2	38,0	74,0	749,0
				H_2S	42,6	50,0	749,0
10	„	700	60	SO_2	38,0	75,0	751,0
				H_2S	42,6	52,0	751,0
11	„	800	65	SO_2	38,0	74,6	743,3
				H_2S	42,6	51,7	743,3
12	„	800	60	SO_2	38,0	76,2	743,0
				H_2S	42,6	52,6	743,0

10

höherer Reaktionsgeschwindigkeit

9	10	11	12	13	14	15	16
Gesamtdruck des Gases mm Hg	Angewandte Gasmenge mmol	Vorgelegt mmol	In d. Vorlage wiedergef. mmol	Differenz von 11 u. 12 mmol	Differenz von 10 u. 13 mmol	Umsetzung %	Umsetzung % im Mittel
816,0	8,16	21,53	23,93	2,40	5,76	70,6	
792,6	16,34	18,83	23,58	4,75	11,59	70,9	
817,6	8,18	21,53	24,03	2,50	5,68	69,4	
794,3	16,39	18,83	23,92	5,09	11,80	69,0	
821,5	8,22	20,56	23,00	2,44	5,78	70,4	70,2
798,8	16,48	17,86	22,85	4,99	11,49	69,7	
819,5	8,20	20,56	22,98	2,42	5,78	70,5	
796,8	16,44	17,86	22,64	4,78	11,66	71,0	
829,3	8,29	20,40	22,99	2,59	5,70	68,8	
809,2	16,62	18,00	22,98	4,98	11,64	70,1	
828,8	8,29	20,40	23,06	2,66	5,63	68,0	69,5
807,8	16,67	18,00	22,83	4,83	11,84	71,0	
819,3	8,19	21,88	24,34	2,46	5,73	69,6	
796,3	16,33	19,21	24,18	4,97	11,36	70,0	
824,7	8,25	21,72	24,13	2,41	5,84	70,8	
801,5	16,51	19,03	23,94	4,91	11,60	70,3	
823,0	8,23	21,72	24,15	2,43	5,80	70,5	70,2
799,0	16,48	19,03	23,97	4,94	11,54	70,0	
826,0	8,26	21,66	24,06	2,40	5,86	70,9	
803,0	16,56	18,74	23,74	5,00	11,56	69,8	
817,9	8,86	20,66	23,34	2,68	6,18	69,8	
795,0	17,78	17,91	23,02	5,11	12,67	71,2	
819,2	8,19	20,66	22,98	2,32	5,87	71,7	71,0
795,6	16,41	17,91	22,62	4,71	11,70	71,3	

Die zur Kühlung durchgesaugte Luft belädt sich in *A* mit Wasserdampf; durch Verändern der Sauggeschwindigkeit konnte alsdann der Punkt *a* (gemessen mit dem oben beschriebenen Kupfer-Konstantenelement) auf etwa 200° gehalten werden.

Luft allein zur Kühlung genügt nicht, dabei wurden bei *a* 370° gemessen.

Die Versuche bei 700° wurden zunächst noch mit einer Schicht von 10 cm Quarzpulver ausgeführt, um ganz sicher die Einstellung des Gleichgewichts zu erzielen. Darüber hinaus wurde es weggelassen. Bei allen Versuchen mußte Sulfid-Sulfitlösung vorgelegt werden, denn mit wachsender Temperatur passierte immer mehr freier Schwefel die Natronlauge. Bei 800° wurden z. B. 2,5 und 3,5 mmol Thiosulfat gebildet.

Nachdem diese Apparatur noch für eine größere Zahl späterer Versuche gedient hatte, trat an dem Kühler (Teil 2, Fig. 26) ein sehr unangenehmer Übelstand auf.

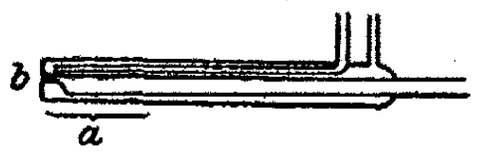


Fig. 28

Der Kühlmantel war auf seiner inneren Wandung auf der Länge *a* milchigweiß, trübe geworden. Diese Trübung war mit heißer, starker Salzsäure nicht zu entfernen. Schließlich war diese Trübung auch am Eingang der Capillare bei *b* zu erkennen, sowie am Eingang des Reaktionsrohres (Punkt *b*, Fig. 27), während die innere Wand des eigentlichen Reaktionsraumes, also Stellen höherer Temperatur, blank geblieben waren. Beim Erhitzen anläßlich einer Reparatur des Kühlers bei *b* waren die geschmolzenen Stellen wieder blank und durchsichtig geworden.

Es wurde vermutet, daß sich durch den Wasserdampf bei einigen hundert Grad Celsius krystallisierte Hydrate der Kieselsäure bilden. Auf eine Rückfrage hin bestätigte die Firma Heraeus diese Beobachtung. Da nun im Hydrolysengleichgewicht ja auch Wasserdampf enthalten ist, so ist auch die Trübung an den mit *b* bezeichneten Stellen erklärlich. Dadurch wird aber die Capillare aufgerauht, also ein Kontaktkörper an Stellen niederer Temperatur geschaffen. Die Befürchtung, daß sich infolgedessen das Gleichgewicht auf den Zustand niederer Temperaturen (als im Ofen eigentlich gemessen wurde) habe einstellen können, kann für die Versuche der Tabelle 10 kaum Geltung haben, da die unangenehme Beobachtung erst viele Versuche später gemacht worden war (vgl. hierzu S. 70).

Über 800° hinaus wurden die Versuche nicht fortgesetzt, da bei 900° eine rasche Abkühlung auf 200° nicht mehr ge-

lang, bei 300° ist die Reaktionsgeschwindigkeit ja aber schon merklich. Außerdem ist es fraglich, ob ein Einfrierenlassen bei der annehmbar großen Reaktionsgeschwindigkeit überhaupt noch möglich ist.

Fig. 29 vereinigt nun alle den Gleichgewichtszustand betreffenden Messungen.

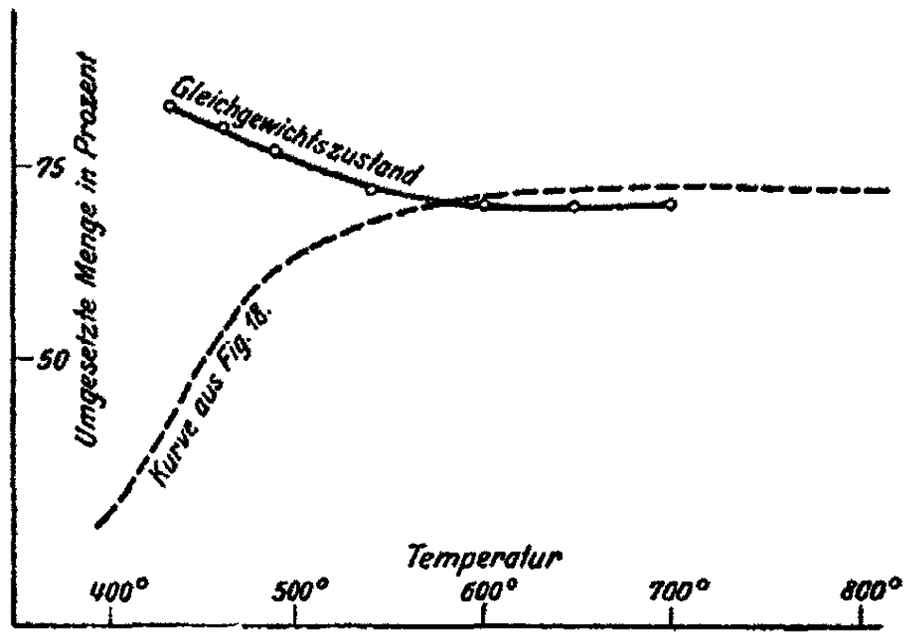


Fig. 29

3. Die Einwirkung von Wasserdampf auf Schwefel

a) Versuche bei höherer Temperatur

Weiterhin wurde versucht, die Hydrolyse des Schwefels auch von der Seite des freien Schwefels aus zu studieren. Es ist schon S. 10 gesagt worden, daß ein Messen gasförmigen Schwefels nicht möglich ist, demzufolge erschien auch eine Bestimmung des angewandten Wassers nicht erforderlich. Es kam hierbei nur darauf an, festzustellen, daß das im Gleichgewicht vorhandene H_2S und SO_2 — wenn man von beliebigen Mengen Schwefel und Wasser ausgeht — sich tatsächlich wie 2 : 1 verhielt. Zu diesem Zwecke wurde ein langsamer Stickstoffstrom, der sich in dem Gefäß *A* der Fig. 30 bei 98° mit Wasserdampf belud, über ein Schiffchen mit Schwefel geleitet. Dieses Schiffchen *a* wurde in den kühleren Teil des Reaktionsgefäßes geschoben, damit der Schwefel in angemessener Geschwindigkeit verdampfte. Das Gasgemisch wurde dann im Reaktionsraum *B* auf 600° erhitzt und wie bei den allerersten

Versuchen durch das Schwefelfilter in 10prozent. Natronlauge geleitet.

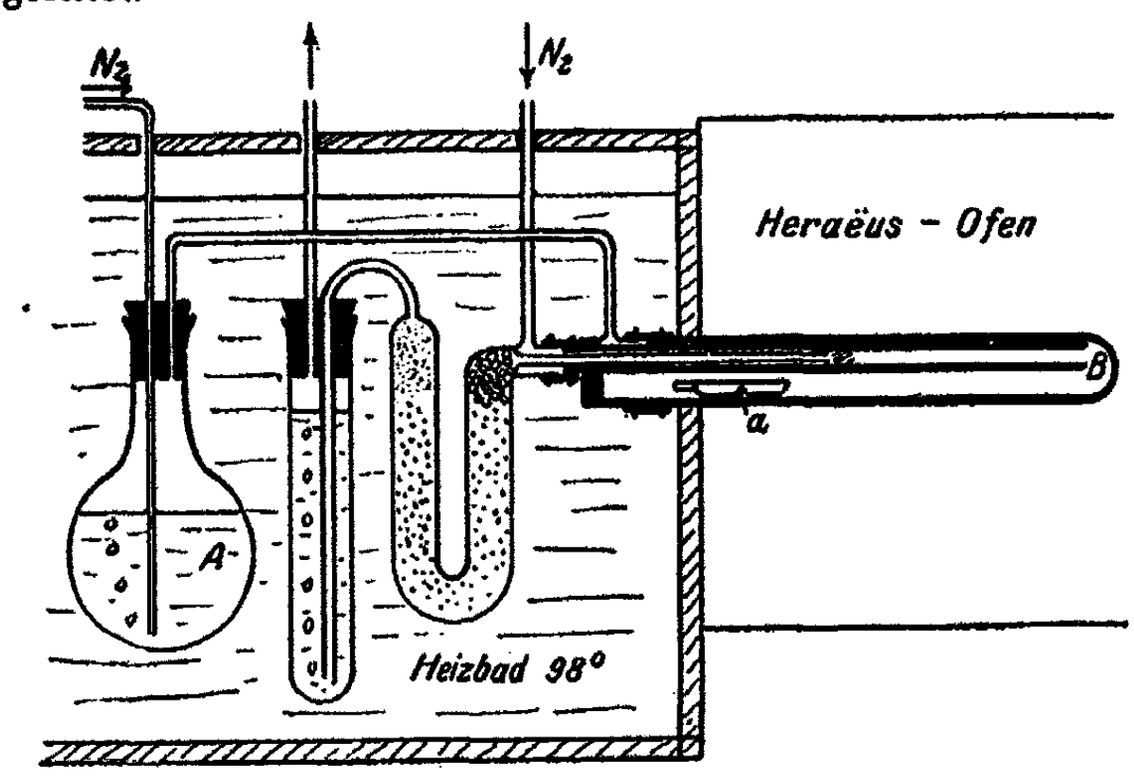


Fig. 30

Befund: Das Schiffchen hatte verloren . . 11,50 matom S,
in der Vorlage wurden gefunden . 2,70 mmol SO_2,
5,41 mmol H_2S.

Der Befund entspricht also genau der Gleichung

$$4H_2S + 2SO_2 = 3S_2 + 4H_2O\,.$$

b) Versuche bei 100°

Im Anschluß hieran wurden einige Versuche über die wichtige Reaktion zwischen Schwefel und Wasserdampf bei annähernd 100° angestellt, da sie infolge der bisher gemachten analytischen und experimentellen Erfahrungen leicht ausgeführt werden konnten.

Wenn man Schwefel mit Wasser kocht, entweicht ein Dampf, der sich zu einer milchig-trüben Flüssigkeit kondensiert und außerdem nach Schwefelwasserstoff riecht. Die Hydrolyse in wäßriger Lösung verläuft wahrscheinlich kaum nach der Bruttogleichung

$$3S + 2H_2O = 2H_2S + SO_2\,,$$

sondern sie ist von niederer Ordnung:

$$S_3 + 2HOH = H_2S + S(OH)_2$$

und durch Sekundärreaktionen werden rasch unübersichtliche Verhältnisse geschaffen, denn die im Destillationsgefäß zurückbleibende Flüssigkeit enthält Polythionsäure, darunter nachweislich Pentathionsäure. Es

wurde daher zunächst die Reaktion in der Gasphase studiert. Die dabei verwendete Apparatur ist in der Fig. 31 skizziert.

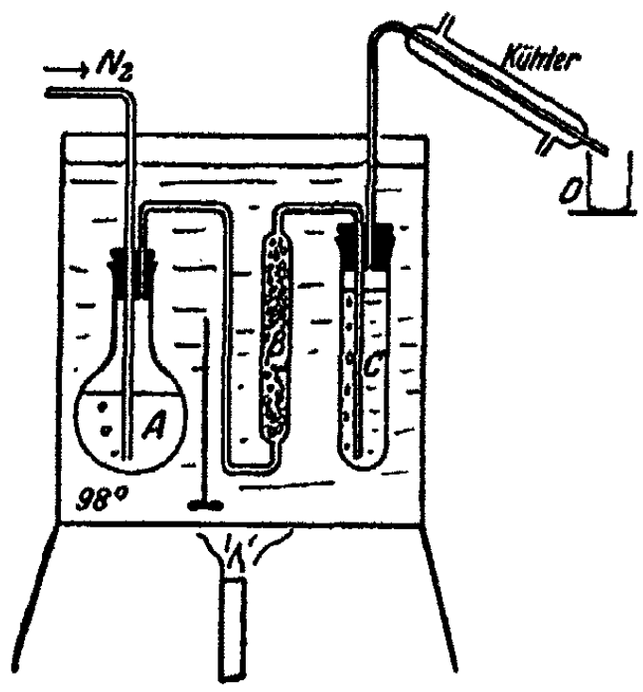


Fig. 31

Ein Stickstoffstrom (dessen Menge in einem gewöhnlichen Strömungsmesser gemessen wurde) belud sich in *A* mit Wasserdampf, passierte dann das mit kleinen Schwefelbrocken gefüllte Gefäß *B* und zuletzt die Vorlage *C*. In *D* wurde das Kondenswasser aufgefangen.

Versuch 1

Angewandt	15 Liter Stickstoff,
Zeitdauer	7 Stdn.,
Temperatur im Thermostat .	89°,
Vorlage	100 ccm 10 prozent. NaOH.

Befund: Die Natronlauge sah sehr gelb aus. Demzufolge war viel Schwefel als solcher mit übergegangen, so daß eine Titration der Vorlage sich erübrigte, denn der freie Schwefel ist ja auch in der Natronlauge hydrolytisch gespalten worden.

Versuch 2

Zur Vermeidung dieser Hydrolyse wurde wieder Sulfid- und Sulfitlösung vorgelegt.

Angewandt	15 Liter Stickstoff,
Zeitdauer	14 Stdn.,
Temperatur im Thermostat	98—99°.

In der Vorlage angewandt

	21,91 mmol SO_2	19,43 mmol H_2S	0,36 mmol Thiosulfat
Befund	21,33 mmol SO_2	19,57 mmol H_2S	1,01 mmol Thiosulfat
Diff.	− 0,58 mmol SO_2	+ 0,14 mmol H_2S	+0,65 mmol Thiosulfat

Das gebildete Thiosulfat 0,65 mmol entspricht wieder sowohl verschwundenem SO_2 als auch freiem Schwefel, es war also

$$0{,}65 - 0{,}58 = 0{,}07 \text{ mmol } SO_2$$

in der Lösung aufgefangen.

In Summe hatten sich gebildet, bzw. waren im Gase vorhanden

0,14 mmol H_2S,
0,07 mmol SO_2,
0,65 matom freier Schwefel.

Die Vorlage in *D* enthielt ein vollkommen klares Kondensat, das gegen Phenolphthalein und Methylorange neutral reagierte. Mit Silbernitrat entstand eine weiße, sich rasch bräunende, ganz feine Trübung.

Die Menge H_2S und SO_2 ist also im Verhältnis zum Schwefel klein, für die Flüchtigkeit des Schwefels mit Wasserdämpfen ist zum größeren Teile seine eigene Tension verantwortlich zu machen. Diese läßt sich aus den vorhandenen Daten berechnen. Aus der Tension des Wassers bei 98,5°, die Landolt[1]) zu 720 mm angibt, und aus den obigen Versuchsdaten berechnet sich (die 0,65 matome Schwefel als S_8 angenommen die Tension des Schwefels zu 0,0045 mm Quecksilber, während Ruff und Graf[2]) für 99,8° den Damptdruck des Schwefels zu 0,0089 mm Hg angeben. Die Größenordnung ist also die gleiche.

Dieser Versuch ließ davon Abstand nehmen, die Experimente in der Lösung zu wiederholen. Die angewandten analytischen Methoden sind für diese kleinen Mengen zu ungenau, um einwandfrei und sicher die Unterschiede in der Lösung und in der Gasphase erkennen zu lassen. Die ganz exakte Übereinstimmung der im oben genannten Versuche gefundenen Mengen H_2S und SO_2 mit dem nach der Gleichung

$$4H_2S + 2SO_2 = 3S_2 + 4H_2O$$

geforderten Verhältnisse 2 : 1 ist wohl mehr ein Zufall.

B. Theoretisches über das Gleichgewicht

Will man mit den Versuchsergebnissen thermodynamische Rechnungen anstellen, dann ist es notwendig, die Partialdrucke der einzelnen Komponenten festzustellen. Bei einem einzigen Gleichgewichte ist das meist sehr einfach. Hier liegen aber vier Gleichgewichte nebeneinander:

$$3S_2 + 4H_2O \rightleftharpoons 4H_2S + 2SO_2 \quad (1)$$

$$3S_2 \rightleftharpoons S_6 \quad (2)$$

$$4S_6 \rightleftharpoons 3S_8 \quad (3)$$

$$2H_2 + S_2 \rightleftharpoons 2H_2S \quad (4)$$

[1]) Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen. 5. Aufl. S. 1318.

[2]) Landolt-Börnstein. a. a. O., S. 1337.

deren Konstanten demzufolge zu formulieren sind:

$$K_4 = \frac{(H_2S)^4 \cdot (SO_2)^2}{(H_2O)^4 \cdot (S_2)^3} \tag{5}$$

$$K_2 = \frac{S_6}{(S_2)^3} \tag{6}$$

$$K_1 = \frac{(S_6)^3}{(S_8)^4} \tag{7}$$

$$K_3 = \frac{(H_2S)^2}{(H_2)^2 \cdot S_2} \tag{8}$$

Eine Kombination aller vier Gleichgewichte ist zwischen den Temperaturen 700 und 900° erforderlich. Darüber hinaus ist nur S_2 im Gas vorhanden, es kommen also Gleichung (2) und (3) in Wegfall, während die Dissoziation des Schwefelwasserstoffs unter 700°, also Gleichung (4), unberücksichtigt bleiben darf. Die Messungen von Preuner und Schupp (a. a. O.) über die Dissoziation des Schwefelwasserstoffs zwingen dazu anzunehmen, daß im Gleichgewicht

$$3S_2 + 4H_2O \rightleftharpoons 4H_2S + 2SO_2$$
$$2H_2S \rightleftharpoons 2H_2 + S_2$$

Wasserstoff neben SO_2 bestehen muß. Das mag zunächst verwundern, aber Randall und v. Bichowsky (a. a. O.) (Genaueres hierüber vgl. weiter unten) haben diese Wasserstoffpartialdrucke in dem Gleichgewicht

$$3H_2 + SO_2 \rightleftharpoons 2H_2O + H_2S$$

vermittelst der wasserstoffdurchlässigen Platinbirne direkt gemessen und bestätigen damit gleichzeitig die Versuchsergebnisse von Preuner und Schupp (a. a. O), mithin also auch die Richtigkeit bezeichneter Annahme.

Die Berechnung der Partialdrucke

a) Gültig für Temperaturen unter 700°

Setzt man zunächst beliebig

$$pS_2 = p$$
$$pS_6 = a$$
$$pS_8 = b,$$

dann muß man, um zum Partialdrucke des Wassers zu gelangen, allen Schwefel auf S_2 umrechnen:

$$\text{Gesamt-}S_2 = p + 3a + 4b,$$

da nun $3S_2$ mit $4H_2O$ reagieren, so ist

$$pH_2O = \tfrac{4}{3} \cdot (p + 3a + 4b). \tag{9}$$

Setzt man den Gesamtdruck = 1 Atmosphäre, dann ist

$$p\,H_2S + p\,SO_2 = \frac{8 - 15a - 19b - 7p}{8} \tag{10}$$

Da sich nun H_2S zu SO_2 verhält wie 2 zu 1, so ist

$$p\,H_2S = \tfrac{2}{3}\,\frac{8 - 15a - 19b - 7p}{8} \tag{11}$$

$$p\,SO_2 = \tfrac{1}{3}\,\frac{8 - 15a - 19b - 7p}{8} \tag{12}$$

Die Versuchsergebnisse S. 46 und 54 sind in Prozentzahlen angegeben, die verschwundenen Mengen H_2S sind also auf 100 angewandte Mengen H_2S bezogen. Nun entstehen bei der Reaktion aus gleichen Volumina H_2S gleiche Volumina H_2O, die Menge des angewandten H_2S ist also stets gleich der Summe des im Gleichgewicht vorhandenen $H_2S + H_2O$. Es ist also

$$p\,H_2O + p\,H_2S = \tfrac{2}{3}(3 - p + 3a + 5b). \tag{13}$$

Bezeichnet man den Prozentsatz der Umsetzung mit x, dann sind die einzelnen Partialdrucke

$$p\,H_2O = \tfrac{2}{3}(3 - p + 3a + 5b) \cdot \frac{x}{100} \tag{14}$$

$$p\,H_2S = \tfrac{2}{3}(3 - p + 3a + 5b) \cdot \frac{(100 - x)}{100} \tag{15}$$

$$p\,SO_2 = \tfrac{1}{3}(3 - p + 3a + 5b) \cdot \frac{(100 - x)}{100} \tag{16}$$

p, a und b sind nun, wie oben erörtert, durch die Konstanten K_1 und K_2 verknüpft.

Setzt man diese in die Ausdrücke für die Partialdrucke ein, dann erhält man:

$$p\,S_2 = p$$
$$p\,S_6 = K_2 \cdot p^3$$
$$p\,S_8 = [K_1 \cdot K_2^4]^{1/8} \cdot p^4$$
$$p\,H_2O = \tfrac{2}{3}(3 - p + 3\,K_2 \cdot p^3 + 5\,[K_1 \cdot K_2^4]^{1/8} \cdot p^4) \cdot \frac{x}{100}$$
$$p\,H_2S = \tfrac{2}{3}(3 - p + 3\,K_2 \cdot p^3 + 5\,[K_1 \cdot K_2^4]^{1/8} \cdot p^4) \cdot \frac{100 - x}{100}$$
$$p\,SO_2 = \tfrac{1}{3}(3 - p + 3\,K_2 \cdot p^3 + 5\,[K_1 \cdot K_2^4]^{1/8} \cdot p^4) \cdot \frac{100 - x}{100}$$

b) Gültig für Temperaturen zwischen 700° und 900°

Setzt man wieder zunächst beliebig

$$p\,S_2 = p$$
$$p\,S_6 = a$$
$$p\,S_8 = b$$
$$p\,H_2 = c,$$

dann ist der gesamte Schwefel als S_3 gedacht

$$\text{Ges.-}S_3 = p + 3a + 4b.$$

Ein Teil dieses Gesamtschwefels entspricht aber der Dissoziation des Schwefelwasserstoffs, zur Berechnung von $p\,H_2O$ muß man von dieser Summe also $c/2$ abziehen. Dann ist

$$p\,H_2O = \frac{4}{3}\left(p + 3a + 4b - \frac{c}{2}\right). \tag{17}$$

Ganz analog wie vorher ist nun beim Gesamtdruck einer Atmosphäre die Summe der Drucke von

$$p\,H_2S + p\,H_2 + p\,SO_2 = \frac{3 - 15a - 19b - 7p + 2c}{3}. \tag{18}$$

Da nun aus gleichen Volumina H_2S bei der Dissoziation gleiche Volumina H_2 entstehen, so verhält sich

$$(H_2S + H_2) : SO_2 \quad \text{wie} \quad 2:1.$$

Es ist also

$$p\,H_2S = \frac{2}{3} \cdot \frac{(3 - 15a - 19b - 7p + 2c)}{3} - c \tag{19}$$

$$p\,SO_2 = \frac{1}{3} \cdot \frac{(3 - 15a - 19b - 7p + 2c)}{3}. \tag{20}$$

Die angewandte Menge H_2S ist in diesem Falle gleich der Summe von $H_2O + H_2S + H_2$, also

$$p\,H_2O + p\,H_2S + p\,H_2 = \tfrac{1}{3} \cdot (3 - p + 3a + 5b - c). \tag{21}$$

Bezeichnet wieder x den prozentualen Umsatz und drückt man a, b und c durch p aus, dann erhält man die Partialdrucke

$$p\,S_2 = p$$

$$p\,S_6 = K_2 \cdot p^3$$

$$p\,S_8 = [K_1 \cdot K_2^4]^{1/3} \cdot p^4$$

$$p\,H_2O = \tfrac{2}{3}\,(3 - p + 3 \cdot K_2 \cdot p^3 + 5\,[K_1 \cdot K_2^4]^{1/3} \cdot p^4)\,\frac{x}{100} \cdot \frac{[K_3 \cdot p]^{1/3} + 1}{\left([K_3 \cdot p]^{1/3} + 1 + \frac{2\,(100 - x)}{900}\right)}$$

$$p\,H_2S = \frac{2\,(3 - p + 3\,K_2 \cdot p^3 + 5\,[K_1 \cdot K_2^4]^{1/3} \cdot p^4)\,(100 - x)}{900\,[K_3 \cdot p]^{1/3} + 2\,(100 - x) + 900} \cdot [K_3 \cdot p]^{1/3}$$

$$p\,H_2 = \frac{2\,(3 - p + 3\,K_2 \cdot p^3 + 5\,[K_1 \cdot K_2^4]^{1/3} p^4)\,(100 - x)}{900\,[K_3 \cdot p]^{1/3} + 900 + 2\,(100 - x)}$$

$$p\,SO_2 = \frac{(3 - p + 3 \cdot K_2 \cdot p^3 + 5\,[K_1 \cdot K_2^4]^{1/3} \cdot p^4)\,(100 - x)}{900\,[K_3 \cdot p]^{1/3} + 2\,(100 - x) + 900}\,([K_3 \cdot p]^{1/3} + 1).$$

c) Gültig für Temperaturen oberhalb 900°

Bei diesen Temperaturen werden die Partialdrucke von S_6 und S_8 = Null, es fallen also in den Gleichungen alle Glieder a und b heraus, so daß man die hier in Frage kommenden Partialdrucke aus den soeben gefundenen ableiten kann.

Die Summe der Partialdrucke ist nun gleich einer Atmosphäre zu setzen. In dieser hieraus sich ergebenden Gleichung läßt sich dann p errechnen bzw. durch Probieren im Näherungsverfahren bestimmen. Die Rechenergebnisse sind in Tabelle 11 zusammengestellt.

Tabelle 11

Die unter Voraussetzung äquimol. Mengen H_2S und SO_2 berechneten Partialdrucke für den Gleichgewichtszustand

Temperatur °C		450°	500°	550°	600°	650°	750°	800°
Partialdrucke in atm	S_2	0,0226	0,0596	0,1287	0,2192	0,2860	0,3060	0,3122
	S_6	0,0958	0,0906	0,0682	0,0358	0,0101	0,0040	0,0027
	S_8	0,0400	0,0234	0,0105	0,0032	0,0004	0,0001	0,0000
	H_2O	0,6276	0,5658	0,5006	0,4580	0,4243	0,4235	0,4247
	H_2S	0,1424	0,1740	0,1946	0,1928	0,1861	0,1748	0,1688
	H_2	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0080	0,0047
	SO_2	0,0712	0,0807	0,0978	0,0962	0,0932	0,0886	0,0867
Summe		0,9996	1,0007	0,9999	0,9998	1,0000	0,9995	0,9998

Zur Berechnung wurden die von Preuner und Schupp angegebenen Konstanten K_1 und K_2, sowie K_3 verwendet. Für 750° und 800° wurden K_1 und K_2 durch Interpolation aus einem besonders aufgestellten Kurvenbilde bestimmt. Da für 700° ebenfalls keine direkten Messungen dieser beiden K-Werte vorlagen und außerdem K_3 durch Extrapolation hätte festgestellt werden müssen, wurde wegen der damit verbundenen größeren Unsicherheit eine Berechnung der Partialdrucke für 700° unterlassen.

Die aus diesen Partialdrucken resultierenden Konstanten für die Gleichung

$$K_4 = \frac{(H_2S)^4\,(SO_2)^4}{(H_2O)^4 \cdot (S_2)^3}$$

finden sich in Tabelle 12.

Tabelle 12

1	2	3
Temp. in °C	K_4	log K_4
450	1,18	10,07 – 10
500	0,32	9,51 – 10
550	0,10	9,01 – 10
600	0,025	8,45 – 10
650	0,014	8,14 – 10
750	0,0078	7,89 – 10
800	0,0062	7,79 – 10

Vor der weiteren Auswertung der Ergebnisse sollen zunächst die Versuchsergebnisse anderer Autoren herangezogen werden. Randall und v. Bichowsky (a. a. O.) haben von 887° bis 1372° gearbeitet. Sie stellten für das Gleichgewicht

$$3H_2 + SO_2 \rightleftharpoons 2H_2O + H_2S$$

die Konstanten

$$K_5 = \frac{(H_2O)^2 \cdot H_2S}{(H_2)^3 \cdot SO_2}$$

fest.

Tabelle 13

Entnommen aus der Arbeit von Randall und v. Bichowsky

Temperatur °C	K_{H_2S}	Partialdrucke in atm					log K_5
		H_2	H_2S	SO_2	S_2	H_2O	
887	32,8	0,0101	0,111	0,0615	0,117	0,694	5,93
1089	7,98	0,0319	0,090	0,061	0,126	0,685	4,32
1200	4,89	0,0521	0,081	0,067	0,126	0,665	3,59
1200	4,89	0,0566	0,057	0,057	0,058	0,767	3,50
1372	3,20	0,0972	0,044	0,0715	0,051	0,725	2,56

Aus den in ihrer Veröffentlichung mitangegebenen Partialdrucken (vgl. Tabelle 13) lassen sich aber auch die Konstanten der Gleichung

$$K_4 = \frac{(H_2S)^4 \cdot (SO_2)^3}{(H_2O)^4 \cdot (S_2)^3}$$

errechnen, wenn man allen vorhandenen Schwefel als S_2 betrachtet und von einer weiteren Dissoziation des S_2-Moleküls in seine Atome absieht (vgl. Tabelle 14).

Tabelle 14

1	2	3
Temp. in °C	K_4	log K_4
887	0,0015	7,19 – 10
1089	0,00055	6,74 – 10
1200	0,00049	6,69 – 10
1200	0,00066	6,82 – 10
1372	0,00052	6,72 – 10

Wie man sieht, reihen diese Konstanten sich etwa an die Werte der Tabelle 12 an.

Weiterhin haben Lewis und Randall (a. a. O.) die Hydrolyse des Schwefels beim Siedepunkt des letzteren durch Druckmessung bestimmt. Sie erhitzten das Reaktionsgefäß im Bade von siedendem Schwefel und setzten dann den Partialdruck des Gesamtschwefels im Reaktionsraum dem Dampfdruck des Schwefels im Heizbade (also dem jeweiligen Barometerstand) gleich. Sie errechneten dann die einzelnen Partialdrucke der anderen Komponenten (H_2O, H_2S, SO_2) und geben als Endresultat für den Quotienten

$$\frac{(H_2S)^2 \cdot SO_2}{(H_2O)^2}$$

als Mittelwert die Konstante K_6 zu 0,00154 an. Nimmt man den von Preuner und Schupp für die Siedetemperatur des Schwefels bei Atmosphärendruck angegebenen Partialdruck des S_2 von 0,0405 atm zu Hilfe, dann läßt sich aus K_6 für das Gleichgewicht

$$3\,S_2 + 4\,H_2O \rightleftharpoons 4\,H_2S + 2\,SO_2$$

die Konstante K_4 sofort errechnen. Es ist

$$K_4 = (K_6)^2 \cdot \frac{1}{(S_2)^3} = 0{,}035,$$

während Tabelle 12 für diese Temperatur 1,18 angibt. Die Übereinstimmung ist also recht ungenügend. Rechnet man nun aber umgekehrt aus den Partialdrucken der Tabelle 11 den Wert K_6 (450°) für den von Lewis und Randall bestimmten Quotienten

$$\frac{(H_2S)^2 \cdot SO_2}{(H_2O)^2}$$

aus, dann erhält man

$$K_6 = 0{,}0035,$$

während Lewis (oben)

$$K_6 = 0{,}00154$$

angibt.

Die Übereinstimmung ist also befriedigend. Damit ist aber zweifelsfrei bewiesen, daß die Ergebnisse von Lewis und Randall und die der vorliegenden Arbeit in bezug auf die Partialdrucke H_2O, H_2S und SO_2 bei 450° etwa die gleichen sind. Der Unterschied der beiden Konstanten

$$K_4 = 0{,}035 \text{ (Lewis und Randall)}$$
$$K_4 = 1{,}18 \quad \text{(Tabelle 12)}$$

liegt also in der Messung bzw. Berechnung des S_2-Partialdruckes und ferner auch darin, daß der Wert 0,00154 für K_6 zur Potenz erhoben wird.

Im allgemeinen kann man wohl unter den Versuchsbedingungen Lewis und Randalls den Dampfdruck einer Komponente im Reaktionsgefäß dem jeweiligen Barometerstande gleichsetzen. Beim Schwefel aber ist das nicht zulässig, denn die im Schwefeldampf vorhandenen Gleichgewichte

$$3\,S_8 \rightleftharpoons 4\,S_6$$
$$S_6 \rightleftharpoons 3\,S_2$$

sind vom Gesamtdruck abhängig. Durch Zusammenfassung der Gleichungen (6) und (7) S. 61 erhält man für reinen Schwefel die Gleichung

$$[K_1 \cdot K_2^4]^{1/8} \cdot p^4 + K_2 \cdot p^3 + p = A,$$

wobei A den Gesamtdruck und p den Partialdruck des S_2 darstellen. Die Abhängigkeit beider voneinander gibt die Tabelle 15 wieder.

Tabelle 15

Gesamtdruck A in atm	$p\,S_2$ in atm
0,5	0,05
1,0	0,041
2,0	0,032

Lewis und Randall haben bei reichlich 2 Atmosphären Gesamtdruck gearbeitet. Für eine vollkommene Übereinstim-

mung ist allerdings ein S_2-Partialdruck von 0,016 atm erforderlich, sofern man alle anderen Partialdrucke (H_2S, SO_2, H_2O) unverändert in Rechnung setzt. Wenn sich diese nun auch nicht sehr wesentlich ändern werden, so kann doch die Summe aller drei Änderungen auch schon bei größerem Partialdruck des S_2 als 0,016 atm zur Übereinstimmung mit dem Ergebnis vorliegender Arbeit führen; denn alle Änderungen verlaufen ja im Sinne der Angleichung und gehen zu hohen Potenzen in die Gleichung ein.

Für eine Berechnung von K_4 bieten also die Versuchsdaten der Lewis und Randallschen Arbeit keine genügende Grundlage. Es wurde daher von einem weiteren Vergleiche mit dieser Arbeit abgesehen.

In Fig. 32 sind sowohl die Logarithmen der Konstanten der Tabelle 12 als auch ebendieselben der Arbeiten von Randall und von v. Bichowsky (Tabelle 14) niedergelegt. Die ersteren sind als kleine Kreise, die letzteren in Form von stehenden Kreuzen gezeichnet.

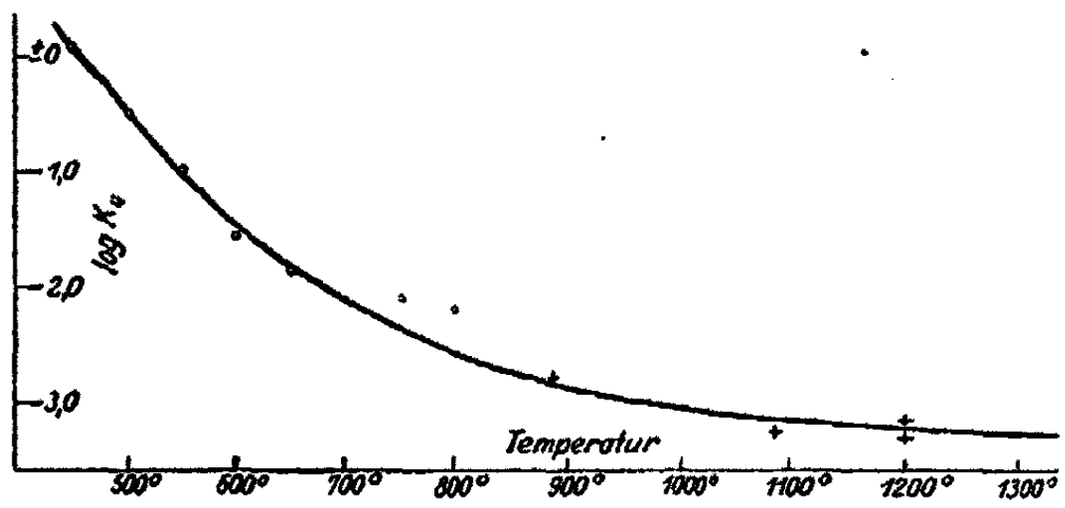


Fig. 32

Zum weiteren Vergleich wurden die Messungen Randalls und v. Bichowskys rechnerisch auf die Basis der vorliegenden Arbeit gebracht, also in Prozent des Umsatzes bei Atmosphärendruck und äquimolaren Verhältnissen ausgedrückt.

Zur Berechnung wurde

1. die Summe der Partialdrucke gleich einer Atmosphäre gesetzt und

2. wurden die Partialdrucke in die Gleichung

$$K_4 = \frac{(H_2S)^4 \cdot (SO_2)^3}{(H_2O)^4 \cdot (S_2)^3}$$

eingesetzt, so daß hieraus zwei Gleichungen mit zwei Unbekannten (p und x) resultierten von der Endform:

$$p + \frac{(3-p)(300-x)}{900} \cdot \frac{[K_3 \cdot p]^{1/2} + 1}{[K_3 \cdot p]^{1/2} + 1 + \frac{2(100-x)}{900}} = 1$$

$$\frac{K_4 \cdot 900^2}{(K_2)^2} = \frac{(100-x)^3 \cdot (3-p)^2}{p \cdot x^4 \cdot [(K_3 \cdot p)^{1/2} + 1]^2 \left[(K_3 \cdot p)^{1/2} + 1 + \frac{2(100-x)}{900}\right]^2}$$

Randall und v. Bichowsky haben die Dissoziationskonstante K_3 des H_2S bis 1394° bestimmt. Für 887° kann der Logarithmus K_3 sehr genau zu +3,02 interpoliert werden, für 1089° und 1200° liegen für die Berechnung direkte Messungen vor. Es wurden so die Werte der Tabelle 16 erhalten, die mitsamt der Wiederholung der Fig. 29 in einem Kurvenbilde in Fig. 33 wiedergegeben sind.

Tabelle 16

Temperatur °C		887°	1089°	1200°
Partialdruck in atm	S_2	0,8360	0,3527	0,3464
	H_2O	0,4420	0,4555	0,4345
	H_2S	0,1413	0,1055	0,1054
	H_2	0,0075	0,0223	0,0409
	SO_2	0,0744	0,0639	0,0733
Summe		1,0009	0,9999	1,0005
Umsetzung in %		74,8	78,0	74,8

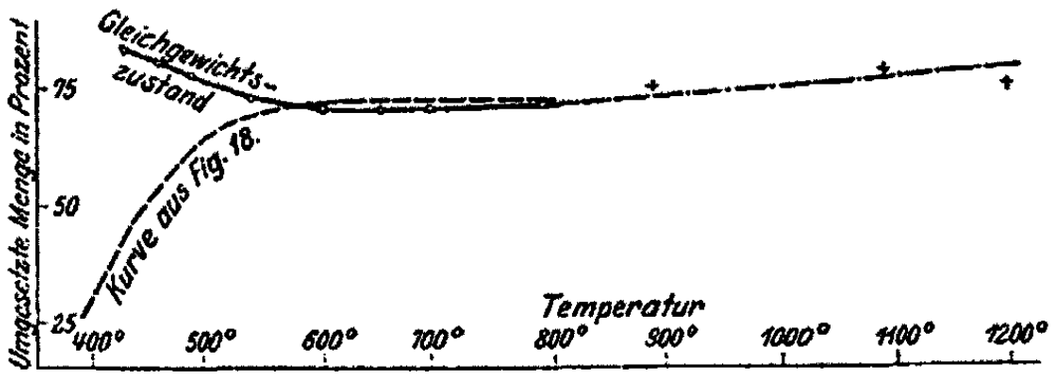


Fig. 33

Nachdem die Messungen Lewis und Randalls bei 450° bestätigt werden konnten, zeigt sich nun auch, daß die die Versuchsergebnisse vorliegender Arbeit verbindende Kurve in Figg. 32 und 33 stetig in die Messungsergebnisse von Randall und v. Bichowsky übergeht. Ausgenommen sind die Punkte 750° und 800°. Es ist sehr wahrscheinlich, daß das Einfrierenlassen des Gleichgewichts hier nicht mehr gelungen ist, am deutlichsten zeigt das Fig. 32 (vgl. hierzu S. 56).

Zunächst wurde nun versucht, das Nernstsche Theorem auf das Gleichgewicht anzuwenden. Da über die Temperaturfunktion der spezifischen Wärmen von H_2S und SO_2 in dem in Frage kommenden Temperaturgebiet nichts bekannt ist, kam somit zur Berechnung nur die Näherungsformel in Betracht. Hierfür sind alle notwendigen thermischen Daten bekannt. Die Wärmetönung für 0° wurde S. 6 zu + 12,7 Kal aus bekannten Reaktionen berechnet. Die chemischen Konstanten für H_2O, H_2S und SO_2 sind den Physikalisch-chemischen Tabellen von Landolt-Börnstein[1]), die Konstante für S_2 der Arbeit von Preuner und Schupp (a. a. O.) entnommen.

Die Näherungsformel

$$\log K_p = -\frac{U}{4{,}57 \cdot T} + \sum \nu \cdot 1{,}75 \cdot \log T + \sum \nu \cdot i$$

auf das Gleichgewicht

$$3\,(S_{2\,gast.}) + (H_2O_{gast.}) = 4\,H_2S + 2\,SO_2 + 12{,}7\ \text{Kal}$$

angewandt, lautet dann, wenn

$$K_4 = \frac{(H_2S)^4 \cdot (SO_2)^2}{(H_2O)^4 \cdot (S_2)^3} \text{ ist,}$$

$$\log \frac{1}{K_4} = \frac{12700 + 2\,T}{4{,}57 \cdot T} + 1{,}75 \cdot \log T + 4{,}8.$$

Die hieraus sich ergebenden Werte für $\log K_4$ sind in Tabelle 17 und Fig. 34 wiedergegeben.

---

[1]) Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen. 5. Aufl. S. 1419.

Tabelle 17.

Anwendung der Näherungsformel. $Q = +12{,}7$ Kal

Temperatur in °C	450°	500°	550°	600°	650°	700°
log K_4	4,48—10	4,19—10	3,91—10	3,67—10	3,46—10	3,25—10
Umsetzung in %	97,8	96,9	95,7	94,4	94,0	—
Temperatur in °C	750°	800°	887°	1089°	1200°	1372°
log K_4	3,05—10	2,89—10	2,67—10	2,16—10	1,96—10	1,68—10
Umsetzung in %	—	—	95,0	95,0	—	—

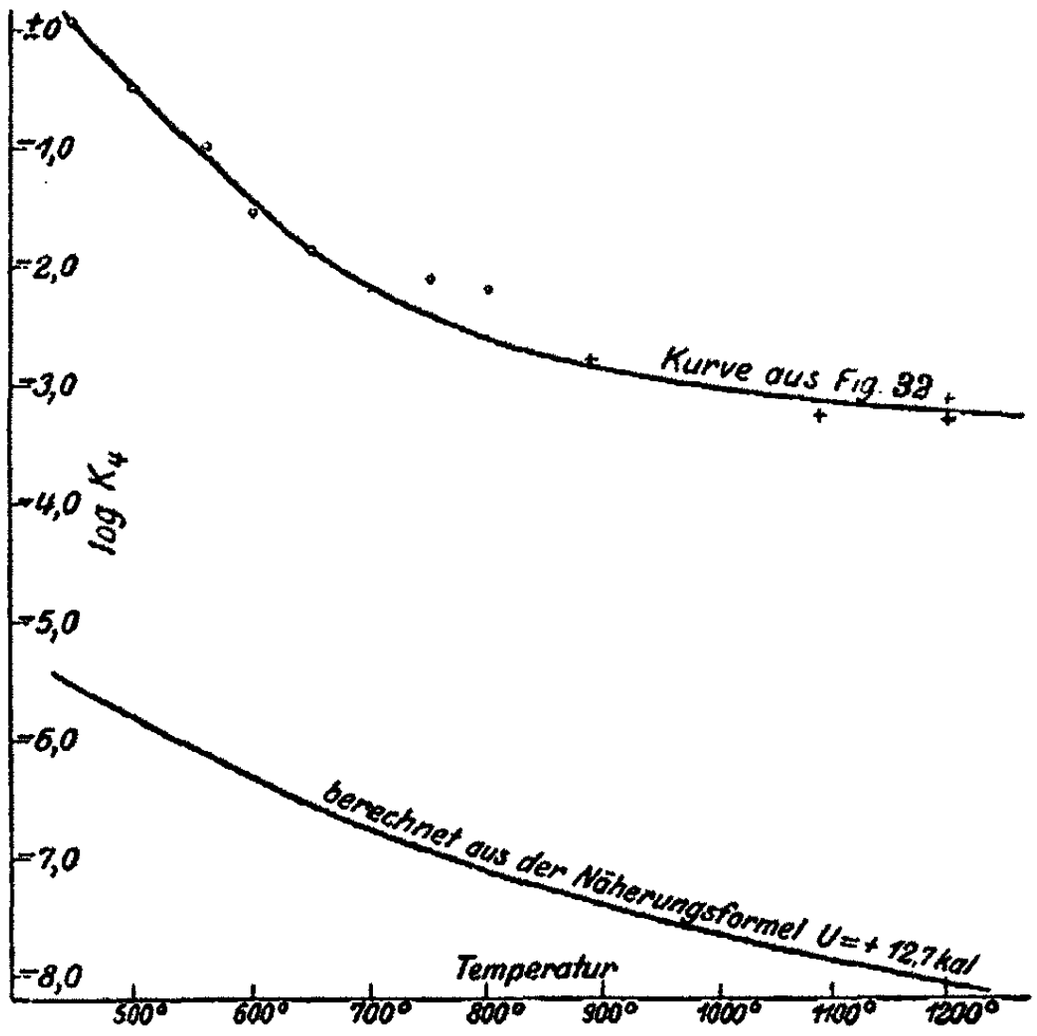


Fig. 34

Diese Werte weichen von den gefundenen sehr stark ab. Errechnet man aus ihnen nach den Gleichungen S. 69 den prozentualen Umsatz, dann wird die Abweichung noch viel deutlicher (Tabelle 17).

Die chemischen Konstanten können für diese starke Abweichung nur in geringerem Ausmaße verantwortlich gemacht werden, denn einerseits sind diese in mehreren gut studierten Gleichgewichten bestimmt worden und andererseits würde im

vorliegenden Falle auch ihre stärkere Veränderung die K_4-Werte nur um etwa eine halbe Zehnerpotenz verschieben. Es scheint hier die Wärmetönung der ausschlaggebende Faktor zu sein. Errechnet man nun umgekehrt mit Hilfe der Näherungsformel aus den experimentell gefundenen Konstanten K_4 die Wärmetönung, dann erhält man die in der Tabelle 18 verzeichneten Werte.

Tabelle 18

Einsetzen der experimentell gefundenen K_4-Werte in die Näherungsformel

Temperatur in °C	450°	500°	550°	600°	650°
Wärmetönung Q	+31,15	+31,45	+31,85	+31,75	+32,85
Temperatur in °C	887°	1089°	1200	1372°	—
Wärmetönung Q	+36,90	+41,50	+44,85	+51,00	—

Als Resultat dieser Rechenoperation sollte nun eigentlich, wenn die Nernstsche Näherungsformel den Verhältnissen genau entspricht, eine Konstanz der Wärmetönung für alle Temperaturen gefunden werden, nämlich die Wärmetönung für 0°. Die außerordentliche Zunahme dieser Wärmetönung deutet darauf hin, daß die Näherungsformel den Temperaturfunktionen der spezifischen Wärmen der einzelnen Gase nicht gerecht wird. Ihre Anwendung für dieses Gleichgewicht in dem gesamten Temperaturintervall von 450—1372° ist also nicht möglich. Zwischen den Temperaturen von 450 und 650° zeigen sich aber konstante Wärmetönungen.

Für die Beurteilung dieser Werte wurden weiterhin die Wärmetönungen aus der Gleichung der van't Hoffschen Reaktionsisochore

$$\log \frac{K_2'}{K_1'} = \frac{Q_v \cdot (T_2 - T_1)}{4{,}57 \cdot T_1 \cdot T_2}$$

berechnet.

Die erhaltenen Werte gibt die Tabelle 19 wieder.

Tabelle 19.

Wärmetönung Q berechnet aus der Reaktionsisochore

Temperaturintervall	450 bis 500°	500 bis 550°	550 bis 600°	600 bis 650°	650 bis 887°	887 bis 1089°	1089 bis 1200°
Wärmetönung	+27,00	+27,50	+35,00	+21,00	+18,00	+11,00	+0,80

Im Mittel: +28,00

Da bei der Berechnung die unmittelbar aus den Versuchen gewonnenen Werte angesetzt sind, sind darin alle Versuchsfehler enthalten.

Der Differentialquotient aus der Reaktionsisochore

$$\frac{d \ln K}{d T}$$

ist die Tangente an die Kurve, die die Beziehung der Gleichgewichtskonstanten zur Temperatur angibt, wie in Fig. 32 (S. 68) ersichtlich ist. Die Neigung dieser Tangente ist also für zwei gegebene Werte von T von Änderungen der Wärmetönung bestimmt. Aus Fig. 32 wird dann klar, daß zwischen 550 und 650° die starken Schwankungen der Wärmetönung von +35,0 kal und +21,0 kal herauskommen. Man kann deshalb an ihre Stelle unbedenklich den Mittelwert +28,0 kal setzen.

Die Wärmetönung nimmt mit steigender Temperatur ab. Die Differenz der spezifischen Wärmen der bei der Reaktion verschwindenden und bei ihr entstehenden Stoffe ändert sich also stark. Diese Änderung ist in der Näherungsformel nach Nernst nicht vollkommen berücksichtigt, es müssen demzufolge bei Einsetzung der gefundenen K-Werte aus ihr in Gebieten höherer Temperatur immer größere Wärmetönungen gefunden werden.

Für das Temperaturintervall zwischen 450 und 650° stimmen die aus der Isochore errechneten Wärmetönungen mit den Ergebnissen der Näherungsformel für 0° in der Größenordnung und Zahlenfolge überein. Sie weichen aber erheblich von dem aus den thermochemischen Bestimmungen gefundenem Werte von +12,7 Kal ab.

Nach S. 6 wurde dieser Betrag der Wärmetönung als Differenz aus einer größeren Zahl von Reaktionen gefunden. Von diesen ist die Dissoziationswärme des Wassers sehr genau bekannt. Ebenso scharf bestimmt erscheint die Bildungswärme des SO_2 aus rhombischem Schwefel. Für die Dissoziationswärme des H_2S gibt Preuner eine Genauigkeit von 3—4% an, während er für den Übergang von rhombischem Schwefel in gasförmige S_2-Moleküle einmal −30,5 Kal, ein andermal −28,8 Kal aus einer Summe verschiedener Reaktionen berechnet

hat. Da schon diese Differenz von 1,7 Kal mit 3 multipliziert die Wärmetönung der Hydrolyse des Schwefels auf +18,8 Ka vergrößert, so ist es vielleicht möglich, daß bei einer genaueren Kenntnis dieser Wärmetönung eine bessere Übereinstimmung erzielt wird.

Als die Versuche über die Hydrolyse des Schwefels begonnen wurden, war zunächst das Ziel gesteckt, einen ungefähren Einblick in die Verhältnisse zu bekommen, die beim Zusammentreffen von Schwefel und Wasser auftreten. Als dann erkannt wurde, daß sich das Gleichgewicht einfrieren ließ, wurden die einmal angewandten Meßmethoden soweit als möglich genau durchgeführt. Aus der Tabelle 8 (S. 46) ist ersichtlich, welch kleine Mengen von H_2S und SO_2 vor allem bei niederer Temperatur nach jedem Versuch titriert werden mußten. 1% Versuchsfehler, bei niederer Temperatur vielleicht sogar noch etwas mehr, muß deshalb immerhin in Rechnung gesetzt werden.

Wenn demzufolge diese Messungen auch nicht den Anspruch auf höchste Genauigkeit machen wollen, so haben sie doch die Hydrolyse des Schwefels zwischen 450 und 650° klargestellt. Vor allem konnte über die wichtige Reaktionsgeschwindigkeit Positives mitgeteilt werden.

II. Teil

Die Hydrolyse des Schwefels bei Gegenwart von amorpher Kohle

A. Die verwendeten amorphen Kohlen

Es war gezeigt worden, daß die Hydrolyse des Schwefels eine typische Wandreaktion darstellt, es ist also zu vermuten, daß auch amorpher Kohlenstoff bei diesem Gleichgewicht als Kontaktkörper wirken wird. Als amorpher Kohlenstoff wurde verwendet:

1. Zuckerkohle,
2. Holzkohle,
3. Aktive Kohle.

Zu 1. Die Zuckerkohle wurde hergestellt durch rasches Verkoken von Lompenzucker bei etwa 900—1000° in einem bedeckten Graphittiegel. Der Tiegel wurde in einem mit Koks beheizten Schachtofen auf

die Temperatur gebracht, und dann wurde portionsweise Zucker eingetragen. Nachdem aller Zucker auf diese Weise verkokt war, wurde der Tiegel noch 3—4 Stunden auf dieser Temperatur belassen. Das Endprodukt war ein klingender, harter, silberglänzender Koks. Dieser wurde auf 1 mm Korngröße zerkleinert und zur Verminderung des Aschegehaltes zunächst mit konzentrierter Salzsäure, dann in einer Platinschale mit Flußsäure mehrere Tage heiß extrahiert. Der Koks wurde nochmals geglüht und dann im Exsiccator aufbewahrt.

Die Zuckerkohle enthielt folgende Bestandteile:

C	99,04	99,30 %
H	0,20	0,15 „
Asche	0,15	0,10 „
S	—	—

Vor der Behandlung mit Säuren enthielt der Koks

Asche	0,49	0,45 %

Diese so hergestellte Zuckerkohle ist nach den Versuchen von Roth[1]) allerdings nicht mehr als amorph anzusprechen. Sie ist schon zum großen Teile in Graphit übergegangen. Damit hat sie aber die wichtigste Eigenschaft der amorphen Kohle, das Adsorptionsvermögen, weitgehend verloren. Wollte man ihr diese Eigenschaft erhalten, mußte man den Zucker bei niederer Temperatur verkoken. Dann verbleibt aber in dem Verkokungsprodukt ein nicht unbeträchtlicher Teil organischer Reste, so daß dort, wo eine eindeutige Reaktion mit Kohlenstoff erstrebt wird, diese durch Nebenreaktionen gestört werden würde.

Zu 2. Als Holzkohle wurde eine Lindenholzkohle verwendet, die im hiesigen Laboratorium im allgemeinen als Lötrohrkohle diente. Diese wurde in gleicher Weise mit Salzsäure und Flußsäure behandelt und alsdann im Stickstoffstrom bei 200° getrocknet. Sie enthielt nach dieser Behandlung

C	92,80	92,70 %
H	1,80	1,50 „
Asche	0,42	0,40 „
S	—	—

während sie vor der Extraktion mit Säuren enthielt

Asche	0,92	0,85 %

Eine analytische Untersuchung des als Differenz zu 100 verbleibenden Anteiles wurde unterlassen.

Zu 3. Die aktive Kohle stammte von der Firma Bayer, Leverkusen, und war bezeichnet mit A. Kohle T. Aktive Kohle adsorbiert in hohem Maße Ionen aus einer Lösung, so daß eine Extraktion mit Säuren keinen wesentlichen Effekt in der Entfernung der Asche erwarten ließ. Es wurde deshalb von einer solchen Behandlung abgesehen. Die

[1]) Z. f. angew. Chem. 41, 273 (1928).

Kohle wurde etwas zerkleinert und einige Zeit auf 200° erhitzt, um das adhärierende Wasser zu entfernen. Die Analyse ergab folgende Werte:

C	92,80	93,30 %
H	1,70	1,80 „
Asche	1,29	1,50 „
S	0,38	0,35 „

Auch hier wurde der als Differenz gegen 100 verbleibende Rest nicht weiter untersucht.

B. Analytische Methoden

Beim Zusammentreten von Schwefel, Wasserdampf und amorpher Kohle müssen nun noch folgende Reaktionen beachtet werden:

1. Adsorption von Schwefel an Kohle.
2. Reaktion zwischen Schwefel und Kohle (Bildung von Schwefelkohlenstoff) bzw. den Kohlenwasserstoffen der Kohle.
3. Reaktion zwischen SO_2 und Kohle bzw. ihren Kohlenwasserstoffen.
4. Die Hydrolyse des Schwefelkohlenstoffs.

Zur Aufstellung einer Schwefelbilanz ist also zunächst eine Bestimmung des Schwefels im Koks erforderlich. Der aufgenommene Schwefel kann nun vorhanden sein als

1. adsorbierter Schwefel,
2. in organischer Bindung,
3. in anorganischer Bindung (Asche).

Die quantitative, analytische Trennung dieser drei Vorkommen des Schwefels in der Kohle ist vor allem von Parr und Powell[1]) und von Wibaut und La Bastide[2]) ausgearbeitet worden.

Die Untersuchungen von Wibaut erstreckten sich zumeist auf die Trennung des adsorbierten Anteils vom organisch gebundenen Schwefel. Er adsorbierte Schwefel an amorphe Kohle durch Erhitzen im Bombenrohr bei Temperaturen bis 600°, und versuchte nun, diesen Schwefel durch Extraktion mit Schwefelkohlenstoff, Toluol, S_2Cl_2, durch Behandeln mit Alkali, mit Bromwasser zu entfernen. Es blieb immer eine

[1]) J. of Gasl. 149, 2957/79.
[2]) Rec. Trav. Chim. d. Pays-Bas 43, 9 (1924).

Substanz mit 10—25% Schwefel zurück, die nach Carius mit Salpetersäure im Bombenrohr analysiert wurde. Eine Trennung des adsorbierten Anteils vom organisch gebundenen Schwefel ist ihm also nicht gelungen.

Die Arbeiten von Parr und Powell dagegen hatten die Bestimmung der verschiedenen Formen des in anorganischer Verbindung in der Mineralsubstanz der Kohle enthaltenen Schwefels zum Ziele. Parr und Powell extrahierten den Sulfat- und Sulfidschwefel durch Kochen mit 20 prozent. Salzsäure innerhalb weniger Minuten.

Die Extraktion des Pyritschwefels mit verdünnter Salpetersäure ist nach Angaben derselben Autoren unter Anwendung einer Schüttelmaschine nach 2 Stunden beendet.

Powell konnte in einer neueren Arbeit[1]) nachweisen, daß sich der Sulfidschwefel auf obige Weise nicht quantitativ bestimmen läßt, etwas FeS bleibt ungelöst. Powell vermutet, daß ein Teil des Schwefeleisens infolge Adsorption an der Kohle von der Salzsäure nicht angegriffen wird. Der Grund dafür liegt aber wahrscheinlich viel eher in der Art, in der beim Verkoken das aus dem Pyritschwefel verbleibende Schwefeleisen mit Wasserdampf reagiert. Diese Hydrolyse gibt zunächst FeO

$$FeS + H_2O = FeO + H_2S$$

und dieses setzt sich weiterhin mit Wasserdampf ins Gleichgewicht

$$3FeO + H_2O \rightleftharpoons Fe_3O_4 + H_2,$$

das oberhalb 500° und bei genügend Wasserdampfüberschuß vermutlich auf seiten des Fe_3O_4 liegt. Wollte man den Sulfidschwefel bei Anwesenheit von dreiwertigem Eisen mit 20 prozent. Salzsäure bestimmen, dann würde der entwickelte Schwefelwasserstoff das Fe''' zu Fe'' reduzieren, während der entsprechende Schwefel zurückbleibt.

Es ist allerdings eine Bestimmung des FeS neben dem Fe_3O_4 möglich, wie L. Wöhler und seine Mitarbeiter[2]) zeigen konnten. Sie reduzierten das Fe_3O_4 mit salzsaurer $SnCl_2$-Lösung (1 n. an HCl) in der Kälte zu Oxydul, wobei das FeS

[1]) Journ. Am. Chem. Soc. 45, 1 (1923).
[2]) Z. f. anorg. Chem. 127, 273 (1923).

noch nicht angegriffen wird. Erst beim Kochen — nach Zugabe konzentrierter Salzsäure — entweicht aus ihm der Schwefelwasserstoff.

Leider war diese Analysenmethode zu spät in der Literatur gefunden worden, als daß sie hätte Verwendung finden können.

Schwierig und sehr unsicher erscheint die Trennung des adsorbierten Anteils von dem der organisch-chemischen Bindung. Nachdem sich Wibaut schon eingehend und ziemlich erfolglos mit dem adsorbierten Anteile beschäftigt hat, wurde nur noch ein Versuch unternommen, den adsorbierten Schwefel mit Natriumsulfidlösung in Form von Polysulfid herauszulösen. Da nach den Erfahrungen von Wibaut beim Behandeln von schwefelfreier, amorpher Kohle mit Schwefelkohlenstoff im Soxhlet und anschließender Extraktion mit Toluol (um den Schwefelkohlenstoff zu entfernen) 0,29% S in der Kohle verbleiben, wurde mit Natriumsulfidlösung zunächst eine Blindprobe gemacht. Hierzu wurde reine Zuckerkohle in einer mit Dampf geheizten Schottnutsche heiß mit 20 prozent. Natriumsulfidlösung behandelt (vgl. Fig. 35).

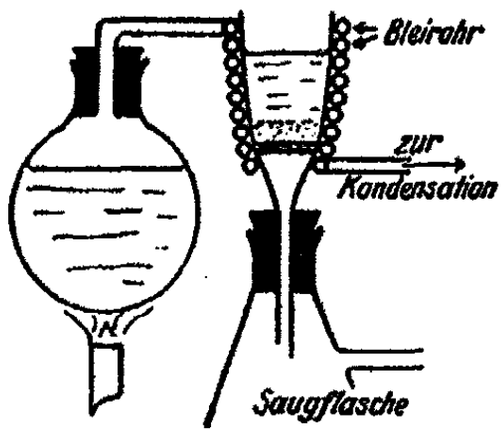


Fig. 35

Die Natriumsulfidlösung wurde mehrere Male gewechselt, dann durch verdünntere Natriumsulfidlösung ersetzt und diese wieder durch 10 prozent. Schwefel-freie Natronlauge verdrängt. Nach dem Auswaschen mit Wasser wurde 20 prozent. Salzsäure zugegeben, um eventuell adsorbiertes Schwefelnatrium zu zerstören, dann wurde wieder mit Wasser gewaschen und die Kohle im Trockenschrank getrocknet. Sie enthielt alsdann 0,18% S. Also ist auch Natriumsulfid für eine Bestimmung adsorbierten Schwefels nicht anwendber.

Obige Ausführungen ließen es ratsam erscheinen, auf eine Trennung der einzelnen Bindungsarten des Schwefels zu verzichten und nur den Gesamtschwefel mit Hilfe der bekannten Methode nach Eschka festzustellen.

Diese Eschkamethode, die ursprünglich im Platintiegel

vorgenommen wurde, haben Foerster und Probst[1]) dahin abgeändert, daß sie die Verbrennung der Kohle mit Eschkamischung im Sauerstoffstrom im Schiffchen vornehmen. Sie konnten nachweisen, daß im Platintiegel durch Verflüchtigung organischen Schwefels stets zu niedere Werte erhalten wurden. Bei der Anwendung der so abgeänderten Methode (vgl. Fig. 36) wurden bei den hier zu untersuchenden Proben schon im Anfang der Verbrennung Nebel im Rohre beobachtet, die auch durch die vorgelegte ammoniakalische Wasserstoffsuperoxydlösung hindurchgingen.

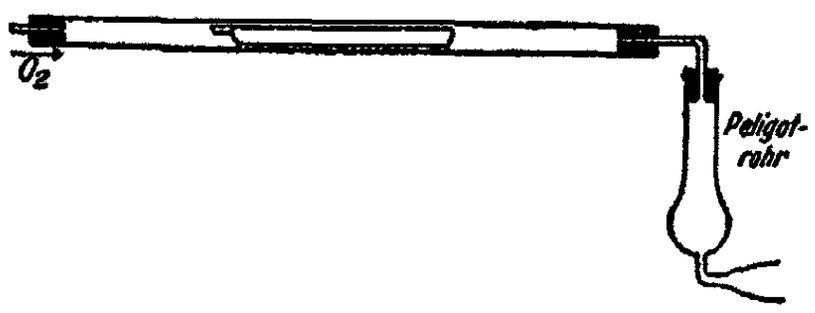


Fig. 36

Die Zuckerkohle verbrannte sehr schwer und der adsorbierte Schwefel wurde schon, bevor die Verbrennung eintrat, beim Anheizen elementar (oder vielleicht auch organisch gebunden) als Nebel ausgetrieben. Bei größeren Schwefelgehalten war die Erscheinung stärker. Es mußten die Nebel auf jeden Fall sekundär verbrannt und mit Eschkamischung adsorbiert werden. Das wurde auf folgende Weise erreicht.

In das große Porzellanrohr P (vgl. Fig. 37) wurde ein gut passendes, kurzes Porzellanrohr Q_1 (mit durchlochtem Boden) vermittelst Asbestpapier festgeklemmt.

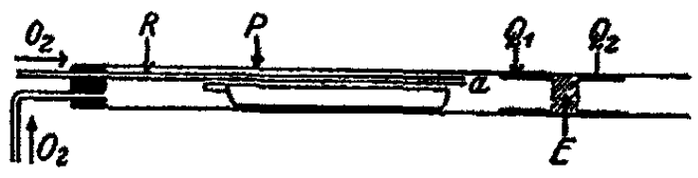


Fig. 37

Dann wurde durch ein weiteres so kurzes Porzellanrohr Q_2 etwa 1 g Eschkamischung gegen das erste Rohr Q_1 schwach angedrückt. Die mit Hilfe eines zweiten, durch das enge

[1]) Brennstoffchemie 23, 1 (1923).

Porzellanrohr R zugeführten Sauerstoffstromes bei a verbrannten Nebel traten dann intensiv mit der von Anfang an auf dunkle Rotglut gehaltenen Eschkamischung E in Berührung. An der Austrittsöffnung des Rohres P wurden alsdann keine Nebel mehr beobachtet.

C. Die Durchführung der Versuche bei höherer Temperatur und ihre Ergebnisse

Die ersten Versuche über die Hydrolyse des Schwefels in Gegenwart amorpher Kohle waren ausgeführt worden, ehe die im vorangehenden Abschnitte über die Ermittlung dieses Gleichgewichts angegebenen Erfahrungen vorlagen. Sie können daher nur als Vorversuche gewertet werden. Da sie aber manchen wertvollen Aufschluß gegeben haben, sollen sie näher beschrieben werden.

Sie wurden in der Weise durchgeführt, daß in das Reaktionsrohr (vgl. Fig. 38) der auf S. 28 in Fig. 17 dargestellten Apparatur eine gewogene Menge der Kohle eingegeben und das Ende mit einem kleinen Asbestpfropfen verschlossen wurde.

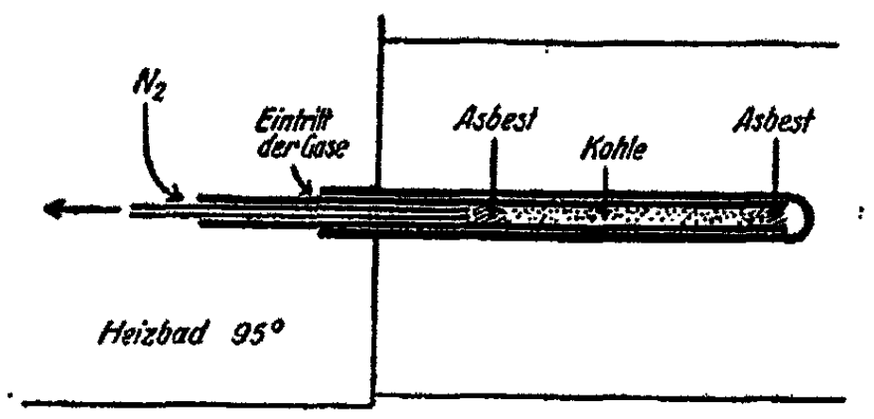


Fig. 38

Die Durchführung eines Versuchs geschah auf die gleiche Weise wie auf S. 27 beschrieben. Nachdem die gesamte Apparatur mit Stickstoff ausgespült war, wurden der Thermostat, die Heizbäder und schließlich das Reaktionsgefäß auf die entsprechenden Temperaturen gebracht, und nun das vermittelst der Strömungsmesser gemessene Gasgemisch H_2S und SO_2 im Verhältnis 2 : 1 darübergeleitet. Die den Ofen verlassenden Gase passierten dann wieder — wie aus Fig. 17 zu ersehen

ist — das Schwefelfilter und die vorgelegte 10 prozent. Natronlauge. In dieser Vorlage wurden der Schwefelwasserstoff, das Schwefeldioxyd und das Thiosulfat wiederum nach Kurtenacker (vgl. S. 22) bestimmt.

Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 20 zusammengestellt.

Die Versuche Nr. 4—6 dieser Tabelle mit Zuckerkohle zeigen in Spalte 12, daß das in der Vorlage gefundene SO_2 und H_2S ungefähr im Verhältnis 1 : 2 steht, während die Versuche bei 600° und 800° (Nr. 3 und 2) eine geringere Menge SO_2 in der Vorlage ergeben. Bei Nr. 4—6 tritt also die Zuckerkohle mit den Komponenten des Hydrolysengleichgewichts des Schwefels kaum in Reaktion, es sei denn, daß die Kohle Schwefel adsorbiert (Versuch Nr. 5). Man kann also mit gewisser Berechtigung bei Nr. 4—6 den prozentualen Umsatz des Gleichgewichts

$$2H_2S + SO_2 \rightleftharpoons 3S + 2H_2O$$

berechnen, und man erhält für 450° einen dem Gleichgewichtszustand annähernd entsprechenden Wert (Spalte 15). Bei 300° ist der katalytische Einfluß der Kohle zwar auch sehr groß, genügt aber noch nicht zur vollständigen Einstellung, denn es müßte ein noch höherer Wert als für 450° gefunden werden, während der beobachtete etwas niedriger liegt. Das gleiche gilt für 150°. In Versuch 3 entspricht die gefundene Menge H_2S ungefähr auch dem Gleichgewichtszustand (73,6%), die Menge an SO_2 liegt aber tiefer, ein Teil von ihm ist also durch Umsatz mit der Kohle verbraucht worden.

Über die Reaktion zwischen SO_2 und Kohle haben N. Juschkewitsch und seine Mitarbeiter[1]) Versuche angestellt. Sie wollten durch Reduktion von SO_2 mittelst Kohle elementaren Schwefel herstellen und finden, daß Koks hierzu ungeeignet ist, während mit Holzkohle oberhalb 800° kein SO_2 mehr nachzuweisen ist. Dieser Befund steht in vollkommener Übereinstimmung mit den Versuchsergebnissen der Tabelle 20.

Bei den Versuchen 3 und 4 mit Zuckerkohle hat sich das Hydrolysengleichgewicht des Schwefels annähernd eingestellt (Spalte 15), für die Temperatur 800° (Versuch 2) sollte nun

[1]) J. f. Chem. Industrie (Rußland) 2, 719.

Tabelle 20.

H_2S und SO_2 zusammen bei Gegenwart von amorpher Kohle auf höhere Temperaturen erhitzt

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11		12	13	14	15
Nummer des Versuchs	Art der Kohle	Temperatur °C	Versuchsdauer Minuten	Einwage Kohle g	Rückwage Kohle g	Differenz von 5 u. 6 %	Schwefelgehalt der Rückwage %	Schwefelgehalt der Rückwage matom	Schwefel im Filterrohr matom	Mengen SO_2 u. H_2S angewandt mmol		Mengen SO_2 u. H_2S i. d. Vorlage wiedergef. mmol	Farbe der Vorlage	Kondensat mit flüss. Luft	Sonderbeobachtungen und Bemerkungen
1	Zuckerkohle	1000	60	qualitativ						SO_2 H_2S	8,50 17,00	— —		viel H_2S wenig CS_2	
2	„	800	89	2,2630	2,2241	−1,7	0,95	0,66	21,63	SO_2 H_2S	12,57 25,14	3,60 11,66	farblos		53,6 % Umsatz
3	„	600	60	1,9641	1,9655	+0,07	—	—	19,60	SO_2 H_2S	8,42 16,86	1,20 4,46	„		73,6 % Umsatz
4	„	450	60	2,3461	2,3469	0,0	—	—	20,65	SO_2 H_2S	8,53 17,05	1,30 2,63	„		84,6 % Umsatz
5	„	300	60	2,1496	2,3046	+7,2	6,7	4,83	14,44	SO_2 H_2S	8,54 17,09	2,71 3,40	„		80,0 % Umsatz
6	„	150	60	qualitativ						SO_2 H_2S	8,34 16,69	4,8 9,9	„		41,0 % Umsatz
7	Holzkohle	1000	60	„						SO_2 H_2S	8,53 17,05	— —		viel H_2S wenig CS_2	
8	„	800	90	1,6754	1,4965	−10,6	13,49	6,29	0,18	SO_2 H_2S	12,80 25,60	0,0 23,16	tiefgelb		
9	„	600	90	1,6604	1,8853	+13,5	17,6	10,35	5,5	SO_2 H_2S	12,78 25,55	0,0 18,4	gelb		

10	Holzkohle	450	60	1,4678	1,7961	+22,4	21,0	11,94	6,86	SO_2 H_2S	3,56 17,12	0,6 5,0	schwach gelb		
11	„	800	60	1,6870	2,0504	+21,5	—	—	6,74	SO_2 H_2S	8,48 16,95	0,0 5,6			
12	„	800	60	qualitativ						SO_2 H_2S	— 16,94	— 16,50			
13	Aktive Kohle	1000	75	„						SO_2 H_2S	im Verhältnis 1 : 2, nicht genau gemessen			viel H_2S 0,5 ccm CS_2	
14	„	1000	180	„						SO_2 H_2S	qualitativ —	— —		S, SO_2 0,5 ccm CS_2	Kohle fast aufgebraucht
15	„	1000	80	„						SO_2 H_2S	— qualitativ	— —		sehr viel H_2S wenig CS_2	H_2S verstopfte d. Vorl. f. flüss. Luft
16	„	1000	77	0,8578	0,4730	−45,0	—	—	0,33	SO_2 H_2S	11,0 22,0	0,5 14,35	tiefgelb		
17	„	800	75	qualitativ						SO_2 H_2S	im Verhältnis 1 : 2, nicht genau gemessen			viel H_2S Spur CS_2	
18	„	800	105	0,8181	0,5926	−27,5	17,86	3,3	1,5	SO_2 H_2S	14,93 29,86	0,0 30,0	tiefgelb		
19	„	800	60	0,8827	0,8539	+ 2,5	2,93	0,78	0,0	SO_2 H_2S	— 16,98	— 12,46	farblos		
20	„	800	60	0,7855	0,7216	− 2,6	16,80	3,80	0,1	SO_2 H_2S	8,46 —	0,80 2,00	gelb		
21	„	600	90	0,8009	0,9064	+13,2	27,2	7,68	8,36	SO_2 H_2S	11,27 22,52	0,0 17,42	schwach gelb		
22	„	450	60	0,7252	1,1462	+58,0	—	—	1,89	SO_2 H_2S	8,52 17,05	1,1 5,4	schwach gelb		
23	„	300	60	0,7999	1,3238	+65,5	—	—	0,0	SO_2 H_2S	8,55 17,11	1,8 4,77	farblos		
24	„	300	60	—	—	—	—	—	—	SO_2 H_2S	8,40 —	8,10 0,0	„		

eine ebensolche Einstellung erwartet werden. Es wird aber mehr H_2S gefunden, als dieser Einstellung des Gleichgewichts entsprechen würde. Versuch Nr. 17 mit aktiver Kohle zeigt in Bestätigung der Ergebnisse anderer Forscher (Wibaut, Powell), daß sich schon ab 800° kleine Mengen Schwefelkohlenstoff bilden können. Dieser Schwefelkohlenstoff muß aber mit dem aus Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd gebildeten Wasser ins Gleichgewicht treten. Die Reaktionen

$$CS_2 + H_2O = COS + H_2S \quad \text{und}$$
$$COS + H_2O = CO_2 + HS$$
$$\overline{CS_2 + 2H_2O = CO_2 + 2H_2S + 17{,}3\ \text{Kal}^1)}$$

sind von Witzeck[2]) studiert worden. Er fand, daß die Hydrolyse schon bei 150° beginnt und bei 400—450° vollständig ist. Es ist somit nur wahrscheinlich, daß die Zunahme des Schwefelwasserstoffs bei 800° (Versuch 2) auf die Mitwirkung des Schwefelkohlenstoffs zurückzuführen ist, um so mehr, als bei 1000° so viel Schwefelkohlenstoff in Versuch 1 entstand, daß in den Gasen noch nachweisbare Mengen von ihm enthalten waren.

Bei der Holzkohle (Versuch 10 und 11) wird das Hydrolysengleichgewicht des Schwefels schon bei niederer Temperatur durch Nebenreaktionen erheblich gestört. Solche Nebenreaktionen sind

1. Reduktion des SO_2 durch Kohlenstoff,
2. Reduktion des SO_2 durch den aus der Kohle entweichenden H_2 und CO,
3. Adsorption des Schwefels.

Durch das Verschwinden des SO_2 aus dem Hydrolysengleichgewichte des Schwefels

$$4H_2S + 2SO_2 \rightleftharpoons 3S_2 + 4H_2O$$

wird dieses nach links verschoben, während der Vorgang 3, die Adsorption, eine Gleichgewichtsverschiebung nach rechts bewirkt. Als Ergebnis der Versuche zeigt sich nun, daß das SO_2 vollkommen verschwindet, ein Teil des Schwefels entweicht

---

[1]) Berechnet aus bekannten Daten (Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen, 5. Aufl.).

[2]) Journ. f. Gasbeleuchtung 46, 21 (1903).

als H_2S, ein anderer Teil bleibt an der Kohle adsorbiert. Bei höherer Temperatur, etwa 600 und 800° (Versuch 8 und 9) nimmt nun der Schwefelwasserstoff beträchtlich zu. Diese Zunahme erklärt sich daraus, daß in dem Adsorptionsgleichgewicht des Schwefels mit der Kohle mit steigender Temperatur der Partialdruck des Schwefels zunimmt, der dann wieder mit Wasserdampf im Gleichgewicht H_2S und SO_2 bilden kann, wobei das entstandene SO_2 durch sekundäre Reduktion verschwindet. Man kann aber für 800° auch weiterhin annehmen, daß die Zunahme des Schwefelwasserstoffs durch Hydrolyse des bei diesen Temperaturen bereits in geringem Ausmaße auftretenden Schwefelkohlenstoffs bedingt ist.

Die vorgelegte Natronlauge war nun mit zunehmender Temperatur immer tiefer gelb gefärbt. Zunächst wurde angenommen, daß sich Polysulfid gebildet habe. Das traf aber nicht zu, denn beim Erhitzen eines aliquoten Teiles der Vorlage mit Sulfitlösung trat keine Entfärbung ein, es konnte auch keine Zunahme des Thiosulfatgehaltes festgestellt werden. Ebensowenig ergab sich ein sicherer Hinweis dafür, daß ein Salz der Thiokohlensäure vorlag. Welche Stoffe die Gelbfärbung veranlaßten, konnte nicht festgestellt werden. Interessant hierbei sind die Versuche Nr. 19 und 20, bei denen aktive Kohle allein mit H_2S oder allein mit SO_2 behandelt wurde. Mit H_2S war die Vorlage farblos, mit SO_2 merklich gelb gefärbt, so daß vielleicht die Gelbfärbung auf eine unter Mitwirkung von Sauerstoff entstandene organische Verbindung zurückzuführen ist. Im übrigen zeigen diese beiden Versuche, daß der Schwefelwasserstoff vermutlich nur in dem Maße, als er in freien Schwefel dissoziiert, mit der Kohle reagiert, während das SO_2 fast vollkommen verschwindet (vgl. Spalte 9 und 10).

Die bei der Hydrolyse des Schwefels in Gegenwart von Holzkohle gemachten Beobachtungen traten nun bei der aktiven Kohle in verstärktem Maße auf. Neue Erscheinungen wurden nicht gefunden.

Durch die Versuche Nr. 1, 7, 13, 14, 15 und 17 wurde bei allen drei Kohlearten die Bildung von Schwefelkohlenstoff qualitativ nachgewiesen. Hierbei wurde die Vorlage mit der Natronlauge weggelassen und das aus dem Heizbad aus-

tretende Gasgemisch mit flüssiger Luft (wegen der zu erwartenden kleinen Mengen) gekühlt (vgl. Fig. 39).

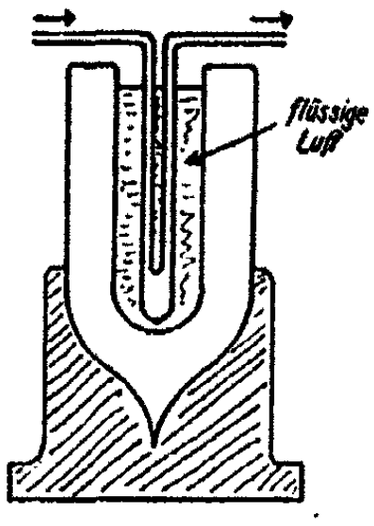


Fig. 39

Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff hatten sich in fester Form niedergeschlagen. Durch Erwärmen des Kondensationsrohres auf Zimmertemperatur verdampfte der Schwefelwasserstoff, während sich der Schwefelkohlenstoff in Form eines Tröpfchens auf dem Boden des Rohres sammelte, der dann durch seinen typischen Geruch und durch sein Lichtbrechungsvermögen als solcher identifiziert wurde.

Auf Kohlenoxysulfid wurde nicht besonders geprüft. Es trat bei diesen Versuchen wahrscheinlich ebenfalls mit auf, war aber für die vorliegende Arbeit ohne besonderes Interesse.

D. Die Durchführung der Versuche bei Zimmertemperatur und ihre Ergebnisse

Die Versuche über die Kontaktwirkung amorpher Kohle wurden weiterhin bei Zimmertemperatur wiederholt. Dabei mußte aber beachtet werden, daß die Gase vollkommen trocken zur Reaktion gebracht werden mußten. Die Gefäße mit dem Trockenmittel Phosphorpentoxyd wurden an das Reaktionsgefäß angeschmolzen (vgl. Fig. 40). Hierauf wurde dieses mit der amorphen Kohle beschickt und im Stickstoffstrom soweit als möglich ausgeglüht. Nach dem Erkalten strömte ein langsamer Strom von Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd in nicht genau gemessenem Verhältnis über die Kohle.

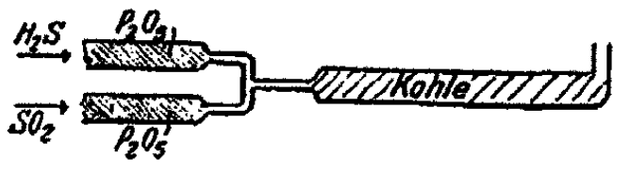


Fig. 40

Bei Verwendung von Zuckerkohle und Holzkohle konnte nach 20 Minuten keinerlei Einwirkung beobachtet werden, während die aktive Kohle nach etwa 2—3 Minuten eine immer

stärker werdende Schwefelabscheidung erzeugte. Vermutlich wird durch die infolge der Adsorption gon H_2S und SO_2 an der aktiven Kohle freiwerdende Kompressionswärme die Reaktion eingeleitet.

III. Teil

Das Zusammenwirken von Pyrit, amorpher Kohle und Wasserdampf

A. Allgemeines

Die Verhältnisse, die beim Zusammenwirken von Pyrit, Kohle und Wasserdampf auftreten, wurden in der Weise studiert, daß die experimentellen Ergebnisse der einzelnen Reaktionen

1. Pyrit und Wasserdampf,
2. amorphe Kohle und Wasserdampf;
3. amorphe Kohle, Pyrit und Wasserdampf

miteinander verglichen wurden.

Wenn man amorphe Kohle mit Wasserdampf behandelt, dann ist der Vorgang:

$$C + H_2O \longrightarrow CO + H_2$$

in seiner Geschwindigkeit von der Natur der verwendeten Kohlen abhängig. Das nun noch hinzutretende Wassergasgleichgewicht ist zwischen den durch die Existenzgrenzen des Pyrits bestimmten Temperaturen bis 600° noch schwer beweglich. Ob die Asche der verwendeten Kohlen die Einstellungsgeschwindigkeit wesentlich oder nur wenig beeinflußt, läßt sich schwer entscheiden. Wollte man die Einwirkung des Wasserdampfes auf die amorphen Kohlen kennenlernen, dann mußte man sie einzeln unter gleichen Versuchsbedingungen mit Wasserdampf in Reaktion bringen und die dabei entstandenen Beträge an CO_2, CO und H_2 messen.

Nun entweicht aber aus amorpher Kohle schon beim Erhitzen im Stickstoffstrom eine gewisse Menge der gleichen Gase, und diese sind bestrebt, sich miteinander ins Gleichgewicht zu setzen. Der Einfluß des Wasserdampfes auf die

Ausbeute an CO_2, CO und H_2 ergibt sich demzufolge als Differenz zweier Versuche, bei denen die gleiche Kohle

2a) im Stickstoffstrom,
2b) im Wasserdampfstrom

erhitzt wurde.

Beim Verkoken von Kohle in der Kokerei findet nun zwischen den Temperaturen von 500—600° keine wesentliche Wasserdampfentwicklung mehr statt. Die Versuche unter 3. entsprechen also nicht den in der Technik auftretenden Verhältnissen. Um einen ungefähren Vergleich mit den Vorgängen in der Kokskammer ziehen zu können, war es fernerhin notwendig, als Versuchsreihe 4

4. Kohle und Pyrit im Stickstoffstrom

zu erhitzen.

Der Pyrit dissoziiert bei 500° nur wenig, bei 600° weitgehend in Schwefeleisen und freien Schwefel, die Versuche brauchten demzufolge nur zwischen diesen beiden Temperaturen ausgeführt zu werden. Um nun den Verhältnissen in der Kokskammer tunlichst nahe zu kommen, muß man bedenken, daß eine Charge in der Kokskammer 20 Stunden verweilt und während dieser Zeit auf etwa 1100° erhitzt wird. Dem wurde dadurch Rechnung getragen, daß während des Versuchs die Temperatur im Reaktionsgefäß etwa innerhalb 50 Minuten von 500° auf 600° gesteigert wurde. Nachdem alsdann die Temperatur jedesmal noch etwa 20 Minuten auf 600° belassen worden war, wurde der Versuch abgebrochen.

Als Versuchsapparatur wurde dieselbe verwendet, die in Fig. 27 (S. 53) dargestellt ist. Auf S. 56 ist die Beobachtung wiedergegeben, daß der Kühler (Fig. 28) aus Quarz durch den Wasserdampf aufgerauht worden war. Zur Vermeidung dieser Aufrauhung wurde für die vorliegenden Versuche deshalb ein ebensolcher Kühler aus gewöhnlichem Geräteglas benutzt. Die Benutzung gewöhnlichen Glases war in diesem Falle möglich, da eine genügend rasche Abkühlung der Capillare bei den Reaktionstemperaturen 500° und 600° schon durch Hindurchsaugen eines raschen, wasserdampffreien Luftstromes erreicht wurde.

Vermutlich ist mit dieser Versuchsanordnung auch das Wassergasgleichgewicht — soweit es sich überhaupt vollständig eingestellt haben sollte — eingefroren worden.

B. Die verwendeten Materialien

1. Der Pyrit

Der für diese Versuche verwendete Pyrit stammte aus Schutzbach a. d. Sieg. Es wurden nur besonders schöne, einwandfreie Krystalle ausgelesen. Diese wurden auf Reiskorngröße zerkleinert, wiederum ausgelesen und dann im Eisenmörser zerstoßen. Es gelangte der beim Abziehen zwischen den beiden Sieben von 155 und 210 Maschen/qcm anfallende Anteil zur Verwendung.

Der Pyrit enthielt 53,1 % Schwefel, während die Formel FeS_2 53,4 % verlangt.

2. Die amorphe Kohle

Wenn eine Kohle verschwelt oder in der Kokerei verkokt wird, entweicht aus ihr zunächst bis 450° der Teer, aber erst ab 500° zerfällt der Pyrit, so daß dieser also zum größten Teile wahrscheinlich nur mit einem Halbkoks in Reaktion treten kann. Um nun das Zusammenwirken von Pyrit, amorpher Kohle und Wasserdampf auch an einem Beispiele der Praxis zu studieren, wurde außer den auf S. 74 ff. angegebenen, amorphen (gereinigten) Kohlen auch gerade zur Verfügung stehender, in der Fischerschen Drehtrommel erhaltener Braunkohlenhalbkoks verwendet, und zwar

1. ein Halbkoks einer mulmigen Braunkohle der Riebeckschen Montanwerke (Grube in Stedten) mit einem Aschegehalt von 19,0 bis 19,5 %;
2. ein Halbkoks einer stark lignitischen, niedersächsischen Braunkohle (genauer Fundort unbekannt) mit einem Aschegehalt von 5,4 bis 5,8 %.

Diese beiden Verkokungsprodukte wurden zunächst auf die gleiche Korngröße gebracht wie der Pyrit und dann zur Entfernung der Asche ebenfalls (wie auf S. 75 beschrieben) mit Flußsäure und Salzsäure — diesmal mehrere Tage lang auf dem Wasserbade — behandelt. Die Flußsäure reagierte mit diesem Halbkoks unter lebhaftem Aufschäumen und beträchtlicher Wärmeentwicklung, während Siliciumtetrafluorid in großer Menge fortging. Die Flußsäure wurde durch Dekantieren in der Platinschale, die Salzsäure durch die gleiche Operation im Becherglas zum allergrößten Teil entfernt. Nachdem der Koks durch Absaugen auf einer Porzellannutsche lufttrocken gemacht worden war, wurde das noch verbliebene Wasser und die Säure durch Erhitzen im Stickstoffstrom auf etwa 800° ausgetrieben.

Hierbei trat eine beträchtliche Volumenabnahme ein, die, wenn die Trocknung in einem hohen, mit der Kohle gefülltem Rohre vorgenommen wurde, beim Koks der Stedtener Kohle 12 %, bei dem der lignitischen Kohle 10 % betrug. Eine nachträgliche Quellung dieses auf 800° erhitzt gemessenen Produktes durch Kochen mit Salzsäure konnte nicht erzielt worden.

Es enthielt dann:

1. der Halbkoks aus Stedtener Braunkohle 0,89 und 0,98 % Asche,
2. der Halbkoks aus lignitischer Braunkohle 1,55 und 1,61 % Asche.

3. Der Wasserdampf

Es war besonders wichtig, bei allen Versuchen möglichst immer die gleiche Menge Wasserdampf anzuwenden. Die Messung dieses Wasserdampfes wurde so vorgenommen, daß sich ein langsamer Stickstoffstrom bekannter Geschwindigkeit in einem genau auf 97° gehaltenen Rundkolben (Gefäß *A* der Fig. 41) mit Wasserdampf beladen konnte. Diese Temperatur von 97° wurde mit einem reichsgeeichten, in Zehntelgrade geteilten Quecksilberthermometer gemessen, während die Heizung mit Hilfe des schon mehrfach dargestellten größeren Wasserbades bewirkt wurde.

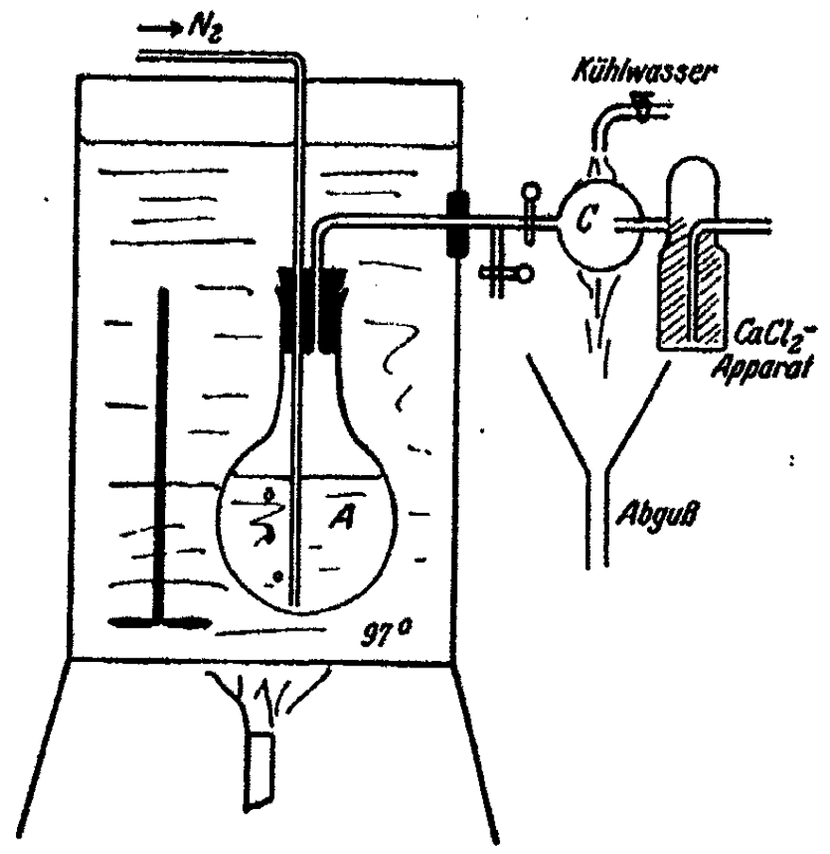


Fig. 41

Der Stickstoff wurde in einem der S. 14 beschriebenen Strömungsmesser gemessen, ohne die Feinheit einer Temperatur- und Barometerkorrektur. Der Stickstoffströmungsmesser war mit konzentrierter Schwefelsäure als Sperrflüssigkeit gefüllt und wurde bei allen Versuchen auf immer den gleichen Skalenteil eingestellt. Durch Wägung wurde dann bestimmt, wieviel Wasser bei dieser Stellung des Strömungsmessers vom Stickstoff mitgenommen wurde, indem ein $CaCl_2$-Rohr mit besonders großer, mit fließendem Wasser gekühlter Kondens-

kugel *C* (vgl. Fig. 41) angeschlossen wurde. Auf diese Weise konnte eine Eichung des Strömungsmessers auf Stickstoff und nachherige Feststellung des mitgenommenen Wasserdampfes aus Tabellen umgangen werden.

C. Die einzelnen Reaktionen

1. Pyrit und Wasserdampf

Die Versuche von Foerster und Geissler[1]) über die alleinige Reaktion zwischen Pyrit und Wasserdampf sind als Kurvenbild in Fig. 42 veranschaulicht. Die Ordinate ist die Zeit in Stunden, während die Abszisse den Prozentgehalt an Schwefel im verbleibenden Rückstand darstellt, wobei der Anfangsgehalt an Schwefel = 10 gesetzt wurde.

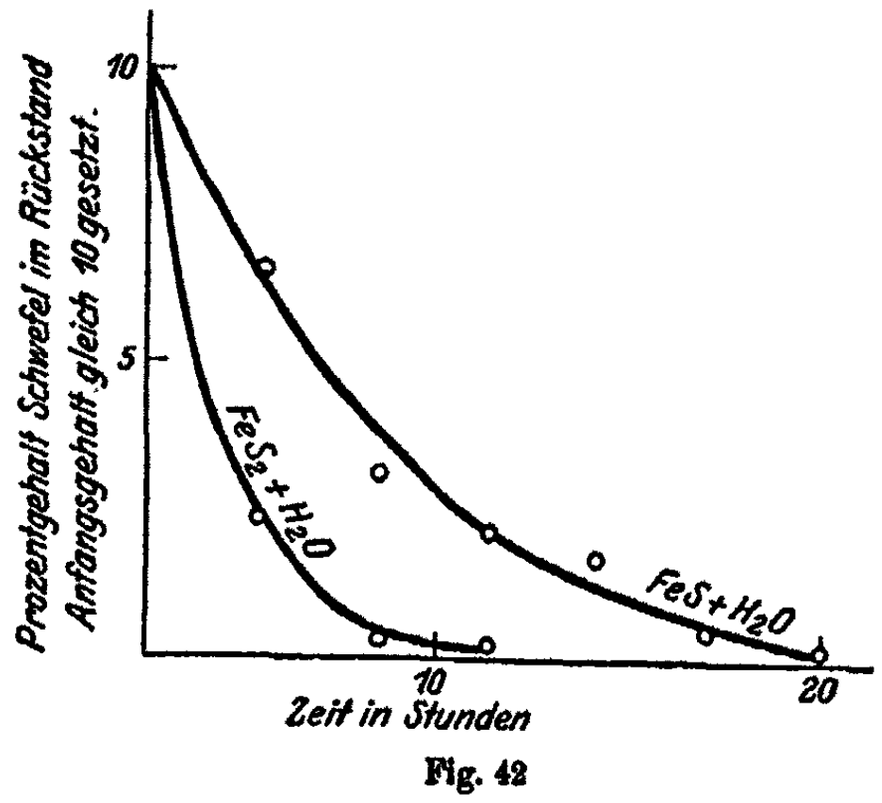


Fig. 42

Die von Foerster und Geissler angewandten Mengen Wasserdampf sind reichlich groß (500 g H_2O = 622 Liter gasförmiges Wasser in der Stunde = 40 cm Gasgeschwindigkeit in der Sekunde) und entsprechen kaum den Verhältnissen in der Praxis. Immerhin zeigen sie, daß bei einem so großen Wasserdampfüberschuß der Pyrit bei 500° nach etwa 2 bis 3 Stunden weitgehend zerfallen ist.

Foerster und Geissler haben die für vorliegende Arbeit besonders wichtige Gasphase nicht studiert. Aus diesem

[1]) a. a. O.

Grunde wurden ihre Versuche wiederholt und die Reaktion gasanalytisch verfolgt.

Bei Verwendung der auf S. 53 dargestellten Apparatur für diese Reaktion zeigte sich zunächst in dem Reaktionsgefäß ein starkes Temperaturgefälle in der Richtung des einströmenden Wasserdampfes (vgl. folgende Fig. 43 und Tabelle 21). Das liegt daran, daß erstens mehr Wasserdampf als früher Stickstoff in der Zeiteinheit den Querschnitt passierte, und daß weiterhin der Wasserdampf eine viel größere spezifische Wärme und besseres Wärmeleitvermögen besitzt. Deshalb wurde auch an der Eintrittsstelle des Wasserdampfes die Heizungswicklung verdoppelt. Die Ergebnisse der Temperaturmessung sind in Tabelle 21 enthalten.

Tabelle 21

Entfernung vom Punkt 0 im Ofen in cm	Temperatur in ° C		
	mit alter Wicklung	Ofen neu gewickelt	
0	495	500	602
5	488	502	603
10	469	500	602
15	448	508	607
18	—	510	611

In Fig. 43 ist nun die schon Seite 53 dargestellte, hier verwendete Apparatur mit den für diese Versuche nötigen Abänderungen wiedergegeben. Bei *e* befand sich die eingewogene Menge Pyrit, zusammengehalten durch einen kleinen lockeren Asbeststopfen. Der Stickstoff wurde im Strömungsmesser *M* gemessen, nahm in *A* die Tension des Wassers bei 97° an und nach Passieren des Ofens wurde er mitsamt den entstandenen gasförmigen Reaktionsproduktes rasch auf 99° gekühlt und durch die Vorlage B (mit 10 prozent. Natronlauge) geführt. Das Heizbad II mußte auf höherer Temperatur gehalten werden als Bad I, da sich sonst im Kühler Wasser niedergeschlagen hätte, was unter allen Umständen vermieden werden mußte. Nach Beendigung eines jeden Versuches konnte während des Auskühlens des Ofens durch die Nebenleitung *N* trockener Stickstoff zum Ausspülen durch den Ofen geleitet

werden, indem die beiden Quetschhähne Q_1 und Q_2 geschlossen, Q_3 aber geöffnet wurde.

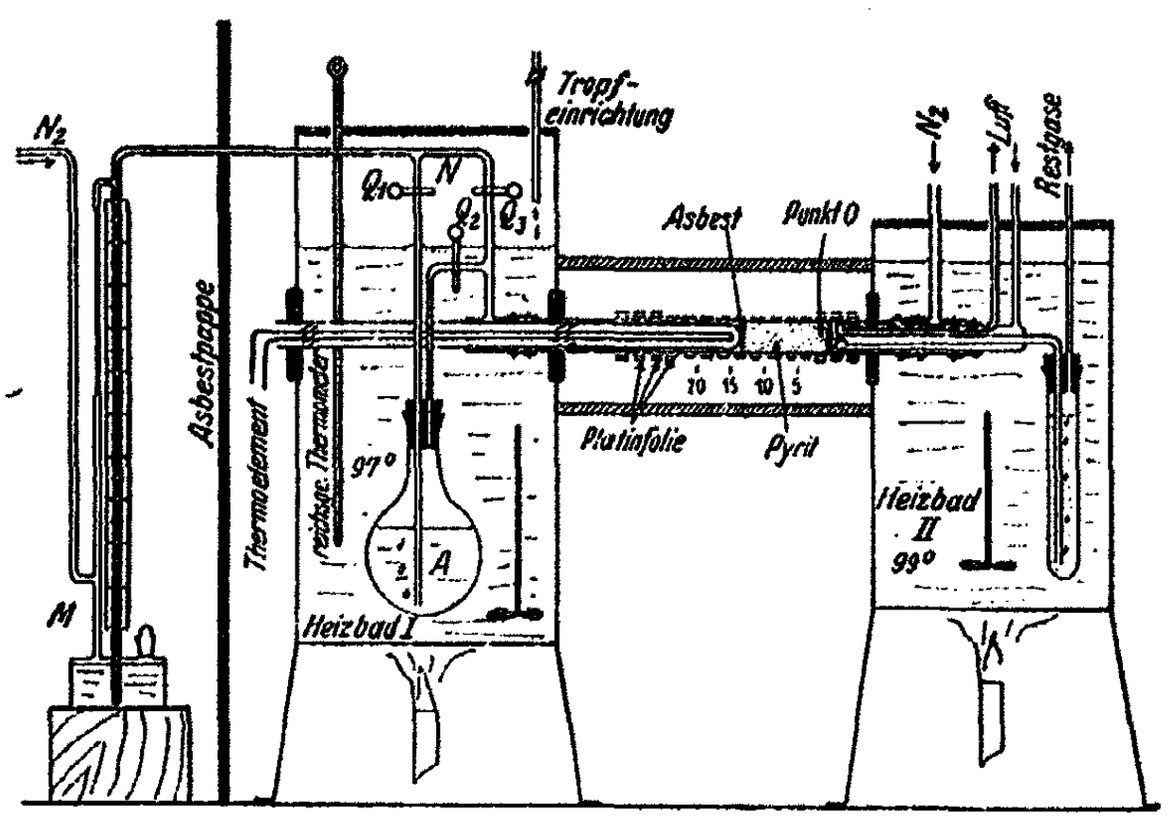


Fig. 48

Das in den beiden Heizbädern verdampfende Wasser wurde mittelst einer Tropfvorrichtung aus einer Mariotteschen Flasche ersetzt, ein Überschuß dieses Frischwasser verließ dauernd in langsamem Strom durch einen nicht mit eingezeichneten Überlauf das Heizbad.

Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 22 zusammengestellt.

Die Rubriken 1—10 der Tabelle bedürfen keiner Erläuterung. Zur Berechnung des aus der Hydrolyse des Schwefeleisens entstandenen H_2S-Schwefels (Spalte 11) muß man folgendermaßen verfahren.

Der aus dem Pyritzerfall

$$FeS_2 \rightleftharpoons FeS + S \qquad (1)$$

frei gewordene Schwefel tritt mit Wasserdampf ins Gleichgewicht

$$3S_2 + 4H_2O \rightleftharpoons 4H_2S + 2SO_2 \qquad (2)$$

und in der Vorlage bildet sich das Thiosulfat nach der Gleichung

$$SO_3'' + S = S_2O_3''. \qquad (3)$$

Tabelle 22

Pyrit im Wasserdampfstrom erhitzt

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Nummer des Versuchs	Temperatur	Versuchsdauer	Menge Wasser in der Stunde	Einwage Pyrit	Gewichtsverlust nach dem Versuch	Gefunden in der Vorlage B			Freier Schwefel im Kühler	Durch Hydrol. des gebildeten FeS entstandener H_2S/S	Aus Vorlage berechnet Verlust des Pyrits	Aus Vorlage berechnet verschwundener Pyrit		Aus dem verschwund. Pyrit sind entstand. FeS	Davon sind hydrol. gespalten FeS		Freier Schwefel insgesamt
						SO_2/S	H_2S/S	Thios./S									
	°C	Min.	g	g	g	g	g	g	g	g	g	g	in % des angew. Pyrits	g	g	in % des FeS im angew. Pyrit	g
1	500	300	8,0	7,957	0,703	0,177	0,550	0,064	0,0	0,132	0,703	2,464	31	1,807	0,359	20	0,032
2	550	300	8,0	8,062	2,003	0,552	1,368	0,058	0,161	0,207	2,000	7,286	90	5,305	0,569	10,7	0,190
3	550	120	8,0	8,122	1,296	0,353	0,813	0,042	0,103	0,066	1,267	4,653	57	3,408	0,180	5,3	0,124
4	600	80	8,0	7,628	1,876	0,402	0,983	0,124	0,351	0,065	1,827	6,747	89	4,947	0,178	3,6	0,418

Nach (3) verschwindet also ein Teil des SO_2. Das nach (2) entstandene SO_2 ist also gleich der Summe von Spalte 7 plus der Hälfte von Spalte 9, und das Doppelte dieser Summe entspricht nach (2) dem aus der Hydrolyse des freien Schwefels gebildeten H_2S-Schwefel. Zieht man diesen von dem maßanalytisch gefundenen H_2S-Schwefel (Spalte 8) ab, dann erhält man die aus der Hydrolyse des Schwefeleisens

$$FeS + H_2O = FeO + H_2S \qquad (4)$$

entstandene Menge H_2S-Schwefel in Spalte 11.

Der in Spalte 6 durch Wägung festgestellte Gewichtsverlust läßt sich auch berechnen. Der nach (1) abgegebene Schwefel ist gleich der Gesamtmenge des freien Schwefels, also Spalte 10 plus der Hälfte der Spalte 9, vermehrt um die oben berechnete, der Gleichung (2) entsprechende Menge SO_2-Schwefel und H_2S-Schwefel. Nun tritt im Schwefeleisen nach Gleichung (4) an Stelle eines Schwefelatoms ein Sauerstoffatom, der Gewichtsverlust nach (4) ist also, da sich die Atomgewichte von Schwefel und Sauerstoff wie 2:1 verhalten, gleich der Hälfte des in Spalte 11 berechneten H_2S-Schwefels.

FeO ist aber keineswegs das endgültige Endprodukt der Hydrolyse des Pyrits (vgl. S. 77), sondern es stellt sich weiterhin das Gleichgewicht

$$3\,FeO + 4\,H_2O \rightleftharpoons Fe_3O_4 + H_2 \qquad (5)$$

ein, das bei diesen Temperaturen und dem großen Überschuß an Wasserdampf vermutlich vollständig auf seiten des Fe_3O_4 liegt.

3 Mol FeO nehmen also 1 Sauerstoffatom auf. Der Gewichtsverlust wird um $^1/_3$ des halben Betrages der Spalte 11 geringer.

Der Gesamtgewichtsverlust ist alsdann, wenn die römischen Ziffern die Versuchsergebnisse in den einzelnen Rubriken der Tabelle 22 bedeuten:

$$\underset{\text{freier S}}{[{}^1/_2\,IX + X]} + \underset{SO_2/S}{[VII + {}^1/_2\,IX]} + \underset{H_2S/S}{[2(VII + {}^1/_2\,IX)]} + \underset{O}{[{}^1/_2\,XI - {}^1/_6\,XI]}$$

Zur Erklärung der kleinen Abweichungen um 2—3% der Spalte 6 und 12 bei Versuch 3 und 4 sei bemerkt, daß das als Rückstand im Ofen verbliebene Produkt bei diesen Temperaturen sehr hart und an der Ofenwand angebacken war, so daß es mit großer Vorsicht herausgekratzt werden mußte.

Außerdem war bei Versuch 4 freier Schwefel durch die Vorlage B hindurchgegangen (vgl. S. 30), der sich somit der Messung entzogen hatte.

Aus dem oben berechneten, nach Gleichung (1) entstandenen Schwefel errechnen sich ohne weiteres die Spalten 13, 14 und 15. Spalte 16 ist berechnet aus Spalte 11.

Die Versuche zeigen, daß der Pyrit unter den vorliegenden Bedingungen bei 500° noch recht langsam zerfällt, bei 550° geht der Zerfall etwa 5 mal so schnell als bei 500°. Es ist verwunderlich, daß nun bei 600° bei relativ auch längerer Versuchsdauer nur 89 Proz. des Pyrits zerfallen sind. Die letzten Reste setzen sich anscheinend langsam um, die geringe Diffusionsgeschwindigkeit des Schwefels durch das beim Pyritzerfall entstandene FeS und FeO wird im Einklange mit der Annahme von Foerster und Geissler hierfür verantwortlich gemacht werden können.

Interessant ist das Ergebnis Spalte 17, daß die Hydrolyse des gebildeten Schwefeleisens mit zunehmender Temperatur immer geringer wird. Die von Foerster und Geissler angenommene Eisenoxyd-Schutzschicht scheint mit wachsender Temperatur immer dichter zu werden.

Der in Spalte 18 verzeichnete freie Schwefel kann bei dem großen Wasserdampfüberschuß sehr wohl dem Gleichgewichtszustand

$$3S_2 + 4H_2O \rightleftharpoons 4H_2S + 2SO_2$$

entsprechen. Eine Berechnung läßt sich nicht durchführen, da der mit angewandte Stickstoff in seiner Menge unbekannt ist. Die größere Menge freien Schwefels bei Versuch 4 zeigt dann, daß die Geschwindigkeit des Pyritzerfalls — vermutlich bei 600° — schnell sehr groß geworden sein muß.

Ohne jedwede Untersuchung des im Ofen verbliebenen Rückstandes gibt so die Analyse der Gasphase genügend Aufschluß über die Hydrolyse des Pyrits. Eine Bestimmung des FeS und FeO (bzw. Fe_3O_4) im Rückstand wurde deswegen unterlassen, weil — wie schon S. 77 dargelegt — das dreiwertige Eisen in der Lösung den entwickelten Schwefelwasserstoff oxydiert haben würde.

2. Der Wassergasprozeß mit amorpher Kohle

a) Amorphe Kohle, erhitzt im Stickstoffstrom

Beim Erhitzen der amorphen Kohle bzw. des Halbkokses im Stickstoffstrom zwischen 500° und 600° kann aus der Kohle nun entweichen (neben vielleicht geringen Mengen von Kohlenwasserstoffen)

CO_2, CO, H_2, H_2O und H_2S,

denn mit Ausnahme der Holz- und Zuckerkohle sind die verwendeten Kohlen alle schwefelhaltig. Kohlensäure und Schwefelwasserstoff nebeneinander in einem Versuch in strömenden Gasen quantitativ zu erfassen, ist nur schwierig durchführbar, demzufolge wurde zunächst in einer besonderen Einwage die entwickelte Menge H_2S bestimmt. Für diese Versuche wurde wiederum die Apparatur der Fig. 43 benutzt, indem der Stickstoff durch die Nebenleitung *N* strömte. Die Versuchsergebnisse gibt die Tabelle 23 wieder.

Tabelle 23

Amorphe Kohle für sich im Stickstoffstrom auf 500—600° erhitzt.

Amorphe Kohle	Einwage in g	Gef. H_2S in mmol	H_2S in g	In Gewichts-Prozent
Halbkoks aus Stedtner Braunkohle	8,602	0,67	0,0228	0,23
Halbkoks aus lignitischer Braunkohle	5,915	0,14	0,0048	0,08
Aktive Kohle	3,933	0,08	0,0027	0,07
Holzkohle	3,539	—	—	—
Zuckerkohle	—	—	—	—

Bei der Titration des Schwefelwasserstoffs in der Vorlage wurden immer kleine Mengen (0,1—0,2 mmol) SO_2 gefunden. Das ist zunächst verwunderlich. Diese kleinen Mengen sind aber nur die oben schon erörterten (S. 23) Titrationsfehler. Sie können demzufolge ohne Bedenken unberücksichtigt gelassen werden.

Zur Bestimmung der restlichen gasförmigen Produkte wurde nun so verfahren, daß das Wasser in einem $CaCl_2$-Apparat, wie er in der organischen Elementaranalyse benutzt wird, aufgefangen wurde, während die Kohlensäure in dem

ebenfalls dort bekannten Kaliapparat (mit Kalilauge 1:1 gefüllt) absorbiert wurde. Das Kohlenoxyd und der Wasserstoff wurden anschließend über Kupferoxyd verbrannt und dann als Wasser und Kohlensäure gewogen.

Wollte man nun ganz genau unter den gleichen Versuchsbedingungen arbeiten, wie bei den Versuchen mit Wasserdampf, dann müßte der Stickstoff mit ebensolcher Geschwindigkeit wie dort über die Kohlen strömen. Das läßt sich aber nicht durchführen, da die Absorptionsapparate bei diesen Geschwindigkeiten viel zu absorbierendes Gas durchlassen. Es wurde so verfahren, daß 1200 ccm Stickstoff in der Stunde durch den Querschnitt des Versuchsrohres strömten.

Diese Gasmenge wurde gemessen, indem der aus dem Strömungsmesser austretende Stickstoff in einem umgestürzten, mit Wasser gefüllten Standzylinder aufgefangen wurde (siehe Fig. 44). Dieser Zylinder stand in einer bis zum Rande mit Wasser gefüllten, schrägstehenden Krystallisierschale, aus der das in dem Zylinder verdrängte Wasser in ein gewogenes Becherglas an einem Glasstabe heruntertropfte und darin durch Wägung bestimmt werden konnte. Es wurde so lange Stickstoff in den Zylinder geleitet, bis der Wasserspiegel im Zylinder die Höhe des Wasserspiegels in der Krystallisierschale erreicht hatte, um das Gas unter Atmosphärendruck zu messen. Diese Einrichtung hat den Vorteil, daß durch das entweichende Wasser keine Druckänderungen eintreten, der Strömungsmesser also sehr gut konstant auf einer Stelle stehen bleibt.

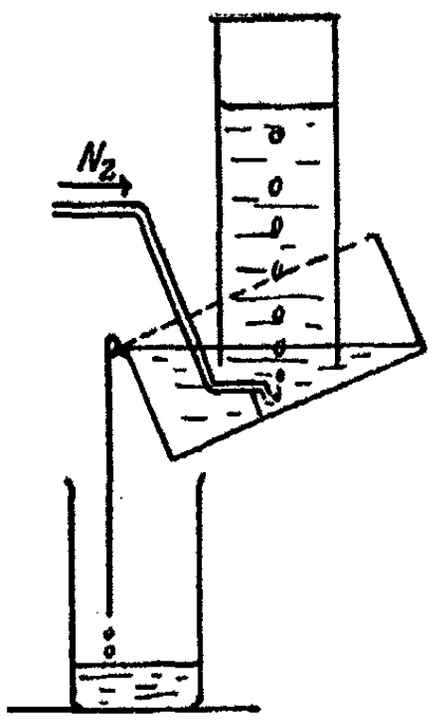


Fig. 44

Die Feineinstellung des Gasstromes wurde durch einen Schraubenquetschhahn von der in Fig. 45 ersichtlichen Bauart bewirkt.

Die aus dem Kühler (Fig. 46) austretenden Gase wurden außerhalb des Heizbades II (vgl. Fig. 43) zuerst durch zwei $CaCl_2$-Apparate, dann durch zwei Kaliapparate geleitet. Aus

BIBLIOTHÈQUES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS · ORSAY

Gründen der Sicherheit wurden bei der relativ großen Geschwindigkeit der Gase immer zwei Apparate einer Gattung verwendet. Es konnte jedoch im zweiten Gefäß nie eine merkliche Gewichtsveränderung festgestellt werden.

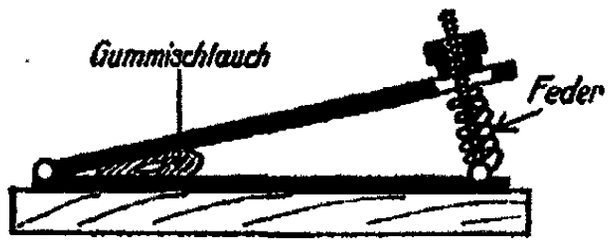


Fig. 45

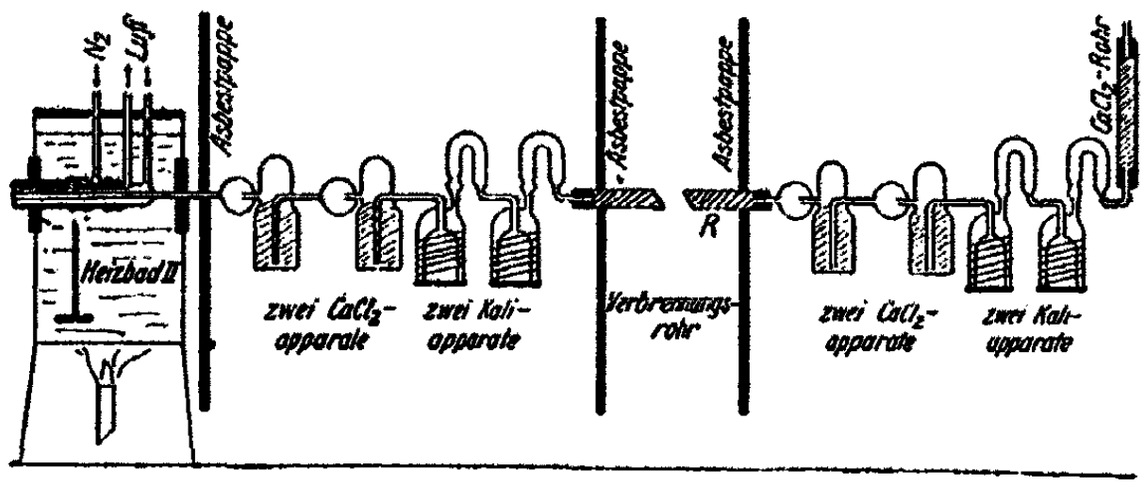


Fig. 46

Tabelle 24

Amorphe Kohle für sich im Stickstoffstrom auf 500—600° erhitzt

1	2	3	4	5	6	7	8
Art der Kohle	Einwage g	$CO_2 + H_2S$ g	H_2S ber. aus Tab. 31 g	CO_2 mmol	CO mmol	H_2 mmol	H_2O mmol
Halbkoks aus Stedtener Braunkohle	7,593	0,0912	0,0208	1,6	7,2	12,3	5,7
Halbkoks aus tignitischer Braunkohle	6,196	0,0401	0,0050	0,8	5,4	6,1	3,6
Aktive Kohle	3,949	0,0069	0,0027	0,1	1,9	1,1	2,1
Holzkohle	2,673	0,0247	—	0,6	2,0	4,1	1,4
Zuckerkohle	—	keine Abgabe von Gasen					

Dann passierten die Gase das mit Kupferoxyd beschickte Verbrennungsrohr *R* und alsdann wieder zwei $CaCl_2$- und zwei Kaliapparate.

Der in der Tabelle 23 besonders gemessene Schwefelwasserstoff wird also in den Kaliapparaten für die Kohlensäurebestimmung mit gewogen und muß demzufolge — auf die Einwage umgerechnet — von der Kohlensäurewägung abgezogen werden. In Tabelle 24 sind die Versuchsergebnisse zusammengestellt.

b) Amorphe Kohle, erhitzt im Wasserdampfstrom

Bei diesen Versuchen sind die gleichen Bestandteile in der Gasphase analytisch zu bestimmen wie bei den Experimenten unter 2. a) im Stickstoffstrom. Die analytischen Schwierigkeiten wachsen nun beim Übergang zu den Versuchen, bei denen noch Pyrit als Reaktionsteilnehmer hinzutritt. Dort ist eine solche Differenzmethode bei großen H_2S-Werten unsicher, da der Pyritzerfall bei Gegenwart von Kohle und Wasserdampf, wie weiter unten gezeigt werden wird, trotz sorgfältigster Innehaltung immer gleicher Versuchsbedingungen etwas wechselnde Werte von H_2S gibt. Es wurde daher versucht, schon jetzt die zu erwartenden, kleinen Mengen Schwefelwasserstoffs mittels Cadmiumacetat zu entfernen.

Immerhin wurde der mit Wasserdampf aus den Kohlen ausgetriebene Schwefelwasserstoff noch gesondert — experimentell wie unter 2. a) mit Natronlauge (Fig. 43) — bestimmt und die dabei erhaltenen Werte seien zum Vergleiche mit den im Stickstoffstrom erhaltenen Werten (Tabelle 23) in Tabelle 25 aufgeführt.

Tabelle 25

Amorphe Kohle für sich im Wasserdampfstrom auf 500—600° erhitzt

Amorphe Kohle	Einwage in g	Gef. H_2S in mmol	In Gew.-Prozent	Gew.-Proz. aus Tab. 31
Halbkoks aus Stedtener Braunkohle	9,511	1,08	0,39	0,23
Halbkoks aus lignitischer Braunkohle	5,749	0,39	0,23	0,08
Aktive Kohle	4,529	0,18	0,18	0,07

Zur Entfernung des Schwefelwasserstoffs aus dem Gasgemisch diente eine 10prozent. Cadmiumacetatlösung, die in zwei großen Reagenzgläsern zu je 150 ccm Inhalt in dem Heizbad II (hinter den Kühler geschaltet) auf etwa 99° gehalten wurde (siehe Fig. 47).

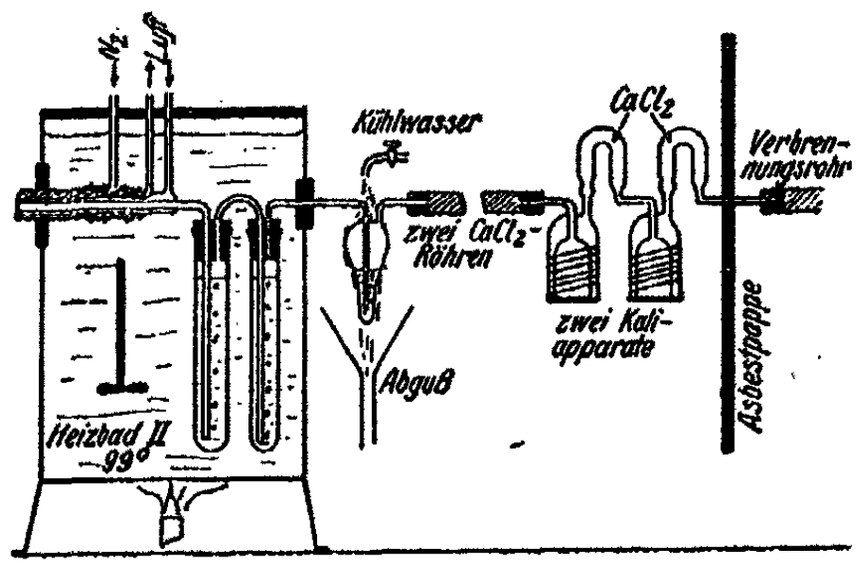


Fig. 47

Dann wurde der größte Teil des im Gasgemisch vorhandenen Wasserdampfes in einem kleinen Waschgefäß *W* kondensiert. Dieses enthielt einige Kubikzentimeter 10prozent. Cadmiumacetatlösung und wurde mit fließendem Wasser gekühlt. Hieran schlossen sich zwei längere mit $CaCl_2$ gefüllte Röhren zum vollständigen Trocknen des Gases. Die dann folgenden Absorptionsgefäße, Kaliapparate, Verbrennungsrohr usw., sind in der gleichen Weise angeordnet wie in Fig. 46.

Fast der gesamte Schwefelwasserstoff wird im ersten Reagenzglas mit Cadmiumacetat zurückgehalten, nur eine geringe Menge von Cadmiumsulfid fällt noch im zweiten Rohre aus, während im Waschgefäß *W* nur in wenigen Fällen eine Gelbfärbung beobachtet wurde.

In dem Waschgefäß *W* hat sich wahrscheinlich eine gewisse Menge Kohlensäure gelöst, die somit der Bestimmung entgeht. Dieser Fehler wurde mit in Kauf genommen, da das Wasser (20—25 ccm) aus dem Gasgemisch auf diese Weise am bequemsten zu entfernen war, und weil die gelöste Menge Kohlensäure infolge des geringen Kohlensäurepartialdruckes im Gasgemisch nicht bedeutend sein konnte.

Durch den Schwefelwasserstoff wird aus dem Cadmiumacetat eine äquivalente Menge Essigsäure freigemacht, und es bestand die Möglichkeit, daß ein Teil der Essigsäure in die Kaliapparate gelangen konnte. Das Maximum des in einem Versuche entwickelten Schwefelwasserstoffs beträgt etwa 8 Millimol. Es wurde ein Blindversuch ohne Kohle und ohne Pyrit vorgenommen, bei dem aber die vorgelegte Cadmiumacetatlösung mit 2×8 Millimol Essigsäure = 0,96 g angesäuert wurde. Die Kaliapparate hatten nach 80 Minuten Versuchsdauer konstantes Gewicht behalten.

Die experimentellen Ergebnisse, die beim Zusammentreten von Wasserdampf mit Kohle zwischen 500 und 600° erzielt wurden, sind in Tabelle 26 vereinigt.

Tabelle 26

Amorphe Kohle für sich im Wasserdampfstrom auf 500—600° erhitzt

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Art der Kohle	Einwage g	Gefunden			Diff. zur Tab. 32			H_2 errechnet mmol
		CO_2 mmol	CO mmol	H_2 mmol	CO_2 mmol	CO mmol	H_2 mmol	
Halbkoks aus Stedtener Braunkohle	9,334	3,3	12,0	21,7	1,7	4,8	9,4	8,2
Halbkoks aus lignitischer Braunkohle	5,908	4,2	6,3	12,6	3,4	0,9	6,5	7,7
Aktive Kohle	4,053	0,7	3,6	3,2	0,6	1,7	2,1	2,9
Holzkohle	3,547	1,6	1,8	4,0	1,0	—	—	—
Zuckerkohle	7,043	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,2	0,3

Bei diesen Versuchen wurden wiederum 8 g Wasser in der Stunde = 9,3 g bzw. 520 mmol Wasser in jedem Versuch angewandt. Im Vergleich zu diesem großen Wasserdampfüberschuß sind die erzielten Mengen Kohlensäure, Kohlenoxyd und Wasserstoff sehr gering. Die Geschwindigkeit des primären, ausschlaggebenden Prozesses

$$C + H_2O \longrightarrow CO + H_2$$

an diesen Kohlen ist demzufolge bei 600° nur klein. Die Spalten 6—8 geben die Differenz zur Tabelle 24 wieder. Die

in diesen Spalten enthaltenen Werte rühren also aus dem zwischen den Kohlen und dem übergeleiteten Wasserdampf sich abspielenden Wassergasprozeß her.

Der durch Wägung als Wasser gefundene Wasserstoff der Spalte 8 muß in einem den Gleichungen

$$C + H_2O = CO + H_2$$
$$C + 2H_2O = CO_2 + 2H_2$$

entsprechenden Verhältnis zu den gefundenen Mengen Kohlenoxyd und Kohlensäure stehen, also es muß

1 Mol CO	1 Mol H_2 und
1 Mol CO_2	2 Mol H_2

entsprechen, dann ergibt sich eine Kontrolle der Ergebnisse dadurch, daß man durch Addition des CO-Wertes und des doppelten CO_2-Wertes die H_2-Werte berechnet. Diese sind in Spalte 9 der Tabelle 26 angegeben. Die Übereinstimmung mit Spalte 8 ist nur angenähert, wie es bei den Versuchsschwierigkeiten wohl nicht anders zu erwarten ist. Bei der Holzkohle läßt sich überhaupt nichts errechnen, da eine wesentliche Differenz gegenüber dem Blindversuch nur in der Kohlensäure gefunden wurde. Bei der Zuckerkohle ist die Gasausbeute überhaupt nur ganz geringfügig. Die Abgabe von CO_2, CO, H_2 und H_2O der Kohle durch Zerfall in ihr enthaltener organischer Reste entspricht nur an und für sich keinem Gleichgewichtszustand. Wenn man aber annimmt, daß die entweichenden gasförmigen Produkte mit der Kohle wiederum in einem Adsorptionsgleichgewichte stehen, dann würde die Strömungsgeschwindigkeit des Stickstoffs für die Erreichung dieses Gleichgewichtszustandes und damit für die Ausbeute an gasförmigen Produkten von Bedeutung sein. Die nur angenäherte Übereinstimmung der Versuche mit Stickstoff und der mit Wasserdampf ließe sich dann dadurch erklären, daß die Strömungsgeschwindigkeit des Stickstoffs nicht die gleiche gewesen ist als die des Wasserdampfes.

3. Die Reaktion zwischen Kohle und Pyrit bei Gegenwart von Wasserdampf

Der Gehalt einer normalen Kohle an Pyritschwefel kann im Höchstfall etwa 2,0—2,5 % betragen. Da der Pyritschwefel

aber erst von 500° an abgegeben wird, während Teer, Wasser und Schwelgas schon unter 500° entweichen, so würde der dabei entstandene Halbkoks — wenn der Pyrit auch hier erst oberhalb 500° sich zersetzte — etwa 3,5—4 % an Pyritschwefel enthalten.

Aus Gründen größerer analytischer Genauigkeit, die weiter unten näher erläutert sind, wurde ungefähr das Doppelte der eben berechneten Menge Pyrit angewandt.

a) Die bei der Reaktion entstehenden Mengen von H_2S

Zunächst wurde wieder in einer besonderen Versuchsreihe zwischen 500 und 600° mit Hilfe der in Fig. 43 dargestellten Apparatur, also im Strom mit Wasserdampf bei 97° beladenen Stickstoff, der im Gasgemisch auftretende Schwefelwasserstoff bestimmt. Die Versuchsergebnisse gibt die Tabelle 27 wieder.

In Spalte 7 und 8 der Tabelle 27 sind die in der Vorlage B der Fig. 43 gefundenen Mengen SO_2 und H_2S verzeichnet. Nun entwickelt die Kohle auch ohne Pyrit H_2S, dessen Betrag aus der Tabelle 25, umgerechnet auf die Einwage in Spalte 3, sich in Spalte 9 wiederfindet. In Spalte 10 ist der sich hieraus ergebende, aus dem Pyrit entwickelte H_2S angegeben. Dieser H_2S-Schwefel resultiert aber nicht allein aus dem Pyritzerfall

$$FeS_2 \rightleftharpoons FeS + S,$$

sondern er stammt auch aus der Hydrolyse des entstandenen FeS

$$FeS + H_2O = FeO + H_2S.$$

Eine Bestimmung des nach dieser Gleichung entwickelten Schwefelwasserstoffs war leider in Unkenntnis der schönen Methode von Wöhler (S. 77) nicht durchgeführt worden, so daß die Aufstellung einer Schwefelbilanz nur angenähert möglich ist.

Die Hydrolyse des Schwefeleisens wird nach Tabelle 22 kaum 10 % des entstandenen FeS übersteigen. Die gleiche Tabelle gibt einen Pyritzerfall von etwa 90 % an. Der zu erwartende Gesamt-H_2S-Schwefel sollte also im Höchstfalle etwa 100 % des im Pyrit enthaltenen zweiten Schwefelatoms betragen. Dieser prozentuale Anteil ist in Spalte 11 berechnet. Er bleibt hinter dem zu erwartenden Betrage um etwa 10 bis

Tabelle 27

Amorphe Kohle und Pyrit zusammen im Wasserdampfstrom auf 500—600 erhitzt

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Nummer des Versuchs	Art der Kohle	Einwage Kohle g	Einwage Pyrit g	Schwefel in der Mischung %	Angew. Pyrit mmol	Gefunden SO_2 mmol	Gefunden H_2S mmol	H_2S aus Tab. 33 mmol	H_2S/S aus Pyrit mmol	Zerfall des Pyrits %	Adsorb. Schwefel in % der Kohle
1	Halbkoks aus Stedtener Braunkohle	6,507	0,756	5,5	6,30	0,0	6,13	0,74	5,39	86	0,4
2	desgl.	7,272	0,789	5,2	6,58	0,0	6,80	0,83	5,97	91	0,3
3	Halbkoks aus lignitischer Braunkohle	7 704	0,774	4,9	6,45	0,0	5,68	0,52	5,16	80	0,5
4	desgl.	4,572	0,685	6,9	5,71	0,0	5,12	0,31	4,81	84	0,5
5	Aktive Kohle	4,118	0,749	8,2	6,25	0,4	5,23	0,16	5,50	88	0,5
6	desgl.	4,039	0,902	9,7	7,52	0,4	5,67	0,16	5,91	79	1,0
7	Holzkohle	3,762	0,426	5,4	3,55	0,0	3,19	0,0	3,19	90	0,3
8	desgl.	3,366	0,544	7,4	4,53	0,0	4,15	0,0	4,15	92	0,3
9	Zuckerkohle	5,176	0,682	6,2	5,69	1,52	4,22	0,0	5,74	101	—
10	desgl.	5,814	0,546	4,6	4,55	1,23	3,65	0,0	4,88	107	—

20 % zurück. Da nirgends freier Schwefel beobachtet werden konnte, bleibt für diese Erscheinung nur die Erklärung, daß dieser Schwefel von der Kohle adsorbiert worden ist.

Für die Richtigkeit dieser Erklärung sprechen die Versuche 9 und 10. Zuckerkohle hat nur ganz geringe adsorbierende Eigenschaften, es wird hier tatsächlich, wie erwartet, 100 % gefunden. Der Befund von 107 % in Versuch 10 kann von einem Fehler in der maßanalytischen Bestimmung des H_2S und SO_2 herrühren, denn eine Differenz von 0,1 Millimol verändert den Wert der Spalte 11 bei der Zuckerkohle um 2 %.

Der von den Kohlen adsorbierte Anteil an Schwefel beträgt also rund 10—20 % des im Pyrit dem zweiten Schwefelatom entsprechenden Schwefels. In Spalte 12 ist diese Menge angegeben in Gewichtsprozent, bezogen auf die Einwage der Spalte 3.

Trotz des reichlichen Wasserdampfüberschusses nimmt die Kohle also immer noch eine kleine Menge Schwefel aus dem Pyrit auf. In natürlichen Kohlen ist nun etwa halb so viel Pyrit enthalten (oftmals noch weniger) als hier angewandt wurde, so daß man annehmen kann, daß sich dann diese aus dem Pyrit stammende Beladung der Kohle mit adsorbiertem Schwefel verringern wird.

Von größtem Interesse ist die Spalte 7. Mit Ausnahme der aktiven Kohle und der Zuckerkohle findet man kein SO_2, wie es aus der Hydrolyse des Schwefels erwartet werden sollte. Es ist das SO_2 wahrscheinlich vom Wasserstoff oder vom Kohlenoxyd reduziert worden. Demgemäß verschwindet es bei der Zuckerkohle nicht, da diese reduzierende Gase nur spurenweise bildet und auch selbst nicht reduzierend wirkt (siehe S. 81). Eine kleine Menge SO_2 tritt auch bei der aktiven Kohle auf. Ein Blick in die Tabelle 26, S. 102 zeigt aber, daß die bei aktiver Kohle im Gasgemisch auftretenden Mengen Wasserstoff und Kohlenoxyd wesentlich kleiner sind als diejenigen beim Braunkohlenhalbkoks. Der Pyrit zerfällt mit zunehmender Temperatur immer schneller, so daß es vorkommen kann, daß in einem Zeitabschnitt (höherer Temperatur) des Versuchs die Mengen Wasserstoff und Kohlenoxyd nicht zur quantitativen Reduktion des SO_2 genügen.

Bei der Holzkohle liegen die Verhältnisse genau so, und

doch tritt kein SO_2 auf. Das liegt daran, daß die Holzkohle selbst sehr lebhaft mit SO_2 reagiert, wie bereits N. Juschkewitsch und seine Mitarbeiter (a. a. O.) zeigen konnten.

Dieser Befund an der aktiven Kohle und an der Holzkohle steht in voller Übereinstimmung mit den Versuchsergebnissen der Tabelle 20, S. 82.

b) Die bei der Reaktion entstehenden Mengen von CO_2, CO und H_2

Für diese Versuche diente die in Fig. 47 dargestellte Apparatur und die damit erzielten Ergebnisse befinden sich in Tabelle 28.

Tabelle 28

Amorphe Kohle und Pyrit zusammen im Wasserdampfstrom auf 500—600° erhitzt

1	2	3	4	5	6	7	8
Nummer des Versuchs	Art der Kohle	Einwage Kohle g	Einwage Pyrit g	Schwefel in der Mischung %	Gefunden		
					CO_2 mmol	CO mmol	H_2 mmol
1	Halbkoks aus Stedtener Braunkohle	3,050	0,727	4,4	4,5	8,0	16,1
1a	desgl.	ohne Pyrit aus Tab. 26			3,3	12,0	21,7
2	Halbkoks aus lignitischer Braunkohle	5,865	0,716	5,9	5,4	3,9	9,8
2a	desgl.	ohne Pyrit aus Tab. 26			4,2	6,3	12,6
3	Aktive Kohle	4,166	0,706	7,7	1,7	1,5	2,2
3a	desgl.	ohne Pyrit aus Tab. 26			0,7	8,6	3,2
4	Holzkohle	3,371	0,679	8,9	2,7	1,7	3,3
4a	desgl.	ohne Pyrit aus Tab. 26			1,6	1,8	4,0

In dieser Tabelle sind zum besseren Vergleiche die entsprechenden Versuche ohne Pyrit aus Tabelle 26 als 1a, 2a, 3a und 4a nochmals mit aufgeführt. Man erkennt ohne weiteres eine Zunahme der Kohlensäure und eine Abnahme des Kohlenoxyds und des Wasserstoffs.

Um den Unterschied so deutlich hervortreten zu lassen, war es nötig, eine größere Menge Pyrit anzuwenden, als es

dem normalen Pyritgehalt einer Kohle entsprochen hätte. Denn bei diesen Experimenten muß man mit mindestens 5% Versuchsfehlern rechnen, so daß bei einem kleinen Pyritgehalt der Unterschied zwischen beiden Versuchsanordnungen von den auftretenden Fehlern verwischt worden wäre.

Der Wasserstoff und ebenso das Kohlenoxyd werden nun sicherlich zur Reduktion des primär aus der Hydrolyse des Schwefels entstandenen SO_2 verbraucht worden sein. Was bei diesem Vorgang an Kohlenoxyd verschwindet, sollte eigentlich an Kohlensäure wiedergefunden werden.

Bei allen Versuchen ist aber der überschießende Betrag an Kohlensäure geringer. Vermutlich hat sich doch in dem Waschgefäß *W* der Fig. 47 mehr Kohlensäure gelöst, als zunächst angenommen werden konnte.

Es war für den einwandfreien Versuch von besonderer Wichtigkeit, dafür zu sorgen, daß auf keinen Fall Schwefelwasserstoff in die Kaliapparate gelangen und so eine Vermehrung der Kohlensäure vortäuschen konnte. Da die beiden großen Reagenzgläser in Fig. 47 gerade bei dieser Versuchsreihe (mit größeren Mengen Schwefelwasserstoff) noch eine geringe Menge Schwefelwasserstoff hindurchließen, konnte auf dieses gekühlte Waschgefäß *W* nicht verzichtet werden.

Eine schärfere analytische Bestimmung der Kohlensäure würde die Gesamterscheinung auch kaum beeinflussen, weshalb von einer solchen abgesehen wurde.

Für die Abnahme des Kohlenoxyds und die Zunahme der Kohlensäure wäre allerdings noch eine andere Erklärung möglich:

Die verwendeten Kohlen enthielten nur wenig Asche, nur etwa 1%. Man könnte annehmen, daß die Kontaktwirkung dieser Asche auf das Wassergasgleichgewicht

$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$$

nicht besonders groß ist, da diese Asche zumeist von der Kohle eingeschlossen und eine Berührung mit ihr erst nach erfolgter Diffusion der Gase durch die Kohle möglich ist. Der alsdann den Kohlen beigemischte Pyrit liegt frei neben der Kohlesubstanz, und da aus ihm durch die Einwirkung des Wasserdampfes Fe_3O_4 entsteht, so kann dieses eine bedeutend bessere Kontaktwirkung hervorrufen als die eingeschlossene Asche. Es

muß alsdann Kohlenoxyd verschwinden, Kohlensäure sich bilden, wobei es allerdings noch fraglich erscheint, ob damit der Gleichgewichtszustand erreicht worden ist. Andererseits aber ist Schwefel ein bekanntes Kontaktgift. Dem aus dem Pyrit entstandenen Fe_3O_4 ist noch eine Menge FeS beigemischt, und dieses FeS könnte die Kontaktwirkung des Fe_3O_4 bedeutend herabsetzen. Aus den Versuchen von Foerster und Geissler (S. 7) geht nun hervor, daß das entstandene Fe_3O_4 eine Schutzschicht bildet, und daß der Wasserdampf nur schwer durch diese hindurch zum noch vorhandenen FeS diffundieren kann. Aus der Tabelle 22, Spalte 17 ist ersichtlich, daß diese Schutzschicht von Fe_3O_4 mit zunehmender Temperatur immer dichter geworden sein muß. Man könnte also mit gewisser Berechtigung annehmen, daß in der für die Kontaktwirkung ausschlaggebenden Oberfläche des Zersetzungsproduktes vom Pyrit sich FeS-freies Fe_3O_4 befindet, dessen Kontaktwirkung durch Schwefel also nicht beeinträchtigt wird.

3. Kohle und Pyrit, erhitzt im Stickstoffstrom

Für diese Versuche diente die Apparatur in Fig. 43, für die Durchführung der Versuche gilt das an derselben Stelle Gesagte.

Der Pyritzerfall ist nach Versuchen von E. T. Allen (siehe S. 3) ein umkehrbarer Vorgang, so daß, um bei diesem Zerfall einen gleichen Endzustand wie bei früheren Versuchen zu erzielen, die Tension des Schwefels durch einen raschen Stickstoffstrom dauernd möglichst klein gehalten werden mußte. Die Strömungsgeschwindigkeit des Stickstoffs wurde auf 3000 ccm in der Stunde erhöht. Diese Geschwindigkeit ist noch nicht so groß, daß befürchtet werden müßte, daß die Vorlage B der Fig. 43 den zu erwartenden Schwefelwasserstoff nicht restlos aufnehmen würde. Die Tabelle 29 enthält die Versuchsergebnisse.

Für die Erklärung der Spalten 1—10 dieser Tabelle gilt sinngemäß das über die vorangegangenen Tabellen Gesagte.

Man erkennt aus Spalte 10, daß die Entschwefelung im Stickstoffstrom weit hinter derjenigen mit Wasserdampf (Tab. 27) zurückbleibt. Beim Halbkoks aus Stedtener Braunkohle ist die Entschwefelung am weitgehendsten. Dort ist auch der

Tabelle 29.

	Amorphe Kohle und Pyrit zusammen im Stickstoffstrom auf 500—600° erhitzt									Rückstand im Wasserdampfstrom auf 500—600° erhitzt					
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Nummer des Versuchs	Art der Kohle	Einwage Kohle g	Einwage Pyrit g	Schwefel in der Mischung %	Angew. Pyrit mmol	Gef. H_2S in der Vorlage mmol	H_2S aus Tabelle 28 mmol	Differens von 7 u. 8 mmol	H_2S/S in % d. 2 S-Atome im Pyrit	Gef. H_2S in der Vorlage mmol	H_2S aus Tabelle 26 mmol	Differens von 11 u. 12 mmol	H_2S/S in % d. 2 S-Atome im Pyrit	H_2S im Rückstand mmol	Hydrolyse des FeS %
1	Halbkoks aus Stedtener Braunkohle	6,980	1,482	9,2	12,36	8,19	0,54	7,65	62	2,34	0,25	2,09	80	6,75	45
2	desgl.	9,053	0,893	2,3	3,28	3,00	0,70	2,30	70	—	—	—	—	—	—
3	Halbkoks aus liguitischer Braunkohle	5,210	0,995	8,5	8,30	4,00	0,12	3,88	47	2,16	0,23	1,93	70	4,66	44
4	desgl.	6,630	0,455	3,4	3,79	2,30	0,16	2,14	57	—	—	—	—	—	—
5	Aktive Kohle	4,264	0,806	8,4	6,72	2,07	0,09	1,98	29	2,06	0,08	1,98	59	4,08	39
6	Holzkohle	3,608	0,548	6,9	4,53	1,28	—	1,28	28	2,68	—	2,68	87	—	—
7	desgl.	3,480	0,363	5,0	3,03	1,25	—	1,25	41	—	—	—	—	—	—
8	Zuckerkohle	6,807	0,681	4,8	5,68	0,21	—	0,21	—	3,12	—	3,12	59	—	—

Gehalt der Gasphase an Wasserstoff am größten (s. Tab. 26). Dann folgt wiederum ganz entsprechend der Wasserstoffentwicklung der Halbkoks aus lignitischer Braunkohle. Die Entschwefelung ist nun bedeutend geringer bei der aktiven Kohle und bei Versuch 6 mit Holzkohle, während bei Versuch 7 mit einem geringeren Gehalt an Pyritschwefel (Spalte 5) relativ mehr Wasserstoff zur Bildung von Schwefelwasserstoff zur Verfügung steht, die Entschwefelung also besser sein muß.

Eine Berechnung der Entschwefelung aus dem entwickelten Schwefelwasserstoff bei der Zuckerkohle würde ein falsches Bild geben, denn es ist bei diesem Versuch ein großer Teil des Schwefels elementar fortgegangen. Aus dem ganz unbedeutenden Wasserstoffgehalt dieser Kohle kann sich nur eine verschwindend kleine Menge Schwefelwasserstoff bilden. Dieser in elementarer Form entwichene Schwefel war in der vorgelegten Natronlauge in geringem Maße hydrolytisch gespalten worden (vgl. S. 38 ff.). Diese Hydrolyse ist in Spalte 7 berücksichtigt.

Ein Entweichen von freiem Schwefel wurde weiterhin nur bei der aktiven Kohle und bei der Holzkohle in Versuch 6 beobachtet. Die Menge freien Schwefels war hierbei jedoch verschwindend gering, so daß sie vernachlässigt werden konnte.

Der Pyrit ist unter den Versuchsbedingungen zweifellos wieder weitgehend zerfallen, wobei ein Teil des freien Schwefels als Schwefelwasserstoff (Spalte 10) entwichen ist. Der Rest ist von der Kohle zurückgehalten worden. Es war nun von Interesse zu erfahren, wie weit durch die Einwirkung von Wasserdampf dieser adsorbierte Schwefel aus der Kohle entfernt werden konnte. Zu diesem Zwecke wurden die im Ofen verbliebenen Rückstände in gleicher Weise, wie S. 100 beschrieben, mit Wasserdampf behandelt. Die dabei erzielten Ergebnisse sind in den Spalten 11—14 der Tabelle 29 niedergelegt. Spalte 14 gibt die Gesamtentschwefelung an. In ihr ist also Spalte 10 mit enthalten.

Ein Vergleich mit Tabelle 27, Spalte 11 zeigt, daß bei dieser Versuchsdurchführung die Entschwefelung durchgängig geringer ist. Die Differenz zur Tabelle 27 ist bei der Holzkohle am kleinsten, etwa 3 %, dann folgt der Halbkoks aus Braunkohle mit rund 8 % und schließlich die aktive Kohle mit 20 %.

Die Entfernung des adsorbierten Schwefels mittels Wasserdampf ist also um so schwieriger, je größer die Adsorptionskräfte der einzelnen Kohlen sind. Wird sofort im Wasserdampfstrom erhitzt, so daß der freie Schwefel weitgehend verschwindet, so ist die Adsorption gering, da der Partialdruck des Schwefels sehr viel kleiner ist.

Der Versuch mit Zuckerkohle läßt sich hier nicht einordnen, da schon im Stickstoffstrom ein Teil des Schwefels elementar fortgegangen ist. Immerhin ist es interessant, daß die Zuckerkohle noch bei 600° die reichliche Hälfte des aus dem Pyritzerfall stammenden Schwefels zurückbehalten kann (Spalte 14). Bei diesem Versuch 8 mit Wasserdampf wurde eigenartigerweise nur wenig SO_2 (0,5 mmol) gefunden (vgl. Tab. 27, Spalte 7). Das durch die Hydrolyse des Schwefels gebildete SO_2 ist, da weder Kohlenoxyd noch Wasserstoff zur Reduktion in genügender Menge vorhanden waren, unter diesen Versuchsbedingungen wahrscheinlich durch die Zuckerkohle direkt reduziert worden.

Der nach dem Behandeln mit Wasserdampf im Ofen verbliebene Rückstand enthält neben Kohle und kleinen Mengen unveränderten Pyrits Fe_3O_4 und FeS. Diese beiden letzteren Bestandteile wurden durch Kochen mit 20 prozent. Salzsäure im Stickstoffstrom gelöst. Der dabei freigewordene Schwefelwasserstoff wurde in Natronlauge aufgefangen und jodometrisch bestimmt. Die Resultate finden sich in Spalte 15.

Nun oxydiert das dreiwertige Eisen in der Lösung einen Teil des Schwefelwasserstoffs, es wird also weniger H_2S-Schwefel gefunden. Errechnet man aus diesem H_2S-Schwefel den Grad der hydrolytischen Spaltung des Schwefeleisens, dann wird eine stärkere Hydrolyse vorgetäuscht. In Tabelle 22 beträgt die Hydrolyse des Schwefeleisens unter günstigsten Bedingungen 20%, die Rechenergebnisse in Spalte 16 sind — wie zu erwarten war — bedeutend höher ausgefallen.

Beim Lösen des Fe_3O_4 und des FeS sah die Lösung anfangs (in der Kälte) gelbgrün aus (Ferri-Eisen) und entfärbte sich dann rasch vollkommen. Mit der Lösung wurden nach dem Austreiben des Schwefelwasserstoffs qualitativ folgende Reaktionen ausgeführt.

Reagens	Befund
1. Ferrocyankalium	hellblaue Fällung
2. Rhodankalium	schwache Rosafärbung
3. Ammoniak und Ammonchlorid	keine Fällung

Dreiwertiges Eisen ist also nicht nachzuweisen. Der Schwefelwasserstoff hat dieses quantitativ zu Ferroeisen reduziert.

Die Oxydation des Schwefelwasserstoffs durch Ferri-Ion geht nur bis zum freien Schwefel. Solcher konnte aber nie festgestellt werden. Sobald sich die Kohle abgesetzt hatte, war die überstehende Lösung vollkommen klar. Vermutlich hatte die Kohle auch diesen Schwefel adsorbiert.

D. Zusammenfassender Überblick über die Verhältnisse, die beim Zusammenwirken von Kohle und Pyrit bei Gegenwart von Wasserdampf auftreten

Bei der trockenen Destillation der Kohle beginnt der in ihr enthaltene Pyrit ab 500° in umkehrbarem Vorgang sein zweites Schwefelatom abzuspalten.

$$FeS_2 \rightleftharpoons FeS + S \qquad (1)$$

Der freigewordene Schwefel polymerisiert sich zu S_2-Molekeln:

$$2\,S \rightleftharpoons S_2 \qquad (2)$$

und diese stehen mit noch höheren Polymeren des Schwefels im Gleichgewicht:

$$12\,S_2 \rightleftharpoons 4\,S_6 \rightleftharpoons 3\,S_8 \qquad (3)$$

Die Kohle kann alsdann in ebenfalls umkehrbarer Reaktion Schwefel adsorbieren:

$$S_x + \text{Kohle} \rightleftharpoons \text{an Kohle adsorbierter S} \qquad (4)$$

Aus der Kohle entsteht bei diesen Temperaturen neben CO_2, CO und H_2 auch Wasserdampf, der sich sowohl mit dem nach (1) entwickelten Schwefel in das Gleichgewicht:

$$3\,S_2 + 4\,H_2O \rightleftharpoons 4\,H_2S + 2\,SO_2 \qquad (5)$$

als auch in das Wasserglasgleichgewicht:

$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2 \qquad (6)$$

setzen kann, das bei Gegenwart von Kohle durch das Generatorgasgleichgewicht reguliert wird:

$$C + CO_2 \rightleftharpoons 2\,CO \qquad (7)$$

Das im Gleichgewicht (5) vorhandene SO_2 kann weiterhin mit dem nach (6) und (7) gebildeten H_2 und CO ins Gleichgewicht treten:

$$2\,SO_2 + 4\,H_2 \rightleftharpoons S_2 + 4\,H_2O \qquad (8)$$

$$2\,SO_2 + 4\,CO \rightleftharpoons S_2 + 4\,CO_2 \qquad (9)$$

und schließlich müssen die Partialdrucke des H_2 und des S_2 dem Dissoziationsgleichgewicht des H_2S

$$S_2 + 2\,H_2 \rightleftharpoons 2\,H_2S \qquad (10)$$

genügen, d. h. wenn man die Gleichungen (5) und (8) kombiniert, muß sich daraus die Gleichung (10) ergeben:

$$3\,S_2 + 4\,H_2O \rightleftharpoons 4\,H_2S + 2\,SO_2 \qquad (5)$$

$$2\,SO_2 + 4\,H_2 \rightleftharpoons S_2 + 4\,H_2O \qquad (8)$$

$$2\,S_2 + 4\,H_2 \rightleftharpoons 4\,H_2S$$

also

$$S_2 + 2\,H_2 \rightleftharpoons 2\,H_2S \qquad (10)$$

Für die Beurteilung dieser Verhältnisse ist es vor allem wichtig, die Konstanten — bzw. die Lage — der einzelnen Gleichgewichte für die für den Vorgang (1) wichtigen Temperaturen zwischen 500° und 600° zu kennen. Die Gleichgewichte (1) bis (4) sollen hierbei zunächst unberücksichtigt bleiben.

Für Gleichung (5) besagen die Konstanten aus der Tabelle 12 (S. 65), daß (bei Anwendung äquimolarer Mengen) die Hydrolyse des Schwefels bei 30% der hydrolytischen Spaltung den Gleichgewichtszustand erreicht hat.

Die Konstanten des Wassergasprozesses Gleichung (7)

$$K = \frac{CO \,.\, H_2O}{CO_2 \,.\, H_2} \qquad (11)$$

sind erst neuerdings von Neumann und Köhler[1]) für niedere Temperaturen neu bestimmt worden. Die Autoren geben die Konstanten für 500° zu 0,25 und für 600° zu 0,40 an. Das Verhältnis $CO : CO_2$ läßt sich aus Gleichung (11) berechnen, wiederum äquimolare Mengen CO und H_2O vorausgesetzt, da nach Gleichung (6) die Partialdrucke von CO und H_2O als auch die von CO_2 und H_2 einander gleich sein müssen. Es wird dann Gleichung (11)

$$K = \frac{(CO)^2}{(CO_2)^2} \quad \text{bzw.} \quad K' = \frac{CO}{CO_2} \qquad (12)$$

[1]) Z. f. Elektrochem. 34, 217 (1928).

In Zahlenwerten ausgedrückt:

$$500^0\,\frac{CO}{CO_2} = 0{,}5 \qquad 600^0\,\frac{CO}{CO_2} = 0{,}6 \tag{13}$$

Für die Gleichgewichte (8) und (9) liegen für 500—600° keine direkten Messungen vor. Randall und v. Bichowsky (a. a. O.) haben für das Gleichgewicht

$$2\,SO_2 + 6\,H_2 \rightleftharpoons 2\,H_2S + 4\,H_2O \tag{14}$$

die Konstanten für Temperaturen oberhalb 900° bestimmt (vgl. S. 65).

N. Juschkewitsch und N. Karshawin[1]) bestimmten für das Gleichgewicht (9) die Konstante

$$K = \frac{(CO_2)^4 \cdot S_2}{(CO)^4 (SO_2)^2}$$

für 800—1000° zu:

800°	$\log K = 13{,}65$
900°	11,45
1000°	2,49

Das Original ihrer Veröffentlichung war nicht zugänglich, ihre Angaben sind einem Referat im Zentralblatt[2]) entnommen.

Für die Beurteilung der Gleichgewichtslage der Gleichungen (8) und (9) wurde das K aus der Näherungsformel nach Nernst berechnet (vgl. Tabelle 30).

Tabelle 30

1	2	3	4	5	
Nr.	Gleichung	Wärmetönung in Kal	K	$\log K$ für Temp. in ° C	
				500°	600°
1	$2SO_2 + 4CO = 4CO_2 + S_2$ (gasf.)	+104,8	$\frac{(CO_2)^4 \cdot S_2}{(SO_2)^2 \cdot (CO)^4}$	+20,15	+16,65
2	$2SO_2 + 4H_2 = 4H_2O + S_2$ (gasf.)	+ 63,8	$\frac{(H_2O)^4 \cdot S_2}{(SO_2)^2 \cdot (H_2)^4}$	+17,85	+15,65
3	$2SO_2 + 6H_2 = 4H_2O + 2H_2S$	+102,6	$\frac{(H_2O)^4 \cdot (H_2S)^2}{(SO_2)^2 \cdot (H_2)^6}$	+24,00	+20,50

[1]) Z. f. Chem. Ind. (Rußland) 2, 474.
[2]) Chem. Zentralbl. 1926, II, 365 u. 2675.

Aus diesen Konstanten ersieht man, daß beide Gleichgewichte bei 500° und 600° praktisch vollkommen auf seiten des freien Schwefels bzw. H_2S liegen, der Partialdruck des SO_2 also gleich Null gesetzt werden kann.

Wenn Schwefel, Wasserdampf, Wasserstoff und Kohlenoxyd nebeneinander in der Gasphase vorhanden sind und sich miteinander ins Gleichgewicht setzen, so kann also im Gleichgewichtszustande kein SO_2 auftreten, sondern nur H_2S, so daß letzten Endes das Dissoziationsgleichgewicht des Schwefelwasserstoffs

$$2\,H_2S \rightleftharpoons 2\,H_2 + S$$

für den Gleichgewichtszustand aller Komponenten maßgebend ist. Dieses Gleichgewicht liegt auch bei 750° noch weitgehendst auf seiten des Schwefelwasserstoffs.

Man könnte also annehmen, daß die Hydrolyse des Schwefels bei der Entschwefelung von Koks überhaupt keine Rolle spielt. Der Wasserdampf würde also nur die Wirkung ausüben, daß er die Gase verdünnt, die Dissoziation des Schwefelwasserstoffs also begünstigt.

Alle diese Betrachtungen gelten nun für den Fall, daß die Gleichgewichte alle erreicht sind, daß bei praktischen Versuchen die Einstellungsgeschwindigkeit groß genug ist.

Diese Voraussetzung trifft aber nun keinesfalls bei allen diesen Gleichgewichten zu. Ihre Einstellungsgeschwindigkeiten sind verschieden groß, und es wird von allen möglichen Vorgängen vor allem derjenige stattfinden, bei dem der Endzustand in kürzester Zeit erreicht ist.

Über die Geschwindigkeit des Vorganges (1) läßt sich nichts Eindeutiges aussagen, da hier die Diffusion durch die von Foerster und Geissler angenommene Eisenoxydschutzschicht eine wesentliche Rolle spielt.

Der Vorgang (2) wird vermutlich mit unendlich großer Geschwindigkeit verlaufen.

Für die Gleichgewichte (3) konnte gezeigt werden, daß ihre Einstellungsgeschwindigkeit meßbar sein muß, denn diese Gleichgewichte ließen sich bei 600° noch einfrieren.

Für das Gleichgewicht (4) gilt das für (1) Gesagte, die Diffusionsgeschwindigkeit durch die Kohle überlagert die Einstellungsgeschwindigkeit.

Das Hydrolysengleichgewicht des Schwefels stellt sich mit meßbarer Geschwindigkeit ein, bei 650° noch kann man es einfrieren lassen.

Die Einstellungsgeschwindigkeit des Wassergasgleichgewichts ist gering. Immerhin bildet sich stets so viel Wasserstoff und Kohlenoxyd, daß sämtlicher Schwefel quantitativ in Schwefelwasserstoff übergeführt werden könnte.

Die Geschwindigkeit der Reduktion von SO_2 mit Wasserstoff — Gleichung (8) — ist unbekannt.

Das Gleichgewicht (9) soll sich nach Juschkewitsch (a. a. O.) noch bei 900° langsam einstellen.

Die Bildungsgeschwindigkeit von Schwefelwasserstoff aus Schwefel und Wasserstoff hat Bodenstein (vgl. S. 7 dieser Arbeit) studiert. Er erhitzte im geschlossenen Rohre Schwefel und Wasserstoff bei Temperaturen bis zu 350° und stellte fest, daß sich Schwefelwasserstoff aus Wasserstoff und gasförmigem Schwefel bei diesen Temperaturen nur langsam bildet. Seine Messungen beziehen sich also, wie er selbst eingehend erörtert, auf die Gleichgewichte:

$$3\,S_8 \rightleftharpoons 4\,S_6$$
$$S_6 \rightleftharpoons 3\,S_2$$
$$2\,H_2 + S_2 \rightleftharpoons 2\,H_2S$$

Über die einzelne Reaktion zwischen S_2-Molekeln und Wasserstoff sagt er nichts aus. Aber gerade diese Reaktion ist für die Beurteilung der vorliegenden Verhältnisse die wichtigste. Denn nach Gleichung (1)

$$FeS_2 \rightleftharpoons FeS + S$$

sind zunächst Schwefelatome bzw. S_2-Moleküle zu erwarten, die sich je nach der Geschwindigkeit der einzelnen Reaktionen entweder polymerisieren oder in das Gleichgewicht (10) setzen können, das ganz auf seiten des Schwefelwasserstoffs liegt:

$$2\,H_2 + S_2 \rightleftharpoons 2\,H_2S$$

Ist die Einstellungsgeschwindigkeit dieses Gleichgewichts groß, so wird fast aller Schwefel in Schwefelwasserstoff übergeführt, ist sie aber gering, dann können sich auch — wenigstens teilweise — die Polymerisationsgleichgewichte des Schwefels einstellen.

Man sieht also, daß über die Geschwindigkeiten der wichtigsten Vorgänge nur wenig bekannt ist.

Für die Beurteilung der Verhältnisse darf fernerhin nicht vergessen werden, daß die Kohle, ihre Asche usw. die Geschwindigkeiten der einzelnen Vorgänge mannigfach beeinflussen können.

Die Ergebnisse der Versuche von Foerster und Geissler, Wibaut, Powell und auch die der vorliegenden Arbeit stimmen darin überein, daß beim Destillieren von pyrithaltiger Kohle im Wasserdampfstrom der Pyritschwefel zumeist als Schwefelwasserstoff entweicht und Schwefeldioxyd dabei nicht auftritt.

Die Versuche S. 103 ff., bei denen ein Gemisch von Pyrit und Kohle sowohl mit als auch ohne Wasserdampf auf 500 bis 600° erhitzt wurde, zeigen, daß bei Anwesenheit von Wasserdampf die Kohle weitgehender entschwefelt wird als ohne Wasserdampf, trotzdem bei beiden Versuchsanordnungen genügend Wasserstoff vorhanden war, um den gesamten Pyritschwefel in Schwefelwasserstoff überzuführen.

Diese Versuchsergebnisse lassen vermuten, daß die Einstellungsgeschwindigkeit des Vorganges

$$S_2 + 2\,H_2 \rightleftharpoons 2\,H_2S$$

nicht unendlich groß ist, denn sonst wäre ein Verbleiben des Schwefels in der Kohle (adsorbierter Schwefel) bei den Versuchen ohne Wasserdampf nicht denkbar.

Die mit Wasserdampf erzielte, bedeutend bessere Entschwefelung der Kohle kann dann aber nur über die Hydrolyse des Schwefels hinweg zum Schwefelwasserstoff führen [vgl. Gleichung (5)]. Wenn dieses Gleichgewicht auch nicht vollkommen auf seiten des SO_2 und H_2S liegt, so wird es doch durch den überschüssigen Wasserdampf weitgehend nach dieser Seite hin verschoben.

Die Reduktion des gebildeten SO_2 durch Wasserstoff muß dann mit sehr großer Geschwindigkeit erfolgen. Die Nachbildung des SO_2 aus dem Hydrolysengleichgewicht des Schwefels geht bei Gegenwart von Kohle als Katalysator sehr rasch vor sich, so daß über den Umweg der Hydrolyse

$$\begin{array}{rl} 3\,S_2 + 4\,H_2O & \rightleftharpoons 4\,H_2S + 2\,SO_2 \\ 2\,SO_2 + 4\,H_2 & \rightleftharpoons S_2 + 4\,H_2O \\ \hline 4\,H_2 + 2\,S_2 & \rightleftharpoons 4\,H_2S \end{array}$$

das Dissoziationsgleichgewicht des Schwefelwasserstoffs sehr schnell eingestellt wird. Da dieses ganz auf der rechten Seite liegt, wird der Schwefel aus dem Adsorptionsgleichgewicht der Kohle herausgenommen, bzw. der infolge des Pyritzerfalls auftretende Schwefelpartialdruck durch den Wasserdampf von vornherein sehr klein gehalten, so daß die Adsorption des Schwefels keine großen Beträge annehmen kann.

Zusammenfassung

1. Für das Hydrolysengleichgewicht des Schwefels

$$3\,S_2 + 4\,H_2O \rightleftharpoons 4\,H_2S + 2\,SO_2$$

wurden für das Temperaturgebiet zwischen 450° und 650° die Konstanten

$$K = \frac{(H_2S)^4 \cdot (SO_2)^2}{(H_2O)^4 \cdot (S_2)^3} \cdot \cdot$$

durch Einfrierenlassen ermittelt.

2. Die erhaltenen K-Werte wurden mit den Versuchsergebnissen anderer Forscher verglichen, und es zeigte sich, daß die Konstanten sich gut an die Messungen Randalls und v. Bichowskys (für Temperaturen über 900°) anschließen. Eine genügende Übereinstimmung mit den Versuchsergebnissen von Lewis und Randall bei 450° besteht nicht. Es wurde dargelegt, daß die Differenz sich daraus erklärt, daß Lewis und Randall nicht berücksichtigt haben, daß die im Schwefeldampf vorhandenen Gleichgewichte vom Gesamtdruck abhängig sind.

3. Mit Hilfe der Näherungsformel nach Nernst wurde gezeigt, daß die aus bekannten Daten sich errechnende Wärmetönung

$$3\,S_{2(gasf.)} + 4\,H_2O_{(gasf.)} = 4\,H_2S + 2\,SO_2 + 12{,}70\ \text{Kal}$$

nicht richtig sein kann.

4. Aus den Messungen des Gleichgewichts zwischen 450° und 650° ergibt sich für diese Wärmetönung mit Hilfe der Nernstschen Näherungsformel der auf 0° bezügliche Wert von 32,00 Kal, nach der Reaktionsisochore der 450—650° gültige Wert von 28,00 Kal.

5. Die Einstellungsgeschwindigkeit des Gleichgewichts ist bei 300° noch klein. Bei 450° kann es mit Hilfe eines Kon-

taktes erreicht werden. Bei 600° ist die Geschwindigkeit so groß, daß man einen Kontakt nicht benötigt.

6. Als Kontaktkörper wurde Quarzpulver und amorphe Kohle für geeignet gefunden.

7. Bei der Einwirkung von Wasserdampf auf pyrithaltige Kohle spielt das Hydrolysengleichgewicht des Schwefels eine wichtige Rolle.

8. Das dabei auftretende Schwefeldioxyd kann aber je nach Art der Kohle ganz oder teilweise durch Reduktion zum Verschwinden gebracht werden.

9. Dadurch wurden die Versuchsergebnisse anderer Forscher dahingehend bestätigt, daß beim Verschwelen der Kohle der Pyritschwefel nur als Schwefelwasserstoff entweicht.

10. Die Kohle wird bedeutend besser entschwefelt, wenn die Verkokung nicht durch trockene Destillation, sondern mit Wasserdampf durchgeführt wird, da im ersteren Falle erhebliche Teile des Pyritschwefels durch Adsorption von der Kohle festgehalten werden.

11. Es wurde dargelegt, wie diese verstärkte Bildung des Schwefelwasserstoffs in Gegenwart von Wasserstoff wahrscheinlich über die Hydrolyse des Schwefels hinweg vor sich geht, da deren Gleichgewicht sich schneller als das für die Entstehung des Schwefelwasserstoffs ebenfalls in Betracht zu ziehende Gleichgewicht zwischen Schwefeldampf und Wasserstoff, also das Dissoziationsgleichgewicht des Schwefelwasserstoffs, einstellt.

Herrn Geh. Hofrat Prof. Dr. Dr.-Ing. E. h. F. Foerster, der mir die Anregung zu dieser Arbeit gab, danke ich auch an dieser Stelle herzlich für seine freundliche Unterstützung bei ihrer Ausführung und sein stetes reges Interesse, mit dem er meinen Versuchen gefolgt ist.

Mitteilung aus dem Organ.-chem. Laboratorium der Universität Upsala
(Prof. Dr. L. Ramberg)

Die Reaktion zwischen mehrwertigen Alkoholen oder Phenolen und Arsenverbindungen, speziell Arsonessigsäure[1])

Ein Beitrag zur Kenntnis des räumlichen Baues der Polyoxyverbindungen

Von **Bertil Englund**

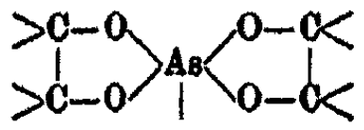
(Eingegangen am 25. Februar 1929)

1. Präparatives

Während die Veresterung der Arsensäure und der arsenigen Säure mit einwertigen Alkoholen nur sehr träge verläuft, und die Ester unbeständig sind, reagieren einige mehrwertige Alkohole leicht mit am Arsen gebundenen Hydroxylgruppen und Sauerstoffatomen. So sind schon seit langem Glycerinester der Arsensäure (1) und der arsenigen Säure (2) dargestellt. Ihre Konstitution kann indessen nicht als festgestellt angesehen werden. Wie der Verfasser (3) gezeigt hat, bilden sich Arsensäureester des Äthylenglykols und Pinakons ganz leicht. Die Arsonessigsäure, die bisher einfachste Arson-carbon-säure, $HOCOCH_2AsO(OH)_2$, zeigt in vielen Beziehungen Ähnlichkeit mit der Arsensäure. Sie enthält fünfwertigen Arsen und ist eine starke Säure ($k_1 = 10^{-3}$, $k_2 = 10^{-4}$, $k = 10^{-10}$). Ihre As-Ester von einwertigen Alkoholen scheinen sehr unbeständig zu sein. Ihre Diglykol- und Dipinakonester sind dagegen leicht zugänglich. (3) Die Konstitution dürfte aus ihrer Zusammensetzung und Bildung erhellen, sowie aus dem Zerfall der Glykolverbindung, wobei ein Ester der Methylarsonsäure

[1]) Literaturhinweise am Schlusse des Aufsatzes.

entsteht. Das Arsonradikal —$AsO(OH)_2$ ist von zwei Molekülen des zweiwertigen Alkohols unter Bildung des Ringsystems



verestert worden.

Wichtige Beiträge zur Frage von dem Verhalten phenolischer Hydroxylgruppen zu Arsen wurden von Weinland und Heinzler(4), sowie Rosenheim(5) geliefert. Die genannten Forscher haben gezeigt, daß Brenzcatechin Verbindungen mit Arsensäure, Kakodylsäure und arseniger Säure gibt. Der Verfasser hat analoge Brenzcatechinverbindungen von Arsonessigsäure(6), ihrem C-Methylester(6), Methylarsonsäure, Benzylarsonsäure und Arsanilsäure dargestellt. Sie entstehen in warmer Eisessiglösung aus den Komponenten und werden von wasserhaltigen Medien zersetzt.

$CH_3As(C_6H_4O_2)_2$ (306), gelbe Krystalle.
0,1481 g verbrauchten 19,40 ccm 0,05/n-$KBrO_3$.
As: Gef. 24,54. Ber. 24,50 %.

$C_6H_5CH_2As(C_6H_4O_2)_2$ (382), gelbe Krystalle.
0,1028 g verbrauchten 10,81 ccm 0,05/n-$KBrO_3$.
As: Gef. 19,71. Ber. 19,62 %.

$C_6H_4NH_2.As(C_6H_4O_2)_2$ (383), sandfarbige Krystalle.
0,1504 g verbrauchten 15,47 ccm 0,05/n-$KBrO_3$.
As: Gef. 19,61. Ber. 19,56 %.

In allen diesen Verbindungen muß man das Vorhandensein eines Systems aus zwei fünfgliedrigen Ringen mit As als Zentralatom annehmen. Die von mir erhaltenen Verbindungen von d-Weinsäure mit Arsonessigsäure(3), ihrem C-Methylester und Resorcinarsonsäure sind aber von anderem Typus, indem sie 1 Mol Dioxyverbindung pro Mol Arsonsäure enthalten.

$CH_3OCO.CH_2AsO.C_4H_4O_6$ (312), weißer kryst. Niederschlag aus warmem Eisessig.
0,1276 g verbrauchten 16,23 ccm 0,05/n-$KBrO_3$.
As: Gef. 23,84. Ber. 24,02 %.

$C_6H_3(OH)_2AsO.C_4H_4O_6$ (348), farblose Krystalle von rhomb. Habitus aus Eisessig.
0,1504 g verbrauchten 16,94 ccm 0,05/n-$KBrO_3$.
As: Gef. 21,12. Ber. 21,50 %.

Für die von Henderson(7) beschriebenen Verbindungen von aliphatischen Oxysäuren und Arsensäure sind nur alternative Konstitutionsformeln aufgestellt.

Zum weiteren Studium der Polyoxyverbindungen hat sich Arsonessigsäure sehr geeignet erwiesen. Es war jedoch nicht möglich, auf dem präparativen Wege vollständige Ausweise über die Reaktionsverhältnisse zu erhalten, da die zu erwartenden Verbindungen in vielen Fällen nicht zur Krystallisation gebracht werden konnten. Eine geeignete Methode zur Messung des Reaktionsvermögens wurde ausgearbeitet und wird hier beschrieben.

2. Der Einfluß von Polyoxyverbindungen auf die Löslichkeit der Arsonessigsäure. Eine Meßmethode

Arsonessigsäure ist in Eisessig nur spärlich löslich (0,0305 Mol pro Liter 99% Säure bei 25°). Durch Zusatz von mehrwertigen Alkoholen und Phenolen wird die Löslichkeit gesteigert, in gewissen Fällen sogar sehr beträchtlich. Eine Untersuchung der Einwirkung von verschiedenen organischen Substanzen wurde folgendermaßen ausgeführt. In mit reiner krystallisierter Arsonessigsäure beschickte Glasröhrchen wurde die zu prüfende Verbindung eingewogen und Eisessig (vgl. weiter unten) aus einer vor Feuchtigkeit geschützten Flasche mittels einer Bürette nachgefüllt. Die Rohre wurden dann zugeschmolzen und in einem Thermostaten bei 25° rotiert. Nach ungefähr 20 Stdn. hat sich das Lösungsgleichgewicht eingestellt, die Rohre werden dann aufgesprengt und 2 ccm der Lösung mit einer mit Filteranordnung versehenen Pipette herausgenommen. Die Arsenmenge in dieser Probe wird bestimmt, wodurch sich die Löslichkeitszunahme ergibt.

Wenn g Gramme einer Substanz mit dem Mol.-Gew. M eingewogen und in V ccm gelöst sind, ist ihre Konzentration $\frac{1000\,g}{MV}$ Mol/Liter (das spez. Gewicht der Lösung gleich eins gesetzt). Wenn weiter beim Titrieren der Probe (2 ccm) v ccm 0,05/n-$KBrO_3$-Lösung verbraucht werden, während das entsprechende Volumen für $g = 0$ (d. h. ohne Zusatz) v_0 ccm ist, ist die Löslichkeitszunahme $\frac{v - v_0}{80}$ g-At. As/Liter.

Der Quotient

$$L = \frac{v - v_0}{80} : \frac{1000\,g}{MV}$$

gilt als ein Maß der Einwirkung des betreffenden Körpers. Für die nach den präparativen Ergebnissen zu erwartenden zwei Reaktionstypen bei der Arsonessigsäure berechnet man (ohne Rücksicht auf eventuelle Aussalzeffekte, Aktivitätsänderungen u. dgl.) die Maximalwerte des Ausdruckes L:

Typus I:

1 Mol Dioxyverbindung pro Atom As

(z. B. Weinsäure) $L(max) = 1$.

Typus II:

2 Mol Dioxyverbindung pro Atom As

(z. B. Brenzcatechin) $L(max) = 0{,}5$.

Tabelle I enthält die Resultate für einige Verbindungen. Der Wert von L ist wie ersichtlich für eine gegebene Substanz über einem großen Konzentrationsgebiet konstant. Die Kurve, die den Zusammenhang zwischen Konzentration und Löslichkeit veranschaulicht, ist eine beinahe gerade Linie. L, der Proportionalitätsfaktor, ist also ein relatives Maß der Einwirkung. So z. B. sieht man, daß 1 Mol Glycerin 0,475 Mol Säure in Lösung bringt, während 1 Mol Äthylenglykol 0,2 Mol und 1 Mol Trimethylenglykol nur 0,05 Mol löst.

Tabelle I

$v_0 = 2{,}44$

	g	V	v	L
Äthylenglykol . .	0,0713	7	5,04	0,198
	0,1175	5	9,55	0,228
	0,1729	6	11,12	0,238
	0,1646	5	12,14	0,228
	0,2376	5	16,54	0,230
	0,3238	5	20,52	0,214
Glycerin	0,0530	5	6,78	0,472
	0,0740	5	8,57	0,477
	0,1658	6	13,10	0,444
	0,2328	5	19,41	0,420
	0,3034	5	24,73	0,422
	0,4985	5	37,20	0,401

Tabelle I (Fortsetzung)

	g	V	v	L
Trimethylenglykol	0,0640	5	3,26	0,061
	0,1104	5	3,79	0,058
	0,2487	5	5,84	0,055
	0,2819	5	5,69	0,055
	0,3555	5	6,52	0,057
Pentaerythrit . .	0,0591	7	2,88	0,089
	0,0681	7	2,94	0,087
	0,0894	7	3,05	0,081
	0,0818	5	8,32	0,092
d-Weinsäure . .	0,0645	6	5,04	0,455
	0,1128	6	6,86	0,442
	0,1663	6	8,92	0,438
	0,2868	6	12,42	0,397

Der angewandte Eisessig wurde durch wiederholtes Ausfrieren und darauffolgenden Zusatz von Wasser dargestellt. Ein Wassergehalt von 0,8—1,0% hat sich als geeignet erwiesen. Binnen diesen Grenzen wird der Wert von L nur wenig von dem Wassergehalt beeinflußt, wie einige Versuche zeigten. Bei der Berechnung von L ist $v_0 = 2{,}44$ ccm gesetzt. Vgl. Tabelle III.

Mit dieser Methode wurde das Verhalten von ungefähr 50 organischen Körpern geprüft. Die Substanzen wurden nach den üblichen Methoden dargestellt und gereinigt. Die wichtigsten Resultate sind in Tabelle II zusammengestellt. Kol. L_S enthält die abgerundeten Mittelwerte von L für das Konzentrationsgebiet 0,1—0,8 Mol/Liter für die Messungen mit Arsonessigsäure als Bodensubstanz. Mehrere, in einiger Hinsicht interessante Verbindungen wurden in derselben Weise auch mit As_2O_3 und Resorcinarsonsäure als Bodensubstanz geprüft. Die wie oben berechneten Faktoren L sind auch in der Tabelle II, Kol. L_T bzw. L_R aufgenommen. v_0 ist für As_2O_3 0,11 und für Resorcinarsonsäure 3,67 ccm.

Tabelle II

	L_S	L_T	L_R
Äthylenglykol, $C_2H_4(OH)_2$	0,200	0,150	
Glycerin, $C_3H_5(OH)_3$	475	490	
Erythrit, $C_4H_6(OH)_4$	800	900	

Tabelle II (Fortsetzung)

		L_S	L_T	L_R
Trimethylenglykol, $C_3H_6(OH)_2$		0,060	0,031	
Pentaerythrit, $C(CH_2OH)_4$		090	960	
Pinakon, $C_2(CH_3)_4(OH)_2$		490	275	
Benzpinakon, $C_2(C_6H_5)_4(OH)_2$		050	050	
Hydrobenzoin, $C_2H_2(C_6H_5)_2(OH)_2$	racem.	480	770	0,460
„	meso-	360	390	280
Weinsäure, $(CHOH.COOH)_2$,	d-	440	165	270
„ „	meso-	200	050	190
Cyclohexandiol, $C_6H_{10}(OH)_2$,	1,2-cis-	430	375	
„ „	1,2-trans-	095	060	
Cyclopentandiol, $C_5H_8(OH)_2$,	1,2-cis-	390	420	
„ „	1,2-trans-	040	014	
Hydrindendiol, $C_6H_4.C_3H_4(OH)_2$,	1,2-cis-	500	705	
„ „	1,2-trans-	050	030	
Brenzcatechin, $C_6H_4(OH)_2$,	1,2	170	460	135
Resorcin, „	1,3	015	006	008
Hydrochinon, „	1,4	002	002	015
Pyrogallol, $C_6H_3(OH)_3$,	1,2,3	235		
Oxyhydrochinon, „	1,2,4	210	290	
Phloroglucin, „	1,3,5	050	005	
Salicylsäure, $C_6H_4.OH.COOH$,	1,2	021	000	
Protocatechusäure, $C_6H_3(OH)_2COOH$,	1,2,4	053	160	
Gallussäure, $C_6H_2(OH)_3COOH$,	1,2,3,5	087	170	
Bernsteinsäure, $(CH_2.COOH)_2$		000		
Maleinsäure, $HOCO.CH:CH.COOH$		000		
Glykolsäure, $CH_2OH.COOH$		043		
Diacetyl, $CH_3CO.COCH_3$		021		
Benzil, $C_6H_5CO.COC_6H_5$		020		
Phenol, C_6H_5OH		000		
Naphthol, $C_{10}H_7OH$		000		
Wasser, H_2O		015	000	

3. Übersicht der Resultate

Die Übereinstimmung zwischen den für die drei Arsenverbindungen gefundenen Effekten sind im allgemeinen sehr gut. Die Resultate können folgendermaßen zusammengefaßt werden.

1. Eine beträchtliche Löslichkeitszunahme der Arsenverbindungen wird meistens von solchen organischen Verbindungen hervorgerufen, die zwei OH-Gruppen in α- oder ortho-Stellung haben. Der Effekt wird vergrößert, wenn drei oder

vier OH-Gruppen eine solche, zur Bildung eines fünfgliedrigen Ringes günstige Stellung haben. Dieses ist besonders betreffs As_2O_3 ausgeprägt (Glykol, Glycerin und Erythrit; Brenzcatechin und Pyrogallol).

2. β-Glykole, sowie meta- und para-Dioxybenzole haben einen kleineren Effekt als die entsprechenden α- bzw. ortho-Derivate. Die Tendenz zur Bildung von 6- oder 7-gliedrigen Ringen scheint hiernach relativ gering zu sein (Brenzcatechin, Resorcin und Hydrochinon).

3. Diejenigen Stereoisomeren, bei denen ein Unterschied in der räumlichen Lage der OH-Gruppen angenommen worden ist, haben verschiedene Effekte (racemische bzw. optisch aktive Formen und Mesoformen; cis- und trans-Formen von cyclischen Diolen).

4. Durch Substitution wird der Effekt meistens verändert (Glykol, Pinakon und Benzpinakon; Brenzcatechin und Protocatechusäure).

5. Der Einfluß von Carbonyl- und Carboxylgruppen auf die Löslichkeit ist klein (Bernsteinsäure; Benzil).

Die Löslichkeit der Arsonessigsäure wird außerdem von einigen Verbindungen mit nur einer oder meta- und paraständigen OH-Gruppen etwas vergrößert (Phloroglucin, Salicylsäure, Wasser). Da indessen diese die Löslichkeit von As_2O_3 nicht beeinflussen, dürfte der Effekt auf die Arsonessigsäure nicht als die Folge einer chemischen Reaktion der hier behandelten Art angesehen werden. Vielmehr spricht alle Erfahrung dafür, daß dieses nur eintritt, wenn die Möglichkeit zum Ringschluß vorliegt.

Die sehr geringe Löslichkeit des Trioxyds in Eisessig (nur 0,007 Mol/Liter) und die Unempfindlichkeit für Zusatz von Wasser macht das Trioxyd zu einer sehr geeigneten Vergleichssubstanz. Da indessen die Zusammensetzung der entstehenden Verbindungen nicht bekannt und noch dazu mehrere Typen möglich sind, sehe ich die Messungen mit As_2O_3 bisher nur als eine Kontrolle an.

Über die interessante Frage, inwieweit der chemische Charakter der Hydroxylgruppen (alkoholischer oder phenolischer) von Bedeutung bei der Reaktion mit Arsenverbindungen ist, kann das vorliegende Material nur wenig aussagen.

Wie die Tabelle II ergibt, sind die Werte L_S nicht unmittelbar mit L_T oder L_R vergleichbar. Für Glykol und Weinsäuren ist z. B. $L_S > L_T$, für Brenzcatechin und Hydrobenzoine $L_T > L_S$. (Die vorhergehenden Schlüsse werden natürlich nicht hiervon berührt.)

Zur Beurteilung jener Frage wäre eine größere Zahl von Arsenverbindungen mit 3- und 5-wertigem Arsen zu untersuchen.

4. Berechnung der Gleichgewichtskonstanten

Die in bezug auf die Bodensubstanz gesättigte Lösung enthält im Gleichgewicht miteinander freie Arsonessigsäure, Oxyverbindung, die gebildete Verbindung und Wasser. Mit Kenntnis des totalen Arsengehaltes der Lösung und die Eigenlöslichkeit der Säure unter den vorhandenen Bedingungen können die Gleichgewichtskonstanten berechnet werden. Die Berechnung soll hier für die zwei Reaktionstypen bei der Reaktion mit einem Diol $R(OH)_2$ durchgeführt werden. Man hat nach dem Massenwirkungsgesetz:

Typus I:

$$HOCOCH_2AsO(OH)_2 + R(OH)_2 \rightleftharpoons HOCOCH_2AsO(RO_2) + 2H_2O$$

Konz.: s b x w'

Die Konstante $k' = \frac{x\,w'^2}{s\,b'}$.

Typus II:

$$HOCOCH_2AsO(OH)_2 + 2R(OH)_2 \rightleftharpoons HOCOCH_2As(RO_2)_2 + 3H_2O$$

Konz.: s b x w

Die Konstante $k = \frac{x\,w^3}{s\,b^2}$.

Folgende Bezeichnungen werden weiter benutzt:

g die eingewogene Menge Diol in Gramm.
M das Mol.-Gewicht des Diols.
V das Volumen Eisessig in ccm.
p der Prozentgehalt Wasser im Eisessig.
ϱ_0 das spez. Gewicht des Eisessigs.
ϱ „ „ „ der Gleichgewichtslösung.
G das Gewicht der Gleichgewichtslösung in Gramm.

v das beim Titrieren der Probe (2 ccm) verbrauchte Volumen 0,05/n-$KBrO_3$-Lösung.
v_0' das Volumen $KBrO_3$, das der Eigenlöslichkeit der Säure entspricht (vgl. Tabelle III).
b_0 die anfängliche Konzentration des Diols in Mol/Liter.
w_0 „ „ „ des Wassers in Mol/Liter.

Dann wird

$$b_0 = \frac{1000\,g\,\varrho}{M\,G};$$

$$w_0 = \frac{p\,\varrho_0\,V\cdot\varrho}{1{,}8\,G};$$

$$G = \varrho_0 V + g + d;$$

wo

$$d = \frac{184\,v\cdot G}{80\cdot 1000\,\varrho}.$$

Weiter erhält man

$$s = \frac{v_0'}{80};$$

$$x = \frac{v - v_0'}{80};$$

$$b' = b_0 - x; \quad \text{bzw.} \quad b = b_0 - 2x;$$

$$w' = w_0 + 2x; \quad \text{bzw.} \quad w = w_0 + 3x.$$

Bei der Analyse wird $s + x$ bestimmt. Die Bestimmung von p erfolgte kryoskopisch. Zur Ermittlung von ϱ wurden für jede Verbindung geeignete Lösungen dargestellt, deren ϱ bestimmt wurde, und durch Interpolation ϱ für die vorliegenden Lösungen berechnet. (Die Rechnung hat übrigens gezeigt, daß der Wert von ϱ nur sehr wenig den Wert von k oder k' beeinflußt.) Die Eigenlöslichkeit der Säure bei verschiedenem Wassergehalt wurde besonders ermittelt.

Tabelle III

w	p	v	s
0,55	0,94	2,44	0,0305
1,15	1,97	3,44	0,0430
1,59	2,70	4,12	0,0515
2,96	5,00	5,89	0,0737

Zur Beurteilung der Frage, in welchem Grade die Alkohole von dem Eisessig verestert werden, wurde ein kinetischer Versuch angestellt.

Eine Lösung von 70 g Eisessig (mit 0,872% Wasser) und 37,5 g über Mg destilliertes Glykol wurde bei 25° gehalten. Die Acidität der Lösung wurde durch Titrieren einer ausgenommenen Probe bestimmt und nahm nach der Formel einer bimolekularen Reaktion ab. Bei der Berechnung wurde dann angenommen, daß Glykolmonoacetat entsteht.

Tabelle IV

Zeit in Stden. t	ccm 0,4800-n. NaOH zu 1 ccm	Essigsäure in Mol/Liter $A-x$	Glykol in Mol/Liter $B-x$	K
0	27,26	11,720	6,079	257
50	26,46	11,376	5,735	261
100	25,67	11,038	5,397	255
150	25,01	10,752	5,111	252
250	23,81	10,240	4,599	251
350	22,74	9,780	4,139	254
450	21,91	9,420	3,779	247
				254

Spez. Gew. = 1,084.

$$K = \frac{10^6}{t} \log \frac{B(A-x)}{A(B-x)} = 254.$$

$$K' = \frac{1}{t} \cdot \frac{1}{A-B} \ln \frac{B(A-x)}{A(B-x)} = 1{,}0 \cdot 10^{-4}.$$

Diese Veresterung — sowie die der Carboxylgruppe der Arsonessigsäure — ist im Vergleich mit der des Arsonradikals (vgl. unten) sehr langsam. Für die in 24 Stunden hervorgebrachten kleinen Änderungen in den Konzentrationen des Glykols und des Wassers sind daher keine Verbesserungen angebracht.

Die numerische Berechnung der Funktionen k und k' ist, zunächst wegen der anzubringenden Korrektionen in den s-Werten nach Tab. III, ein wenig umständlich. Die Tabelle V zeigt den Gang der Berechnung. Die Tabelle VI enthält die Resultate. Für die vierwertigen Alkohole ist der Ausdruck

$$k'' = \frac{x\, w^3}{s\, b'}$$

berechnet unter Voraussetzung, daß alle vier OH-Gruppen in einem Molekül reagieren.

Tabelle V

Äthylenglykol, $M = 62{,}1$. $p = 0{,}872$.
Versuchszeit 24 Stunden

Nr.	g	V	d	G	ϱ	b_0	w_0
1	0,0713	7,00	0,08	7,50	1,07	0,1640	0,508
4	0,1646	5,00	0,14	5,55	1,08	0,5185	0,494
6	0,3238	5,00	0,23	5,80	1,09	0,9825	0,476

Nr.	v	v_0'	v'	x	b	w	k
1	5,04	2,55	2,49	0,0312	0,1016	0,602	20,6
4	12,14	2,90	9,24	0,1155	0,2875	0,841	23,0
6	20,52	3,48	17,04	0,2134	0,5559	1,116	21,9

Tabelle VI

	b_0	x	k
Äthylenglykol $p = 0{,}872$	0,164	0,0312	20,6
	0,373	0,0844	24,8
	0,457	0,103	24,0
	0,519	0,116	23,0
	0,730	0,166	24,9
	0,983	0,213	21,9
Brenzcatechin $p = 0{,}940$	0,085	0,0098	13,4
	0,186	0,020	15,5
	0,308	0,054	13,5
	0,520	0,096	12,8
	1,115	0,203	12,4
	1,360	0,245	12,6
	1,850	0,332	14,5

	b_0	x	k'
d-Weinsäure $p = 0{,}872$	0,071	0,032	9
	0,124	0,054	9
	0,181	0,079	10
	0,308	0,121	10
rac. Hydrobenzoin $p = 0{,}830$	0,071	0,038	11
	0,129	0,061	10
gew. Hydrobenzoin $p = 0{,}830$	0,079	0,028	5,0
	0,131	0,042	4,9

Tabelle VI (Fortsetzung)

	b_0	x	k'
Cyclohexan-1,2-trans-diol $p = 0{,}880$	0,109	0,010	0,84
	0,292	0,026	0,93
Cyclopentan-1,2-trans-diol $p = 0{,}880$	0,246	0,010	0,35
	0,344	0,016	0,39
Hydrinden-1,2-trans-diol $p = 0{,}880$	0,062	0,003	0,39
	0,168	0,008	0,42

	b_0	x	k''
Erythrit $p = 0{,}872$	0,060	0,052	49
	0,094	0,074	41
	0,137	0,101	40
	0,177	0,131	51
	0,190	0,133	43
Pentaerythrit $p = 0{,}880$	0,061	0,0055	0,4
	0,071	0,0063	0,4
	0,093	0,0075	0,4
	0,118	0,0096	0,4

Es besteht nun die Möglichkeit, daß die zwei Reaktionstypen I und II gleichzeitig — als simultane oder konsekutive Reaktionen — auftreten. Der Ausdruck der Konstante des zusammengesetzten Gleichgewichts kann wie gewöhnlich abgeleitet werden. Die experimentellen Daten sind aber nicht ausreichend für die numerische Behandlung. Das mathematische Studium der Funktionen ergibt: wenn beide Gleichgewichte in der Lösung ausgebildet sind, muß k' wachsen, k dagegen fallen, wenn b_0 wächst. In der Tabelle VII sind einige Reihen wiedergegeben, in denen beide Funktionen einen „Gang", und zwar im entgegengesetzten Sinne, zeigen. An einer graphischen Darstellung sieht man, daß k' in verdünnter, k in konzentrierter Lösung einen konstanten Wert annimmt. Die graphisch extrapolierten Werte sind in der Tabelle aufgenommen.

Tabelle VII

	b_0	x (I)	k'	x (II)	k
Pinakon $p = 0{,}830$	0		(10)		—
	0,088	0,043	10	0,042	30200
	0,100	0,049	10	0,048	22200
	0,255	0,122	14	0,119	6360
	0,347	0,162	15	0,157	3120
	0,467	0,217	18	0,212	3500
			—		(3200)
Trimethylenglykol $p = 0{,}830$	0		(0,52)		—
	0,167	0,010	0,52	0,010	2,1
	0,288	0,017	0,53	0,017	1,2
	0,682	0,036	0,58	0,036	0,68
	0,708	0,040	0,57	0,039	0,68
	0,889	0,051	0,61	0,049	0,55
			—		(0,55)
Cyclohexan-1,2-cis-diol $p = 0{,}830$	0		(7)		
	0,096	0,041	8	0,041	1250
	0,169	0,072	9	0,071	915
	0,380	0,156	11	0,153	585
	0,600	0,240	15	0,234	430
			—		(420)

Über die Frage von dem Verbindungstypus können jetzt einige Erwägungen gemacht werden. Bei den einfachsten Diolen, Äthylenglykol und Brenzcatechin, hat man keine Anzeichen für die Existenz des Typus I; die Funktion k ist über das ganze Gebiet konstant. Die präparativen Ergebnisse sind hiermit in Übereinstimmung. Die substituierten Glykole mit schweren oder großen endständigen Radikalen, also z. B. Hydrobenzoine und Weinsäuren, reagieren nach Typus I; für d-Weinsäure ist dies präparativ festgestellt. Bei Pinakon sind die Verhältnisse nicht so einfach. Die großen L_g-Werte machen es sehr wahrscheinlich, daß in den verdünnteren Lösungen ein Mol. Pinakon in Wechselwirkung mit einem Mol. Arsonessigsäure steht. Aus Lösungen der Komponenten in Alkohol oder Eisessig entstand aber bei der Krystallisation immer der Dipinakonester. Als den allgemeinen Fall hat man wohl das gleichzeitige Vorhandensein der zwei Reaktionstypen in der Lösung anzusehen.

5. Polarimetrische Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit

Der Verlauf der Reaktion zwischen Arsonessigsäure und d-Weinsäure in Eisessig konnte polarimetrisch verfolgt werden. Temperierte Lösungen der Säuren wurden gemischt, die Mischung schnell in ein Polarimeterrohr gegossen und das Rohr in einen Polarimeterthermostat bei 25° gebracht. Die Drehung ist anfänglich ganz gering, wächst schnell und erreicht in 3 oder 4 Stunden einen Höchstwert. Wegen der Schwerlöslichkeit der Säuren und der kleinen Drehung konnte nur ein kleines Konzentrationsgebiet untersucht werden. Die Tabelle VIII enthält die Beobachtungen und die Tabelle IX eine Berechnung der Gleichgewichtskonstanten. Es bezeichnen

a, b, w_0 die anfängliche Konzentration bzw. der Arsonessigsäure, der d-Weinsäure und des Wassers,

x die Konz. der gebildeten Verbindung beim Gleichgewicht,

α den abgelesenen Drehungswinkel.

Wenn B und C optische Konstanten sind, hat man

$$\alpha_0 = B \cdot b;$$
$$\alpha_\infty = B(b - x) + Cx;$$

woraus

$$x = \frac{\alpha_\infty - \alpha}{C - B}.$$

B wird besonders ermittelt; aus den gefundenen α_∞-Werten erhält man

$$C - B = 23{,}70.$$

Tabelle VIII

Zeit in Minuten	$\begin{cases} a = 0{,}05 \\ b = 0{,}05 \end{cases}$ α	$\begin{cases} a = 0{,}04 \\ b = 0{,}06 \end{cases}$ α	$\begin{cases} a = 0{,}04 \\ b = 0{,}08 \end{cases}$ α
0	0,160°	0,194°	0,256°
5	444	520	660
10	480	584	685
15	500	548	710
30	546	586	753
60	608	644	803
120	660	682	843
180	680	700	864
∞	700	717	882

$l = 2$ dm. Na-Licht

Man findet weiter

für d-Weinsäure in Eisessig $[M]_D = 16$

für d-Weinsäure–Arsonessigsäure $[M]_D = 134{,}5$.

Die Konstante der Reaktion

$$HOCOCH_2AsO(OH)_2 + (CHOH.COOH)_2 \rightleftarrows HOCOCH_2AsO(CHOCOOH)_2 + 2H_2O$$

ist

$$k' = \frac{x(w_0 + 2x)^2}{(a-x)(b-x)}.$$

Der Mittelwert stimmt mit dem oben gefundenen recht gut überein.

Tabelle IX

	$a_\infty - a_0$	x	w'	k'
$a = 0{,}05$ $b = 0{,}05$	0,540°	0,0228	0,511	8,1
$a = 0{,}04$ $b = 0{,}06$	0,528°	0,0221	0,509	8,5
$a = 0{,}04$ $b = 0{,}08$	0,626°	0,0264	0,518	9,8
			Mittel:	9

$p = 0{,}830$

In den ersten fünf Minuten findet mehr als die Hälfte der totalen Drehungsänderung statt. Vielleicht entsteht zuerst eine Molekülverbindung. Der mit Kenntnis von k' abgeleitete Ausdruck des Geschwindigkeitskonstanten der umkehrbaren Reaktion fällt sehr stark mit der Zeit.

Von Bedeutung für die Löslichkeitsbestimmungen ist, daß das Gleichgewicht in der Lösung schon nach 4 Stunden erreicht ist.

6. Zur Frage der Konfigurationsbestimmung bei Polyoxyverbindungen

A. Die Methoden

Da ein deutlicher Unterschied zwischen den Effekten von Stereoisomeren konstatiert ist (Tabelle II) scheint es möglich, mit der oben beschriebenen Methode Beiträge zur Frage von

dem räumlichen Bau der Moleküle zu liefern. Unter den Methoden, die einen direkten Vergleich der beiden Formen gegen ein Reagens erlauben, sind bisher nur die von Böeseken und seiner Schüler angewandten „Borsäure"- und „Acetonmethoden" von allgemeiner Bedeutung. Die Reaktion der Polyoxyverbindungen mit Borsäure ist seit 1911 der Gegenstand umfassender Studien gewesen.(8) Man bestimmt das elektrische Leitvermögen wäßriger Lösungen von Borsäure und wechselnden Mengen des zu prüfenden Körpers. Eine Zunahme des Leitvermögens wird dem Entstehen von stärkeren komplexen Säuren(9) zugeschrieben und gilt als Maß der Einwirkung. Aus den Resultaten hat Böeseken(10) weitgehende Schlüsse über die Konstitution und Konfiguration der Moleküle gezogen. Borsäure verhält sich in vielen Beziehungen wie die hier untersuchten Arsenverbindungen gegen organische Körper. Einige wesentliche Unterschiede sind indessen zu bemerken: 1. Zweiwertige Alkohole haben sehr kleinen, bisweilen negativen Effekt 2. Der Einfluß von Substitution geht oft in entgegengesetzter Richtung. 3. Außer Hydroxylgruppen treten Carbonyl- und Carboxylgruppen in Reaktion mit Borsäure. Es möge auch bemerkt werden, daß die Zunahme des molekularen Leitvermögens in vielen Fällen mit der Konzentration stark variiert (und also kein gutes Maß der Einwirkung ist). Über die Konstitution und Stärke der komplexen Borsäuren ist nicht vieles bekannt. Dazu kommt, daß viele von den zu erwartenden Verbindungen wohl in Wasserlösung nicht existenzfähig sind. In einer interessanten Studie über die Konfiguration der Glykole weist auch Hermans(11) darauf hin, daß Schlüsse darüber nur bei konstitutiv sehr ähnlichen Körpern zulässig sind. In dieser Hinsicht zeitigt die Reaktion der Diole mit Aceton sichere Resultate, zunächst weil die Reaktionsprodukte isoliert und die Gleichgewichtskonstanten berechnet werden können. Die Acetonmethode ist aber nicht allgemein verwendbar und ihre Methodik etwas umständlich. — Was nun die „Arsenmethode" betrifft, ist es oben gezeigt, daß L ein gutes Maß der chemischen Einwirkung ist. Zur Ermittlung von L sind nur kleine Substanzmengen nötig (0,1—0,2 g können ausreichen). Wie das Studium der Tabelle II zeigte; ist der Wert von L für die räumliche Lage der OH-Gruppen charakteristisch.

Schlüsse über die Konfiguration zweier Körper sind natürlich nur möglich, wenn man annehmen kann, daß sie demselben Verbindungstypus gehören. Betreffs Stereoisomeren dürfte diese Voraussetzung erfüllt sein.

Eine genauere Kenntnis der Reaktionen kann durch Berechnen von k und k' gewonnen werden.

Durch geeignete Wahl von Bodensubstanz und Lösungsmittel kann die Arsenmethode verallgemeinert werden.

B. Diskussion der Ergebnisse.

Für die Cis- und Transformen der cyclischen Diole sowie für die stereoisomeren Hydrobenzoine und Weinsäuren haben die drei Methoden qualitativ übereinstimmende Resultate gegeben. In allen Fällen dürfte die Reaktion aus einem Ringschluß unter Austritt von Wasser bestehen. Ganz allgemein ist es so, daß diese Reaktion um so leichter stattfindet, je näher sich die zwei OH-Gruppen des organischen Körpers befinden. Es ist die Aufgabe der Konfigurationsbestimmung bei Stereoisomeren, jedem Körper eine der möglichen Raumformeln zu erteilen. Die Bestimmung gründet sich also auf eine Annahme über die Konstitution der Moleküle z. B. bei den cyclischen 1-2-Diole auf die Annahme, daß sich die zwei OH-Gruppen auf derselben Seite bzw. den entgegengesetzten Seiten des Ringes befinden. Die Verteilung der zwei Formeln wäre dann offenbar: der Körper mit dem größten Effekt hat Cis-Konfiguration usw. Indessen haben die Arbeiten von Sachse(12) und Mohr(13) dargelegt, daß in spannungsfreien Ringen nicht immer die Cis-Abstände kleiner als die Trans-Abstände sind. Eine Methode, die wie drei hier erwähnten, Auskunft über den relativen Abstand der OH-Gruppen gibt, ist also nicht ausreichend, sondern muß mit einer anderen Untersuchung der geometrischen Verhältnisse kombiniert werden. Als solche hat Böeseken die Spaltung in optische Antipoden benutzt.(14)

Mit dem Begriff der „einfachen Bindung“ zwischen Kohlenstoffatomen verbindet man den Begriff der „freien Drehbarkeit“ um die als gerade Linie gedachte Achse. Die gegenseitige Lage der zwei miteinander verbundenen Kohlenstoffsysteme in einem Molekül wie z. B. Weinsäure ist aber deshalb

nicht unbestimmt. Die zwischen den am Kohlenstoff gebundenen Gruppen wirkenden Kräfte führen eine Gleichgewichtslage herbei, d. h. eine bevorzugte Konfiguration. Über die Art und Größe solcher intramolekularen Kräfte ist zurzeit sehr wenig bekannt.

Es ist eine oft gemachte Annahme, daß gleiche Gruppen einander abstoßen. Dies müßte sowohl für die an demselben wie für die an nahestehenden Kohlenstoffatomen gebundenen Gruppen gelten und könnte somit einen irregulären tetraedrischen Bau der einzelnen Kohlenstoffsysteme bewirken. Durch die Annahme, daß zwei Phenylgruppen einander abstoßen, hat Hermans(11) gezeigt, daß die Hydroxylgruppen im Molekül des racemischen Hydrobenzoins eine zur Reaktion günstigere Lage als im Molekül des Mesoforms haben. Der von mir gefundene sehr kleine Effekt von Benzpinakon ist in völlster Übereinstimmung mit diesen Prinzipen. Das Verhalten der Weinsäuren gegen Borsäure ist wegen des Vorhandensein von Carboxylgruppen nicht mit meinen Resultaten direkt vergleichbar; vgl. hierzu Coops(15) und Kolthoff.(16) Die Annahme, daß Carboxylgruppen einander abstoßen, gibt für die Arsenverbindungen eine eindeutige Erklärung. Dagegen ist eine solche Annahme für die Methylgruppen nicht imstande, den von mir gefundenen großen Effekt beim Pinakon zu erklären. Neuerdings hat Böeseken(17), um das Verhalten der 2,3-Butandiole gegen Borsäure zu deuten, angenommen, daß Methylgruppen einander anziehen. Die recht plausible Annahme einer Abstoßung zwischen gleichen Gruppen scheint nicht stichhaltig zu sein. Eine Zusammenstellung der Resultate der drei

Tabelle X

	Borsäure $\Delta\mu$	Aceton K	Arsonessigsäure L_s
Äthylenglykol . . .	negativ	0,14	0,200
Glycerin	0,018	0,74	475
Pinakon	0,0012	—	490
Benzpinakon	—	—	050
Hydrobenzoin, racem.	0,072	8,56	480
„ , meso- .	negativ	0,44	360
Weinsäure, d- . . .	66,5	—	440
„ , meso- . .	63,7	—	200

Methoden für Glykol und einige seiner Substitutionsprodukte ist in der Tabelle X gemacht.

Um Schlüsse über die Art der intramolekularen Kräfte ziehen zu können, scheint es mir notwendig, zu wissen, ob der chemische Charakter der Hydroxyle nicht durch die Substitution beeinflußt wird. Der Unterschied im Verhalten des Pinakons und Benzpinakons kann andere Gründe als sterische Verschiedenheit in dem Molekülbau haben. Die Annahmen Böesekens über Abstoßung oder Anziehung zwischen gewissen Gruppen sind ein wenig willkürlich. Einige von mir später mitzuteilende Messungen an aromatischen Verbindungen können vielleicht einen Beitrag zur Frage von dem Einfluß der Substitution liefern. Untersuchungen über die Verallgemeinerung der Methode sind auch im Gange.

Zusammenfassung

Es wird gezeigt, daß man durch das Studium des Einflusses, den die Polyoxyverbindungen auf die Löslichkeit von Arsenverbindungen ausüben, Auskünfte über die räumliche Lage der Hydroxylgruppen erhalten kann.

Die Gleichgewichtskonstanten für die Reaktion zwischen einigen Diolen und Arsonessigsäure werden berechnet.

Die Resultate der „Arsenmethode“ werden mit denen der „Borsäure“- und „Acetonmethoden“ von Böeseken verglichen, und die Möglichkeit, die feinere Konfiguration der Moleküle mit diesen Methoden zu studieren, diskutiert.

Literaturhinweise

1. Auger, Compt. rend. **134**, 238 (1902).
2. Pictet, Bl. [3] **33**, 1143 (1905).
3. Englund, dies Journ. [2] **120**, 179 (1928).
4. Weinland u. Heinzler, Ber. **52**, 1316 (1919); **53**, 1358 (1920).
5. Rosenheim, Ber. 58, 2000 (1925).
6. Englund, Ber. **59**, 2669 (1926).
7. Henderson, Soc. 67, 102 (1895); 75, 542 (1899).
8. Böeseken, Rec. 30, 392 (1912); Ber. **46**, 2612 (1913).
9. Hermans, Z. f. anorg. u. allg. Chem. **142**, 83 (1925); Meulenhof, Rec. 44, 150, 161 (1924); Diss. Delft 1924; Rosenheim u. Vermehren, Ber. 57, 1337 (1924).

10. Böeseken, Rec. 40, 553 (1922).
11. Hermans, Z. f. phys. Chem. 113, 337 (1924); Diss. Delft 1924.
12. Sachse, Ber. 23, 1363 (1890); Z. f. phys. Chem. 10, 203 (1892).
13. Mohr, dies Journ. [2] 98, 315 (1918).
14. Böeseken u. van Giffen, Rec. 39, 183 (1920); Böeseken u. Derx, Rec. 40, 519 (1921); Derx, Rec. 41, 312 (1923); Derx, Diss. Delft 1922; van Loon, Diss. Delft 1919.
15. Coops, Diss. Delft 1924.
16. Kolthoff, Rec. 45, 607 (1926).
17. Böeseken u. Cohen, Rec. 47, 839 (1928).

Mitteilung aus dem Organischen Laboratorium des Polytechnischen Instituts am Ural

Zur Einwirkung von Aluminiumchlorid und met. Aluminium auf hydroxylhaltige Körper

Von J. Postowsky und B. Lugowkin

(Eingegangen am 26. Februar 1929)

Bei dem technischen Krakprozeß in Anwesenheit von Katalysatoren, wie wasserfreiem Aluminium- oder Eisenchlorid, vermeidet man das Arbeiten mit phenolhaltigen Teeren[1]); saure Bestandteile werden zuerst abgetrennt. Im Falle starksaurer Teere (wie der Urteere der Uraler Braunkohlen mit 40% Phenolen) war die Frage aufgeworfen worden, welche Veränderung aromatische Hydroxylkörper bei Anwesenheit von $AlCl_3$ und anderer Katalysatoren unter den Bedingungen des Krakprozesses erleiden.

Phenol liefert auch nach 50 stündigem Erhitzen mit 10 prozent. $AlCl_3$ [2]), bei der Siedetemperatur des Phenols, außer geringer Menge Phenyläther[3]) nur Ausgangsmaterial zurück. Dagegen entsteht aus m-Kresol bei gleicher Behandlungsweise bis 5% einer Verbindung $C_{15}H_{14}O$, neben m-Kresyläther. Jene Substanz erwies sich als 3,6-Dimethyl-xanthen. Durch Chromsäure in Eisessig ließ sie sich in das entsprechende Xanthon überführen.

3,6-Dimethyl-xanthen ist wahrscheinlich folgendermaßen entstanden: $AlCl_3$ zerstört einen Teil des m-Kresols; dabei werden Methylgruppen abgespalten. Bei gleichzeitiger Dehydrierung

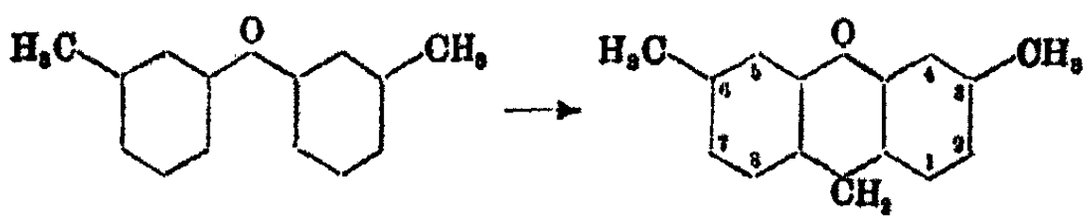
---

[1]) D.R.P. 394372. Vgl. Naphtali, Leichte Kohlenwasserstofföle S. 289 (1928).

[2]) Übliche Katalysatormenge im Krakprozeß.

[3]) Vgl. Merz u. Weith, Ber. 14, 191 (1881).

des m-Kresyläthers (in o-Stellung zum Sauerstoff) entsteht das Xanthen.

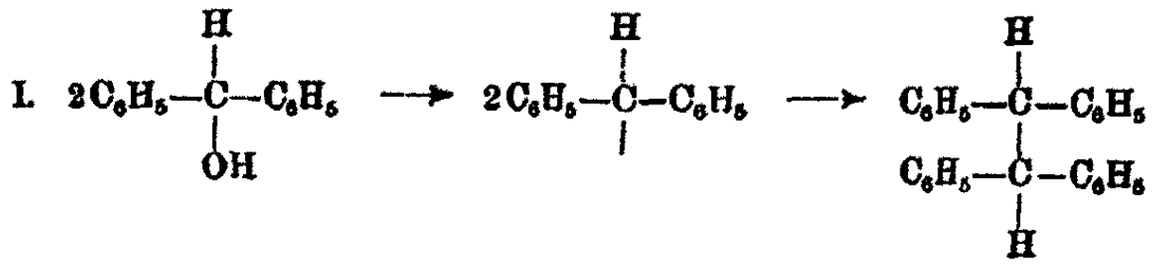


Obwohl hier die Entstehung zweier weiterer Isomere, nämlich des 1,8- und des 1,6-Dimethyl-xanthens, denkbar wären, ließ sich nur das 1,6-Isomere fassen.

Dimethyl-xanthene wurden zuerst von Gladstone[1]) bei der Destillation der Al-Kresylate erhalten und zwar in bedeutend besserer Ausbeute, als bei der eben beschriebenen Einwirkung von $AlCl_3$ auf m-Kresol. Somit ist auch bei substituierten Phenolen kein deutlicher Krakeffekt mit wasserfreiem $AlCl_3$ zu beobachten.

Die stürmisch verlaufende Zersetzung der Al-Kresylate lenkte die Aufmerksamkeit auf Al als Krakkatalysator hin.[2]) Sie veranlaßte uns, einige Reaktionen mit hydroxylhaltigen Körpern und metallischem Al (Al-Bronze) durchzuführen.

So lieferte Benzhydrol, mit Aluminiumpulver auf Siedetemperatur erhitzt, bis 30% Tetra-phenyl-äthan und in geringer Menge (5%) Diphenyl-methan; also im wesentlichen dieselben Produkte, die es beim wiederholten Destillieren liefert.[3]) Der Reaktionsmechanismus ist etwa in folgender Weise zu deuten:



Diphenyl-methan läßt sich ähnlich entstanden denken: durch Dehydroxylierung und darauffolgender Hydrierung des

---

[1]) Gladstone u. Tribe, Soc. 1876, 1581; 1881, 1; 1882, 5; 1886, 25. Ferner vgl. Ruszig, Z. f. angew. Chem. 32, 88 (1919) und Möhlau, Ber. 49, 169 (1916).

[2]) Vgl. Seligmann, Chem. Zentralbl. 1919, I, 586 u. F. Fischer, Abh. Kohle 4, 378 (1919).

[3]) Nef, Ann. Chem. 298, 235 (1897).

entstandenen Diphenylmethyls.[1]) Daß die Reaktion I nicht über Diphenyl-methan verläuft, ist wahrscheinlich, da Diphenylmethan durch Aluminiumpulver nur bis 3% zu Tetra-phenyl-äthan dehydriert wird.

Erhitzt man Benzoin auf Siedetemperatur mit Aluminiumpulver, so entsteht, außer den durch die thermische Zersetzung gebildeten Körpern[2]) in bis 15% Ausbeute, Tetra-phenyl-furan (Lepiden). Die Reaktion kann etwa folgendermaßen verlaufen:

II. $2C_6H_5-CO-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-C_6H_5 \longrightarrow 2C_6H_5-CO-\overset{H}{C}-C_6H_5 \longrightarrow$

$C_6H_5-CO-\overset{H}{C}-C_6H_5$ / $C_6H_5-CO-\underset{H}{C}-C_6H_5$ $\longrightarrow$ $C_6H_5-C=C-C_6H_5$ (HO, HO) / $C_6H_5-C=C-C_6H_5$ $\longrightarrow$ $C_6H_5-C=C-C_6H_5$ (O) / $C_6H_5-C=C-C_6H_5$ [3])

Aluminiumpulver scheint nicht nur auf hydroxylhaltige Substanzen einzuwirken, sondern auch, wie es im Falle des Diphenylmethans ersichtlich war, in geringem Maße überhaupt dehydrierend. So wurden bei der Aufarbeitung der Produkte der Einwirkung von Al auf siedendes Benzylanilin bei der Wasserdampfdestillation Benzaldehyd und Anilin erfaßt, was darauf hinweist, daß Benzylanilin zu Benzalanilin dehydriert wurde:

$$C_6H_5-CH_2NHC_6H_5 \longrightarrow C_6H_5CH=NC_6H.$$

Beschreibung der Versuche

Versuche mit m-Kresol

250 g m-Kresol (Kahlbaum) wurden mit 10% $AlCl_3$ bis zum Aufhören der HCl-Entwicklung zum Sieden erhitzt. Nach

[1]) Andere mögliche Deutung der Reaktion vgl. Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 60, 421 (1928). Kurssanow.

[2]) Vgl. Zinin, Ber. 6, 1207 (1873).

[3]) Vielleicht geht die Reaktion über Oxylepiden:

$2C_6H_5-\underset{\bigwedge}{C}-CO-C_6H_5 \longrightarrow$ $C_6H_5-C-CO-C_6H_5$ / $C_6H_5-C-CO-C_6H_5$ (Oxylepiden) $\longrightarrow$ darauffolgende

Reduktion zu Lepiden, etwa durch Benzoin. Vgl. Limprecht, Ber. 4, 337 (1871); Nisbert, Soc. 1927, 2081.

dem Erkalten wurde die ganze Masse mit überschüssiger Natronlauge aufgenommen und die Laugenlösung mit Äther erschöpfend extrahiert. Nach Verdampfen des Äthers hinterblieb ein mit Krystallen durchsetztes Öl. Die Krystalle wurden abgesaugt, Mutterlauge abgetrennt, und zeigten nach Waschen mit Petroläther den Schmp. 198°. Silberglänzende Blättchen. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol blieb der Schmelzpunkt konstant bei 200—201°. Nach Ruzig[1]) schmilzt 3,6-Dimethyl-xanthen bei 200°; mit einem nach Ruzig dargestellten Präparat ergab die Mischprobe keine Depression.

0,1100 g (bei 116° im Vakuum über P_2O_5 getrocknet) gaben 0,3400 g CO_2 und 0,0656 g H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{14}O$:		Gefunden:
C	85,68	85,32 %
H	6,71	6,67 „

Die Mutterlaugen des 3,6-Dimethyl-xanthens schieden Kryställchen der gleichen Substanz ab; das verbleibende dickflüssige Öl siedete bei 282—287°. Nach Gladstone siedet der m-Kresyläther bei 284—286°.

0,2012 g gaben 0,6256 g CO_2 und 0,1286 g H_2O.

Berechnet für $C_{14}H_{14}O$:		Gefunden:
C	84,80	84,82 %
H	7,12	7,15 „

Zur Überführung in das 3,6-Dimethyl-xanthon wurde 3,6 g Dimethyl-xanthen in 10 ccm Eisessig gelöst und dazu in kleinen Portionen 0,2 g CrO_3 zugegeben. Nach beendeter Reaktion wurde in Wasser ausgegossen und der Niederschlag in Petroläther umkrystallisiert. Rosa sich verfärbende Nädelchen vom konstanten Schmp. 166—167°. Die Mischprobe mit synthetischem 3,6-Dimethyl-xanthon vom gleichen Schmelzpunkt ergab keine Depression.

0,1008 g (bei 100° im Vakuum über P_2O_5 getrocknet) gaben 0,2956 g CO_2 und 0,0496 g H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{12}O_2$:		Gefunden:
C	80,33	80,00 %
H	5,39	5,50 „

[1]) A. a. C.

Einwirkung von Aluminiumpulver auf Benzhydrol[1])

20 g Benzhydrol und 2 g Aluminiumpulver (Kahlbaum) werden 6 Stunden zum Sieden erhitzt. Darauf wird der gesamte Inhalt mit Benzol aufgenommen, das Benzol abgedampft und Alkohol zugesezt. Der ungelöst verbleibende Teil gab nach dem Umkrystallisieren aus siedendem Benzol und darauf aus Eisessig Kryställchen von Tetra-phenyl-äthan, Schmp. 207—208° (Literatur 209°). Ausbeute 30%.

0,1086 g gaben 0,3541 g CO_2 und 0,0624 g H_2O.

Berechnet für $C_{26}H_{22}$:		Gefunden:
C	93,4	93,22 %
H	6,6	6,69 „

Die benzolischen Mutterlaugen ergaben nach Destillation eine Fraktion 250—260°, die in der Winterkälte (—25°) bald zu schönem Krystallbrei erstarrte. Nach dem Abpressen auf dem Tonteller: Schmp. 26—27°. Mischschmelzpunkt mit Diphenyl-methan keine Depression. Ausbeute 4—5%.

Diphenyl-methan und Aluminiumpulver

Zu 11 g Diphenyl-methan wurden 1 g Aluminiumpulver zugesetzt und das Gemenge 16 Stunden im Sieden gehalten. Nach der Reaktion wurde der Kolbeninhalt mit Benzol aufgenommen, Benzol abgedampft und der Rückstand destilliert. Zuerst ging unverändertes Diphenyl-methan über. Nachdem $^8/_{10}$ übergegangen waren[2]), wurde zum Rückstand etwas Alkohol zugegeben, dabei fielen glitzernde Kryställchen aus, die nach dreimaligem Umkrystallisieren den Schmp. 206—207° zeigten. Mischschmelzpunkt mit Tetra-phenyl-äthan vom gleichen Schmelzpunkt ergab keine Depression. Ausbeute 3%.

Benzoin und Aluminiumpulver

46 g Benzoin wurden mit 4 g Aluminiumpulver bei der Siedetemperatur (die Reaktion beginnt bei 260°) 10 Stunden

---

[1]) Zur Anwendung von Al (+ $AlCl_3$) im Krakprozeß vgl. D.R.P. 411228. Naphtali, a. a. O. S. 239.

[2]) Die letzten Anteile des Diphenyl-methans gingen kornblumenblau über. Vermutlich geht hier zum Teil eine Aluminiumverbindung über. Der blaue Körper ließ sich aber nicht isolieren.

lang gehalten. Nach beendeter Reaktion wurde der Kolbeninhalt im Soxhlet mit Alkohol ausgezogen. Es fallen nach dem Erkalten in Alkohol schwer lösliche Schmieren aus; gelöst bleiben Benzil und Desoxybenzoin.[1]) Durch wiederholtes Auskochen der schwer löslichen Schmieren mit Alkohol erhält man beim Erkalten stark glitzernde Kryställchen von Lepiden, die nach zweimaligem Umkrystallisieren konstant bei 172° schmelzen (Literatur 172°, 175°). Ausbeute 15%.

0,1226 g gaben 0,4033 g CO_2 und 0,0581 g H_2O.

Berechnet für $C_{28}H_{20}O$:		Gefunden:
C	90,30	90,88 %
H	5,41	5,80 „

Benzylanilin und Aluminiumpulver[2])

10 g Benzylanilin wurden 8 Stunden mit 2 g Aluminiumpulver im Sieden gehalten. Nach beendeter Reaktion wurde mit Äther extrahiert, vom Aluminium abfiltriert, der Äther verdampft, und nun durch den Rückstand Wasserdampf durchgeleitet. Es geht ein Gemenge von Benzaldehyd und Anilin über. Das Destillat wurde in Äther aufgenommen, das Anilin mit verdünnter HCl ausgewaschen, die ätherische Lösung mit Bisulfitlösung geschüttelt und nach Zerlegung der Bisulfitverbindung Benzaldehyd als Semicarbazon vom Schmp. 217° und Phenylurethan vom Schmp. 156° nachgewiesen. Das Anilin wurde nach seiner Isolierung aus der salzsauren Lösung als Thiocarbanilid vom Schmp. 154° nachgewiesen.[3])

[1]) Zinin, a. a. O.

[2]) Durchgeführt von Herrn J. Korjakin.

[3]) Außer Benzalanilin entstehen bei dieser Reaktion zweifellos auch Toluol und Phenylisocyanid, welche beide durch den Geruch wahrnehmbar, jedoch wegen ihrer geringen Menge nicht isolierbar waren.

Mitteilungen aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Heidelberg. Nr. 8

Zur Kenntnis der Sulfid-Sulfat-Reaktion

Von **Max Trautz** und **Sergius Pakschwer**

Mit 8 Figuren

(Eingegangen am 20. Dezember 1928 [1])

1767

I. Allgemeines

Eine Umsetzung, für zweiwertiges Metall von der Form $MeS + 3MeSO_4 = 4MeO + 4SO_2$, die „Sulfid–Sulfat-Reaktion“ liegt den „Röstreaktionen“ zugrunde, die in der Metallurgie des Cu, Pb und Zn eine bedeutende Rolle spielen.(1) Man trifft sie auch bei Umwandlung eines Erdalkalisulfats in Oxyd durch Kohle und andere Zuschläge, wo Reduktion zum Sulfid führt, das mit Überschuß an Ausgangsstoff die erwähnte Reaktion eingeht.

Liegen neben der Gasphase nur reine Kristallarten vor und handelt es sich um echte Gleichgewichte, so erhalten wir bei drei Komponenten in vier Phasen eine Freiheit, d. h. die Sulfid-Sulfat-Reaktion ist im einfachsten und Normalfall monovariant: bei konstanter Temperatur sind Druck und Zusammensetzung der Gasphase und infolgedessen auch der festen Phasen eindeutig bestimmt. Teildruck und Temperatur hängen durch eine Isochore zusammen. Hier wird als solche stets die Nernstsche Näherungsgleichung in der Form

$$\log (p_{SO_2})^4 = \frac{-Q}{4{,}571 \cdot T} + 1{,}75 \cdot \Sigma n \cdot \log T + \Sigma n C$$

verwendet.

Treten Schmelzen oder feste Lösungen auf, so entständen neue Freiheiten. Dann wären bei gleicher Temperatur verschiedene Drucke möglich, außer wenn für eine Reihe von Konzentrationen Lösungen mit einem bestimmten Dampfdruck auftreten.

---

[1]) Infolge einer Fehlleitung, an der weder die Herren Verfasser, noch ich Schuld haben, wird diese Arbeit erst jetzt abgedruckt. B. Rassow.

II. Die Sulfid–Sulfat-Reaktion im Drei-Stoff-System

1. Im System Ca—S—O beruht ein Teil der Gipszersetzungsprozesse darauf [u. a. Haubach(2) und Neumann(3)]. Zusammenfassend lassen sich folgende Verwertungsarten der Erdalkalisulfate unterscheiden:

I. Doppelter Ionenaustausch in wäßriger Lösung.

II. Hitzezersetzung des $CaSO_4$.[1])

a) Durch Überführung in SO_3-abspaltende Stoffe (z. B. $Na_2S_2O_7$, $MgSO_4$).

b) Durch Reduktion zu Sulfit oder zu CaS mittels Zuschlägen; das CaS kann für sich isoliert oder nach der Sulfid–Sulfat-Reaktion sofort wieder zum Umsatz gebracht werden.

Als Zuschläge wirken H_2, CO, Kohle, Ton und Sand, Schwermetalloxyde oder Sulfide; als Nebenprodukte werden Zement und Metalloxyde erhalten.

c) Bereits vorhandenes CaS (z. B. aus der Hochofenschlacke) wird mit $CaSO_4$ umgesetzt.

Das System ist von B. Neumann(3), von Fr. Förster und Kübel(5), und von Haubach(2) untersucht worden.

B. Neumann findet, daß die Sulfid–Sulfat-Reaktion im N_2-Strom von etwa 800° an merklich, bei 1000° nahezu vollständig ist.

Fr. Förster und Kübel erhitzen $CaSO_3$. Es verwandelt sich oberhalb etwa 500° in ein Gemisch von CaS und $CaSO_4$. Bei 800° ist die Zersetzung nahezu vollständig. Bei höherer Temperatur entwickelt sich SO_2, bei 1000—1100° ist fast der gesamte S entwichen, noch einige Prozent Sulfat im Rückstand, deren Bildung der Reaktion $3SO_2 = 2SO_3 + S$ zugeschrieben wird.

F. Haubach ließ SO_2 von variablem Druck auf CaO einwirken. Es wird bis 950° absorbiert, bei 950° nahezu quantitativ 1:1. Bei 1100° wird SO_2 von 300 mm Teildruck nicht mehr, SO_2 von einer halben Atmosphäre nur noch zum Teil absorbiert. Feste Lösung von $CaSO_3$ in CaO wird angenommen, weil die absorbierte Menge SO_2 bei Unterschuß gegenüber CaO bei gleicher Temperatur, aber verschiedener Gesamtmenge,

[1]) Vgl. die Untersuchungen und Literaturverzeichnis von Marchal(4).

ebenso der dabei sich einstellende Enddruck verschieden ausfällt. Es handelt sich aber hier bei den Absorptionsversuchen wohl um ein unvollständiges Eindringen des SO_2 in die festen Phasen, dessen Geschwindigkeit von der SO_2-Konzentration der Gasphase abhängt.

Alles in allem ist zu schließen, daß die Sulfid–Sulfat-Reaktion praktisch umkehrbar ist.

Für das System Ba—S—O sei auf die Arbeiten von Jacobs(6) und Bradley und Jacobs(6b) verwiesen, die die Reaktion im elektrischen Ofen durchführen konnten.

Über das System Sr—S—O fehlen Angaben, im allgemeinen sind jedoch die Fabrikationsmethoden dieselben wie beim Barium.

Auch beim System Na—S—O (Förster und Kübel a. a. O.) liegt Sulfid–Sulfat-Reaktion vor, die jedoch unvollständig von 950—1200° verläuft.

Das System Cu—S—O wird sehr eingehend behandelt durch Reinders und Stubbs(7), Pb—S—O durch Rud. Schenck(8) und Reinders(9).

Bleiglanz, Kupfersulfide und Zinkblende werden je nach Bedarf zu den verschiedenen Endprodukten verwertet. Jänecke(10) gab die allgemeine Darstellung dieser Gleichgewichte, die den weiteren Ausführungen zugrundeliegt.

Das große experimentelle Material, das nach ihm zur vollständigen Beschreibung eines Systems im allgemeinen erforderlich ist, kann in manchen Fällen bedeutend gekürzt werden, so im System Zn—S—O.

2. Die erste Angabe, daß ZnS mit $ZnSO_4$ unterhalb Rotglut reagiert, stammt wohl von E. A. Parnell(12), der ein 1884 erloschenes Patent darauf nahm. Seitdem wurde die Existenz dieser Reaktion mehrmals(13, 14) zur Erklärung dafür herangezogen, daß ZnS bei viel tieferer Temperatur, als es dem Zersetzungsdruck von $ZnSO_4$ entspricht, entschwefelt werden kann.

Für unsere Versuche in dieser Richtung boten sich drei grundsätzlich verschiedene Möglichkeiten.

1. Am häufigsten erhitzt man die festen Ausgangsstoffe, nach Möglichkeit in unangreifbaren Schiffchen im Strom eines indifferenten oder zur Reaktion erforderlichen Gases oder

Dampfes bestimmte Zeitspannen auf bestimmte Temperaturen. Die Gasphase und tunlichst auch die festen Phasen werden nach der Reaktion analysiert.

2. Die Aufnahme von Temperatur-Zeit-Kurven beim Erhitzen wie beim Abkühlen der Substanzen verwendeten G. Tammann, Hedvall(15) und andere mit großem Nutzen. Sie gibt rasch und einfach einen Überblick über die Temperaturgrenzen einer Reaktion, ihren kinetischen Verlauf und auch genähert über ihre Wärmetönung; sie ist von besonderer Bedeutung beim Studium von Reaktionen in Pulvergemengen geworden, jedoch nicht immer anwendbar, da große Wärmetönungen und größere Geschwindigkeit Vorbedingung sind.

3. Druck-Temperaturkurven führen zu einer thermochemisch und phasentheoretisch im günstigsten Fall vollkommenen Beschreibung des Systems, sind selbstverständlich nur bei Reaktionen mit Gasphase anwendbar und können nach drei Methoden bestimmt werden:

a) Dynamische Methode. Es wird wie unter I. über die Kristallphase(n) langsam eine bekannte Menge Gas geleitet. Aus der Abnahme des Schiffchengewichts, oder der Analyse der gesättigten Gasphase läßt sich der Dampfdruck der Substanz berechnen. Vorteilhaft bei Untersuchung der Sublimation, der Stoffe mit aggressiven Zersetzungsprodukten, und stets anzuwenden bei sehr niederem Dampfdruck.

b) Kompensationsmethode. Der Reaktionsdruck, der sich einstellt, wird am Differentialmanometer mit einem, in einer sehr großen künstlichen Atmosphäre eingestellten Druck desselben Gases verglichen. Diese Untersuchungsart ist in anderen Beziehungen identisch(16) mit dem

c) Statisch-manometrischen Verfahren, bei dem der Reaktionsdruck selbst an einem Manometer abgelesen wird. Es wird am häufigsten angewandt und ist bei nicht allzu geringer Geschwindigkeit und größeren Drucken von Vorteil.

Nachdem Aufnahme von Temperatur-Zeit-Kurven aus den erwähnten Gründen nicht zufriedenstellend gelang, beschränkten wir uns auf die Methoden 1 und 3, erstere für die Vor- und „halbquantitativen“ Versuche, letztere in der statisch-manometrischen Form für die quantitativen Untersuchungen.

Beim System Zn—S—O wurden die qualitativen Vorversuche folgendermaßen durchgeführt: In einem Rohr aus Pythagorasmasse, in einem elektrischen Silitofen erhitzt, lag ein Schiffchen aus Pythagorasmasse oder Magnesia. Durch das Rohr strömte trockner und über erhitzter Cu-Spirale sauerstofffrei gemachter Bombenstickstoff. Die austretenden Gase gingen durch eine Waschflasche nach dem Prinzip des Kaliapparates von Claassen. Aus einem seitlichen Trichter ließ man n/10-Jodlösung zufließen (je 0,3—2 ccm), deren Entfärbung zeitlich verfolgt werden konnte. Ein Thermoelement Pt/PtRh, dessen Lötstelle über dem Schiffchen lag, mit in Grad geteiltem Millivoltmeter von Siemens gab die Temperatur an.

Tabelle 1

Ergebnisse

ZnS +3 $ZnSO_4.7H_2O$	Beginn d. Entfärb.	Gew.-Verl. d. S ber.	Gew.-Verl. d. S gef.	100 % SO_2 ber.	100 % SO_2 gef.	Verlauf	Dauer
0,3136 g	500	0,2049	0,2020	0,0886	0,0771	linear	95 Min.

ZnS + 2 ZnO (2 Verss.)	Reaktionsgrenzen	Gew.-Verl. d. S.	100 % SO_2 ber.	100 % SO_2 gef.	Dauer	Rückstand
0,1504 g	940—1200	0,0698 g	0,0379	0,0294	90 Min.	grau-geschm.

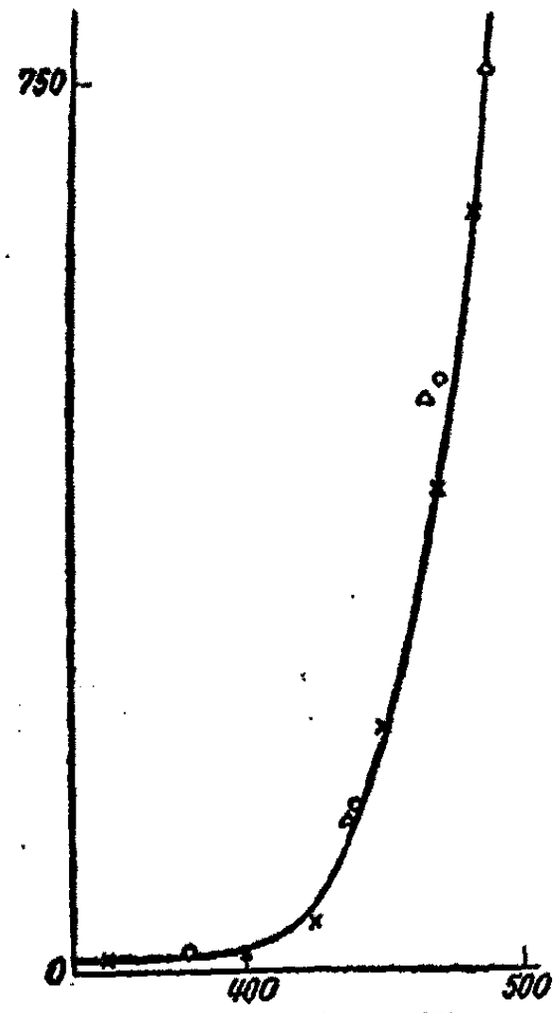
Die Ausführung der statisch-manometrischen quantitativen Untersuchungen schließt sich an die von G. Marchal (17) an.

In einem Heraeus-Platinofen lag in Asbest gepackt ein glasiertes Porzellanrohr 6:10:500 mm.

Bei Versuchsreihe 3 war es zur Verkleinerung des schädlichen Raumes teilweise durch ein beiderseits geschlossenes Röhrchen aus Jenaer schwer schmelzbarem Glas ausgefüllt. Das hat jedoch nichts wesentliches geändert. Die Temperatur konnte durch Vorschaltwiderstände von Hand längere Zeit auf etwa 1—2° konstant gehalten werden; Messung mit Pt/PtRh-Thermoelement, dessen Lötstelle außen über der Substanz lag, und mit Millivoltmeter von Siemens. Zur Sicherung der Temperaturhomogenität wurde bisweilen ein Pythagorasröhrchen über Thermoelement und Porzellanrohr geschoben. Letzteres war durch Schliff mit einem Czakohahn verbunden, der auf

dem einen Ast zum Einstellmanometer mit Spiegelglasskala, auf dem anderen zur Ölpumpe führte.

Zum Versuch wurde alles zunächst auf $^3/_{10}$—1 mm Druck evakuiert und mindestens 24 Stunden auf Dichtigkeit geprüft, dann erhitzt; bei einer Temperatur dicht unter dem Reaktionsbeginn wurden die Fremdgase, Feuchtigkeit usw. bis zum abermals konstanten Vakuum fortgepumpt. Zum Schluß wurde das Rohr bei einer etwas höheren Temperatur mit sich entwickelndem SO_2 gespült. Es wurde mit etwa 2—3 g Mischung in Pastillen beschickt, die zum leichteren Einfüllen in kleine Stücke geschnitten wurden.



Ordinate: Druck mm Hg
Abszisse: Cels.-Temperatur
× Versuchsreihe 1
○ „ 2
△ „ 3

Fig. 1

Die verwendeten Präparate waren ZnS und $ZnSO_4$ im Molverhältnis 1:3 gemischt. ZnS wurde aus ammonacetathaltiger Lösung von reinem $ZnSO_4$ gefällt, gewaschen und im Rosetiegel mit umkristallisiertem S im H_2-Strom geglüht und analysiert.

$ZnSO_4$ wurde aus käuflichem reinem Salz mehrmals umkristallisiert und im Ölbad bei 270° im trocknen Luftstrom vom Kristallwasser befreit.

Die Reaktionsgeschwindigkeit war sehr gering. Jeder Punkt erforderte mehrstündiges, manchmal zweitägiges Einstellen. Die Reaktion war ferner nur im Sinne der Gasentwicklung zu verfolgen. Absorption des Gases fand nur spurenweise statt; die Monovarianz der Gleichgewichte konnte nur durch Übereinstimmung der in verschiedenen Versuchsreihen eingestellten Drucke nachgewiesen werden.

Die Ergebnisse sind unten zusammengestellt (s. auch Fig. 1). Die Wärmetönungen in Spalte 4 sind nach

$$\log K_p = 4 \cdot \log p = \frac{-Q}{4{,}571\ T} + 4 \cdot 1{,}75 \cdot \log T + 4 \cdot 3{,}3 + 4 \cdot \log 760$$

oder

$$Q = 4{,}571 \cdot T(-4 \cdot \log p + 7 \cdot \log T + 24{,}7)$$

berechnet.

Tabelle 2

Versuchsreihe I

$t°$ C	$T°$ abs.	p mm (reduz.)	Q Cal.
352	625	11,0	(114,7)
400,5	673,5	16,1	(122,2)
424	697	39,7	(121,8)
450	723	205,8	(117,3)
470	743	404,6	116,8
483	756	638,2	116,4

Versuchsreihe II

380,5	653,5	15,2	118,6
440	713	187,5	117,8
478	744	499,7	115,7
494	767	875,0	—

Versuchsreihe III

437,5	710,5	125,5	117,8
466	739	481,0	115,1
488	761	760,1	116,1

Aus den Wärmetönungen ergibt sich als Mittel 116,8 Cal. (die eingeklammerten sind weggelassen, weil die niederen Drucke zu große Versuchsfehler aufweisen können).

Aus den bei Zimmertemperatur calorimetrisch bestimmten Wärmetönungen ergibt sich 123,2 Cal.

Der Unterschied der beiden Wärmetönungen beträgt 6,4 Cal. = 5 %. Mit der berechneten Wärmetönung ergibt sich durch Auflösen der transzendenten Gleichung:

$$\frac{-Q}{4{,}571 \cdot T} + 7 \log T + 13{,}2 = 0$$

durch Gabeln der „Siedepunkt“ des Systems, in dem der Teildruck 1 Atm. beträgt, zu 530°. Gefunden wurde 488°.

Ziehen wir jetzt die von Wöhler, Plüddemann und Wöhler (18) gemessenen Zerfallsdrucke des $ZnSO_4$ bei und betrachten wir damit die Vorgänge beim Rösten der Zinkblende.

Tabelle 3

Abkürzungen:

Verwendete Wärmetönungen.
- L. B. 2. Landolt-Börnstein Physikalisch-chemische Tabellen 5. Aufl., Bd. 2.
- L. B. E. Ebenda I. Ergänzungsband.
- Th. U. Thomsen, Thermochemische Untersuchungen 1906.

(SO_2)	$[S]_{rh} + (O_2)$	69,39 Cal.	L. B. E. S. 812, Gleichung (2)

Zink

Als Grundlage wurde der Wert für $ZnCl_2aq$ nach L. B. E. S. 826 Gl. 1 zu 36,32 Cal. angenommen.
Die entsprechenden Werte sind:

$[ZnO]$	B. W. aus $[Zn] + \frac{1}{2}(O_2)$	83,0	L. B. E. S. 826, Gleichung 4.
$[ZnSO_4]$	„ „ $[Zn] + [S]_{rh} + 2(O_2)$ . .	230,49	Der Thomsensche Wert L.B.2 S. 1521; Th.U. S.254 = 158,99 Cal. + der Korrektion für $ZnCl_2$ von 2,11 Cal. + 69,39 Cal. d. B. W. von (SO_2) aus den Elementen.
$[ZnS]_{kr}$	„ „ $[Zn] + [S]_{rh}$	41,3	L. B. 2 S. 1521 Gl. 11 (besser als Gl. 13, weil Gl.13 sich mehr auf wasserhaltiges ZnS bezieht).

Calcium

$[CaO]$	„ „ $[Ca] + \frac{1}{2}(O_2)$	152,1	L. B. E. S. 820, Gleichung 3.
$[CaS]$	„ „ $[Ca] + [S]_{rh}$	112,81 statt 111,20: 2,1 1518,13	Aus den Messungen von Sabatier neu berechnet: $CaS + 2 \times HClaq = CaCl_2aq + H_2Saq - 26,3$ $X + 2 \times 39,31 = 191,0 + 17,41 + 9,32 - 26,3$ L. B. 2 1489,1 | E. 820 7 | 2,1552 | E. 809,3 a

$[CaSO_4]$	„ „ $[Ca] + [S]_{rh} + 2(O_2)$ . .	337,75	Aus dem Thomsenschen Wert 261,36; Th. U. S. 254 + Korrektion für die Grundlage = 7 Cal. + 69,39 B. W. von SO_2.
$\begin{bmatrix} CaSO_4 \\ 2H_2O \end{bmatrix}$	„ „ $[Ca] + [S]_{rh} + 2(O_2) + 2H_2O$	342,49	Aus dem Thomsenschen Wert 266,1; Th. U. S. 254 wie oben.

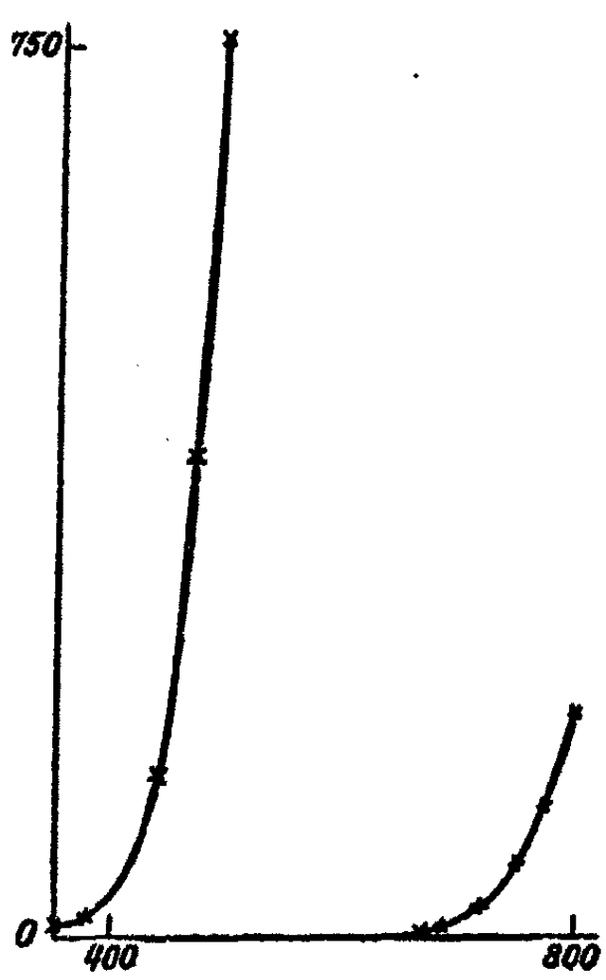
Strontium

$[SrO]$	„ „ $[Sr] + \frac{1}{2}(O_2)$	141,2	L. B. E. S. 822, Gl. 2.
$[SrS]$	„ „ $[Sr] + [S]_{rh}$	112,54	Aus der Messung von Sabatier neu berechnet, analog wie bei CaS unter Verwendung von Gl. 1a S. 822 L. B. E. und der Lösungswärme L. B. 2 S. 1552 für $SrCl_2aq$. Die Reaktionsw. wurde zu 27,0 Cal. und nicht 27,2, wie Gl. 14, S. 1515 L. B. 2 angegeben ist, angenommen.
$[SrSO_4]$	„ „ $[Sr] + [S]_{rh} + 2(O_2)$ . . .	341,85	L. B. 2 S. 1516, Gl. 1 (Wert vom Verfasser bereits auf moderne Messungen umgerechnet).

Barium

$[BaO]$	„ „ $[Ba] + \frac{1}{2}(O_2)$	133,4	L. B. E. S. 823, Gleichung 2.
$[BaS]$	„ „ $[Ba] + [S]_{rh}$	106,06	Nach Sabatier [Ann. Chim. Phys. 22, 11 (1881)] neu berechnet.
$[BaSO_4]$	„ „ $[Ba] + [S]_{rh} + 2(O_2)$ . .	340,2	L. B. 2 Gl. 31, S. 1588 (bereits vom Verfasser umgerechnet).
H_2O_2	„ „ $H_2O_{fl.} + \frac{1}{2}(O_2)$	23,02	—

Zusammensetzung und Vorgänge in den kondensierten Phasen hängen auch von der Zusammensetzung und den Änderungen in der mit ihnen im Gleichgewicht stehenden Gasphase ab. Sie enthält unter etwa 800—900° im System Zn—S—O nur Schwefel und O_2, d. h. das ternäre System kann durch ein binäres ersetzt werden. Tatsächlich findet unter dieser Temperatur merklich weder Verdampfung noch Zerfall von ZnS und ZnO, noch endlich eine metallerzeugende Reaktion,



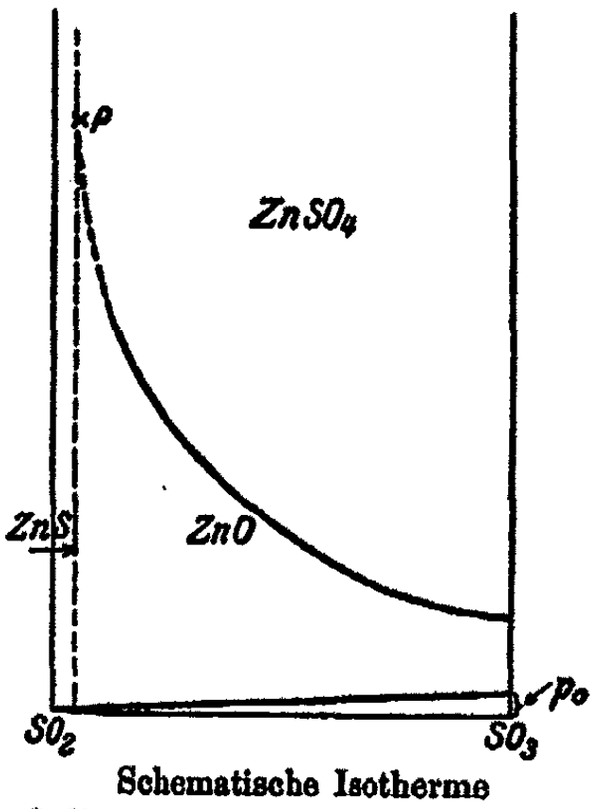
Monovariante Gleichgewichte im System Zn—S—O
Ordinate: Druck mm Hg
Abszisse: Cels.-Temperatur
1. Linke Kurve: Eigene Messungen
2. Rechte Kurve: von L. u. P. Wöhler u. Plüddemann.
1. $ZnS + 3ZnSO_4 = 4ZnO + 4SO_2$ bei tiefer Temperatur $ZnSO_4$ bei höherer Temperatur mit O_2-Überschuß $ZnSO_4 + ZnO$, bei O_2-Mangel $ZnS + ZnO$
2. $ZnSO_4 = ZnO + SO_2$ (bzw. $SO_2 + \frac{1}{2}O_2$)

Fig. 2

wie $ZnS + 2ZnO = 3Zn + SO_2$ statt. Alle diese Reaktionen treten erst von 900° an in größerem Maß ein (siehe auch weiter unten). Gibt ein Raummodell den Zusammenhang von Druck, Temperatur und Konzentration an S und O an, so können wir zunächst seine p–T-Projektion (Fig. 2) betrachten. Wegen der besprochenen Einfachheit der Vorgänge fallen alle Kurven, die Jänecke(10) wiedergibt (Fig. 10), bis auf die Vierphasenkurve $ZnS + 3ZnSO_4 = 4ZnO + D$ und die Dreiphasenkurve $ZnSO_4 = ZnO + D$ weg, und wir kommen zu folgenden Schlüssen aus den Messungen:

Rösten wir ZnS bei einem bestimmten Teildruck des SO_2 in der Dampfphase z. B. bei 100 mm, so bildet sich bei einer gewissen Temperatur Sulfat. Oberhalb 430° reagiert es mit ZnS unter Bildung von Oxyd. Halten wir die Temperatur fest und vergrößern das Volumen, so wird die Umsetzung so lange bei konstantem Druck vor sich gehen, als noch ZnS oder $ZnSO_4$ da ist. Bei O_2-Überschuß liegt also zuletzt ein Gemisch von $ZnSO_4$ und ZnO vor.

Steigern wir die Temperatur, so wird es erst bei etwa 750° bei konstantem Druck und einer Volumvergrößerung schwefelfrei. Bei Mangel an O_2 bleibt die Blende unvollkommen geröstet. Druckänderung spielt bei der Steilheit der Kurven und ihrem großen Abstand praktisch keine Rolle. Das Diagramm gibt die Erfahrungen der Technik wieder — tiefe Temperaturen und O_2-Überschuß begünstigen die Sulfatbildung.



Schematische Isotherme
Ordinate: Druck p
Abszisse: x von 0—1, von links her
Fig. 3

Hält man die Temperatur fest und variiert die Konzentrationen an O_2, so erhält man p—x-Isothermen, von denen Figur 3 eine schematisch wiedergibt. [Entspricht Jänecke (11), Figur 4 oder 5]. Führt man ZnS Sauerstoff zu, so stellt sich der Druck P ein, wobei ZnS, $ZnSO_4$ und ZnO mit dem Dampf im Gleichgewicht stehen, der nahezu SO_2 ist, um die Differenz des O_2-Druckes über ZnO — etwa $0{,}0^{66}3$ Atm. bei 500° — von SO_2 verschieden. Überschreitet die Gesamtzusammensetzung diese Konzentration in Richtung „SO_3“, so verschwindet ZnS und der Druck sinkt auf den Zerfallsdruck von Sulfat ab. Im Zwischenstück liegen die Drucke, bei denen $ZnSO_4$ neben ZnO bei der entsprechenden Dampfkonzentration bestehen kann, auf einer Kurve, deren Gleichung sich unter bestimmten Voraussetzungen ableiten läßt:

Der Druck p längs dieser Kurve setzt sich zusammen aus p_{SO_3}, p_{O_2} und p_{SO_2}. Letzterer ist konstant, da stets Sulfat als Bodenkörper dabei ist und den SO_3-Teildruck angibt. Dann muß auch, als Folge des Massenwirkungsgesetzes für die Kurve die Beziehung gelten:

$$p^2_{SO_3} \cdot p_{O_2} = \text{Konst.}$$

Wir kennten die Gleichung der Kurve, wenn die Abhängigkeit des p_{SO_3} oder p_{O_2} von der Zusammensetzung bekannt wäre. Letzteres ist nicht der Fall. Machen wir die Näherungsannahme, daß p_{O_2} linear von X abhängt, dann ist $p_{O_2} = X \cdot p_0$ (p_0 soll der Teildruck des O_2 bei der Gesamtzusammensetzung SO_3 sein) und

$$p^2_{SO_3} = \frac{\text{konst.}}{X \cdot p_0}, \qquad p = p_{O_2} + \sqrt{\frac{\text{konst.}}{X \cdot p_0}} + p_{0SO_3}.$$

Da der Teildruck des SO_2 bei der Gaszusammensetzung SO_3 doppelt so groß ist wie p_0, können wir auch schreiben:

$$p = X \cdot p_0 + \frac{2 p_0}{\sqrt{X}} + p_{0SO_3}.$$

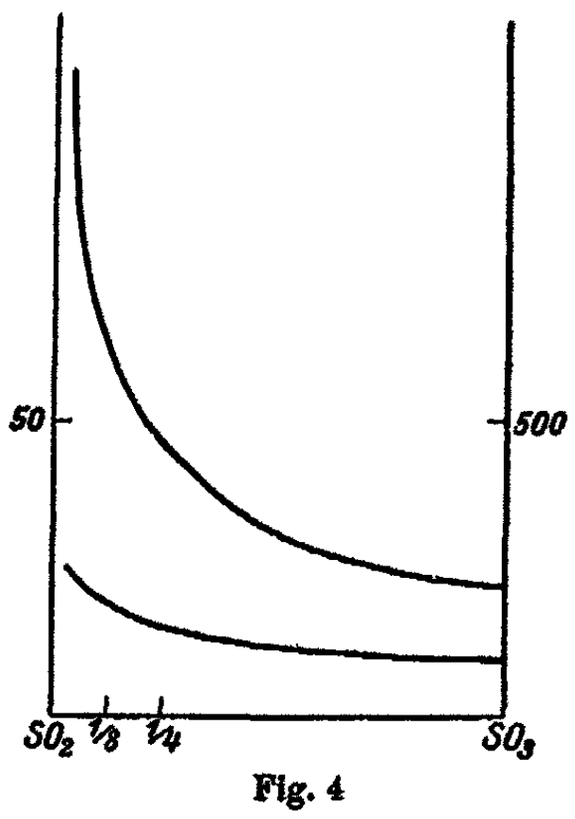
Mit Hilfe dieser Gleichung und der berechneten p_0 und p_{0SO_3} [aus den Messungen von Wöhler, Plüddemann und Wöhler (18) mit den Kurven von Bodenstein und Pohl (19) zu berechnen] kann man die p–x-Isothermen für 700 und 800° und damit auch das Raummodell zeichnen.

Die Gültigkeits- und Darstellungsgrenzen der Diagramme betreffen folgende Schlüsse:

1. Oberhalb 850° gibt die Darstellung kein korrektes Bild mehr, denn ZnS verdampft merklich bei 1100° (20) und ZnO bei 1200° (21). Ferner wurde bei etwa 1000° bereits merklicher Zerfall von ZnO beobachtet, obwohl es der Rechnung mit der Nernstschen Näherungsgleichung widerspricht (22). Man muß wohl die hohe Verdampfungswärme von Zn mit in Rechnung ziehen, um dies zu erklären. Es ist ebenfalls notwendig, um die Möglichkeit der Reaktion $ZnS + 2\,ZnO = 3\,Zn + SO_2$ abzuleiten. Diese Reaktion hat bis auf einen Satz im Muspratt (1) in der Literatur keine Erwähnung gefunden, vermutlich weil bei allen Röstvorgängen in O_2-Atmosphäre Zn sofort ZnO bildet.

2. In den Diagrammen sind die komplizierten Verhältnisse der S-reichen Dämpfe unerwähnt geblieben. Es finden dort Reaktionen wie: $ZnO + S = ZnS + O$ (23), $2ZnS + SO_2 = 2ZnO + 3S$ (14), $ZnS + 2SO_2 = ZnSO_4 + 2S$ (14) statt, die aber für die stets bei O_2-Überschuß durchgeführten Röstvorgänge keine Bedeutung besitzen.

3. Die Verhältnisse bei sehr großem O_2-Überschuß sind ebenfalls ohne Darstellung geblieben.



Ordinate: Druck in mm Hg
Untere Isotherme, linke Skala; 700° C
Obere Isotherme, rechte Skala; 800° C
Abszisse: x nach rechte von 0—1
Oberes Feld jeweils $ZnSO_4$
Unteres Feld „ ZnO.

Fig. 4

4. Die Kurven der in der Literatur erwähnten basischen Sulfate (24) sind nicht studiert worden. Ihre Existenz wird bestritten. Sie müßten in die Felder zwischen beiden von uns gezeichneten p–T-Kurven fallen. Wir haben bei unseren Versuchen keine Anzeichen von ihnen gefunden. Bei ihrer Anwesenheit hätten sich mehrere Druckkurven in Abhängigkeit vom SO_2-Gehalt einstellen müssen.

III. Die Reaktion im Vierstoffsystem

Im Hinblick auf die Möglichkeit wirtschaftlicher Verwertung der Erdalkalisulfatvorkommen wurden, anschließend an Vorarbeiten, Versuche unternommen, um die bereits vorhandenen Verfahren quantitativ kennenzulernen.

Als Vorarbeiten sind folgende zu erwähnen:

1906 nahm Schulze(25) ein Patent auf die Herstellung von Erdalkalihydroxyd aus Erdalkalisulfat und Erzmetallsulfid. Als Sulfid wurde FeS verwendet, das sich nach

$$7\,BaSO_4 + 2\,FeS = 7\,BaO + Fe_2O_3 + 9\,SO_2$$

umsetzen sollte. Es sollten sich hierbei jedoch Verbindungen wie $BaS.Fe_2O_3$ und $BaO.FeS$ bilden, die durch Kohle reduziert werden mußten. Die Existenz solcher Verbindungen scheint nicht genügend nachgewiesen. Der Reaktionsverlauf wird sehr kompliziert sein, da sich noch andere Phasen bilden können, z. B. metallisches Fe nach dem Schema:

$$BaO + FeS \longrightarrow BaS + BaSO_4 + Fe + Fe_2O_3$$

[vgl. analoge Reaktionen bei Biltz(28)].

1911 untersuchte Schütz(26) das Verhalten von $BaSO_4$ und $CaSO_4$ gegen wichtigere Metallsulfide in Gegenwart freier SiO_2. Er fand, daß die Zersetzung der Sulfate hier bereits bei 800° ($CaSO_4$) bzw. 900° ($BaSO_4$) beginnt. Sie geht zwar allmählich vor sich, aber bei höheren Temperaturen doch so rasch, daß z. B. PbS reagiert und nicht erst fortsublimieren kann. Die Reaktionsgrenzen sind:

für $CaSO_4$ . . . 800—1000°,
für $BaSO_4$ . . . 900—1200°.

Der freiwerdende O_2 soll bei Cu_2S und PbS Metall abscheiden, ZnS hingegen zu ZnO oxydieren nach der Bruttogleichung:

$$3\,CaSO_4 + 3\,SiO_2 + ZnS = 3\,(CaO\,.\,SiO_2) + ZnO + 4\,SO_2.$$

Schütz legt Wert auf die Bildung des Silikats und faßt die Wirksamkeit des Sulfids als eine Reaktionserleichterung durch O_2-Aufnahme auf.

1919 nahm Trautz(27) ein Patent auf die Gewinnung von SO_2 aus einer Mischung von Erdalkalimetall-Sulfaten und Schwermetallsulfiden, die in einem Strom indifferenten Gases erhitzt wurden. Die Reaktionsgleichung war:

$$3\,CaSO_4 + ZnS = 3\,CaO + ZnO + 4\,SO_4$$

formal der Sulfid—Sulfat-Reaktion im ternären System entsprechend.

Unsere Versuche schließen sich an die letzte Reaktion an. Auch hier wurden, wie im System Zn—S—O die Vor- und halbquantitativen Versuche nach der Methode 1, die quantitativen nach Methode 3 (statisch-manometrisch) ausgeführt.

Von allen verfügbaren und technisch wichtigen Sulfiden eignet sich ZnS am besten zur Untersuchung. Der hohe Schmelz- und Sublimationspunkt des Sulfids und Oxyds, der minimale Zerfalldruck bei den in Frage kommenden Temperaturen vereinfachen den Befund durch Fehlen von Nebenreaktionen. Der Umwandlungspunkt von ZnS bei 1020° bedingt genügende Instabilität des Gitters, um die Temperatur des Reaktionsbeginns zu drücken. Weder PbS noch FeS, noch Cu_2S bieten gleich vorteilhafte Möglichkeiten.

Die benutzten Sulfate waren:

$CaSO_4$ puriss. geglüht,
$SrSO_4$ gefällt und geglüht,
$BaSO_4$ aus Analysenrückständen.

Die Apparatur der Vorversuche entsprach der beschriebenen; nur diente statt der Waschflasche ein Kugelrohr mit Bromsalzsäure 1:5 zur SO_2-Absorption; SO_2-Bestimmung gravimetrisch als $BaSO_4$. Die Substanzen wurden in Pythagorasschiffchen in stöchiometrischem Verhältnis nach der Gleichung eingewogen. Anfangs wurde etwa eine Stunde lang die Luft aus dem Apparat durch trockenen und O_2-freien N_2 verdrängt, dann angeheizt, das Reaktionsgut in 1—$1^1/_2$ Stunden im N_2-Strom auf die gewünschte Temperatur gebracht, 20 Minuten lang auf ihr gehalten, unter dauernder Gasspülung abgekühlt, das Schiffchen zurückgewogen.

(Die Ergebnisse sind in einer Tabelle zusammengestellt.)

ZnS g	$CaSO_4$ g	T °C	Glühverl.	% des ges. SO_2	gewog. SO_2	% des ges. SO_2	Bemerkungen
0,0606	0,2525	1075	0,1650	103,6	0,1681	102,3	Rückstand gesintert, nicht geschmolzen
0,0596	0,2522	1007	0,0927	59,14	0,0911	58,11	Schiffchen nicht angegriffen
0,0598	0,2518	950	0,0708	45,01	—	—	
	$BaSO_4$						
0,0600	0,4429	1078	—	—	0,0328	20,78	Rückstand gelb bis braun, geschmolz.
0,0604	0,4450	1172	0,0945	59,08	0,0494	31,09	
0,0596	0,4418	1230—50	0,1250	79,74	0,0794	50,62	

Zur Beeinflussung der letzten Reaktion dienten Zuschläge in der Art der SiO_2: Magnesit, Korund aus Thermitrückständen (chromhaltig) und Chromeisenstein. Die Ergebnisse waren:

ZnS g	$BaSO_4$ g	Zuschlag g	T ° C	Glühverl.	% des ges. SO_2	gewog. SO_2	% des ges. SO_2	Bemerkungen
		Magnesit						
0,0604	0,4427	0,2958	1107	0,0782	46,00	0,0542	34,13	Gesintert, wenig geschmolzen
		Cr-Fe-St.						
0,0601	0,4427	0,1848	1100	0,0828	52,38	0,0519	32,81	Gesintert und geschmolzen
0,0610	0,4410	0,1098	1240–50	0,1778	110,8	0,0794	50,62	
		Korund						
0,0602	0,4390	0,2216	1110–15	0,0856	54,06	0,0555	35,02	
0,0597	0,4432	0,2046	1205–10	0,1542	98,21	0,0958	60,68	Geschmolzen
0,0610	0,4424	0,1890	1240–50	0,1890	117,0	0,1402	88,08	
0,0600	0,4420	0,2210	1230–50	0,1616	102,4	0,1152	72,99	

Es wurde probeweise an einem Beispiel die von Schulze angeführte Reaktion untersucht mit dem Ergebnis:

FeS g	$BaSO_4$ g	T ° C	Glühverl.	% des ges. SO_2	gewog. SO_2	% des ges. SO_2	
0,0599	0,4756	1100	0,1016	58,18	0,0877	50,24	Graue Abscheidung

Aus den Versuchen lassen sich folgende Ergebnisse entnehmen: Die Reaktion Zinksulfid + Calciumsulfat beginnt bei etwa 900° und ist bei 1075° unter gegebenen Bedingungen quantitativ. Das Reaktionsprodukt war nicht geschmolzen und griff die Schiffchen anscheinend nicht an.

Die Reaktion Zinksulfid + Bariumsulfat. Geringe SO_2-Entwicklung wurde bei 1078°, quantitativer Umsatz bis zu 1250° nicht festgestellt. Das gelbbraune Produkt griff die Schiffchen stark an.

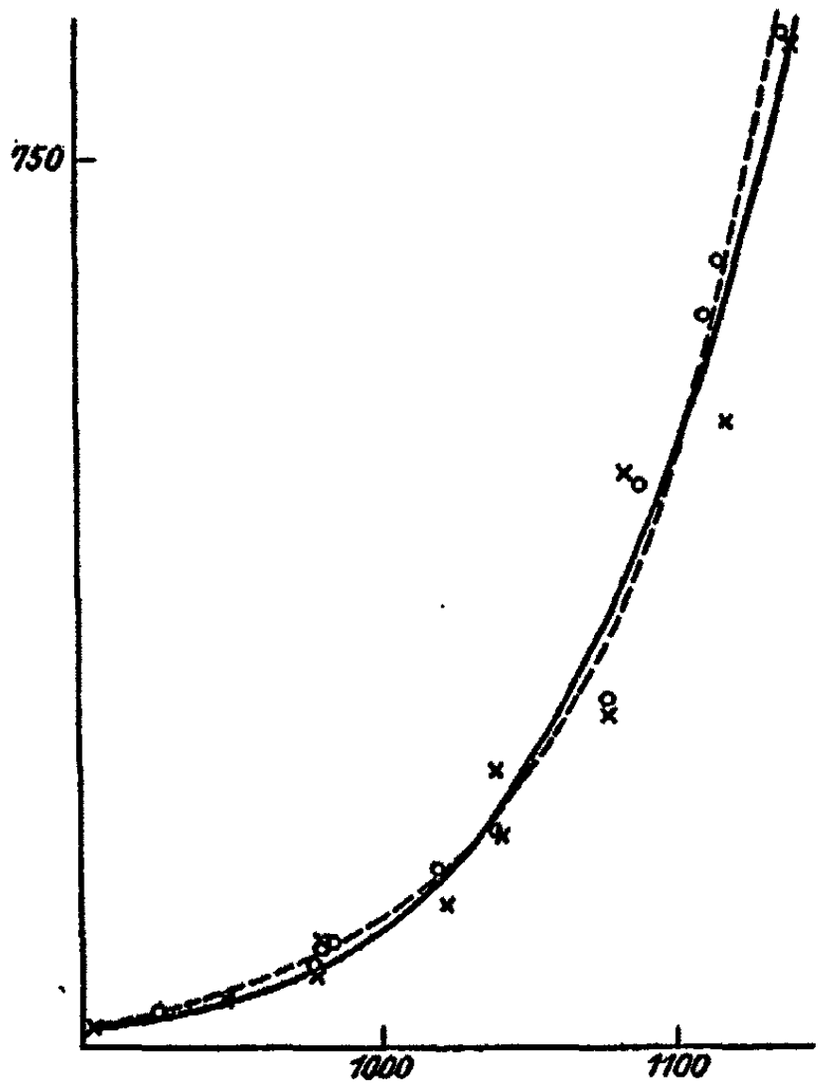
Auch mit Zusätzen waren die Ausbeuten nicht quantitativ, obwohl um etwa 5—10% höher; unter sich zeigten sie Unterschiede bei Temperaturen über 1200°, die auf die Flüchtigkeit von ZnS zurückgeführt werden können.

Die Reaktion Ferrosulfid + Bariumsulfat wurde an einem Beispiel untersucht. Der graue metallische Rückstand war vielleicht Eisen.

Wurde in derselben Apparatur SO_3 6 Stunden lang bei 650—700° über Gemische von CaO + ZnO, CaO + PbO und CaO allein, geleitet, so war überall Bildung von Sulfid (Geruch, Nachweis im Wasser- und Säureauszug mit Bleiacetat) und Sulfat (Nachweis im Wasserauszug mit $BaCl_2$) nachzuweisen, wie nach einer Hammickschen Arbeit(29) zu erwarten war.

Auch die Reaktion im Vierstoffsystem verläuft also nach beiden Seiten; und dann müßte auch sie monovariant sein. Dies wurde durch die quantitativen Versuche mit der beschriebenen Apparatur bestätigt. Statt des Rohres aus glasiertem Porzellan dienten dabei Pythagoras-Halbcapillaren (Thermoelementschutzrohre), die, mit Picein in Glasröhrchen eingekittet, vakuumdicht mit der übrigen Anlage verbunden waren.

Die Ergebnisse sind unten zusammengestellt (s. auch Fig. 5).



$ZnS + CaSO_4$

Ordinate: Druck in mm Hg von 0 ab. Abszisse: Cels.-Temperatur.
× Versuchsreihe 1. ○ Versuchsreihe 2.

Fig. 5

Zinksulfid + Calciumsulfat

t ° C	T ° abs.	p mm (reduz.)	Q Cal.
	Versuchsreihe 1a		
980	1253	85,2	221,7
1040	1313	284,4	222,5
1085	1358	485,2	222,7
	Versuchsreihe 2b		
980	1253	88,5	221,9
984	1257	89,4	221,9
1020	1293	155,9	223,0
1089	1362	478,2	223,6
1113	1385	622,8	225,0
1117	1389	668,8	224,6
1140	1413	908,8	225,5

Die Reproduzierbarkeit der Drucke in derselben Versuchsreihe konnte durch verschiedene Markeneinstellung am Einstellmanometer oder durch Wegnahme eines Teils des entwickelten SO_3 geprüft werden. Nach beiden Methoden stellten sich im allgemeinen die alten Drucke ein. Nach Wegnahme etwa der Hälfte des auf die Substanz berechneten SO_3 aber trat eine etwas andere Druckreihe auf, die in der folgenden Tabelle angeführt ist.

Zinksulfid + Calciumsulfat

t ° C	T ° abs.	p mm (reduz.)	Q Cal.
	Versuchsreihe 1b		
903	1176	17,4	(221,7)
925	1198	29,1	(221,9)
948	1221	42,9	(222,3)
979	1252	60,9	224,7
1023	1296	120,3	226,1
1043	1316	179,3	225,9
1077	1350	278,7	227,3
1079	1352	289,1	227,4
1120	1393	530,0	231,7
1142	1415	851,3	226,7
	Versuchsreihe 2b		
925	1198	28,1	(221,6)
979	1252	72,3	228,1
1040	1313	185,2	230,2
1078	1351	295,2	227,0

Die Drucke wurden bei kleinen Temperaturverschiebungen sowohl durch Zerfall wie durch Absorption aufgenommen. Sie stellten sich bei den Kurven *b* merklich rascher ein als bei *a*, bei hohen Temperaturen langsamer als bei tieferen (3—4 Stdn. gegen ½—1 Stde.). Dies kann vielleicht durch ein stärkeres Zusammenbacken der Substanz erklärt werden.

Dieselbe Methode, auf Mischungen von ZnS mit $SrSO_4$ oder $BaSO_4$ (Fig. 6) angewendet, lieferte die Ergebnisse (Fig. 7):

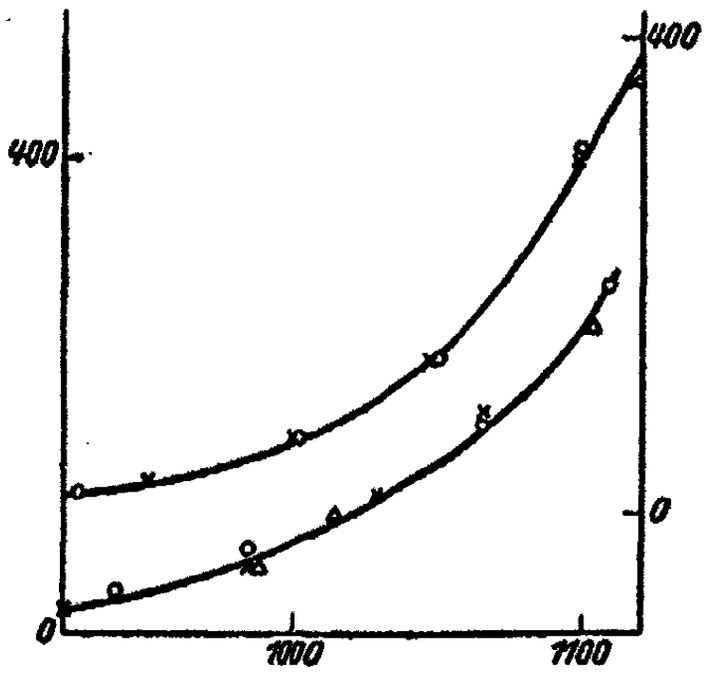
Zinksulfid + Strontiumsulfat

t ° C	T ° abs.	p mm (reduz.)	Q Cal.
	Versuchsreihe 1		
947	—	29,7	—
1000	1273	67,1	227,1
1048	1321	128,5	230,3
1099	1372	299,4	231,2
1118	1391	365,0	231,9
	Versuchsreihe 2		
925	—	17,4	—
1003	1276	68,5	228,2
1046	1319	128,6	229,7
1099	1372	305,2	230,5

Zinksulfid + Bariumsulfat

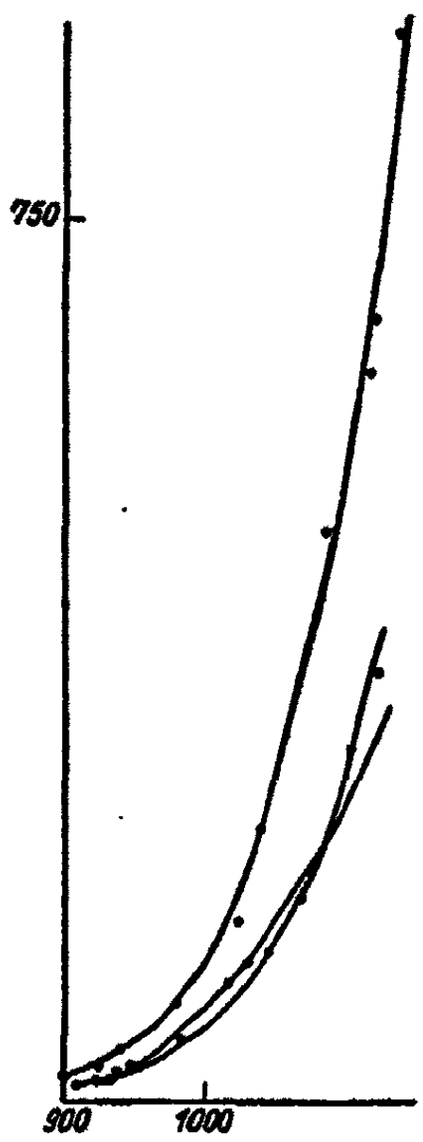
	Versuchsreihe 1		
920	—	21,8	—
985	1258	56,3	226,6
1030	1303	116,8	227,9
1064	1337	184,5	229,6
1104	1377	(324,0)	—
	Versuchsreihe 2		
937	—	27,3	—
983	—	(72,2)	—
1064	1337	174,0	230,0
1108	1381	291,3	232,6
	Versuchsreihe 3		
987	1260	56,9	226,9
1014	1287	100,0	226,4
1103	1376	256,0	233,1

Während die Gleichgewichte bei $CaSO_4$ sich rasch und scharf einstellten, so daß man dieselben Drucke von unten wie von oben erhielt, war bei $SrSO_4$ und $BaSO_4$ die Rück-



Ordinate:
Druck in mm Hg von 0 ab
Abszisse:
Cels.-Temperatur
Obere Kurve rechte Ordinate
$ZnS + SrSO_4$
× Versuchsreihe 1
○ „ 2
Untere Kurve linke Ordinate
$ZnS + BaSO_4$
× Versuchsreihe 1
○ „ 2
△ „ 3

Fig. 6



Ordinate:
Druck in mm Hg von 0 ab
Abszisse:
Cels.-Temperatur
Längste Kurve: $ZnS + CaSO_4$
Mittlere „ : $ZnS + SrSO_4$
Kürzeste „ : $ZnS + BaSO_4$

Fig. 7

absorption von entwickeltem SO_2 sehr gering und langsam, die Entwicklung ebenfalls (3—4 Stunden bei kleineren, 6 Stunden bei höheren Drucken).

Da nun 1. die recht hohen Drucke bei $BaSO_4$ zu den schlechten Ausbeuten der Vorversuche in Widerspruch standen,

2. die bei den Vorversuchen beobachteten Schmelzen nicht wieder auftreten (die Pastillen waren ungeschmolzen, lediglich gesintert und verfestigt),

3. solche Schmelzen die Annahme monovarianter Gleichgewichte nicht zugelassen hätten,

versuchten wir uns einen Einblick in die Vorgänge durch Aufnahme des zeitlichen Verlaufes der SO_2-Entwicklung zu verschaffen.

Die Versuche sind mit der früheren Apparatur gemacht worden. Zunächst wurde die Luft aus dem Apparat durch N_2 verdrängt, dann sein Strom auf eine konstante Geschwindigkeit von 30—31 Blasen/Minuten eingestellt und mit dem Erhitzen begonnen. Die n/10-Jodlösung wird durch den Trichter in Mengen von 0,20—2,0 ccm, je nach der Stärke der Gasentwicklung zugegeben und ihre Entfärbung mit der Stoppuhr verfolgt. Die Temperatur wurde zunächst auf einen konstanten Wert eingestellt, etwa 900°, 1000°, 1100°, 1200°, und erst als bei der betreffenden Temperatur keine Entfärbung mehr stattfand, gingen wir zur nächsten über, die wir abermals fest einstellten. Die Ergebnisse enthält nachstehende Tabelle.

Nr.	Reaktion	Einwage Mischung in g	entspricht SO_2 in g	Beginn in °C	Bemerkungen
1 a	$ZnS + CaSO_4$	0,5844	0,2916	800	
1 b	„	0,1504	0,0762	840	
2 a	$ZnS + BaSO_4$	0,1960	0,0630	940	zu viel Jodlösg. vorgelegt
2 b	„	0,2400	0,0771	840	
3	$ZnS + SrSO_4$	0,2046	0,0809	820	

Es war von Interesse, die Wirkung eines unschmelzbaren, im allgemeinen passiven Zuschlags kennen zu lernen. Als solcher wurde Magnesit verwendet.

Nr.	Reaktion	Einwage Mischung in g	entspricht SO_3 in g	Beginn in ° C	Bemerkungen
4 a	$ZnS + BaSO_4$ + Magnesit	—	—	820	Reaktion nicht zu Ende geführt
4 b	„	0,3056	0,0982	(750)	
4 c	„	0,1904	0,0612	830	

Aus den Versuchen lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

1. Der Beginn liegt bei 800—840°, wie nach den Druckmessungen zu erwarten.

2. Der Verlauf ist streckenweise linear, wie es einem konstanten Drucke entspräche, am schärfsten bei $CaSO_4$ (Vers. 1a mit großer Einwage), am wenigsten scharf bei $BaSO_4$; $SrSO_4$ nimmt eine Zwischenstellung ein.

3. Der Verlauf der Kurven bei $BaSO_4$ und $SrSO_4$ erweckt den Eindruck, als ob sich bei konstanter Temperatur Hemmungen für die Gasentwicklung ausbilden, die bei einer Temperatursteigerung teilweise behoben werden könnten, etwa wie Schmelzen, die sich bei höheren Temperaturen entmischen. Ein Zuschlag begünstigt diese Erscheinung.

Zusammenfassend lassen sich die bisher erbrachten Ergebnisse dahin deuten, daß wir im Falle von $CaSO_4$ so ziemlich monovariante Gleichgewichte, bei $SrSO_4$ und $BaSO_4$, vorsichtig ausgedrückt, streckenweise konstanten Reaktionsdruck erreicht haben. Wir erhalten bei Vergleich der mit der Näherungsgleichung berechneten Wärmetönungen mit den calorimetrisch bestimmten und nach der Gleichung

$$ZnS + 3MeSO_4 = ZnO + 3MeO + 4SO_2$$

addierten Wärmetönungen folgende Zusammenstellung der Reaktionswärmen:

Zinksulfid +	$CaSO_4$ a	$CaSO_4$ b	$SrSO_4$	$BaSO_4$	
Aus Druckmessungen	223,3	227,2	227—231	226—233	Cal.
Calorimetrisch bestimmt	237,4		282,7	301,1	„

Während also die Abweichung der Werte für $CaSO_4$ in die Fehlergrenzen der Nernstschen Näherungsgleichung fällt, überschreiten sie die Abweichungen für $SrSO_4$ und $BaSO_4$ beträchtlich. Dies und die Tatsache, daß bei $CaSO_4$ zwei Kurven auftraten, lassen die Möglichkeit zu, daß die Reaktion in zwei

Stufen, deren Gleichung jeweils die Bedingung der Monovarianz erfüllen muß, verläuft. So wird die Übereinstimmung weniger unvollkommen, wenn man sich den Verlauf nach den Gleichungen

$$\text{I} \quad 4\,ZnS + 3\,MeSO_4 = 4\,ZnO + 3\,MeS + 4\,SO_2$$
$$\text{II} \quad 3(MeS + 3\,MeSO_4) = 3(4\,MeO + 4\,SO_2)$$

$$\text{statt nach III} \quad 4(ZnS + 3\,MeSO_4) = 4(ZnO + 3\,MeO + 4\,SO_2)$$

ablaufend denkt.

Zinksulfid +	$CaSO_4$ a	$CaSO_4$ b	$SrSO_4$	$BaSO_4$	
Gemess. Reaktionsw. . .	228,3	227,2	227—231	226—233	Cal.
Reaktionsw. nach Gl. I .	230,5	—	248,4	258,1	„
Reaktionsw. nach Gl. II .	—	240,1	295,7	315,5	„

Der Zusammenhang wird klarer, wenn man die „Siedepunkte“ vergleicht, in denen der Teildruck des SO_2 gerade eine Atmosphäre beträgt.

Zinksulfid +	$CaSO_4$ a	$CaSO_4$ b	$SrSO_4$	$BaSO_4$
t ° C experimentell bestimmt .	1131°	1137°	ca. 1178° extrapol.	ca. 1205° extrapol.
t ° C ber. nach Gl. I	1155°	—	1224°	1315°
t ° C ber. nach Gl. II. . . .	—	1210°	1525°	1638°
t ° C ber. nach Gl. III . . .	1195°		1458°	1556°

Die Annahme, daß die zweite Kurve beim $CaSO_4$ einer Sulfid–Sulfat-Reaktion im System Ca–S–O entspricht, stände immerhin im Einklang mit den über diese Umsetzung bereits bekannten Tatsachen.

Vielleicht wird aber auch, womit die von a abweichende Versuchsreihe b eine andere Erklärung fände, durch Auflockerung der Partikeln und Gitter bei längerer Erhitzungsdauer die Rückabsorption des SO_2 wesentlich begünstigt, so daß kleinere Teildrucke auftreten könnten.

Ein einwandfreier Nachweis des Zwischenreaktionsverlaufes beim $BaSO_4$ durch quantitative Bestimmung des BaS im Rückstande gelang leider nicht, denn die Reaktionen des BaS sind in saurer durch ZnS, in alkalischer und neutraler Lösung durch schnellen Umsatz mit ZnO verdeckt. Auch kann Ba in neutraler oder alkalischer Lösung nicht von einem aus BaO unterschieden werden. Wir mußten uns mit einem qualitativen Hinweis begnügen. Das hellbraune Reaktionsprodukt einer im Magnesiaschiffchen im N_2-Strome erhitzten Mischung von $BaSO_4$

und ZnS gibt in neutraler Lösung, nach schnellem Umschütteln, Filtrieren und Zusatz von Bleiacetat einen starken Niederschlag von PbS.

Dieser Versuch stützt obige Annahme immerhin; die Reaktion im Vierstoffsystem liefe danach, wenn in erster Stufe das primäre Sulfid reduzierend gewirkt hat, auf eine Reaktion im Dreistoffsystem hinaus.

IV. Der Reaktionsverlauf

Die Resultate erlauben zweierlei Schlüsse:

1. Feststellung der Grenzen, in denen die gemischten Stoffe neben einer Gasphase bestimmter Zusammensetzung existenzfähig sind.

2. Feststellung der möglichen Stoffe, die in diesen Grenzen auftreten können.

Die Art dieser möglichen Stoffe ist durch den analytischen Befund des Ausgangsmaterials und ihre Wärmetönungen eingeschränkt, ihre Anzahl durch die Phasenregel gegeben. Es ist also ein gewisser Spielraum frei, um diese Körper nach chemischen Gesichtspunkten zu wählen.

Bei den bisher betrachteten Vorgängen bildeten sich aus den festen Stoffen „*A*“ die festen Stoffe „*B*“ neben einem Dampf. Dieser Vorgang würde bei einer Molekülart „*A*“ als Zerfall bezeichnet werden. Formal können wir ihn hier ebenfalls als Zerfall ansprechen. Bei Zerfall eines Stoffs „*A*“ spielen sich im allgemeinen zwei Vorgänge ab. Der erste, im Kristall, besteht in der Ablösung einer enger zusammengehörigen Gruppe aus dem Kristallgebäude in den Dampfraum, der zweite in einer möglichen Umwandlung im Gaszustand. $ZnSO_4$ z. B. gibt SO_3 ab, was sich als Gas mit den Zerfallsprodukten SO_2 und O_2 ins Gleichgewicht setzt. Bei jedem einfachen Zerfall dürfen wir annehmen, daß die entstehende Gruppe im Gitter vorgebildet war.

Setzen sich mehrere feste Stoffe zu einer oder mehreren Arten von Gasmolekeln um, so bestehen wieder die beiden Möglichkeiten. Entweder zerfallen die einzelnen Stoffe für sich, und die endgültige Reaktion zu den analytisch festgestellten Molekeln erfolgt im Gaszustand, oder die Stoffe

reagieren in festem Zustande oder in einer Schmelze gelöst miteinander und bilden ein Zwischenprodukt, das diese Molekel als Baustein im Gitter enthält.

Setzt sich z. B. Zinkblende bei 400—500° mit $ZnSO_4$ um, so ist nicht anzunehmen, daß der Vorgang über die Gasphase verläuft. Zinkblende sublimiert unzersetzt bei 1170° und $ZnSO_4$ zerfällt erst merklich bei etwa 700°. Ähnlich ist es bei $CaS + 3\,CaSO_4$, der Vorgang wird für alle diese Umsetzungen nicht im Dampfraum erfolgen. Es bleibt also nur die zweite Möglichkeit offen.

Als Zwischenprodukt, das SO_2 vorgebildet enthält, kommt wohl nur Sulfit in Betracht. Man kann also das Gleichgewicht auch so betrachten, als ob sich aus Sulfid und Sulfat Sulfit bildet, das mit seinen Zerfallsprodukten Oxyd und SO_2 im Gleichgewicht steht.

Stellt man das Verhalten bei höheren Temperaturen der in der Literatur (80) erwähnten Metallsulfite zusammen, so lassen sie sich je nach den gebildeten Zerfallsprodukten in drei Gruppen einteilen:

1. K_2SO_3, Na_2SO_3, Li_2SO_3 zerfallen in Sulfid und Sulfat und entwickeln, soweit sie bei höheren Temperaturen Schmelzen bilden, etwas SO_2.

2. Ca-, Ba-, Sr-, Zn-, Cd-, Pb-, Mn-Sulfit geben beim Erhitzen unter Luftabschluß SO_2 ab; im Rückstand hinterbleibt Sulfid, Sulfat und Oxyd.

3. Ag_2SO_3 und Hg_2SO_3 geben SO_2, Metall und Sulfat.

Daraus kann man folgendes schließen:

1. Bei höheren Temperaturen verhalten sich die Sulfite der Gruppe 2 so, als ob sie zu zwei Gleichgewichten führten, die durch Sulfid–Sulfat-Reaktion verknüpft sind.

2. Bei den Sulfiden der Gruppe 3 geht vermutlich primär gebildetes Oxyd wie bei den Röstreaktionen die Reaktion $2\,MO + MS = 3\,M + SO_2$ ein.

3. Die Sulfite der Gruppe 1 geben ebenfalls die Sulfid–Sulfat-Reaktion, deren Verlauf jedoch von dem der Gruppe 2 verschieden ist, indem sie schwerer und mit schlechterer Ausbeute geht und an die Existenz von Schmelzen gebunden zu sein scheint.

Fr. Förster und Kübel kommen (a. a. O. S. 280) zu dem Schluß, daß „der Zerfallsvorgang des Sulfits (von Ca und Na) in Sulfat und Sulfid ... zu dem Gleichgewichte $4M_2^ISO_3 = 3M_2^ISO_4 + M_2S$ führt.... Dieses Gleichgewicht liegt nachweislich bis gegen 900° sehr weit rechtsseitig, muß aber immer noch kleine Mengen Sulfit enthalten, so daß es, wenn die Temperatur in das Dissoziationsgebiet des Sulfits gelangt, durch dessen Dissoziation nach $M_2SO_3 \rightleftarrows SO_2 + M_2O$ stark gestört und dadurch wieder linksseitig verschoben werden kann, bis zum vollständigen Verschwinden der anfänglichen Zerfallsprodukte."

Die Verff. führen weiterhin aus, daß Annahme eines Gleichgewichts nur statthaft ist, wenn die Reaktionsprodukte geschmolzen, oder zum mindesten in den Zustand fester Lösungen getreten sind. Für Na–S–O ist es der Fall — das Reaktionsgut war bei 800° geschmolzen. Die Sinterung von Ca—S—O soll nun auf solche feste Lösungen deuten und kann das natürlich auch. Dagegen lassen sich aber mancherlei Gründe anführen:

1. Bei der Reaktion $ZnS + ZnSO_4$ liegen die Schmelzpunkte, Umwandlungspunkte und Zersetzungstemperaturen so hoch, daß man deshalb keine Schmelzen erwartet.

2. Dasselbe trifft auch für $CaS + CaSO_4$ zu. Frittung der Masse kann durch die starke Volumabnahme vorgetäuscht werden, die durch die Gasentwicklung hervorgerufen wird. Die Verfestigung, die z. B. an den reagierten Pastillen zu beobachten war, braucht natürlich auch nicht auf feste Lösungen zu deuten. Es genügt dazu Platzwechsel anzunehmen [vgl. Jander (31) S. 75].

3. Die Gleichgewichte sind wohl monovariant. Träten Schmelzen oder feste Lösungen auf, so wäre das nicht der Fall.

Diese Gründe machen die Existenz von Gleichgewichten zwischen den festen Phasen zweifelhaft. Bei höheren Temperaturen kann trotzdem aus Sulfid und Sulfat Sulfit entstehen. Die beiden Teilvorgänge:

$$\text{I.}\quad [MS] + 3[MSO_4] = 4[MSO_3]$$
$$\text{II.}\quad 4[MSO_3] = 4[MO] + \{SO_2\}$$

verhalten sich verschieden. Vorgang II führt zu echten monovarianten Gleichgewichten; Vorgang I hingegen ist eine Um-

setzung dreier Kristallarten — Bildung einer neuen aus zwei vorhandenen, oder Zerfall ersterer in die beiden anderen. Glich Vorgang II einem Zerfall oder einer Verdampfung, und entsprach jeder Temperatur ein „Siededruck", so ist I einer Umwandlung ähnlich, und es hängt von den Umständen ab, ob wir eine monotrope oder enantiotrope Umwandlung haben, d. h. ob der Umwandlungspunkt zu beobachten ist oder nicht.

Für diese Reaktion ist von van't Hoff der Satz von der „Unverträglichkeit fester Systeme" ausgesprochen worden(32), demzufolge im Gleichgewicht nur dasjenige von den beiden Systemen vorhanden sein kann, das sich unter Wärmeentwicklung bildet. Wird bei höheren Temperaturen das andere System beständig, so liegt dazwischen ein Gleichgewichtspunkt, bei dem beide Systeme stabil sind.

Nach Tammann(33) sind die Bedingungen des Gleichgewichts „... eine merkliche Abweichung der Summen der spezifischen Wärmen" (oder der Molekülwärmen von der Regel von Kopp) „der in Reaktion tretenden Stoffe von der der Reaktionsprodukte und eine kleine Reaktionswärme. Wenn die Reaktionswärme groß ist, so muß die Reaktion zu Ende verlaufen". Bei kleiner Reaktionswärme und abweichender spezifischer Wärme kann also eine ursprünglich exotherme Reaktion bei steigender Temperatur endotherm werden.

Könnte erwiesen werden, daß die Bedingungen dieser Umkehr für die Sulfid–Sulfat-Reaktion vorhanden sind, so ergäbe sich somit für die Existenzgebiete der beteiligten Stoffe folgendes:

Sulfit ist in festem Zustande (wie nachher gezeigt werden soll) bei Zimmertemperatur instabil gegenüber Sulfid und Sulfat und zerfällt in sie bei hinreichender Reaktionsgeschwindigkeit, also bei Temperatursteigerung: Bei noch höherer Temperatur kann es sich aber aus ihnen zurückbilden, um dann in Oxyd und SO_2 zu zerfallen. Die beobachtbare Umwandlungstemperatur braucht keine scharfe Grenze zu sein (Abhängigkeit von Korngröße, Keimbildung usw.).

Zur Prüfung dieser Möglichkeiten ist die Kenntnis der Reaktionswärmen und spezifischen Wärmen erforderlich. Da die Bildungswärmen der Sulfite bis auf die der Alkalireihe,

die aus den erwähnten Gründen nicht herangezogen werden dürfen, unbekannt sind, versuchten wir sie zu bestimmen.

Zu den kalorimetrischen Versuchen wählten wir[1]) neben $BaSO_3$ das $CaSO_3.2H_2O$, worüber Messungen von F. R. Bichowsky (34) vorliegen. Er maß zur Bestimmung der freien Energie des Thiosulfations als Teilvorgang die Wärmetönung, die bei Auflösung von Calciumsulfit in verdünnter HCl frei wird, und auch die spezifische Wärme des Sulfits bei Zimmertemperatur. Da, trotz der sehr genauen Bestimmung, infolge der komplizierten Umrechnung, namentlich infolge der Unsicherheit der vielen Lösungswärmen, die Bildungswärme des Sulfits aus den Elementen nicht hinreichend sicher ausfällt, war ein anderer Weg einzuschlagen. Dazu boten sich zwei Möglichkeiten:

1. Die Reaktionswärme $Na_2SO_3\,aq + CaCl_2\,aq = CaSO_3.2H_2O + 2NaCl\,aq$ zu bestimmen.

2. Die Oxydationswärme $CaSO_3.2H_2O + O \longrightarrow CaSO_4$ zu messen.

Da erstere, wie die Vorversuche zeigten, klein war und ebenfalls verwickelte Berechnung erfordert hätte, wurde die Reaktion $CaSO_3.2H_2O + H_2O_2\,aq = CaSO_4.2H_2O + H_2O$ gewählt. Dazu dienten als Ausgangsstoffe:

$CaSO_3.2H_2O$ a) aus $CaCl_2$-Lösung mit Na_2SO_3 gefälltes,
b) käufliches Präparat „Calciumsulfit rein“ (Merck) wurde in kalter wäßriger, schwefliger Säure gelöst, daraus mit Alkohol gefällt und über H_2SO_4 getrocknet. Die Analyse ergab obige Zusammensetzung.

$BaSO_3$ aus $BaCl_2$-Lösung durch Na_2SO_3 gefällt. Im Trockenschrank bei 110° getrocknet. In verdünnter wäßriger schwefliger Säure wenig, in verdünnter HCl leicht, ohne Trübung löslich.

---

[1]) Die erste Fällung hatte häufig die Zusammensetzung $CaSO_3.{}^1/_2H_2O$ und war zuweilen schwer oxydierbar. Die angeführten Werte sind ausschließlich mit Präparaten erhalten, die aus der alkoholisch-schwefligsauren Lösung langsam kristallisierten. Beim längeren (etwa $1^1/_2$—2 wöchigen) Stehen über H_2SO_4 verloren sie Wasser und gingen allmählich in $CaSO_3.{}^1/_2H_2O$ über. Diese leichte Verwitterung kann die Differenz der Angaben von Röhrig (37) und Seubert und Elten (38) erklären.

Ein etwa 3 Liter fassender, mit Holz und Putzwolle abgedeckter isolierter Weinholdbecher (Fig. 8) mit etwa 1500 bis 2000 ccm Wasser enthielt ein langes, weites Reagenzglas als Reaktionsgefäß, oben durch einen doppelt gebohrten Korkstopfen verschlossen. Die Einwage, 2—4 g $CaSO_3.2H_2O$, wurde darin mit 110 ccm Wasser aufgeschlämmt. Die eine Bohrung trug ein Glasrohr als Achse für einen rotierenden Rührer, dessen ruhiger Gang durch ein weiter oben angebrachtes Glasrohr gesichert war, die andere ein langes schmales Reagenzrohr mit 10 ccm frischem (Perhydrol Merck) 30 prozent. H_2O_2. Darin stand eine lange Nadel aus V_2A-Stahl an Hartgummigriff zum Durchstoßen.

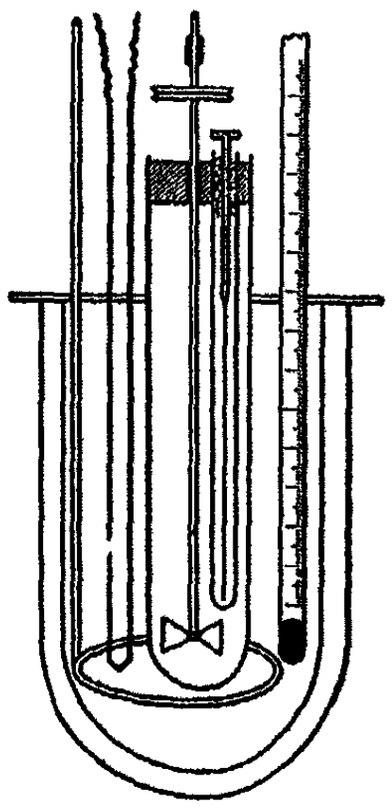


Fig. 8

Das Vakuumgefäß enthielt einen zweiten auf- und absteigenden Rührer, ein in $^1/_{100}{}^0$ geteiltes Beckmannthermometer, das etwa $^1/_{500}{}^0$ mit bloßem Auge sicher abzulesen erlaubte, ein in $^1/_{10}{}^0$ geteiltes gewöhnliches Thermometer und einen Eichkörper aus Pt-Draht mit etwa 11 Ohm Widerstand. Zur Bestimmung des Wasserwertes wurde vor jedem Versuch Akkumulatorenstrom 15 Minuten lang durch den Eichdraht geschickt. Sein Widerstand und dessen Temperaturkoeffizient für den betreffenden Skalenbereich des Beckmanns waren vorher mit Brückenschaltung gemessen und in einer Eichkurve aufgezeichnet worden. Die Stromstärke wurde mit Helmholtzschem Universalgalvanometer mit Shunt gemessen, die Zeit mit Stoppuhr bestimmt. Um die geringen Schwankungen der Leistung auszugleichen, wurde sie von Minute zu Minute abgelesen und dann gemittelt. Spannungsmessung mittels Lindeckschaltung diente zur Kontrolle. Die Klemmenspannung wurde an einen Rheostat mit 10000 Ohm Widerstand gelegt, daraus die erforderliche Spannung (etwa 30 Millivolt) abgegriffen. Die Strommessungen waren jedoch genauer und dienten ausschließlich zur Berechnung. Die Hauptperiode der Messung nach dem Durchstoßen des Reagenzglasbodens dauerte etwa

10 Minuten. 10 Messungen, wo die Auflösung erheblich langsamer ging und mit unsicherer und verwaschener Nachperiode, wurden fortgelassen, desgleichen fünf weitere Messungen, weil ihre Eichung infolge eines Kontaktfehlers falsch war; ebenso drei Messungen, weil die Präparate einen Teil ihres Kristallwassers verloren hatten, undefinierte Zusammensetzung und infolgedessen höhere Wärmetönung zeigten. Die verbleibenden Versuche sind in der Tabelle zusammengestellt.

Einwage g	Wasserwert cal/Grad	Mittel cal/Grad	Mittlere Temp. des Versuchs	Wärmetönung Cal.
3,2994	1641,2		19,3	80,86
	1641,5			
	1618,2	1632,7		
	1637,3			
3,0476	1625,4		18,1	81,60
3,7192	1830,3	—	17,8	82,08
3,4956	1791,1	—	18,3	81,30
3,2264	1787,5	—	18,6	81,65
3,4814	2188,0	—	17,6	79,72
3,2776	2096,4	—	18,0	80,04
2,5616	2105,5	—	17,8	82,87
			Mittel:	81,3 Cal.

Mittlerer Fehler des Mittelwertes $F_m = \pm 0{,}4$ Cal.

Der absolute Fehler ist größer und kann über 1 Cal. betragen.

Der gefundene Wert ist eher zu klein als zu groß. Daraus läßt sich die Bildungswärme von $CaSO_3.2H_2O$ aus $[S_{rh.}] + [Ca] + {}^3/_2(O_2) + 2H_2O$ berechnen:

$$[CaSO_3.2H_2O] + H_2O_2\,aq - H_2O\,fl. - [CaSO_4.2H_2O] + Q = 0$$
$$X - 23{,}06 - 342{,}49 + 81{,}3 = 0$$
$$\underline{X = 284{,}3\ Cal.}$$

Zum Vergleich seien die Werte von Bichowsky angeführt.

0,06382 Mol. $CaSO_3.2H_2O$ in 290,1 g H_2O geben beim Zugeben von 64 g HCl 1 : 1 (?) 212,5 Cal.

In 64 g HCl 1:1 sind nun mindestens 11,4 g HCl enthalten. Beim Verdünnen 11,4 g (0,3136 Mol.) in 2,92 Mol H_2O auf 19,02 Mol H_2O werden 331,6 cal. frei; also ist die Auflösung des Sulfits endotherm mit 119,1 cal., oder, auf 1 Mol be-

zogen, 1,866 Cal. Dann ist die Bildungswärme des Sulfits aus $[Ca] + [S_{rh.}] + {}^3/_2(O_2) + 2H_2O$ nach der Gleichung:

$$[CaSO_3 . 2H_2O] + 2HCl - 1{,}866 = CaCl_2\,aq + SO_2\,aq + H_2O + 2H_2O$$
$$X + 2 \times 39{,}31 - 1{,}87 = 191{,}0 + 17{,}41 + 69{,}89 + 7{,}7 + 68{,}38$$
$$X = 277{,}1 \text{ Cal.}$$

Da die nicht angegebene Menge HCl bei der Berechnung sicher zu klein angenommen wurde und 100 cal. Fehler bei der Verdünnungswärme etwa 1,6 Cal. im Endresultat ausmachen, wird der richtige Wert größer sein. Die Messungen von Bichowsky ergeben also

Bildungswärme > 277 Cal.

Versuche, auf gleiche Weise die Oxydationswärme von Bariumsulfit zu bestimmen, mißlangen. Die Reaktion ging bei allen Präparaten sehr langsam vor sich. Erst als der Perhydrollösung 2 ccm konz. HCl zugesetzt wurden, reichte die Geschwindigkeit für Messungen aus, obwohl die Nachperiode immer noch ungenau blieb. Die Ergebnisse sollen angeführt werden, um bei späteren Messungen eventuell als Maßstab zu dienen, obwohl sie sicherlich zu klein sind.

Einwage g	Wasserwert cal/Grad	Wärmetönung Cal.	Zurückgewogen $BaSO_4$ in %
4,5952	1972	61,20	—
5,0975	1955	71,57	98,86
5,0713	1976	68,74	98,78
5,3196	1978	68,53	—

Mit der Bildungswärme des Calciumsulfits läßt sich die thermodynamische Möglichkeit einer Bildung von Sulfit als Zwischenprodukt im System Ca—S—O behandeln. Die Wärmetönung der Reaktion $CaS + 3CaSO_4 = 4CaSO_3$ beträgt

$$112{,}81 + 3 \cdot 337{,}75 = 4 \cdot (284{,}3 - \text{Hydratationswärme}).$$

Diese Hydratationswärme schwankt für anorganische Verbindungen mit 2 Molekeln Kristallwasser in den weitaus meisten Fällen zwischen 4 und 7 Cal.[1]) Dann beträgt die Wärmetönung genannter Reaktion — 4 Cal. bis — 16 Cal., erfüllt infolgedessen die Forderung einer kleinen Reaktionswärme.

[1]) Vgl. Thomsen, Thermochemische Untersuchungen S. 25.

Für die Molarwärmen der in Frage kommenden Körper erhält man nachstehende Tabelle, wobei die mit berechnet bezeichneten Werte nach dem Neumann-Koppschen Gesetz aus den Atomwärmen zusammengesetzt sind. Für letztere sind die Werte[1]) O = 4,0, H = 2,3, S = 5,4, Ca = 6,4 eingesetzt. Die mit beobachtet bezeichneten Werte sind den Tabellen von Landolt-Börnstein-Roth, 5. Aufl., Bd. 2, S. 1257, entnommen.

Stoff	Molekularwärme berechnet	Molekularwärme beobachtet	Beobachter
$CaSO_3 . 2H_2O$ . . .	41,1	42,7	Bichowsky
$CaSO_4 . 2H_2O$ . . .	45,1	44,6	Kopp
	—	48,7	Weber
$CaSO_4$	27,9	28,86	Lindner
	—	25,97	"
	—	24,53	R. Weber
CaS	11,8	—	—

Die Forderung starker Abweichung der Molwärme vom theoretischen Wert ist ebenfalls erfüllt. Zur Veranschaulichung des Befundes rechnen wir die beiden Wasserstoffmoleküle im Calciumsulfit mit dem theoretischen Wert der Atomwärme ab. Der Umwandlungspunkt für eine Additionsreaktion ist nach Tammann (33 b) (Gleichung 3 S. 91) durch die Beziehung:

$$m E_A + n E_B - E_D - (m \eta_A + n \eta_B - \eta_D) T = 0,$$

wo A und B die reagierenden, D der gebildete Stoff, E der molare Energieinhalt. η die molare Entropie ist, gegeben: Für rohe Näherung dürfen wir E durch die Wärmetönung Q und $(m \eta_A + n \eta_B - \eta_D) T$ durch

$$\left(\frac{m C_A}{T} \cdot (T_2 - T_1) + \frac{n C_B}{T} \cdot (T_2 - T_1) - \frac{C_D}{T} \cdot (T_2 - T_1)\right) \cdot T$$

ersetzen. Dann ist

$$m Q_A + n Q_B - Q_D - (m C_A + n C_B - C_D) \cdot (T_2 - T_1) = 0;$$

[1]) Nernst, Lehrb. d. theoret. Chemie, XV. Aufl., S. 180 (1926).

setzt man die oben erhaltenen Zahlen ein, so folgt:

$$-(4000 \text{ bis } 16000 \text{ cal.}) - (86{,}14 - 102{,}0 - 15{,}86)(T_2' - T_1) = 0.$$

Folglich genügt selbst im höchsten Falle einer Wärmetönung von rund 16 Cal. 1000° Temperaturdifferenz, um die Umwandlung herbeizuführen.

Hiermit ist für das Dreistoffsystem Ca—S—O bewiesen, daß Sulfitbildung auch in festen Phasen stattfinden kann. Im Vierstoffsystem können, abgesehen von thermodynamisch möglichen Reaktionsverläufen, auch Grenzflächenerscheinungen stattfinden, die zur Ausbildung verschiedener Phasen, auch Sulfit, nach $CaSO_4 + ZnS \rightarrow CaSO_3 + ZnO$ führen könnten.

Es ist möglich, daß sämtliche Sulfite der Gruppe 2 (vgl. oben S. 171) ebenfalls dieselbe Erscheinung zeigen. Für die Sulfite der Gruppe 1 (Alkalien) wird es wohl nicht allgemein der Fall sein. Von den Wärmetönungen der Reaktionen

$$K_2S + 3K_2SO_4 = 4K_2SO_3 - 16{,}3 \text{ Cal.}$$
$$Na_2S + 3Na_2SO_4 = 4Na_2SO_3 - 26{,}8 \text{ „}$$

könnte man erstere allenfalls hinzuzählen, die zweite jedoch nicht mehr. Da sich diese Stoffe auch bezüglich der Sulfid–Sulfat-Reaktion abweichend verhalten, ist anzunehmen, daß auch der Reaktionsmechanismus hier andere Formen annimmt, z. B. durch Ausbildung von Gleichgewichten in den von Förster und Kübel angenommenen Schmelzen bewerkstelligt wird.

Zusammenfassung der Ergebnisse

I. Die Reaktionsdrucke der monovarianten Umsetzung $ZnS + 3ZnSO_4 = 4ZnO + 4SO_2$ sind statisch-manometrisch gemessen worden. Der SO_2-Teildruck beträgt 1 Atm. bei 488°. Auf den Messungen fußend werden phasentheoretische Betrachtungen über den Röstvorgang von ZnS gegeben.

II. Der Beginn der Umsetzungen von ZnS mit $CaSO_4$, $SrSO_4$ und $BaSO_4$ liegt bei 800—850°. Die erste Umsetzung ergibt monovariante Gleichgewichte mit den Siedepunkten 1130° und 1137°, die letzteren ergeben je eine Druck-Temperatur-Kurve mit den Siedepunkten etwa 1178 und 1205°. Es wird gezeigt, daß der Verlauf stufenweise nach den Gleichungen:

$$4\,ZnS + 3\,MeSO_4 = 4\,ZnO + 3\,MeS + 4\,SO_2$$
$$3(MeS + 3\,MeSO_4) = 3(4\,MeO + 4\,SO_2)$$

stattfinden kann.

III. Die Wärmetönung der Reaktion $CaSO_3.2H_2O + H_2O_2aq = CaSO_4.2H_2O + H_2O$ ist zu 81,3 Cal. calorimetrisch bestimmt worden. Daraus ergibt sich für $CaSO_3.2H_2O$ eine Bildungswärme aus $[Ca] + [S_{rh}] + {}^3/_2\,\{O_2\} + 2H_2O$ von 284,3 Cal.

IV. Es wird gezeigt, daß eine Umsetzung von Sulfid und Sulfat zu Oxyd und SO_2 über eine Sulfitzwischenstufe gehen kann. Hierzu ist die Annahme von Gleichgewichten, die an Schmelzerscheinungen gebunden sein müssen, nicht notwendig. Die Reaktion kann an den festen Phasen verlaufen, wie auf Grund der unter III. angeführten Bildungswärme abgeleitet werden kann.

Literaturverzeichnis

1. Schenck, Physikalische Chemie der Metalle 1909, letzter Vortrag.
2. Haubach, Dissertation Heidelberg 1924.
3. Neumann, Z. f. angew. Chem. 1926, S. 1587.
4. G. Marchal, Journ. de Chimie Physique 1926, S. 38.
5. Förster u. Kübel, Z. f. anorg. u. allg. Chem. **149**, 261 (1924).
6a. Jacobs, Chem. Centralbl. **1902**, I, 971.
6b. Jacobs u. Bradley, D.R.P. 111667 (1898); Chem. Zentralbl. **1900**, II, 606.
7. Landolt-Börnstein-Roth, 5. Aufl., Bd. 2, S. 1411; daselbst Literaturangabe.
8. Schenck, Z. f. anorg. u. allg. Chem. **148**, 351 (1925) (Theoretische Abhandlung).
9. Reinders, Z. f. anorg. u. allg. Chem. **93**, 213 (1915).
10. Jänecke, Z. f. anorg. u. allg. Chem. **151**, 289 (1926).
11. Jänecke, Z. f. anorg. u. allg. Chem. **155**, 291 (1926).
12. E. A. Parnell, D.R.P. 1351 (1887), wiedergegeben in Bräuer-D'Ans, Fortschritte in der anorg.-chem. Industrie I, erster Teil, S. 714 (1921).
18. Peters „Zink" in Muspratt Chemie 9, 942 (1921).
14. L. Wöhler, Martin u. Schmidt, Z. f. anorg. u. allg. Chem. **127**, 49 (1923).
15. Apparaturangabe: J. A. Hedvall, Z. f. anorg. u. allg. Chem. **135**, 135 (1924).
16. Apparaturangabe: L. Andrussow, Z. f. physik. Chem. **125**, 273 (1925).

17. G. Marchal, Compt. rend. 177, 1300 (1924); Journ. Chim. Phys. 1925, S. 424.
18. Wöhler, Plüddemann u. Wöhler, Ber. 41, 703 (1908).
19. Bodenstein u. Pohl, Z. f. Elektrochem. 11, 373 (1905).
20. W. Biltz, Ztschr. f. anorg. u. allg. Chem. 59, 273 (1908).
21. Gmelins Handbuch der Anorg. Chemie, 8. Aufl., „Zink" S. N. 32, 128 (1924).
22. Ebenda S. 131.
23. Ebenda S. 198, daselbst Literaturangaben.
24. Ebenda S. 240.
25. Schulze, D.R.P. 177613 (1906).
26. Schütz, Metallurgie 1911 (8. Jahrg.) S. 228.
27. Trautz, D.R.P. 377409 (1919).
28. Biltz, Z. f. anorg. u. allg. Chem. 150, 1 (1925).
29. Hammick, Journ. Chem. Soc. 111, 379 (1917).
30. Gmelin-Krauts Handbuch entnommen.
31. Jander, Z. f. angew. Chem. 41, 73 (1928), daselbst Literaturangabe.
32. van't Hoff, Z. f. physik. Chem. 1, 165 (1887).
33a. Tammann, Z. f. angew. Chem. 1926, S. 869.
33b. Tammann, Z. f. anorg. u. allg. Chem. 149, 21 (1925).
34. F. R. Bichowsky, Journ. Amer. Chem. Soc. 45, II, 2225 (1925).
35. Thomsen, Thermochemische Untersuchungen 1906.
36. Röhrig, dies. Journ. [2] 37, 230 (1888).
37. Seubert u. Elten, Z. f. anorg. Chem. 4, 57 (1893).

Heidelberg, Juli 1928.

Über räumliche Modelle der aromatischen Körper und Deutung von Isomerien

Von **S. Haeckel** (Mannheim)

Mit 12 Figuren und 23 Bildern

(Eingegangen am 2. November 1928 [1])

Es sind zahlreiche Versuche gemacht worden, vom Benzol eine räumliche Anschauung zu geben.[2]) Jedoch entspricht kein Modell den Anforderungen, die nach den röntgenographischen Messungen gestellt werden müssen.

Im folgenden soll gezeigt werden, wie man vom tetraedrischen C-Atom ausgehend nach einem einheitlichen Prinzip der Anordnung zu Modellen des Benzols, Naphthalins usw. gelangen kann, welche mit den röntgenographischen Befunden befriedigend übereinstimmen und eine Anschauung vom Bau der aromatischen Verbindungen geben.

Ein tetraedrisches C-Atom möge durch eine Kugel veranschaulicht werden, mit 4 tetraedrisch gerichteten Stäbchen, welche einen Winkel von 109° 28′ 16″ einschließen. In der bekannten Weise sei dann eine einfache Bindung gegeben, wenn die Valenzlinie eines C-Atoms der Valenzlinie eines anderen C-Atoms geradlinig entgegenläuft. Dann sind die beiden C-Atome durch eine einfache oder direkte Bindung verknüpft (z. B. im Hexahydrobenzol, Bild 1 und Fig. 1) und befinden sich in Äthanstellung zueinander. An einer Doppelbindung ist jedes Atom mit 2 Valenzen beteiligt. Die Valenzlinien bilden ein Kräfteparallelogramm; dessen Diagonale ist die Resultante, und verbindet die beiden C-Atome, welche sich in Äthylenstellung (Bild 2) zueinander befinden.

---

[1]) Infolge einer Fehlleitung, an der weder die Herren Verfasser, noch ich Schuld haben, wird diese Arbeit erst jetzt abgedruckt. B. Rassow.

[2]) Sachse, Ber. 21, 2530 (1880); Z. f. physik. Chem. 11, 24 (1893); Pauly, dies. Journ. [2] 98, 122 (1918); Loewen, Z. f. Elektrochem. 34, 760 (1928).

Im Gegensatz zu einer einfachen, direkten Bindung zweier C-Atome durch eine Valenzlinie verknüpfen die Valenzlinien bei einer Doppelbindung 2 C-Atome indirekt.

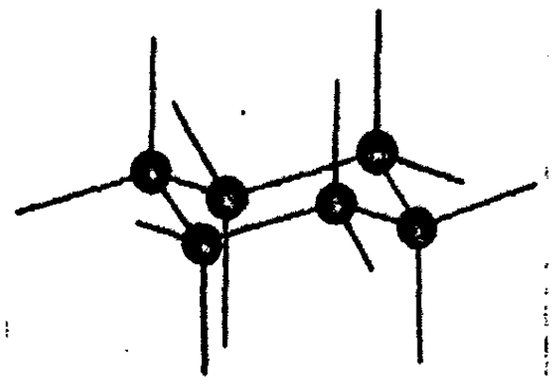


Bild 1. Hexahydrobenzol

Fig. 1. Hexahydrobenzol

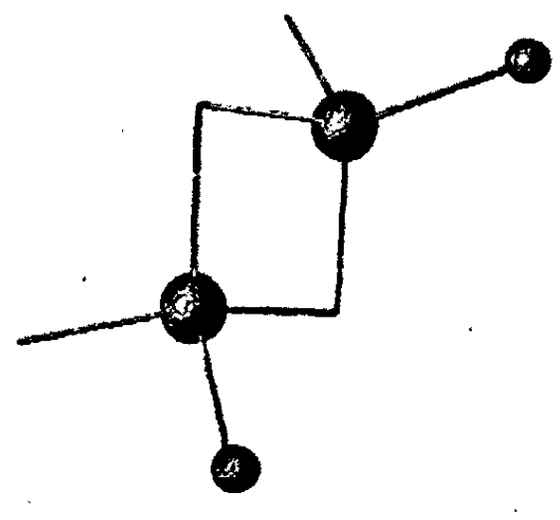


Bild 2. Äthylengruppe

Der Begriff Doppelbindung wird im folgenden oft im weiteren Sinne gebraucht und möge dann als „indirekte Bindung" bezeichnet werden.

Ein Modell des Benzols (Bild 3) erhält man, wenn man 6 C-Atome ringförmig, jedes zu seinem Nachbarn in Äthylenstellung, anordnet. Dann liegen die 6 C-Atome abwechselnd in zwei zueinander parallelen Ebenen. Die 6 Bindungen im

Benzolring sind durch sechs gleichartige Kräfteparallelogramme dargestellt. Der Bau gleicht im Prinzip dem Modell von Sachse[1]), bei welchem 6 Tetraeder auf dem Sechsflächengürtel eines Oktaeders angeordnet sind. Jedes C-Atom bindet mit einer Valenz ein H-Atom und mit den drei anderen Valenzen

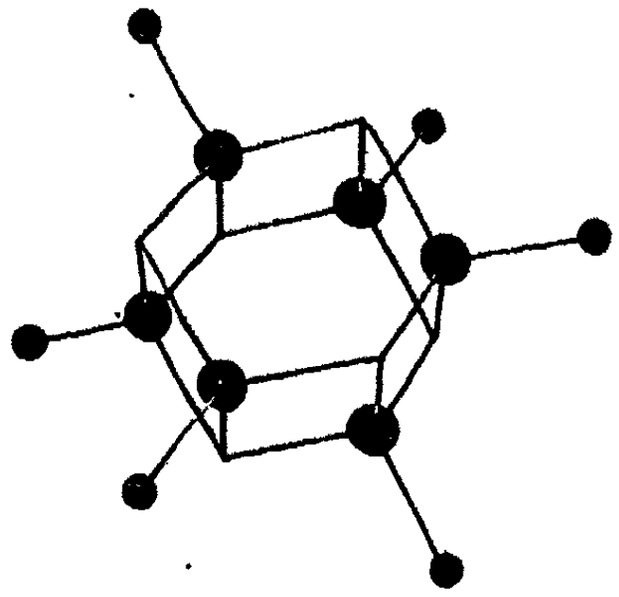


Bild 3. Benzol, hoch

zwei Nachbarn. Nehmen wir an, daß die Valenzen einander energetisch gleich sind, so bindet im Benzolring jedes C-Atom seinen Nachbarn rechnerisch mit $1^1/_2$ Valenz. Dementsprechend ist bei einem C-Atom die zur Ringebene senkrechte Valenz an jedem der beiden Kräfteparallelogramme zur Hälfte beteiligt. Die Parallelogramme dürfen nur halb so hoch sein wie im Bild 3. Das Modell erhält durch diese Berichtigung eine flache Form (Bild 4). Die Seiten eines Parallelogrammes verhalten sich wie $1 : {}^1/_2$ und schließen einen Winkel von 109° 28′ 16″ ein (Fig. 2).

Die Valenzlinien haben keine physikalische, sondern nur eine geometrische Bedeutung und bestimmen die Lage der Atome im Raum. Verfolgt man den Lauf der Valenzlinien, so bemerkt man, daß eine Valenzlinie sich stets mit zwei anderen schneidet, die entweder von den beiden o-C-Atomen oder von einem o- und einem m-C-Atom herrühren. Das

[1]) a. a. O.

Modell veranschaulicht also mit den Valenzlinien außer o-Bindungen auch m-Bindungen. Es besteht eine eigenartige Verkettung der Atome, die anscheinend zum Wesen der aroma-

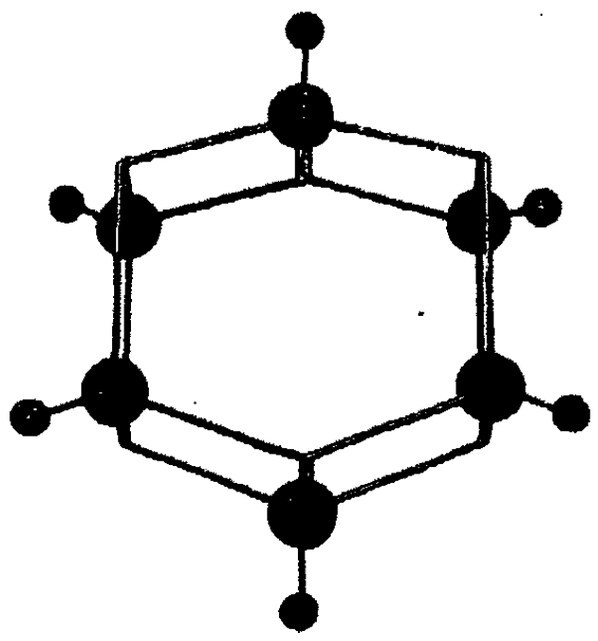


Bild 4.[1]) Benzol, flach

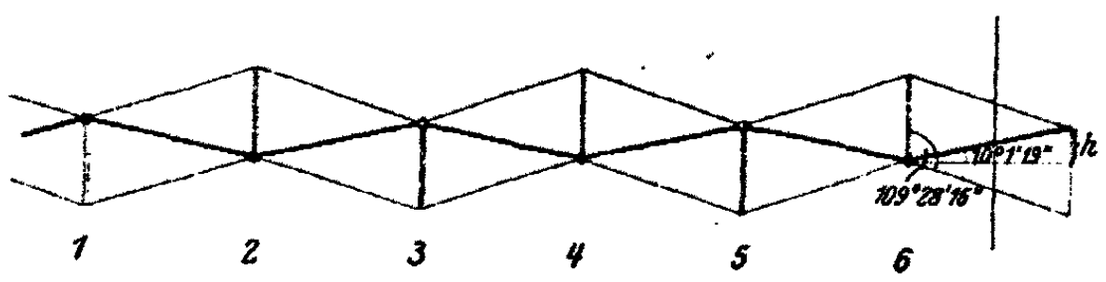


Fig. 2. Benzol

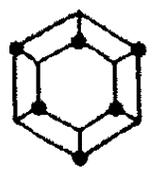


Fig. 3. Benzol, Valenzlinienformel

tischen Bindung gehört. Sie läßt sich auch in der Valenzlinienformel (Fig. 3) ausdrücken.

---

[1]) Der kleine Abstand zwischen den H- und C-Atomen soll andeuten, daß die H-Atome in den Bereich der Elektronenhülle der C-Atome einbezogen sind. In einigen Ausnahmefällen ist der Deutlichkeit wegen H in großer Entfernung gezeichnet.

Verbrennungswärme des Benzols

Wenn die Bindungen des Benzolringes durch den Ausgleich von je $1^1/_2$ Valenzen zustande kommen, so kann man rechnerisch von $1^1/_2$ fachen Bindungen sprechen. Das Benzolmodell zeigt sechs $1^1/_2$ fache Bindungen, zusammengezählt 9 Bindungen. Für neun einfache Bindungen berechnet sich die Verbrennungswärme zu 795,19 Cal, für Benzol mit drei doppelten Bindungen zu 841,585 Cal. Die direkte Messung ergab 787,5 Cal.[1]) Diesem Wert kommt der für neun einfache Bindungen berechnete und aus dem Modell ableitbare Wert merkwürdig nahe. Dabei ist noch nicht berücksichtigt, daß auch zur Trennung der m-Bindungen Energie verbraucht wird, die bei der berechneten Verbrennungswärme noch abzuziehen wäre und die Werte einander wohl noch näher bringen würde. Nernst erblickt in der Beziehung der erwähnten Zahlen einen Beweis für den hohen Sättigungsgrad, der im Benzol vorliegt. Das Modell ermöglicht die Ableitung des Wertes für die Verbrennungswärme mit einer auffallenden Annäherung.

Resultantenformel und Sechseckformel

Die Valenzlinien verbinden die C-Atome im Benzolring nur indirekt. Die direkten Verbindungslinien sind die Resultanten.

Zwei o-C-Atome sind miteinander verbunden durch die Resultante von je 2 Valenzlinien. Zwei p-C-Atome stehen in einem Zusammenhang durch die Resultante je dreier Valenzlinien, zwei m-C-Atome durch die Resultante je einer Valenzlinie. Fig. 4 drückt diese Beziehungen aus. Sie zeigt, daß

Fig. 4. Benzol, Resultantenformel

im Benzolring jedes C-Atom zu den fünf anderen in einer bestimmten Beziehung steht.

[1]) Nernst, Theoret. Chemie 11.—15. Aufl. 1926, S. 377 u. 379.

Die Formel erinnert an die Gedanken, die der Diagonalformel von Claus und der zentrischen Formel von Baeyer zugrunde liegen.

Das gebräuchliche Seckseckschema für das Benzol erscheint als die Projektion der Raumformel auf die Ebene. Die Lage der 6 C-Atome abwechselnd in zwei parallelen Ebenen

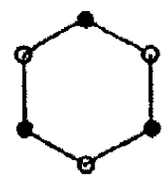


Fig. 5. Benzol, Sechseckformel

kann durch verschiedene Betonung in der Formel (Fig. 5) zum Ausdruck gebracht werden.

Substitutionsprodukte

Das Modell läßt nur ein Monoderivat zu und die drei Bi-Derivate. Die Verwandtschaft zwischen den o- und p- im Gegensatz zu den m-Derivaten wird in der Raumformel deutlicher als in der geschriebenen Formel. In den m-Derivaten sind zwei C-Atome des Ringes belastet, welche nur einer von beiden parallelen Ringebenen angehören, während in den o- und p-Derivaten die belasteten C-Atome auf die beiden parallelen Ringebenen verteilt sind.

Alle o-Derivate sind nach diesem Benzolmodell in zwei enantiomorphen Formen möglich. Wenn keine Enantiomorphie beobachtet worden ist, so kann dies in der Flachheit der Ringe begründet sein, welche der Lage der Atome in einer Ebene sehr nahe kommt.

Ist dagegen der Bau eines Benzolabkömmlings mehr räumlich ausgedehnt, so wird, wie Schlenk beim 2,3-Diphenylindon gezeigt hat, auch die optische Aktivität bemerkbar.[1]) Hier kann der Fünfring linkswendig oder rechtswendig am Benzolring angebaut sein, wie durch Fig. 6 schematisch ausgedrückt ist.

Die Formeln der hydrierten Benzole lassen sich aus der Raumformel des Benzols in einfacher Weise ableiten.

[1]) Schlenck, Ann. Chem. 463, 127 (1928).

Hexahydrobenzol (Bild 1, Fig. 1) entsteht, wenn wir im Benzol 3 Atome der einen Ebene senkrecht verschoben denken bis zur einfachen Bindung durch Valenzlinien mit den 3 Atomen der

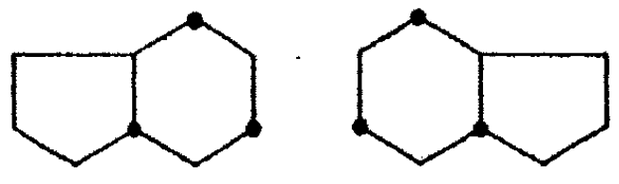


Fig. 6. Enantiomorphie bei Diphenylindon

anderen Ebene. Dabei werden die erwähnten m-Bindungen getrennt.

Die Hydrierung des Benzols zu Dihydrobenzol kann in 1,4- oder in 1,2-Stellung erfolgen. Die Formel des p-Dihydrobenzols, Bild 5, hat gewöhnliche „olefinische" Doppelbindungen, in denen sich je 2 Valenzen eines C-Atoms mit denen des Nachbarn ausgleichen. In der Raumformel des o-Dihydrobenzols (Bild 6) dagegen ist scheinbar noch der halbe Benzol-

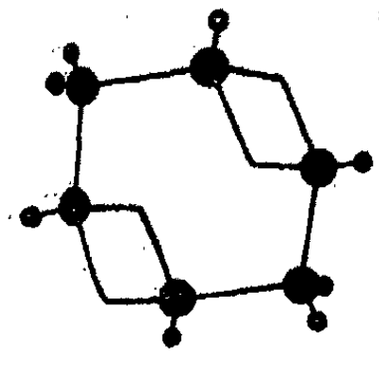


Bild 5. p-Dihydrobenzol

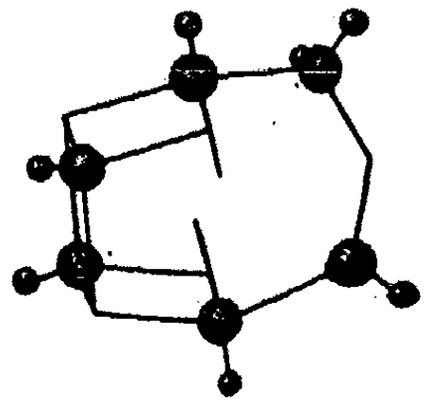


Bild 6. o-Dihydrobenzol

kern erhalten; in der anderen Hälfte des Ringes sind einfache Bindungen, bei denen die Valenzlinien geradlinig oder unter Winkeln einander entgegenlaufen.

Betrachten wir die Bindungsverhältnisse im aromatischen Teile des o-Dihydrobenzols (Fig. 7a), so bindet das C-Atom Nr. 2 ebenso wie Nr. 3 zwei Nachbarn mit zusammen 3 Valenzen, also jeden mit $1^1/_2$ Valenz. Das C-Atom Nr. 1 verwendet zur Bindung seines Nachbarn Nr. 2 zwei Valenzen, ebenso das C-Atom Nr. 4 zur Bindung seines Nachbarn Nr. 3. In der Bindung 2—3 gleichen sich $1^1/_2$ Valenzen gegenseitig aus. Es

ist eine echte Benzolbindung, die einzige, die beim Übergang des Benzols in o-Dihydrobenzol übrig geblieben ist. In den Bindungen 1—2 und 3—4 ist dagegen ein Ausgleich unmöglich und es bleibt ein rechnerischer Valenzüberschuß von $2 - 1^1/_2 = {}^1/_2$ Valenz an den C-Atomen 1 und 4 übrig. Die Kette 1, 2, 3, 4 des o-Dihydrobenzols veranschaulicht ein System konjugierter Doppelbindungen im Sinne von Thiele[1]) (Fig. 7 b). Zwei aktive Doppelbindungen nebst den Partial-

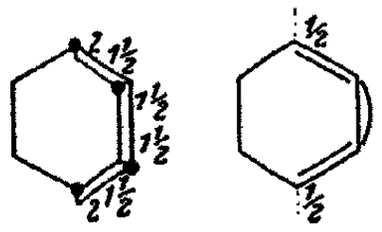


Fig. 7a Fig. 7b
o-Dihydrobenzol

valenzen an den Enden des Systems und eine „inaktive Doppelbindung“ in der Mitte.

So stellen die Raumformeln konjugierte Doppelbindungen durch fortlaufend indirekte Bindungen der Atome, also durch aromatische Verkettung, dar (siehe

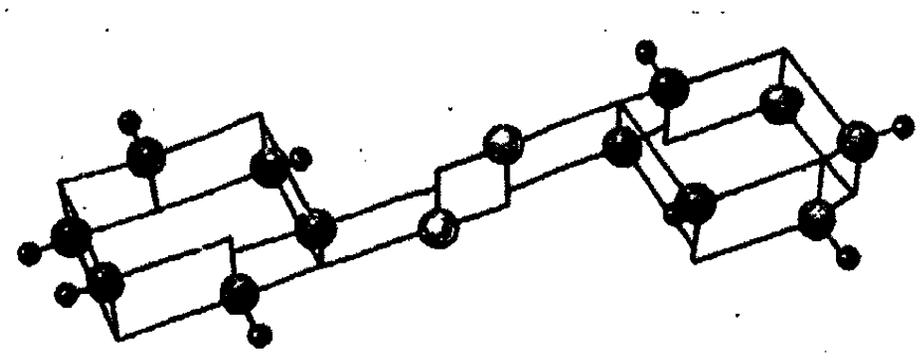


Bild. 7. Azobenzol

auch Azobenzol, Bild 7). Für den aromatischen Bau, die fortgesetzt indirekte Verknüpfung der Atome in Ringen und Kettten hat die Schreibweise der Formeln bisher keinen Ausdruck. Man könnte die Bindung, ähnlich wie es Thiele vorgeschlagen hat, mit ⌓ andeuten, z. B. Butadien $H_2C \backsim H \backsim CH \backsim CH_2$ (Bild 8).

[1]) Thiele, Ann. Chem. 306, 87 (1899).

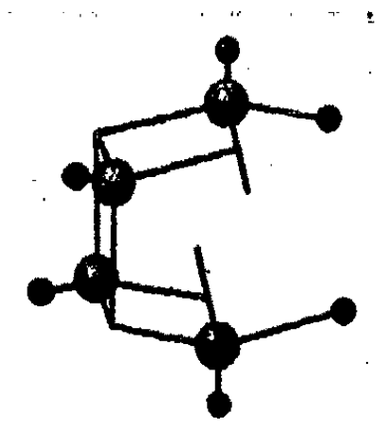


Bild 8. Butadien

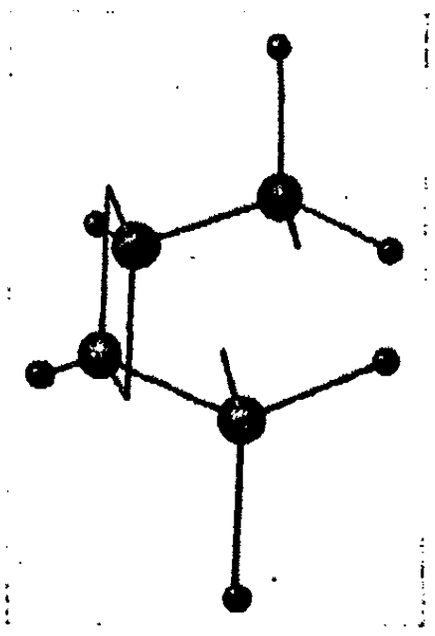


Bild 9. Buten

Naphthalin

Ein Modell des Naphthalins (Bild 10) entsteht, wenn eine Kette von 4 C-Atomen in Äthylenstellung (die Butadienkette) an den Benzolring angegliedert wird. Die Energieverhältnisse im Naphthalinring sind nicht so gleichartig wie im Benzol.

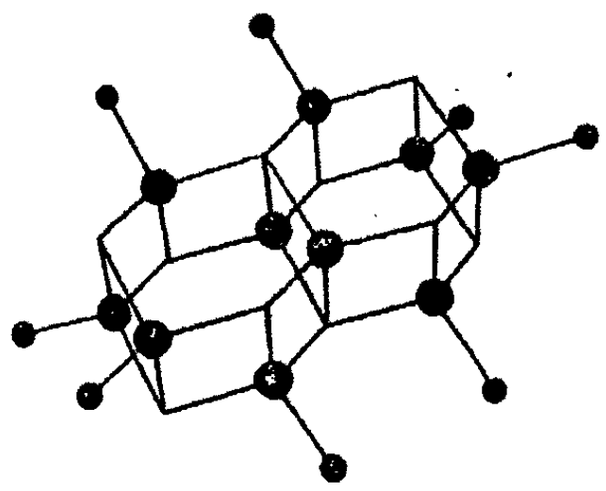


Bild 10. Naphthalin, hoch

Die Raumformel zeigt: Ein inneres C-Atom bindet drei Nachbarn mit 4 Valenzen, jeden mit $1^1/_3$ Valenz.

Ein äußeres C-Atom bindet zwei Nachbarn mit 3 Valenzen, jeden mit $1^1/_2$ Valenz. Die Valenzen in den Bindungen zwischen

den inneren und den α-C-Atomen können sich nicht vollständig ausgleichen. Es bleibt vielmehr an den α-C-Atomen ein Valenzüberschuß, d. i. eine Partialvalenz im Sinne von Thiele, von etwa $^1/_6$ Valenz übrig und bewirkt die Additionsfähigkeit und Reaktionsfähigkeit des Naphthalinkerns an den α-C-Atomen.

Dementsprechend ist das Modell zu berichtigen (Bild 11, Fig. 8).

Die im Modell senkrechte Valenz eines inneren C-Atoms ist an drei Kräfteparallelogrammen beteiligt, also an jedem

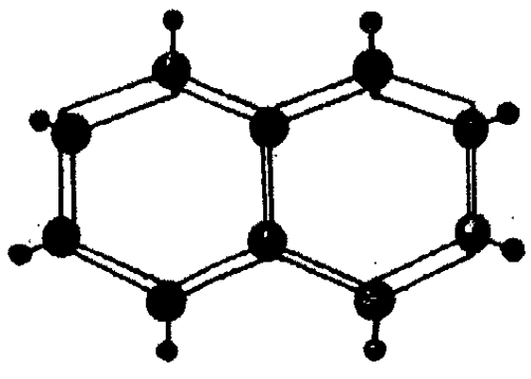


Bild 11. Naphthalin, flach

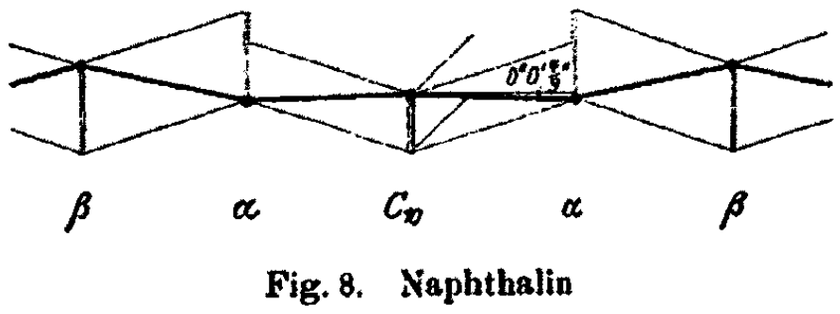


Fig. 8. Naphthalin

mit $^1/_3$ ihres Wertes. Die senkrechte Valenz eines α-C-Atomes ist an zwei Parallelogrammen beteiligt, mit ihrem halben Wert an einem äußeren, mit $^1/_3$ an einem inneren; $^1/_6$ Valenz ist an den Bindungen unbeteiligt und bleibt überschüssig.

Bei den inneren Bindungsparallelogrammen des Naphthalins verhalten sich die Seiten wie $1 : {}^1/_3$, bei den äußeren (den echten Benzolbindungen) wie $1 : {}^1/_2$. Daraus kann man berechnen, daß die Diagonale der Parallelogramme, die Verbindungslinie der C-Atome (welche auch als Ringlinie bezeichnet werden kann), bei den äußeren Bindungen in einem Winkel

von 10° 1′ 29″, bei den inneren Bindungen von 0° 0′ $^4/_9$″ gegen die Horizontale geneigt ist.

Bei den Valenzlinien des Hexahydrobenzols beträgt diese Neigung 109° 28′ 16″ − 90° = 19° 28′ 16″ (Fig. 1).

Die Ringlinie verläuft beim Benzol bedeutend flacher als beim Hexahydrobenzol und ist bei den inneren Bindungen des Naphthalinringes nur um den Bruchteil einer Sekunde geneigt gegen die Horizontale.

Die äußeren C-Atome 1—8 des Naphthalinmodells liegen in zwei parallelen Ebenen (Fig. 9) wie beim Benzol.

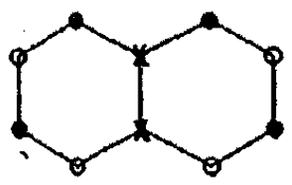


Fig. 9. Naphthalin

Die Lage der beiden inneren C-Atome weicht von der mittleren Ebene nur nahezu $^1/_3$ Sekunde ab.

Die Flachheit der Modelle des Benzols und Naphthalins entspricht dem röntgenographischen Befund.[1]) Danach zeigt der Benzolring eine deutliche Annäherung an die hexagonale Symmetrie. Dies spricht dafür, daß die Atome nicht in einer Ebene liegen, aber auch nicht sehr von der ebenen Lage abweichen.

Aus der bekannten Entfernung zweier C-Atome im Graphit und den Größenverhältnissen des Modells kann man die Höhe (h) des Benzolringes berechnen. Die Tangente des Neigungswinkels (Fig. 2) von 10° 1′ 29″ gibt das Verhältnis der Höhe des Benzolringes zur Projektion des Abstandes zweier C-Atome auf die Ebene (1,45 · Å.E.). Daraus folgt für die Höhe des Benzolringes, oder für den Abstand der beiden parallelen Ebenen, in denen die C-Atome liegen, der Wert von 0,25632 Å.E.

Anthracen

An die Raumformel des Naphthalins können weitere vier C-Atome mit indirekter Bindung angegliedert werden. Schließt die neue Kette in 1,2-Stellung an, so entsteht die Formel

[1]) W. H. u. L. W. Bragg, X rays and Crystal Structure 5. Aufl., S. 229; Mark, Ber. 57, 1826 (1924); E. G. Cox, Nature 122, 401 (1928).

des Phenanthrens, in 2,3-Stellung dagegen ein Modell des Anthracens (Bild 12). Nach diesen Grundsätzen der Anordnung der C-Atome ist nur je eine Form des Naphthalins und Anthracens möglich.

Wie beim Naphthalin lassen sich überschüssige Valenzbeträge von den unausgeglichenen Bindungen an den α-Atomen ableiten (Fig. 10). Während bei den α-C-Atomen je eine Bin-

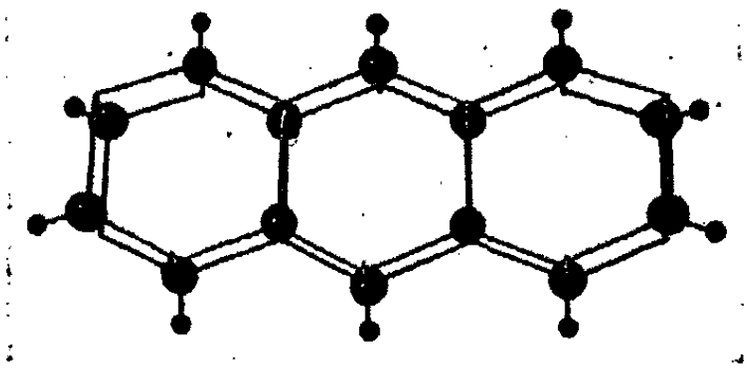


Bild 12. Anthracen

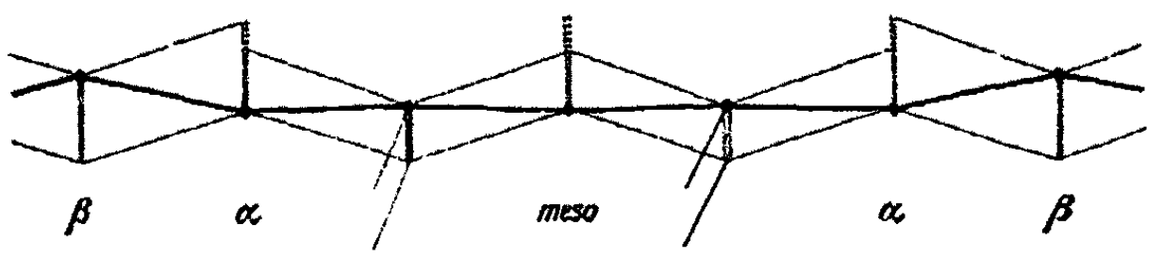


Fig. 10. Anthracen

dung unausgeglichen ist, sind bei den Meso-C-Atomen je zwei Bindungen nicht ausgeglichen. Daher werden die Valenzreste an den Mesoatomen doppelt so groß sein wie an den α-Atomen. Im Modell ist die senkrechte Valenz eines Meso-C-Atoms an zwei Kräfteparallelogrammen beteiligt. In jedem Parallelogramm wird aber der halbe Valenzwert vom inneren C-Atom her nur durch $^1/_3$ Valenz ausgeglichen; $^1/_6$ Valenz bleibt unausgeglichen im Überschuß.

Die $^1/_3$ Partialvalenzen begründen die auffallend große Reaktionsfähigkeit des Anthracens an den Meso-C-Atomen, z. B. den leichten Übergang in Dihydroanthracenderivate (Bild 13 und 14). Hierbei verschieben sich die beiden Meso-C-Atome senkrecht zur Ringebene bis zur einfachen Bindung mit den

beiden äußeren Kernen. Diese werden nun zu echten substituierten Benzolkernen, in denen sich die Valenzbeträge ausgleichen wie im Benzol. Die Beeinflussung der Energieverhält-

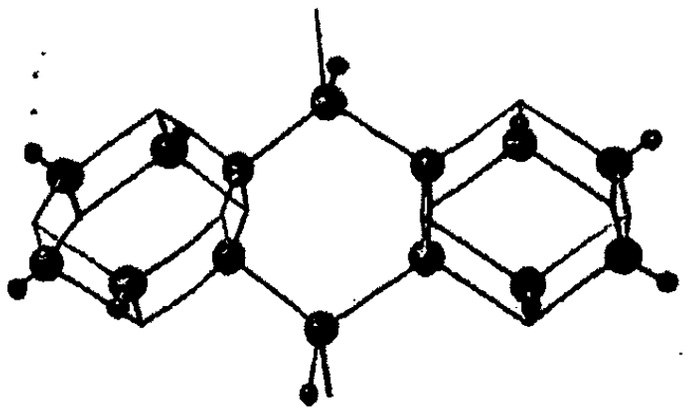


Bild 13.
Dihydroanthracen, von oben

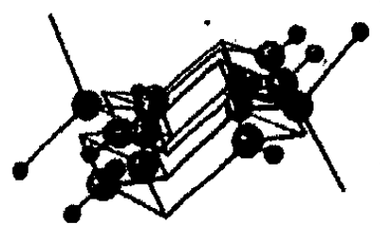


Bild 14.
Dihydroanthracen, seitlich

nisse des Benzols durch aliphatisch gebundene Substituenten soll hier nicht erörtert werden. Die 6 Atome des mittleren hydrierten Ringes liegen nahezu in einer Ebene, welche gegen die Ebene der Benzolringe geneigt ist.

Chinon

Den Bau des Chinons (Bild 15) kann man sich nach dem Vorbilde des Naphthalins veranschaulichen. Es sei im folgen-

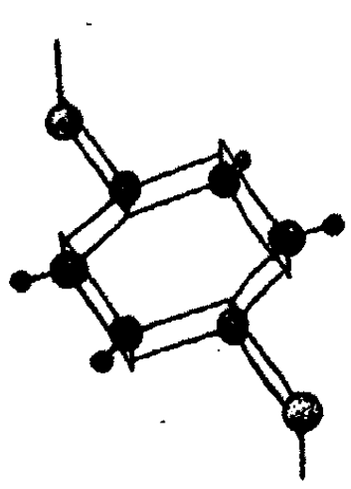


Bild 15. Chinon, räumlich

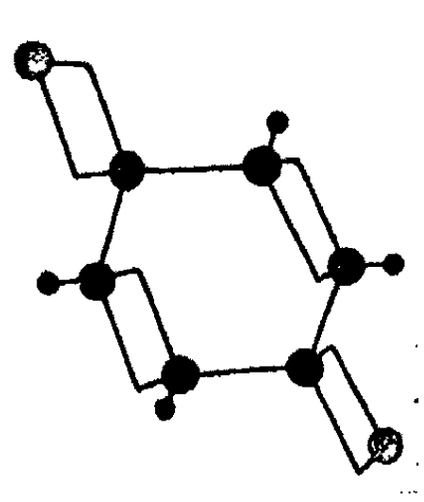


Bild 16. Chinon, geschrieben

den angenommen, daß auch die Valenzen des O und N energetisch gleich denen des C sind und auch tetraedrische

Richtung haben. Dann ergibt sich ein Chinonmodell, wenn zwei O-Atome an zwei p-C-Atome des Benzolringes mit indirekter Bindung angeordnet werden. Diese Chinonformel hat im Gegensatz zur üblichen Schreibweise (Bild 16) den Benzolcharakter in der Anordnung der C-Atome gewahrt und entspricht dem Befunde von Scheibe beim Absorptionsspektrum.[1]) Durch den Anbau der O-Atome ist die Bauform der indirekten Bindung erhalten geblieben, aber die Energieverhältnisse sind im Ring verschoben (Fig. 11), ähnlich wie beim Naphthalin.

Die C-Atome 1 und 4 binden drei Nachbarn mit 4 Valenzen, jeden mit $1^1/_3$ Valenz. Die übrigen C-Atome binden zwei Nachbarn mit 3 Valenzen, jeden mit $1^1/_2$ Valenz. Daraus folgt, daß nach Ausgleich der Valenzbeträge in den Bindungen an jedem O-Atom $^2/_3$ Valenz, an vier C-Atomen je $^1/_6$ Valenz im Überschuß bleiben, welche die merkwürdige Additionsfähigkeit des Benzochinons kennzeichnen. Zwei $1^1/_2$fache Bindungen sind echte Benzolbindungen geblieben, zwischen C-Atom 2—3 und 5—6.

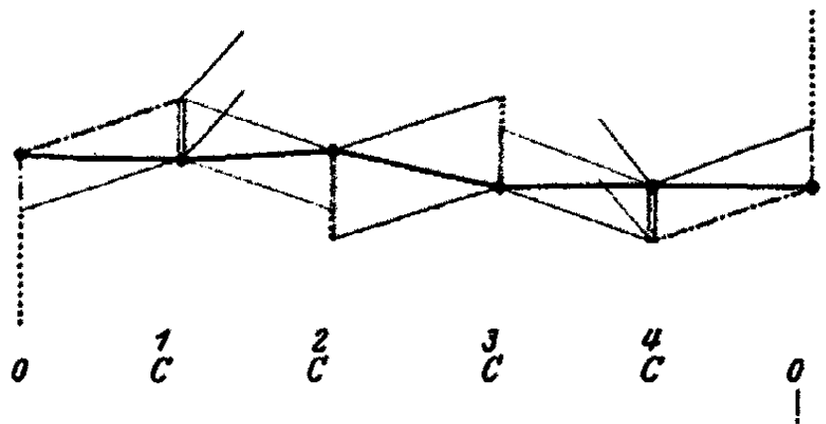


Fig. 11
Chinon

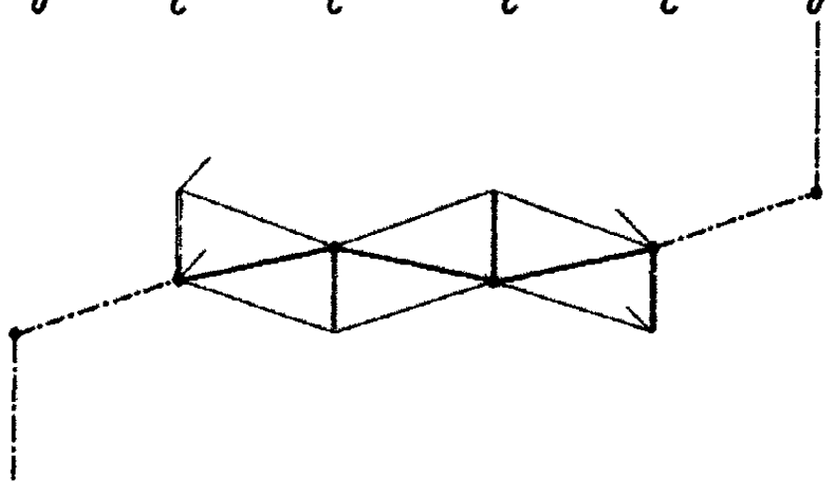


Fig. 12
Hydrochinon

[1]) Scheibe, Backenköhler u. Rosenberg, Ber. 59, 2627 (1926), bemerken: „Die Ähnlichkeit mit dem Benzolspektrum ist merkwürdig groß."

Der Übergang des Chinons in Hydrochinon (Bild 17, Fig. 12) besteht in der Verschiebung der O-Atome bis zur einfachen Bindung an die C-Atome. Dann sind die Energieverhältnisse

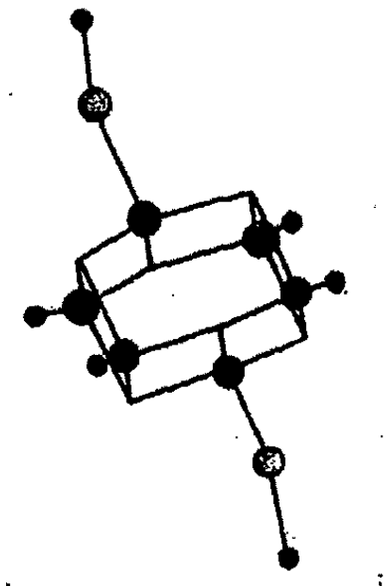


Bild 17. Hydrochinon

des echten Benzolkerns hergestellt und nur durch die einfach gebundenen OH-Gruppen beeinflußt. Die leichte Rückbildung des Chinons oder des chinoiden Typus besteht in der Rückkehr der O-Atome zur indirekten Bindung. Die „Äthylenstellung“ sämtlicher Atome im Molekül ist offenbar ein Gleich-

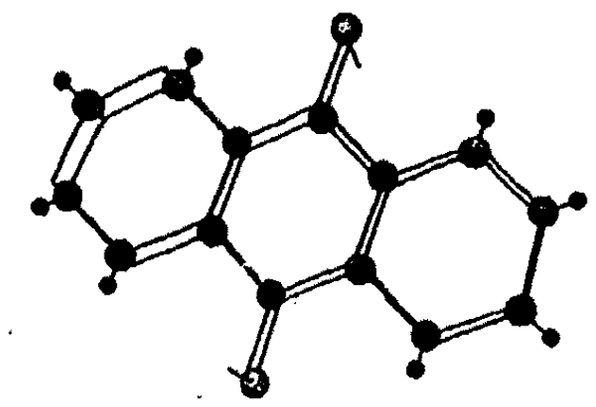


Bild 18. Anthrachinon

gewichtszustand, den die Natur anstrebt, z. B. wenn Leukoverbindungen in Farbstoffe von chinoidem Bau übergehen.

Im Anthrachinon (Bild 18) sind die beiden O-Atome mit indirekter Bindung an die Meso-C-Atome angebaut. Es be-

rechnet sich ein Überschuß von $^2/_3$ Valenz an jedem O-Atom. Im Anthrahydrochinon (Bild 19) dagegen sind die Valenzüberschüsse so ähnlich wie in der Anthracenformel anzunehmen.

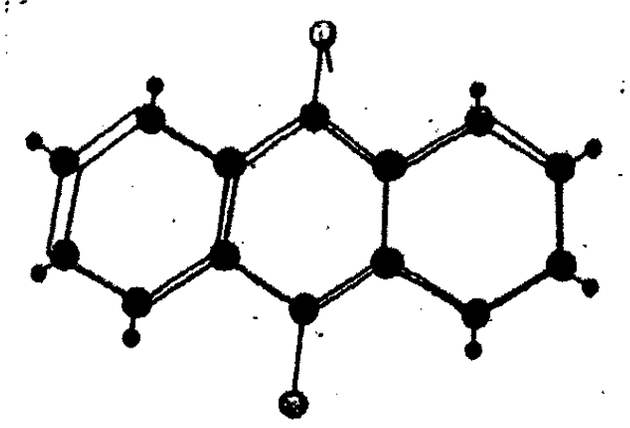


Bild 19. Anthrahydrochinon

Vom aromatischen Chinoncarbonyl unterscheidet sich in den Raumformeln deutlich das aliphatische Ketoncarbonyl. Ersteres wird leicht zur Hydrochinonform reduziert, letzteres schwerer zum Pinakon und weiter zum sekundären Alkohol.

Triphenylmethyl

Im Zusammenhang mit den Chinonen ermöglichen die Raumformeln auch eine chinoide Auffassung des Triphenylmethyls nach dem Vorbilde vom Bau des Naphthalinmodells. So wie dort ein inneres C-Atom mit 4 Valenzen drei Nachbarn bindet, ist es auch denkbar, daß das mittlere C-Atom des Triphenylmethyls mit seinen 4 Valenzen drei C-Nachbarn in den Phenylkernen bindet. Auf diese Weise würde das Triphenylmethyl nicht mehr das Beispiel für die Abweichung des Kohlenstoffs von seiner normalen Wertigkeit sein, sondern sich einreihen als normales Beispiel für die Bauform der aromatischen Körper.

Graphit

Die Bauform der kondensierten Ringe wird erweitert zu höher kondensierten Kernen. In der flachen Schicht wirken auch die 4 C-Valenzen beim Graphit, dem Typ der aromatischen Körper. Senkrecht zur Ringebene wirken außerhalb des Moleküls keine Hauptvalenzen. Daher spaltet der Graphit begreif-

licherweise leicht nach dieser Ringebene, während im Diamanten die C-Valenzen, wie im Gerüst des Hexahydrobenzols (Bild 1), auch senkrecht zur Ringebene wirken und die direkten Valenzbindungen nach drei Dimensionen eine große Festigkeit, die Härte des Diamanten, herbeiführen.

Deutung von Schlenks Isomerien [1])

1. Die von Schlenk bei Derivaten des 9,10-Dihydroanthracens aufgefundenen Isomerien sind, wenn man sie nach diesen Raumformeln deuten will, durch die Symmetrieverhältnisse bedingt (Bild 13 und 14). Die substituierbaren Valenzen an einem Meso-C-Atom sind zur Ebene der Benzolringe entweder schräg oder senkrecht gerichtet. Ein Substituent kann an einer schrägen oder an einer senkrechten Valenz stehen. Diese beiden Möglichkeiten entsprechen den beiden an Monosubstitutionsprodukten beobachteten Isomeriefällen.

Zwei Substituenten in 9 und 10 können entweder beide an den schrägen oder beide an den senkrechten Valenzen oder schließlich kann der eine an einer schrägen, der andere an einer senkrechten Valenz stehen. Auch hier stimmt die Zahl der möglichen mit der Zahl der beobachteten (drei) Isomeriefälle überein.

2. Zur Erklärung der beiden 9,10-Diphenylanthracene (Bild 20, 21) und der beiden 9,9'-Bianthryle (Bild 22, 23) legen die Raumformeln eine ähnliche Vermutung nahe, wie sie Schlenk ausgesprochen hat, nämlich verschiedenartige Neigung der Ringe gegeneinander. Man muß allerdings annehmen, daß die Phenyle in ihrer freien Drehbarkeit eingeschränkt sind und daß sie zwei Hauptgleichgewichtslagen bevorzugen. Entweder können die Ringebenen der beiden Phenyle zur Anthracenebene parallel oder sie können gegen sie geneigt sein. Ebenso können beim Bianthryl die beiden Anthracenebenen zueinander parallel oder geneigt sein. Vielleicht tragen die Valenzüberschüsse an den α-C-Atomen der Ringe dazu bei, die Ringe in diesen Stellungen festzuhalten.

Fassen wir das Ergebnis der Raumformeln zusammen:

Das bekannte Prinzip vom tetraedrischen C-Atom dient

---

[1]) Ann. Chem. 463, 128 ff. (1928).

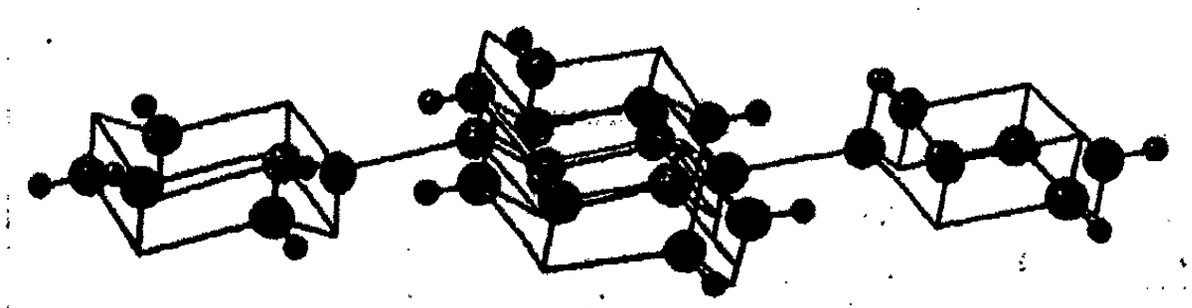


Bild 20. Diphenylanthracen, parallel

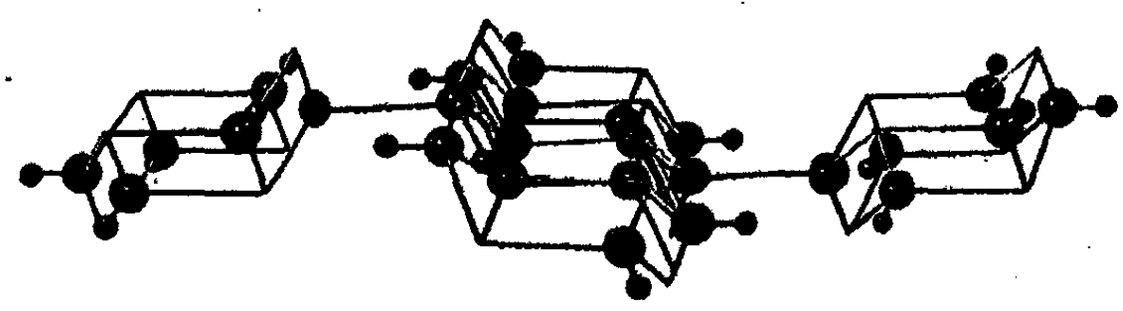


Bild 21. Diphenylanthracen, geneigt

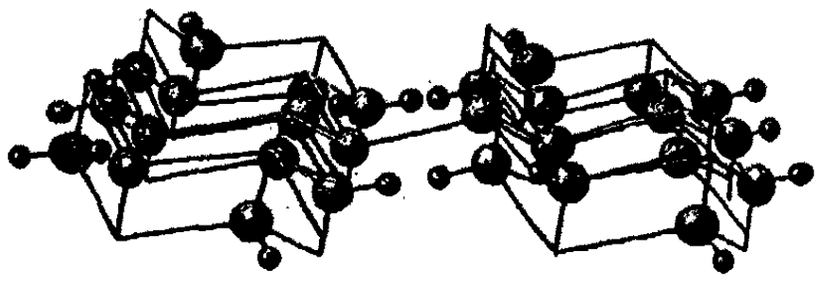


Bild 22. Bianthryl, parallel

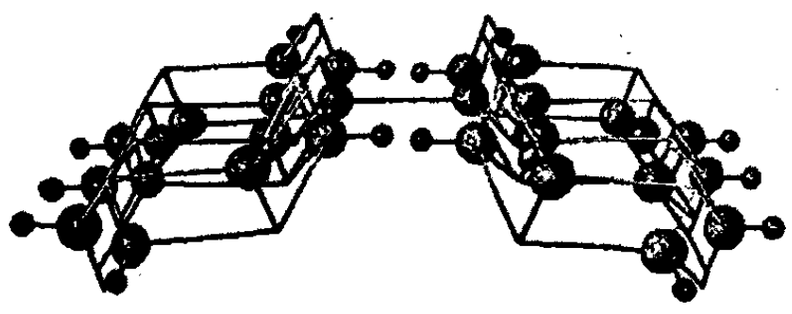


Bild 23. Bianthryl, geneigt

zur Deutung von Stereoisomerien und ist namentlich in der Theorie von van't Hoff und Le Bel die Grundlage zur Erklärung der optischen Aktivität organischer Körper geworden. Darüber hinaus kann nun, wie wir gesehen haben, das tetraedrische C-Atom Mittel zur Erklärung der aromatischen Bindung sein. Die neue Vorstellung vom Bau der aromatischen Körper erweist sich brauchbar, um Erscheinungen und auch Isomerien zu erklären, zu deren Deutung die bisherige Theorie nicht hinreicht. Man braucht kein neues Prinzip aufzustellen, sondern es genügt die folgerichtige Anwendung und Durchführung des bewährten Axioms vom tetraedrischen C-Atom.

Mitteilung aus der pharmazeutisch-chemischen Abteilung des Laboratoriums für angewandte Chemie und Pharmazie der Universität Leipzig

Oxydation von einfach und mehrfach ungesättigten Fettsäuren und Kohlenwasserstoffen mit Benzopersäure

Von K. H. Bauer und O. Bähr

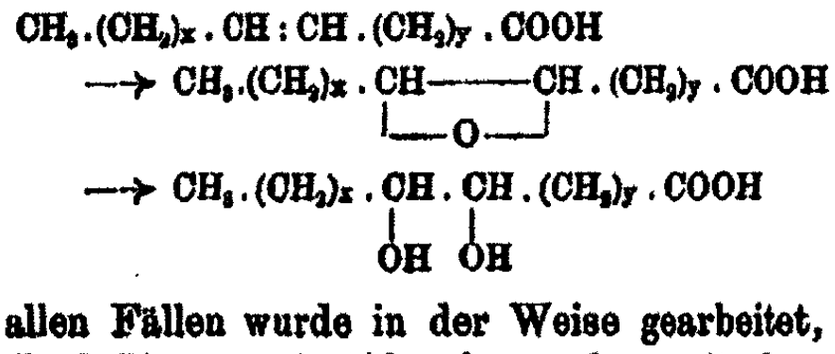
(Eingegangen am 21. März 1929)

Vor mehreren Jahren hat der eine von uns gemeinsam mit G. Kutscher[1]) die Einwirkung von Benzopersäure auf Linolensäure und Linolensäuremethylester untersucht und dabei gefunden, daß das so erhaltene Oxydationsprodukt nicht die nach den Erfahrungen von Prileshajew[2]) zu erwartende Hexaoxystearinsäure ist, sondern eine ölige Säure, die große Ähnlichkeit mit der Linoxynsäure Mulders hat, die letzterer bei der Verseifung von Linoxyn erhielt. Dieser Befund veranlaßte uns, die Einwirkung von Benzopersäure auch auf andere ungesättigte Fettsäuren auszudehnen. Wir hatten hierzu von den einfach ungesättigten Säuren die Ölsäure, Elaidinsäure, Erukasäure, Rizinolsäure und Rizinelaidinsäure, und von den mehrfach ungesättigten Säuren die Linolsäure, Linolensäure und Eläostearinsäure bzw. deren Ester herangezogen. Während wir diese Untersuchungen ausführten, haben sich mit ähnlichen Versuchen auch Böeseken und Belinfante[3]) und Pigulewski und Petrowa[4]) befaßt.

In Übereinstimmung mit diesen Chemikern, die sich aber durchweg auf die Oxydation einfach ungesättigter Säuren bezogen, konnten wir feststellen, daß die Oxydation bei diesen Säuren mit Benzopersäure primär zu Oxydosäuren führt, die

[1]) Chem. Umschau 1925, S. 57.
[2]) Ber. 42, 4811 (1909).
[3]) Chem. Zentralbl. 1927, I, S. 1148.
[4]) Chem. Zentralbl. 1927, I, S. 2060.

sich durch Kochen mit wäßriger Lauge in Dihydroxysäuren überführen lassen, entsprechend dem Schema:



In allen Fällen wurde in der Weise gearbeitet, daß wir die betreffende Fettsäure in Chloroform gelöst, mit überschüssiger Benzopersäure, deren Gehalt an aktiven Sauerstoff zuvor titrimetrisch bestimmt wurde, versetzten und mehrere Tage stehen ließen. Am Ende der Reaktion mußte noch aktiver Sauerstoff vorhanden sein, andernfalls wurde eine neue Menge von Benzopersäure zugegeben und erneut stehen gelassen. Nach dem Abdestillieren des Chloroforms haben wir die Benzoesäure durch Auskochen mit Wasser entfernt. Die Umsetzung der Oxydosäuren zu der betreffenden Polyoxyfettsäure wurde zum Teil durch Kochen mit wäßriger Kalilauge am Rückfluß, zum Teil durch Erhitzen mit solcher im Einschmelzrohr auf 130—150° ausgeführt. Die Neigung der Oxydosäuren zur H_2O-Aufnahme ist verschieden.

1. Oxydation der Ölsäure

Zur Oxydation der Ölsäure verwendeten wir 4,5 g frisch destillierte Ölsäure in 250 ccm Chloroform gelöst, und so viel Benzopersäure, als 0,86 g aktivem Sauerstoff entsprach, und ließen 5 Tage stehen. Nach dem Aufarbeiten wurde ein gelbes Öl erhalten, das beim Abkühlen in Warzen krystallisierte und aus Äther umkrystallisiert werden konnte. Schmp. 52°. Böeseken und Belinfante geben denselben Schmelzpunkt an. Die Doppelbindung war vollständig abgesättigt, die Jodzahl ist gleich Null.

Beim etwa dreistündigen Kochen dieser Oxydosäure mit überschüssiger wäßriger Kalilauge und nachfolgendem Ansäuern wurde die Dioxystearinsäure vom Schmp. 96° erhalten, also dieselbe, die Albitzky[1]) bei der Oxydation der Ölsäure mit

[1]) Ber. 13, 2910 (1900).

Kaliumpersulfat, und Hazura[1]) bei der Oxydation der Elaidinsäure mit Kaliumpermanganat erhalten hat.[2])

2. Oxydation der Elaidinsäure

5,1 g Elaidinsäure wurden in Chloroformlösung mit so viel Benzopersäure als 0,9 g aktivem Sauerstoff entsprach, gelöst, und mehr als 3 Tage stehen gelassen. Wir erhielten dann ebenfalls ein gelbes Öl, das allmählich erstarrte und aus heißem Alkohol umkrystallisiert werden konnte. Die Krystalle schmolzen dann bei 57,5—58,5°.

0,1852 g gaben 0,4892 g CO_2 und 0,1868 g H_2O.

Berechnet für $C_{18}H_{34}O_3$:		Gefunden:
C	72,42	72,15 %
H	11,49	11,29 „

Es ist also 1 Atom Sauerstoff aufgenommen worden und eine Oxydoelaidinsäure entstanden. Wird diese mit wäßriger Kalilauge gekocht und nach dem Erkalten angesäuert, so erhält man die Dioxystearinsäure vom Schmp. 132°, also diejenige Dioxystearinsäure, die bei der Oxydation der Elaidinsäure mit Kaliumpersulfat oder bei des Oxydation der Ölsäure mit Kaliumpermanganat entsteht.

Auch bei der Oxydation der Elaidinsäuremethylesters wird der Methylester der Oxydosäure erhalten, der beim Verkochen mit Kalilauge ebenfalls die Dioxystearinsäure liefert.

Der Oxydoelaidinsäuremethylester schmilzt bei 32—33,5°, und läßt sich aus Petroläther oder Alkohol umkrystallisieren. Er kann auch durch Methylierung der Oxydoelaidinsäure mit Diazomethan erhalten werden.

3. Oxydation der Erukasäure

Die Oxydation der Erukasäure, ausgeführt mit 13,4 g dieser Säure und einer 1,8 g aktiven Sauerstoff entsprechenden Menge Benzopersäure, führt zu der Oxydoerukasäure,

$$CH_3 . (CH_2)_7 . \underset{\underset{O}{\frown}}{CH}\!\!-\!\!-\!\!\underset{\underset{O}{\frown}}{CH} . (CH_2)_{11} . COOH,$$

[1]) Monatsh. f. Chem. 9, 948 (1888).
[2]) Chem. Zentralbl. 1927, I, S. 2060.

welche als gelbes Öl erhalten wird, das nach einiger Zeit erstarrt und dann aus Alkohol umkrystallisiert werden kann. Schmp. 67,5°, leicht löslich in Chloroform, heißem Alkohol und heißem Benzol, schwerer löslich in kaltem Alkohol und kaltem Benzol.

0,1918 g gaben 0,5258 g CO_2 und 0,2072 g H_2O.

Berechnet für $C_{22}H_{42}O_3$:		Gefunden:
C	74,50	74,79 %
H	11,95	12,09 „

Beim einfachen Kochen mit Kaliumhydroxyd am Rückflußkühler wurde die Oxydoerukasäure kaum angegriffen, als wir sie aber im Einschmelzrohr auf 170° 6 Stunden lang erhitzten, wurde sie in die Dioxybehensäure vom Schmp. 133° übergeführt.

Die Oxydoerukasäure ist mit der Glyzidsäure der Dioxybehensäure vom Schmp. 71° identisch, die Warmbrunn und Stutzer[1]) aus der Brassidinsäure über die Chloroxybehensäure isolierten. Dieselben fanden ebenfalls beim Verkochen mit Kalilauge die hochschmelzende Dioxybehensäure (Schmp. 133°). Aus der Erukasäure wurde von denselben auch über eine Chloroxybehensäure eine Glyzidsäure erhalten, die bei 64° schmolz und bei der Hydratation die niedrigschmelzende Dioxybehensäure (Schmp. 99°) ergab.

Wir versuchten die Oxydoerukasäure auch mit Hydrazinhydrat umzusetzen, und gaben zu diesem Zwecke zu ihrer heißen gesättigten Lösung in Benzol langsam Hydrazinhydrat im Überschuß zu und erhitzten dieses Gemisch 5 Stunden lang in der Bombe auf 130—135°. Nach dem Verdunsten des Benzols hinterblieb ein hellgelbes Öl, das allmählich erstarrte und aus Ligroin umkrystallisiert werden konnte. Die farblosen Krystalle sind fast unlöslich in kaltem Petroläther und Äther, sehr schwer löslich in Alkohol, etwas leichter in Aceton und Benzol; Schmp. 94,5°.

4,618 mg gaben 12,102 mg CO_2 und 4,877 mg H_2O.
I. 4,318 mg „ 0,280 ccm N bei 17,5° und 748 mm.
II. 4,161 mg „ 0,275 ccm N „ 19° „ 748 mm.

[1]) Ber. 36, 3604 (1903).

Berechnet für $C_{33}H_{44}O_3N_2$:		Gefunden:
C	71,67	71,47 %
H	12,04	11,82 „
N	7,61	I. 7,49 II. 7,60 %

Auf Grund der Verbrennung scheint dieses Einwirkungsprodukt der Formel

$$CH_3 \cdot (CH_2)_7 \cdot \underset{\mid}{CH}\!-\!\underset{\mid}{CH} \cdot (CH_2)_{11} \cdot COOH$$
$$NH\!-\!NH$$

zu entsprechen.

Versuche, die Verbindung zu acetylieren oder benzoylieren, schlugen fehl. Es wurden in beiden Fällen nur schmierige, gelbe Produkte erhalten.

4. Oxydation der Rizinol- und Rizinelaidinsäure

Die nach der üblichen Methode ausgeführte Einwirkung einer einem Gehalt von 1,47 g aktiven Sauerstoff entsprechende Menge Benzopersäure auf 12,59 g Rizinolsäure führte zu einem zähen hellbraunen Öl, das keine Doppelbindung mehr enthielt, da wir die Jodzahl zu 0,87 feststellen konnten. Die Elementaranalyse des nach Möglichkeit gereinigten Öles gab keinen Anhaltspunkt für seine Zusammensetzung. Dem Sauerstoffgehalt nach war mehr als 1 Atom Sauerstoff aufgenommen.

I. 0,2042 g gaben 0,4980 g CO_2 und 0,1848 g H_2O.
II. 4,014 mg „ 9,810 mg CO_2 „ 3,600 mg H_2O.

Berechnet für $C_{18}H_{34}O_3+O$:	C	68,73	H	10,90 %
„ „ $C_{18}H_{34}O_3+2O$:	C	65,40	H	10,37 „
Gefunden I (makro):	C	66,51	H	10,13 „
„ II (mikro):	C	66,67	H	10,03 „

Das Molekulargewicht war erhöht, so daß die Wahrscheinlichkeit einer Estolidbildung nicht ausgeschlossen ist. Wir haben daher das Öl mit Kaliumhydroxyd gekocht und konnten dabei die Trioxystearinsäure vom Schmp. 110° erhalten, so daß also auch bei dieser Säure in der Hauptsache die Oxydation der Benzopersäure zur entsprechenden Oxydosäure geführt hat. Versuche, die hochschmelzende Trioxystearinsäure vom Schmp. 142° zu erhalten, gelangen nicht.

Da wir sowohl bei der Ölsäure als auch bei der Elaidinsäure nie diejenige Oxysäure erhalten haben, die bei der Kalium-

permanganatoxydation der betreffenden Säure entsteht, so oxydierten wir auch die durch Isomerisation der Rizinolsäure erhältliche Rizinelaidinsäure mit Benzopersäure. Das Oxydationsprodukt war in diesem Falle eine feste Masse, die sich aus Tetrachlorkohlenstoff umlösen ließ. Wir bestimmten den Schmelzpunkt zu 65°. Auch hier schienen aber Nebenreaktionen (Estolidbildung) stattgefunden zu haben, da die Analyse keine einheitlichen Werte ergab.

3,990 mg gaben 9,740 mg CO_2 und 3,650 mg H_2O.

Berechnet für $C_{18}H_{34}O_3 + O$:	C 68,78	H 10,90 %
„ „ $C_{18}H_{34}O_3 + 2O$:	C 65,40	H 10,87 „
Gefunden:	C 66,58	H 10,23 „

Wir kochten deshalb das Produkt, so wie es bei der Aufarbeitung des Reaktionsproduktes erhalten wurde, in bekannter Weise mit Kaliumhydroxyd und erhielten hierbei die gleiche Trioxystearinsäure vom Schmp. 110—111°, die wir auch bei der aus Rizinolsäure erhaltenen Oxydorizinolsäure bekommen hatten.

Bei der Oxydation der Rizinolsäure mit Kaliumpermanganat nach Hazura und Grüssner[1]) entsteht die Trioxystearinsäure vom Schmp. 140—142° neben der doppelten Menge der niedrig schmelzenden Trioxystearinsäure vom Schmp. 110—111°, bei der gleichen Oxydation der Rizinelaidinsäure wurde dagegen nur die niedrig schmelzende Trioxystearinsäure vom Schmelzpunkt 110—111° erhalten. Nach unseren Versuchen führt die Oxydation der Rizinol- und Rizinelaidinsäure zu Oxydosäuren, die aber beim Kochen mit Kalilauge stets die niedrig schmelzende Trioxystearinsäure als einziges faßbares Produkt liefern. Darin unterscheiden sich nun die Rizinol- und Rizinelaidinsäure wesentlich von der Ölsäure und Elaidinsäure. Die niedrig schmelzende Dioxystearinsäure entsteht bei der Kaliumpermanganatoxydation aus der Elaidinsäure und bei der Oxydation der Ölsäure mit Benzopersäure und Kaliumpersulfat, die hoch schmelzende Dioxystearinsäure dagegen bei der Kaliumpermanganatoxydation der Ölsäure und bei der Oxydation der Elaidinsäure mit Benzopersäure und Kaliumpersulfat.

[1]) Monatsh. f. Chem. 9, 948 (1888).

5. Oxydation der Linolsäure

7,3 g Linolsäure wurden mit 0,92 g aktiven Sauerstoff enthaltender Benzopersäure in Chloroform gelöst und oxydiert. Nach 4 Tage langem Stehen war noch aktiver Sauerstoff in der Lösung, beim Aufarbeiten der Reaktionsmasse blieb ein dickes, gelbes Öl zurück, in dem eine geringe Menge von Krystallen suspendiert war. Diese zeigten den Schmp. 64° und erwiesen sich als Palmitinsäure, welche in geringer Menge der verwendeten Linolsäure beigemischt war. Die Jodzahl der Oxydolinolsäure betrug 0,64, also nahezu gleich 0. Die Doppelbindungen der Linolsäure waren daher vollständig oxydiert. Eine Elementaranalyse ergab folgende Werte:

4,185 mg gaben 10,19 mg CO_2 und 3,69 mg H_2O.

Berechnet für	$C_{18}H_{32}O_2 + 2O$:	C	69,17	H	10,33 %
„ „	$C_{18}H_{32}O_2 + 3O$:	C	65,80	H	9,81 „
Gefunden:		C	66,37	H	9,87 „

Danach sind also von der Formel $C_{18}H_{32}O_2$ mehr als 2 Atome Sauerstoff aufgenommen worden, wenn auch der Wert für 3 Atome Sauerstoff nicht erreicht ist. Bei dieser Reaktion hat eine teilweise Polymerisation stattgefunden, denn wir erhielten sowohl nach der Methode von Rast als auch nach der kryoskopischen Methode mit Nitrobenzol als Lösungsmittel Werte, die auf ein allerdings ganz schwach erhöhtes Molekulargewicht stimmen.

a) nach Rast: 8,2 mg gaben 87,6 mg Campher, Depression 9,5°.
b) nach Beckmann:
0,2184 g gaben 18,4 g Nitrobenzol, Depression 0,171°.
0,341 g „ 18,4 g „ „ 0,281°.
Berechnet für $C_{18}H_{32}O_5 = 328$ Gefunden: I. 395, II. 366.

In Analogie mit dem Verhalten der Ölsäure, Elaidinsäure, Rizinolsäure und Rizinelaidinsäure gegen Benzopersäure müßte bei der Linolsäure eine Dioxydostearinsäure gebildet werden, die beim Kochen die Tetraoxystearinsäure (Sativinsäure) vom Schmp. 175° liefert, die auch aus der Linolsäure bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat erhalten wird. Wir haben bei allen unseren zahlreichen Versuchen, die wir unter verschiedenen Änderungen der Versuchsbedingungen durchgeführt haben, nie die Sativinsäure erhalten können, stets entstanden dicke

braune Öle. Dieselben Beobachtungen haben wir auch bei der Linolensäure gemacht, die zu erwartende Linusinsäure oder Isolinusinsäure konnte nie erhalten werden. Auch hier zeigten die erhaltenen Produkte viel mehr sehr große Ähnlichkeit mit den Mulderschen Linoxynsäuren, wie der eine von uns schon früher mit G. Kutscher festgestellt hat.

6. Oxydation der Eläostearinsäure

Die Eläostearinsäure ist nach den Feststellungen von J. Böeseken und Ravenzwaay[1]) eine ungesättigte Säure mit drei konjugierten Doppelbindungen. Wir hatten 3,68 g derselben mit einer 1,3 g aktiven Sauerstoff entsprechenden Menge Benzopersäure in Chloroform gelöst, 7 Tage lang stehen gelassen und dann in der üblichen Weise aufgearbeitet. Wir erhielten hierbei ein gelbes Öl, dessen Jodzahl 19,2 und 18,2 betrug, so daß also eine vollständige Absättigung der Doppelbindungen nicht stattgefunden hatte. Auch eine Verbrennung gab keinen Aufschluß über die Sauerstoffbilanz der Reaktion. Es wurden Werte erhalten, die trotz der positiven Jodzahl für eine Aufnahme von 6 Atomen Sauerstoff sprechen würden.

0,2326 g gaben 0,4904 g CO_2 und 0,1724 g H_2O.

Berechnet für eine Aufnahme von 6 Atomen Sauerstoff:

	C 57,72	H 8,08 %
Gefunden:	C 57,50	H 8,29 „

Sollte sich eine Polyoxydosäure gebildet haben, so müßte beim Kochen mit Kaliumhydroxyd eine Hexaoxystearinsäure entstehen, welche die 6 OH-Gruppen in Nachbarstellung, und zwar in 9-, 10-, 11-, 12-, 13-, 14-Stellung enthalten müßte. Wir erhielten bei dieser Reaktion ein hochviscoses Öl, das in Petroläther unlöslich, in Alkohol dagegen leicht löslich war. Wir haben eine Verbrennung ausgeführt, aber das Analysenergebnis war, wie ja auch zu erwarten war, nicht so, daß man aus demselben irgendwelche Anhaltspunkte entnehmen konnte. Wir möchten deshalb auf die Wiedergabe der Analysenwerte verzichten.

---

[1]) Chem. Zentralbl. 1925, II, 106.

7. Oxydation von Cyclopentadien

Aus den vorstehend beschriebenen Versuchen scheint die Oxydation bei denjenigen Säuren, welche ein konjugiertes System von Doppelbindungen oder zwei bzw. drei Doppelbindungen enthielten, die durch je eine CH_2-Gruppe voneinander getrennt sind, sich gegen Benzopersäure anders verhalten, als die gewöhnlich ungesättigten Säuren, die sich auch sehr leicht autoxydieren und infolgedessen den wichtigen und wertvollen Bestandteil der trocknenden Öle darstellen. Es ist von J. Scheiber[1]) im Anschluß an die Beobachtungen von Wienhaus[2]) in der Terpenchemie schon die Ansicht ausgesprochen worden, daß die zwischen den beiden Doppelbindungen stehende CH_2-Gruppe mit an der Oxydation beteiligt ist. Um nun auch Verbindungen zu untersuchen, die diese Atomgruppierung enthalten, aber nicht zur Gruppe der Fettsäuren gehören, haben wir zuerst einmal das Cyclopentadien herangezogen. Dasselbe läßt sich durch Depolymerisation des Dicyclopentadiens sehr leicht erhalten und außerdem ist von Thiele[3]) schon festgestellt worden, daß die zwischen den beiden Doppelbindungen stehende CH_2-Gruppe zu Kondensationsreaktionen mit Aldehyden und Ketonen befähigt ist.

Wir haben 2,9 g frisch destilliertes Cyclopentadien mit einer 1,6 g aktiven Sauerstoff entsprechender Menge Benzopersäure in der üblichen Weise behandelt. Der Sauerstoff wurde sehr rasch verbraucht, so daß am nächsten Tage noch einmal eine 0,86 g aktiven Sauerstoff entsprechende Menge Benzopersäure zugegeben und weitere 3 Tage stehen gelassen wurde. Jetzt war noch überschüssige Persäure vorhanden. Beim Aufarbeiten des Reaktionsproduktes erhielten wir eine dunkelbraune ölige Masse, so daß also auch hier die Reaktion ähnlich wie bei der Linol- und Linolensäure verlief.

8. Oxydation von Dicyclopentadien

Das Dicyclopentadien wurde von Wieland und Bergel[4]) mit Benzopersäure oxydiert. Sie erhielten sowohl ein Monoxyd

[1]) Farbe und Lack S. 295, 1926.
[2]) Ann. Chem. 439, 20 (1924).
[3]) Ber. 33, 666 (1900); Ann. Chem. 348, 1 (1906).
[4]) Ann. Chem. 446, 13 (1925).

wie ein Dioxyd und stellten fest, daß das Monoxyd beim fünfstündigen Erhitzen mit Wasser im Einschmelzrohr auf 100° neben braunen Schmieren das erwartete Glykol bildet, daß aber das Dioxyd bei dieser Behandlung nicht verändert wird. Wir haben das Dioxyd ebenfalls erhalten, konnten aber einen wesentlich höheren Schmelzpunkt als Wieland und Bergel feststellen. Unser Präparat schmolz bei 191,5°.[1]) Die Analysen stimmen auf das Dioxyd:

4,514 mg gaben 12,060 mg CO_2 und 2,900 mg H_2O.

Molekulargewicht nach Beckmann:

I. 0,1105 g gaben 23,18 g Benzol, Depression 0,154°.
II. 0,3165 g „ 23,18 g Benzol, Depression 0,434°.

Berechnet für $C_{10}H_{12}O_2$:	C 73,12	H 7,37%	Mol.-Gew. = 164,1
Gefunden:	C 72,87	H 7,19 „	Mol.-Gew. = I. 157,9
			II. 160,5

Beim 6stündigen Erhitzen mit Kaliumhydroxyd im Einschmelzrohr auf 130—150° wurde ein gelbes Öl wie Bergel[1]) erhalten. Auch gegen andere Reagenzien zeigte es große Beständigkeit, so wurde es bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid oder mit Acetylchlorid oder mit Ammoniak oder mit Salzsäure oder mit Zinntetrachlorid oder mit Phenylmagnesiumbromid zum Teil unverändert zurückerhalten, zum Teil entstanden schmierige Produkte. Wir möchten aber hierbei mitteilen, daß das Dioxyd des Dicyclopentadiens mit Mercurichlorid eine beständige und schön krystallisierende Verbindung liefert, für die wir auf Grund der Analyse die Formel $C_{10}H_{12}O_4HgCl_2$ feststellen konnten. Dieses Dioxydocyclopentadien-mercurichlorid entsteht sowohl in methylalkoholischer wie in ätherischer Lösung, wenn man das Gemisch beider Stoffe in Methylalkohol oder Äther gelöst im Eisschrank stehen läßt. Es läßt sich aus Alkohol umkrystallisieren und schmilzt dann bei 154°. Es entspricht also nicht dem von Hofmann und Seiler[2]) erhaltenen Reaktionsprodukt von Dicyclopentadien und Mercurichlorid, bei dessen Bildung noch eine Methoxygruppe in das Molekül eintritt.

---

[1]) Bergel gibt in einer letzten Mitteilung den Schmelzpunkt zu 187° an [Ann. Chem. 467, 86 (1928)].

[2]) Ber. 39, 3187 (1906).

Das Quecksilber wurde nach Zersetzung der Verbindung in der Bombe mit Salpetersäure als HgS bestimmt:

0,2282 g gaben 0,1242 g HgS = 46,92 % Hg.

Zur Bestimmung des Chlors wurde 1,0824 g Substanz mit chlorfreier Kalilauge geschüttelt. Es fiel dabei Quecksilberoxyd aus. Nun wurde mit Äther ausgezogen, nach dessen Verdunstung wir reines oxydiertes Dicyclopentadien vom Schmp. 190° wieder zurückerhielten. Das Quecksilberoxyd wurde abfiltriert und gut ausgewaschen. Nach dem Ansäuern des Filtrats mit Salpetersäure wurde mit Silbernitrat das Chlor gefällt und 0,7093 g AgCl = 16,10 % Cl gefunden.

Berechnet für $C_{10}H_{12}O_2.HgCl_2$:		Gefunden:
Hg	46,05	46,92 %
Cl	16,28	16,10 „

9. Oxydation von Inden

Wir haben dann auch noch das Inden, das zwischen einem Benzolring und einer Doppelbindung ebenfalls eine CH_2-Gruppe enthält, mit Benzopersäure oxydiert. Das Oxydationsprodukt zeigte keine Neigung zur Krystallisation, sondern stellte eine braune Flüssigkeit dar. Wir haben dieselbe dann 6 Stunden lang mit Kaliumhydroxyd am Rückfluß gekocht, mit Salzsäure angesäuert und mit Wasserdampf destilliert. Im Destillat schieden sich in geringer Menge Nadeln ab, die bei 57° schmolzen und wohl als β-Hydrindon anzusprechen sind, für das in der Literatur der Schmp. 58° angegeben wird. Es zeigte auch sonst die gleichen Eigenschaften, die Häusler und Schieffer[1]) für dasselbe angegeben haben und dürfte wohl aus dem Hydrindenglykol durch Umlagerung entstanden sein. Häusler und Schieffer haben es auch tatsächlich aus dem Hydrindenglykol durch Umlagerung beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure erhalten. Bei einem anderen Versuch erhielten wir kein β-Hydrindon, dagegen das Hydrinden-1,2-transdiol vom Schmp. 158°, der auch von Hermanns angegeben wird.

[1]) Ber. 32, 30 (1899).

4,481 mg gaben 11,820 mg CO_2 und 2,820 mg H_2O.

Berechnet für $C_9H_{10}O_2$:		Gefunden:
C	71,96	71,96 %
H	6,72	7,04 „

Damit scheint die Oxydation des Indens mit Benzopersäure wenigstens zum einen Teil zu dem Oxydoinden zu führen, während der andere Teil entweder weiter oxydiert oder polymerisiert wird. Weitergehende Oxydationsprodukte, wie Homophthalsäure, haben wir nicht feststellen können.

Zusammenfassung

Die einfach ungesättigten Fettsäuren geben mit Benzopersäure, wie nach früheren Untersuchungen zu erwarten war, Oxydosäuren, aus denen durch Kochen mit Kalilauge die entsprechenden Dioxyfettsäuren erhalten werden. Mehrfach ungesättigte Fettsäuren, wie Linolsäure und Linolensäure und α-Eläostearinsäure, werden wohl ebenfalls oxydiert, aber die Oxydationsprodukte liefern beim Kochen mit Kalilauge keine einfachen Polyoxyfettsäuren, sondern ölige Säuren, die große Ähnlichkeit mit den durch Verseifung der Oxyne erhältlichen Oxynsäuren besitzen. Damit gewinnt die von J. Scheiber zuerst geäußerte Ansicht, daß bei der Linol- und Linolensäure die zwischen den beiden Doppelbindungen stehenden CH_2-Gruppen mit an der Oxydation beteiligt sind, eine wesentliche Stütze.

Es hat sich auch gezeigt, daß bei Kohlenwasserstoffen analoger Konstitution die Verhältnisse ähnlich liegen. Bei der Oxydation des Cyclopentadiens werden nur ölige Produkte erhalten, während bei dem Dicyclopentadien, bei dem eine der beiden der CH_2-Gruppe benachbarten Doppelbindungen durch den bei der Polymerisation des Cyclopentadiens gebildeten Cyclobutanring ersetzt ist, geht die Oxydation mit Benzopersäure wieder normal. Es wird ein krystallinisches Dioxyd erhalten, das beim Kochen mit Kalilauge ein Öl liefert, dessen Analyse nach Bergel Werte ergibt, welche auf das zu erwartende Glykol stimmen.

Beim Inden, bei dem an Stelle der einen Doppelbindung des Cyclopentadiens ein Benzolring getreten ist, findet die Oxydbildung bei der Einwirkung von Benzopersäure nur in

untergeordneter Weise statt, da wir beim Kochen des Reaktionsproduktes mit Kalilauge wohl in geringer Menge das Hydrinden-1,2-transdiol, bzw. das aus diesem durch Umlagerung entstehende β-Hydrindon finden konnten. Die Hauptmenge des Indens wird in ölige und harzartige Oxydationsprodukte übergeführt.

Untersuchungen über die Einwirkung der Benzopersäure auf andere mehrfach ungesättigte Verbindungen mit verschiedener Stellung der Doppelbindungen zueinander sind zurzeit im Gange.

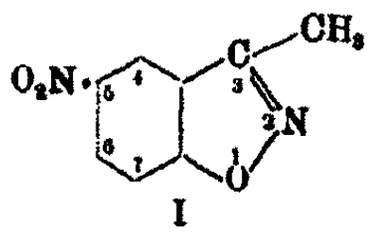
Mitteilungen aus dem Chemischen Institut der Techn. Hochschule Braunschweig

Ringschlüsse bei Acetyloximen aromatischer o-Oxyketone

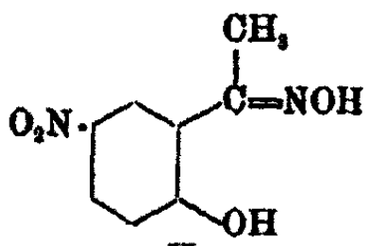
Von **Hans Lindemann** und **Schetschko Romanoff**

(Eingegangen am 4. April 1929)

Bei der Nitrierung von Indoxazenen wurden zuweilen außer den normalen Nitroderivaten in kleiner Menge alkalilösliche Nebenprodukte erhalten. Diese Stoffe sind nicht, wie ursprünglich vermutet wurde[1]), Stellungsisomere jener Nitrokörper, sondern um ein Molekül Wasser reicher als sie. Die Annahme, daß sie durch hydrolytische Aufspaltung aus den Nitroverbindungen entstanden sind, liegt nahe. Das bei der Nitrierung des Methyl-3-indoxazens neben dem Nitro-5-derivat (I) erhaltene Produkt z. B. könnte der Formel II entsprechen.



I



II

Dieser Annahme steht jedoch die Tatsache gegenüber, daß in der 3-Stellung alkylierte Indoxazene sich bisher in jedem Falle als durchaus stabil sowohl gegenüber Säuren als auch gegenüber Alkalien erwiesen hatten. Wir wünschten deshalb, die Verbindung der Konstitution II auf anderem Wege herzustellen, um sie mit dem fraglichen Stoff zu vergleichen. Das mußte vom o-Oxyacetophenon aus möglich sein. Während dieses Keton selbst bei der Einwirkung von Salpetersäure völlig zer-

[1]) Ann. Chem. 449, 70 (1926).

setzt wird, gelingt die Nitrierung seines Oxims glatt.[1]) Wir erhielten dabei sowohl in Eisessig als auch in schwefelsaurer Lösung ein Gemisch zweier Mononitroderivate (Schmp. 231° und 182°), in dem das bei 231° schmelzende ganz erheblich überwiegt. Bei der Verseifung mit mäßig konzentrierter Salzsäure liefern beide die entsprechenden Nitroketone (Schmp. 122° und 90°).

Von diesen Verbindungen wurden die höher schmelzenden als Glieder der p-Reihe erkannt. Das geht aus drei Umsetzungen hervor, deren jede beweisend ist:

1. Das Acetylderivat des bei 231° schmelzenden Nitrooxims liefert bei der intramolekularen Essigsäureabspaltung, die sich mit überschüssiger Sodalösung oder besser durch Erhitzen im Vakuum ausführen läßt, das bekannte Nitro-5-methyl-3-indoxazen[2]), für das die 5-Stellung der Nitrogruppe festliegt.[3])
2. Das zur gleichen Reihe gehörige Nitroketon vom Schmp. 112° liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure ein Aminoketon, dessen Oxim bei 202° schmilzt. Das Diacetylderivat dieses Aminoketoxims geht bei der trockenen Destillation im Vakuum unter Verlust von Essigsäure in das bereits bekannte Methyl-3-acetylamino-5-indoxazen[4]) über.
3. Das gleiche Aminoketon konnten wir, wenn auch nur in mäßiger Ausbeute, durch Diazotieren und Verkochen in verdünnt schwefelsaurer Lösung in das Chinacetophenon überführen.

Für die niedriger schmelzenden Isomeren ist damit die o-Stellung der Nitrogruppe zum Hydroxyl wahrscheinlich.

Das auf dem eben geschilderten Wege seiner Struktur nach sicher festgelegte Nitrooxim II hat ganz andere Eigenschaften als die bei der Nitrierung des Methyl-3-indoxazens als Nebenprodukt entstehende Verbindung, deren Konstitution wir aufzuklären wünschten. Für diese muß also ein anderes

---

[1]) Über die Nitrierung von Aldoximen vgl. Brady u. Miller, Soc. 130, 337 (1928).

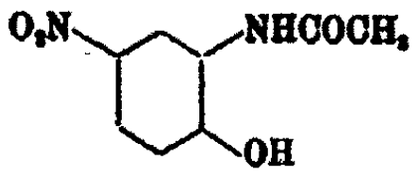
[2]) Ann. Chem. 449, 78 (1926).

[3]) Vgl. Ann. Chem. 456, 289 (1927).

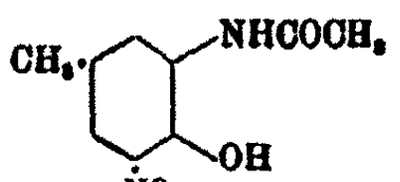
[4]) Ann. Chem. 449, 79 (1926).

Formelbild in Frage kommen. Ihre Löslichkeit in Alkali und die Tatsache, daß sie mit Acetanhydrid nur ein Monoacetylderivat bildet, ließ an eine Struktur gemäß Formel III denken. In der Tat erwies sich der Stoff als identisch mit dem Acetylamino-2-nitro-4-phenol, das durch partielle Reduktion und nachfolgende vorsichtige Acetylierung aus dem Dinitro-2,4-phenol erhalten werden kann.

Für das bei der Nitrierung des rohen Dimethyl-3,5-indoxazens erhaltene alkalilösliche Nebenprodukt[1]) ist eine analoge Konstitution anzunehmen. Fraglich bleibt bei ihm nur der Standort der Nitrogruppe. Da die p-Stellung zum Hydroxyl durch Methyl besetzt ist, erscheint Formel IV von vornherein als die wahrscheinlichste. Die Nitrogruppe muß aber an einer der beiden anderen noch freien Stellungen des Benzolkerns stehen; denn die Substanz ist nicht identisch mit dem Acetylamino-2-methyl-4-nitro-6-phenol (IV), das man aus dem Dinitroderivat[2]) des p-Kresols bereiten kann.



III



IV

Wie ist nun die Bildung dieser Nitroamino-phenolderivate, z. B. der Verbindung III, zu erklären? Aus dem Oxim II könnte III durch Beckmannsche Umlagerung entstehen und somit letzten Endes doch aus einer Aufspaltung des Isoxazolringes (I) hervorgehen. Diese Möglichkeit wird durch die Beobachtung widerlegt, daß die Ausbeuten an Acetylaminophenolen um so geringer sind, je sorgfältiger die Indoxazene vor der Nitrierung gereinigt werden. Benutzt man dagegen zur Umsetzung mit Salpetersäure die beim Erhitzen der Acetyloxime aromatischer o-Oxyketone entstehenden rohen Destillate, so ist die Menge der gebildeten alkalilöslichen Nebenprodukte erheblich. Ihre Bildung muß also auf eine in den Rohindoxazenen enthaltene Beimengung zurückzuführen sein. Über deren Natur brachte uns eine zufällige Beobachtung Klarheit. Nach der Einwirkung

[1]) Ann. Chem. 456, 275 (1927).
[2]) Ann. Chem. 224, 139 (1884).

heißer verdünnter Salzsäure auf die rohen Indoxazene krystallisierten aus der Säure Stoffe aus, die sich als die N-Monoacetylderivate von o-Aminophenolen erwiesen. Diese Verbindungen sind in den Rohprodukten nicht als solche vorhanden, denn man kann sie ihnen — obwohl sie alkalilöslich sind — durch verdünnte Laugen nicht entziehen. Sie werden also erst bei der Einwirkung der Säure aus den Nebenprodukten gebildet.

Die Eigenschaft, durch Säuren zu N-Acetylderivaten von o-Aminophenolen aufgespalten zu werden, ist typisch für die Klasse der Benzoxazole.[1]) In der Tat konnten wir diese Stoffe in den rohen Indoxazenen nachweisen. Schüttelt man diese nämlich mit verdünnter Salzsäure kurze Zeit durch, so lösen sich ausschließlich die stärker basischen Benzoxazole. Durch sofortige Zugabe von Ammoniak kann man sie aus der salzsauren Lösung fällen, ehe sie Ringaufspaltung erleiden. Erwärmt man dagegen die Lösung der Hydrochloride oder läßt sie einige Zeit bei Zimmertemperatur stehen, so scheiden sich die o-Acetylamino-phenole als Spaltprodukte aus. Mit dieser Feststellung findet die Bildung der Verbindungen vom Typus III bei der Einwirkung von Salpetersäure auf die roben Indoxazene ihre einfache Erklärung. Sie entstehen aus den beigemengten Benzoxazolen durch Nitrierung und Aufspaltung.[2])

Der Ringschluß bei der intramolekularen Essigsäureabspaltung aus den Acetyloximen aromatischer o-Oxyketone verläuft also nicht einheitlich: neben den Benzisoxazolen entstehen in kleiner Menge Benzoxazole, die nur durch eine Art Beckmannscher Umlagerung gebildet sein können. Will man die Isoxazole von diesen Beimengungen befreien, so erwärmt man zweckmäßig das Gemisch einige Zeit mit konz. Salzsäure. Bei dieser Behandlung erleiden die Benzoxazole zunächst Ringöffnung zu acylierten Aminophenolen; weiterhin wird aus den Spaltprodukten die Acetylgruppe eliminiert. Behandelt man

---

[1]) Meyer-Jacobsen, Leipzig 1920, Bd. II, 3, S. 528.

[2]) Die Nitrierung muß der Aufspaltung vorausgehen; denn das Spaltprodukt des Dimethyl-2,5-benzoxazols, das Acetylamino-2-methyl-4-phenol läßt sich — wie wir uns überzeugt haben — unter den Bildungsbedingungen der Verbindung IV nicht in ein definiertes Nitroderivat überführen.

dann das Ganze mit Wasserdampf, so gehen die reinen Isoxazole über. Im Destillationskolben hinterbleiben die salzsauren Salze der o-Aminophenole; man erhält sie beim Eindampfen der wäßrigen Lösung in Form schwach gefärbter Krystallmassen.

Die früher beschriebenen Indoxazene haben wir mit dieser Methode auf ihren Oxazolgehalt geprüft. Zum Teil waren sie von Beimengungen frei, zum Teil aber enthielten sie kleine Mengen der Isomeren, deren Anwesenheit natürlich in den Analysenresultaten nicht zum Ausdruck kommen konnte. Aus diesem Grunde haben wir die früher durchgeführte spektrochemische Untersuchung an oxazolfreiem Material wiederholt. Wir fanden für die Dichte der Substanzen unveränderte Daten, für die Brechungsexponenten dagegen kleine Abweichungen. Diese sind aber so gering, daß die aus ihnen errechneten Werte für die Molekularrefraktionen mit den früher gefundenen innerhalb der Fehlergrenzen zusammenfallen.

Experimenteller Teil

I. Reihe des Methyl-3-indoxazens

Methyl-3-indoxazen

Man erhitzt 38,6 g ($^1/_5$ Mol) Oxy-2-acetophenon-acetyloxim [1]) langsam im Metallbad zum Schmelzen. Bei einer Badtemperatur von etwa 160° geht lebhafte Abspaltung von Essigsäure vor sich. Nach ihrer Beendigung destilliert man den Kolbeninhalt im Vakuum. Das gelblich gefärbte Destillat wird in 100 ccm konz. Salzsäure aufgenommen und $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Dann treibt man das Indoxazen mit Wasserdampf über. Es ist eine farblose Flüssigkeit vom Sdp. $95^0{}_{13\,mm}$. Ausbeute etwa 10 g.

Im Destillationskolben hinterbleibt eine Lösung von salzsaurem o-Aminophenol. Beim Eindampfen kommt das Salz in meist schwach grünlich gefärbten Krystallen heraus. Zusatz von Sodalösung setzt die Base in Freiheit. Ausbeute etwa 6 g.

---

[1]) Ann. Chem. 449, 77 (1926).

Nitro-4-acetylamino-2-phenol

Man löst 17 g rohes Methyl-3-indoxazen in 75 ccm konz. Schwefelsäure und gibt unter Kühlung die berechnete Menge Kaliumnitrat portionsweise hinzu. Die Reaktionslösung wird nach einstündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur auf Eis gegossen. Das ausgeschiedene Produkt ist nicht einheitlich. Zur Trennung der beiden in ihm enthaltenen Verbindungen verreibt man es mehrmals mit warmer 10 procent. Natronlauge. Dabei löst sich das Nitro-4-acetylamino-2-phenol mit roter Farbe, während das Nitro-5-methyl-3-indoxazen zurückbleibt. Man säuert das alkalische Filtrat mit Essigsäure an und krystallisiert nach dem Abfiltrieren aus Alkohol um.

Die gleiche Verbindung bildet sich unter lebhafter Erwärmung, wenn das nachstehend beschriebene Nitroamin gründlich mit Essigsäureanhydrid verrieben wird. Aus Wasser oder Alkohol fast farblose Nadeln vom Schmp. 272°, die in heißem Alkohol, Eisessig oder Nitrobenzol löslich sind, schwer dagegen in Benzol oder Xylol.

0,0600 g gaben 7,5 ccm N bei 20° und 758 mm.

Berechnet für $C_8H_8O_4N_2$:		Gefunden:
N	14,28	14,42 %

Amino-2-nitro-4-phenol

Bei der partiellen Reduktion des Dinitro-2,4-phenols nach der Vorschrift von Post und Stuckenberg[1]) erhielten wir keine guten Ausbeuten. Wir arbeiteten auf folgende Weise: 10 g Dinitro-2,4-phenol löst man in 100 ccm Ammoniak (1:2) in der Hitze. In die heiße (nicht siedende) dunkelrote Lösung leitet man einen lebhaften Strom von Schwefelwasserstoff ein. Nach einiger Zeit findet die Reduktion unter lebhaftem Aufsieden statt; gleichzeitig geht der Nitrokörper in Lösung. Man setzt das Einleiten bis zum Erkalten der Lösung fort, wobei sich meistens das Ammoniumsalz des Reduktionsproduktes schon in braunroten Nadeln ausscheidet. Nach mehrstündigem Stehen wird es abgesaugt und mit verdünnter Essigsäure verrieben. Das so in Freiheit gesetzte gelbe Nitro-

[1]) Ber. 30, 995 (1897).

aminophenol wird aus Alkohol umkrystallisiert. Man erhält orangegelbe Nadeln vom Schmp. 146°.[1]) Der Stoff ist löslich in heißem Benzol, Benzin, verdünnter Essigsäure, leichter in Methyl- oder Äthylalkohol und Eisessig.

0,1806 g gaben 20,6 ccm N bei 20° und 753 mm.

Berechnet für $C_8H_8O_3N_2$:		Gefunden:
N	18,18	18,16 %

O,N-Diacetylderivat. Man verreibt das vorstehend beschriebene Nitro-4-amino-2-phenol mit Essigsäureanhydrid in der Kälte. Unter starker Wärmeentwicklung erstarrt die Masse zu einem steifen Brei (Bildung der Monoacetylverbindung). Darauf gibt man einige Tropfen konz. Schwefelsäure hinzu; unter erneuter Wärmeentwicklung geht alles mit kirschroter Farbe in Lösung. Nach dem Erkalten versetzt man mit etwas Eisessig und gießt in Wasser; dabei scheidet sich das Diacetylderivat krystallin aus.

Das gleiche Produkt erhält man durch Verreiben des Nitro-4-acetylamino-2-phenols mit Essigsäureanhydrid und einigen Tropfen konz. Schwefelsäure. Aus Eisessig farblose Nadeln vom Schmp. 196°, die auch in heißem Alkohol löslich sind.

0,0641 g gaben 6,5 ccm N bei 18° und 753 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{10}O_5N_2$:		Gefunden:
N	11,76	11,78 %

Oxy-2-nitro-5-acetophenon-oxim

1. Man löst 18 g Oxy-2-acetophenon-oxim[2]) in 50 ccm Eisessig und versetzt bei gewöhnlicher Temperatur rasch mit etwas mehr als der berechneten Menge (9,2 ccm) Salpetersäure 1,4, die man mit 10 ccm Eisessig verdünnt hat. Kühlt man unter kräftigem Umschütteln unter der Wasserleitung, so krystallisiert zunächst in glänzenden farblosen Nadeln das salpetersaure Salz des Oxims aus.[3]) Nach kurzer Zeit geht das

---

[1]) Post und Stuckenberg [Ann. Chem. 205, 72 (1880)] geben 143° an.

[2]) Durch einstündiges Kochen des Ketons in verdünnt alkoholischer Lösung mit essigsaurem Hydroxylamin bereitet.

[3]) Das abgesaugte und mit Eisessig gewaschene Nitrat ist auch in trockenem Zustande nicht lange haltbar. Es verändert sich rasch unter

Nitrat unter Warmeentwicklung wieder in Lösung. Aus der braungefärbten Flüssigkeit scheidet sich nunmehr bald das gelbe Nitrierungsprodukt aus. Man läßt noch eine halbe Stunde stehen und saugt ab. Das o-Isomere bleibt zum größten Teil in der Eisessigmutterlauge.

2. Die Lösung von 0,45 g ($^1/_{400}$ Mol) Oxy-2-nitro-5-acetophenon[1]) in 10 ccm Alkohol versetzt man mit einer konz. wäßrigen Lösung von 0,2 g ($^1/_{400}$ Mol) Hydroxylaminhydrochlorid und 0,5 g kryst. Natriumacetat. Das gelb gewordene Gemisch kocht man eine Stunde. Nach dem Erkalten scheidet sich das Nitro-oxim in farblosen Krystallen aus. Aus der alkoholischen Mutterlauge erhält man durch Ausfällen mit Wasser weitere kleine Mengen. Umkrystallisiert wird aus wenig Alkohol oder Benzol; man erhält 0,4 g reines Material in farblosen Nadeln, die bei 231° schmelzen; sie sind löslich auch in Eisessig und färben sich an der Luft allmählich intensiv gelb.

0,0636 g gaben 8,0 ccm N bei 20° und 755 mm.

Berechnet für $C_8H_8O_4N_2$:		Gefunden:
N	14,29	14,56 %

Monoacetylderivat. 0,8 g ($^3/_{100}$ Mol) Oxy-2-acetophenonacetyloxim verreibt man mit 15 ccm Eisessig zu einem dicken Brei; zu ihm läßt man rasch die berechnete Menge (2,1 ccm) Salpetersäure 1,4 — verdünnt mit etwas Eisessig (4 ccm) — fließen. Das Reaktionsgemisch wird vorsichtig auf dem Wasserbade erwärmt, bis die eintretende Umsetzung an beginnender Gelbfärbung zu erkennen ist. Dann unterbricht man die Wärmezufuhr und schüttelt kräftig um. Nach kurzer Zeit löst sich unter starker Wärmeentwicklung alles mit rotbrauner Farbe; gleich darauf fällt ein Gemisch der beiden Nitro-acetyl-oxime krystallin aus, es schmilzt unscharf von etwa 130 bis 147°. Durch Umkrystallisieren aus Benzol erhält man die reine p-Verbindung vom Schmp. 167°.

Durch kurzes Aufkochen des Oxy-2-nitro-5-acetophenonoxims mit Essigsäureanhydrid kommt man zum gleichen Stoff.

Braunfärbung. Auf dem Wasserbade erleidet es unter lebhaftem Schäumen völlige Zersetzung. Beim Erwärmen mit Eisessig geht es glatt in das Nitro-oxim über.

[1]) Dieser Stoff ist weiter unten beschrieben.

Beim Erkalten scheidet er sich in Krystallen aus. Sie sind in den meisten organischen Mitteln löslich und färben sich beim Stehen gelb.

0,1394 g gaben 14,4 ccm N bei 19° und 754 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{10}O_5N_2$:		Gefunden:
N	11,76	11,98 %

Oxy-2-nitro-5-acetophenon

Man erhitzt 4 g des Oxy-2-nitro-5-acetophenon-oxims vom Schmp. 231° mit 75 ccm etwa 20 prozent. Salzsäure zum Sieden. Es erfolgt Lösung. Kurz darauf trübt sich diese infolge beginnender Ausscheidung des Nitroketons. Man kocht noch 2—3 Minuten und läßt erkalten. Der Stoff krystallisiert in langen farblosen Nadeln, die nach dem Umkrystallisieren aus verdünnter Essigsäure bei 111—112° schmelzen. Ausbeute 2,7 g reinen Materials. Die Verbindung ist löslich schon in der Kälte in Alkohol, Eisessig und Benzol, schwer löslich in heißem Wasser, leichter in heißem verdünnten Alkohol oder verdünnter Essigsäure. In kaltem Wasser löst sich die Substanz etwas mit gelber Farbe. Denselben Farbton zeigt auch die alkoholische Lösung; er verschwindet aber in beiden Fällen augenblicklich, sobald die Lösung angesäuert wird.

0,1790 g gaben 12,2 ccm N bei 20° und 755 mm.

Berechnet für $C_8H_7O_4N$:		Gefunden:
N	7,73	7,88 %

Oxy-2-amino-5-acetophenon

5,4 g ($^3/_{100}$ Mol) des vorstehenden Nitroketons werden mit 15 ccm konz. Salzsäure zu einem dicken Brei verrieben und darauf mit einer kalten Lösung von 33 g Zinnchlorür in 15 ccm konz. Salzsäure versetzt. Das Gemisch wird schwach auf dem Wasserbade erwärmt. Bei etwa 40—50° erfolgt unter starker Wärmeentwicklung stürmisches Aufsieden, das bald nachläßt. Nun erhitzt man noch einige Zeit auf dem Wasserbade und läßt dann erkalten. Das Zinndoppelsalz scheidet sich in weißen glänzenden Nadeln aus, die in Wasser sehr leicht löslich sind. Man saugt es ab, wäscht 2—3 mal mit konz. Salzsäure nach und nimmt es in 50 ccm Wasser auf. Die Lösung erhitzt man zum Sieden und leitet bis zum Kaltwerden einen kräftigen

Strom von Schwefelwasserstoff ein. Nach Trennung vom Zinnsulfid dampft man bis zur Trockne ein; dabei bleibt das salzsaure Salz in Form weißer Nadeln zurück. Um das freie Amin zu erhalten, löst man das Hydrochlorid in wenig Wasser und versetzt dann mit konz. Natriumacetatlösung. Es scheidet sich sofort als goldgelber krystalliner Niederschlag aus. Es ist leicht löslich in kaltem Alkohol und Eisessig sowie in heißem Benzol; schwerer löst es sich in viel Benzin, Petroläther und Wasser. Aus Wasser erhält man goldgelbe Blättchen vom Schmp. 121—122°. Die Ausbeute an reinem Produkt beträgt 2,4 g.

0,1844 g gaben 11,0 ccm N bei 20° und 755 mm.

Berechnet für $C_9H_9O_2N$:		Gefunden:
N	9,27	9,47 %

Methyl-3-nitro-5-indoxazen

1. 1 g ($^1/_{350}$ Mol) des oben beschriebenen Nitro-5-oxy-2-acetophenon-acetyloxims wird in einem mit einer Vorlage verbundenen evakuierten Destillationskölbchen im Metallbad langsam erhitzt. Bei etwa 175—185° (Badtemperatur) spaltet die geschmolzene Substanz lebhaft Essigsäure ab. Man steigert die Temperatur langsam weiter. Bei etwa 205—210° (Badtemperatur) geht ein schwach gelb gefärbtes Öl über, das einen Siedepunkt von 168—169° bei 13 mm Druck zeigt und im Ansatzrohr nach dem Erkalten alsbald krystallin erstarrt. Ausbeute 0,6 g an reinem Produkt. Schmp. 134°.

2. Man erwärmt das Nitro-5-acetyloxim mit einem Überschuß an Sodalösung etwa $^1/_4$ Stunde im Wasserbade. Nach dem Wiedererkalten filtriert man den ungelöst gebliebenen Anteil ab[1]) und krystallisiert ihn aus Alkohol um. Man erhält farblose Nadeln vom Schmp. 134°. Die Ausbeute an reinem Produkt beträgt 0,45 g.

Die auf beiden Wegen hergestellten Präparate erwiesen sich als identisch mit dem von Lindemann und Thiele[2]) beschriebenen Nitro-5-methyl-3-indoxazen.

---

[1]) Durch Ansäuern der Mutterlauge mit Essigsäure erhält man 0,1 g Oxy-2-nitro-5-acetophenon-oxim vom Schmp. 231°.

[2]) Ann. Chem. 449, 73 (1926).

Chinacetophenon aus Oxy-2-amino-5-acetophenon

Man löst 0,2 g des vorstehend beschriebenen Amins in 10 ccm 2/n-Schwefelsäure und diazotiert unter Wasserkühlung mit der berechneten Menge reinen Natriumnitrits (0,09 g). Die erhaltene Diazolösung erhitzt man langsam zum Sieden; unter Stickstoffentwicklung färbt sie sich rotbraun. Gegen Ende der Reaktion entsteht eine Trübung, welche sich beim Erkalten zu einem Niederschlag zusammenballt. Dieser wird abfiltriert. Aus der Mutterlauge gewinnt man durch Ausäthern noch erhebliche Mengen. Die vereinigten Produkte werden aus Wasser umkrystallisiert. Dabei erhält man gelbgrüne Krystalle vom Schmp. 202°. Sie geben mit Chinacetophenon keine Schmelzpunktsdepression.

Oxy-2-amino-5-acetophenon-oxim

Die Lösung von 2,4 g Aminoketon in wenig Alkohol versetzt man mit einer konz. wäßrigen Lösung von 1,6 g Hydroxylaminhydrochlorid (berechnet 1,1 g) und 2,4 g kryst. Natriumacetat. Die Mischung kocht man eine Stunde und fällt nach dem Erkalten mit Wasser aus. Das Oxim scheidet sich krystallin ab und ist meistens schwach braun gefärbt. Es ist löslich in kaltem Eisessig, heißem Alkohol oder Wasser, schwer in Benzol. Aus Wasser (Tierkohle!) lange, farblose Nadeln, die bei 201—202° unter Zersetzung schmelzen. Ausbeute an reinem Material 1,6 g.

0,0878 g gaben 18,0 ccm N bei 21° und 754 mm.

Berechnet für $C_8H_{10}O_2N_2$:		Gefunden:
N	16,87	17,06 %

Der Stoff färbt sich bei längerem Stehen gelb, durch Kochen mit Wasser allmählich braun.

Diacetylderivat.[1]) Man verreibt das vorstehend beschriebene Oxim mit Essigsäureanhydrid in der Kälte; unter starker Wärmeentwicklung verwandelt es sich allmählich in das farblose Diacetat. Nach dem Erkalten verdünnt man mit etwas Eisessig, saugt ab und löst aus dem gleichen Mittel um. Man erhält farblose Nadeln vom Schmp. 173—174°. Ausbeute

[1]) Außer der NH_2-Gruppe ist das Oximhydroxyl acetyliert.

an reinem Material 0,85 g. Der Stoff ist löslich in heißem Alkohol und Eisessig, schwer in Benzin und Benzol.

0,0897 g gaben 8,9 ccm N bei 21° und 754 mm.

Berechnet für $C_{13}H_{14}O_4N_2$:		Gefunden:
N	11,20	11,43 %

Methyl-3-acetylamino-5-indoxazen

Man erhitzt die vorstehend beschriebene Diacetylverbindung in einem mit Vakuumvorlage verbundenen Kölbchen im Metallbade. Bei einem Druck von 13 mm und einer Badtemperatur von 180—190° wird lebhaft Essigsäure abgespalten. Nach etwa einer halben Stunde steigert man die Temperatur des Bades langsam auf etwa 240°. Dabei destilliert ein hellgelbes, stark lichtbrechendes Öl vom Sdp. $215°_{13\,mm}$ über, welches beim Erkalten im Ansatzrohr zu einer gelblich gefärbten krystallinen Masse erstarrt. Aus Benzol erhält man farblose Nadeln vom Schmp. 163°. Der Stoff erwies sich als identisch mit einem von Lindemann und Thiele[1]) auf anderem Wege bereiteten Präparate.

Oxy-2-nitro-3-acetophenon-oxim

Bei der Nitrierung des o-Oxy-acetophenon-oxims entsteht neben der oben beschriebenen 5-Nitroverbindung noch ein Isomeres. Es bleibt zum größten Teil in der Eisessigmutterlauge.[2]) Fällt man diese mit Wasser und krystallisiert den erhaltenen Niederschlag aus der zur Lösung gerade erforderlichen Menge Alkohol um, so scheidet sich zunächst noch p-Verbindung ab. Aus der Mutterlauge fällt man durch Wasser das o-Derivat. Es wird dann am besten aus wenig Benzol umkrystallisiert. Zur Herstellung der reinen Verbindung bedarf es wiederholten Umlösens. Der Stoff krystallisiert aus wenig Benzol in sehr feinen, eigenartig gekrümmten, fast farblosen Nadeln vom Schmp. 182°, die sich an der Luft allmählich gelb färben.

---

[1]) Ann. Chem. 449, 79 (1926). Wir fanden den Schmelzpunkt auch des nach Angabe dieser Autoren bereiteten Präparats bei 163° statt 156°.

[2]) Vgl. S. 221.

3,390 mg gaben 0,420 ccm N bei 21° und 756 mm.

Berechnet für $C_8H_8O_4N_2$:		Gefunden:
N	14,29	14,81 %

1. Oxy-2-nitro-3-acetophenon-acetyloxim. Beim Nitrieren des o-Oxy-acetophenon-acetyloxims entsteht neben der p-Verbindung ein in Eisessig leichter lösliches Isomeres.[1]) Nach dem Absaugen der p-Verbindung fällt man die Reaktionslösung mit Wasser. Durch wiederholtes Umlösen aus Benzol erhält man farblose Nadeln vom Schmp. 136—137°, die sich an der Luft gelb färben. Die Löslichkeitsverhältnisse der reinen Substanz sind ähnlich wie die der p-Verbindung.

2. Man erwärmt das oben beschriebene Oxy-2-nitro-3-acetophenon-oxim vom Schmp. 182° mit Essigsäureanhydrid; aus der rotbraunen Lösung scheiden sich beim Erkalten farblose Nadeln aus. Sie werden aus Benzol umkrystallisiert. Schmelzpunkt wie oben.

0,1186 g gaben 12,1 ccm N bei 21° und 764 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{10}O_5N_2$:		Gefunden:
N	11,76	11,91 %

In Alkalien löst sich der Stoff mit rotbrauner Farbe, beim Ansäuern kommt er wieder unverändert heraus.

Oxy-2-nitro-3-acetophenon

Man erhitzt das oben beschriebene Oxy-2-nitro-3-acetophenon-oxim vom Schmp. 182° mit etwa 20prozent. Salzsäure bis zum Sieden. Dabei trübt sich die anfangs entstehende klare Lösung durch Ausscheidung des Nitroketons in zunehmendem Maße. Nach dem Erkalten krystallisiert man den Stoff aus ganz verdünnter Essigsäure um. Man erhält lange farblose Nadeln vom Schmp. 89—90°. Die Verbindung ist leicht löslich schon in kaltem Benzol oder Eisessig, löslich in Alkohol und viel siedendem Wasser.

3,898 mg gaben 7,580 mg CO_2 und 1,225 mg H_2O.

Berechnet für $C_8H_7O_4N$:		Gefunden:
C	53,04	53,03 %
H	3,86	3,52 „

[1]) Vgl. S. 221.

Versuche zur Umlagerung des Nitro-2-essigsäure-phenylesters mit Aluminiumchlorid

Das Acetat des o-Nitrophenols erhält man einfacher, als es W. Böttcher[1]) angibt, aus Nitrophenol (15 g) durch kurzes Aufkochen mit Acetanhydrid (60 ccm) und etwas konz. Schwefelsäure (1,5 ccm). Die rotbraun gewordene Lösung verdünnt man mit wenig Eisessig und gießt in Wasser. Das ausgeschiedene braune Öl wird in Äther aufgenommen und die Lösung zur Entfernung etwas unveränderten o-Nitrophenols mehrmals mit etwa 3 prozent. Sodalösung gewaschen. Färbt sich diese nicht mehr rot, so hinterbleibt beim Verdunsten des Äthers das Acetat in farblosen Tafeln. Aus viel Benzin lassen sie sich umlösen, Schmp. 40—41°.

Die Mischung des Esters mit Aluminiumchlorid zersetzt sich schon bei etwa 60° unter Ausstoßung übelriechender brauner Dämpfe und starker Dunkelfärbung des Kolbeninhalts. Die Umlagerung zum Keton gelang nicht.

II. Reihe des Dimethyl-3,5-indoxazens

Dimethyl-3,5-indoxazen

Die Darstellung des Indoxazens aus dem Oxy-2-methyl-5-acetophenon-acetyloxim[2]) erfolgt analog der oben für das Monomethylderivat gegebenen Vorschrift. Auch wird es ganz entsprechend durch Behandlung mit konz. Salzsäure und anschließende Wasserdampfdestillation von beigemengtem Benzoxazol befreit. Aus 41,4 g. ($^1/_6$ Mol) des Acetyloxims werden etwa 20 g reines Dimethylindoxazen erhalten.

Beim Eindampfen der im Destillationskolben verbleibenden salzsauren Lösung gewinnt man das Hydrochlorid des Amino-2-methyl-4-phenols. Die Menge der mit Soda zu erhaltenden freien Base beträgt etwa 5 g. Sie erwies sich als identisch mit dem Amino-2-methyl-4-phenol, das man durch Reduktion der entsprechenden Nitroverbindung erhalten kann.

---

[1]) Ber. 16, 1934 (1883).
[2]) Ann. Chem. 449, 80 (1926).

Methyl-4-acetylamino-2-nitro-?-phenol[1])

Man nitriert 15 g rohes Dimethyl-3,5-indoxazen[2]) — wie oben für das Monomethylderivat beschrieben — in schwefelsaurer Lösung mit Kaliumnitrat und zieht das Reaktionsgemisch mit Natronlauge aus. Dabei bleibt das schon früher beschriebene[3]) Dimethyl-3,5-nitro-7-indoxazen vom Schmp. 72° zurück. Das Methyl-4-acetylamino-2-nitrophenol geht mit roter Farbe in Lösung. Säuert man diese mit Essigsäure an, so fällt es als gelb gefärbter Niederschlag[4]) aus, der sich aus Alkohol umkrystallisieren läßt. Man erhält etwa 2,5 g blaßgelber glänzender Nadeln, die sich bei 190—200° braun färben und bei 250° unter Zersetzung schmelzen. Sie sind in Wasser etwas löslich; die Lösung zeigt deutlich gelbgrüne Fluorescenz.

0,1102 g, 0,0992 g gaben 13,0 ccm N bei 21° und 751 mm und 11,4 ccm N bei 20° und 762 mm.

Berechnet für $C_9H_{10}O_4N_2$:		Gefunden:	
N	13,33	13,53	13,43 %

O,N-Diacetylderivat. Man verreibt das Anilid mit Essigsäureanhydrid. Auf Zugabe einiger Tropfen konz. Schwefelsäure geht es unter starker Wärmeentwicklung mit rotbrauner Farbe rasch in Lösung. Nach kurzem Aufkochen kommt das Reaktionsprodukt beim Erkalten krystallin heraus. Es ist löslich in heißem Benzol und Eisessig, schwer in Alkohol. Aus Eisessig farblose Prismen, die bei 183° unter Zersetzung schmelzen.

0,1129 g gaben 0,2178 g CO_2 und 0,0470 g H_2O.
0,1054 g „ 10,8 ccm N bei 18° und 753 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{12}O_5N_2$:		Gefunden:
C	52,38	52,68 %
H	4,76	4,66 „
N	11,11	11,35 „

[1]) Die Nitrogruppe befindet sich in 3 oder 5.
[2]) Ann. Chem. **449**, 80 (1926).
[3]) Ann. Chem. **449**, 81 (1926).
[4]) In einem Falle wurde statt des gelben Niederschlages ein orangegefärbter erhalten. Die Substanz ließ sich aus Alkohol umkrystallisieren und schmolz bei etwa 200° unter Zersetzung. Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid ließ sie sich in die in allen anderen Fällen erhaltene, oben beschriebene Verbindung vom Schmp. 250° überführen. Es lag demnach das Amino-2-methyl-4-nitro-?-phenol vor.

Amino-2-methyl-4-nitro-6-phenol

Die partielle Reduktion des Dinitro-2,6-methyl-4-phenols[1]) führten Kehrmann und Winkelmann[2]) mit Ammonsulfid bei Zimmertemperatur durch. Man kommt bei erhöhter Temperatur viel schneller zum Ziel. Wir verfuhren wie folgt:

In die heiße Lösung von 5 g Dinitrokresol in 75 ccm etwa 2/n-Ammoniaks leitet man ohne weitere Wärmezufuhr Schwefelwasserstoff ein. Nach 2—3 Stunden haben sich aus der erkalteten Lösung rotbraune Nadeln abgeschieden, die aus verdünnter Essigsäure, dann nochmals aus Alkohol umgelöst werden. Aus der Reaktionsmutterlauge kann man mit verdünnter Salzsäure weitere Mengen fällen und auf die gleiche Weise reinigen. Das Nitroamin schmilzt bei 119°.[3])

0,0374 g gaben 5,25 ccm N bei 18° und 757,5 mm.

Berechnet für $C_7H_8O_3N_2$:		Gefunden:
N	16,66	16,41 %

Das N-Monoacetylderivat erhält man bei gelindem Erwärmen mit Acetanhydrid. Aus Alkohol umgelöst, bildet es feine gelbe Nadeln vom Schmp. 148°.

3,096 mg gaben 0,360 ccm N bei 18° und 757 mm.

Berechnet für $C_9H_{10}O_4N_2$:		Gefunden:
N	13,33	13,55 %

Dimethyl-3,5-amino-7-indoxazen[4])

Wir haben früher[5]) angegeben, daß bei der Reduktion des Dimethyl-3,5-nitro-7-indoxazens[4]) mit Zinnchlorür und Salzsäure ein gechlortes Amin erhalten wird. Neben diesem kann man die chlorfreie Base gewinnen. Sie entsteht ausschließlich bei der Reduktion der Nitroverbindung mittels Natriumhyposulfit.

---

[1]) Ann. Chem. 224, 139 (1884).
[2]) Ber. 40, 618 (1907).
[3]) Kehrmann und Winkelmann geben a. a. O. 110° an.
[4]) Die 7-Stellung des Substituenten ist wahrscheinlich, aber nicht sicher; vgl. dazu Ann. Chem. 456, 289 (1927).
[5]) Ann. Chem. 456, 289 (1927).

1. Die heiße Lösung von 6 g Dimethyl-3,5-nitro-7-indoxazen in 25 ccm Alkohol wird mit 5 ccm etwa 10 prozent. Natronlauge und dann allmählich mit einer wäßrigen Aufschlämmung von Natriumhyposulfit versetzt, bis Entfärbung der ins Sieden geratenden Lösung eingetreten ist. Nach dem Erkalten fällt man mit Wasser aus. Aus dem Niederschlag wird das Amin durch mehrmaliges Auskochen mit Wasser herausgeholt. Beim Erkalten der Auszüge krystallisiert es in farblosen Nadeln. Der Stoff ist leicht löslich in kaltem Benzol, löslich in heißem Wasser und schwer löslich in Benzin. Aus Wasser oder Benzol-Benzin (60—70°) farblose Krystalle vom Schmp. 110°.

2. Man verreibt 5 g Nitroindoxazen mit 10 ccm konz. Salzsäure zu einem dicken Brei, versetzt mit einer kalten Lösung von 35 g Zinnchlorür in ebensoviel konz. Salzsäure und erwärmt vorsichtig auf dem Wasserbade. Noch ehe vollständige Lösung eingetreten ist, beginnt die Ausscheidung des Amins in Form eines Zinndoppelsalzes. Man kocht kurz auf und läßt erkalten. Die zu einem dicken Brei erstarrte Mischung wird abgesaugt. Verreibt man das Zinndoppelsalz mit verdünnter Salzsäure, so geht das chlorfreie Amin in Lösung, das chlorhaltige nicht. Nach Entzinnung mit Schwefelwasserstoff kann man aus der Lösung mit Ammoniak das Dimethyl-3,5-amino-7-indoxazen ausfällen. Das chlorhaltige Amin wird aus dem in Salzsäure ungelöst gebliebenen Rückstand durch Natronlauge in Freiheit gesetzt.

0,0670 g gaben 10,1 ccm N bei 21° und 754 mm.

Berechnet für $C_9H_{10}ON_2$:		Gefunden:
N	17,29	17,36 %

Dimethyl-3,5-oxy-7-indoxazen[1])

Man löst 0,32 g ($^1/_{500}$ Mol) des oben beschriebenen Amins in einer Mischung von 12 ccm konz. Schwefelsäure und 3 ccm Wasser. Unter Kühlung diazotiert man mit der berechneten Menge reinen Natriumnitrits (0,14 g). Dann erhitzt man die erhaltene gelbe Diazolösung so lange auf 110—115°, bis die Stickstoffentwicklung nachgelassen hat. Zum Vervollständigen

[1]) Vgl. Anm. 4 S. 229.

der Reaktion steigert man noch etwa 10 Minuten auf 130—135°. Nach dem Erkalten gießt man die braunrot gefärbte Lösung in etwa 50 ccm Wasser; die Oxyverbindung fällt als roter voluminöser Niederschlag aus. Sie ist in Benzol, Alkohol und Eisessig schon in der Kälte löslich, schwerer in Wasser, schwer in Benzin. Aus verdünntem Alkohol rötliche Krystalle, die bei 247° unter Schwarzfärbung schmelzen.

3,800 mg gaben 0,283 ccm N bei 21,4° und 752,5 mm.

Berechnet für $C_9H_9O_2N$:		Gefunden:
N	8,59	8,56 %

Ringöffnung bei Benz-α,β-isoxazolen, II

Von Hans Lindemann und Hans Cissée

(Eingegangen am 4. April 1929)

Kürzlich haben wir über die Beeinflussung der Ringaufspaltung von Benzisoxalderivaten (I) durch verschiedenartige Substituenten berichtet.[1]) Wir konnten feststellen, daß der Bicyclus stabil ist, wenn in der 3-Stellung Alkyl-, Carboxyl- oder Aminogruppen stehen, daß er dagegen leicht geöffnet wird, wenn sich am gleichen Ort Wasserstoff, Hydroxyl oder ein Acylaminorest befindet. Als besonders auffallend wurde der große Unterschied in der Stabilität der Amino-3- und der Acetylamino-3-verbindungen hervorgehoben: diese werden durch Alkalien schon bei Zimmertemperatur rasch gespalten, jene werden auch durch kochendes Alkali nicht angegriffen.

Dieser gegensätzliche Einfluß der freien und der acylierten NH_2-Gruppe auf die Reaktionsfähigkeit chemischer Systeme ist in anderen Fällen gleichfalls beobachtet worden. So ist im Chlor-2-amino-3-naphthochinon-1,4 das Halogenatom zu Austauschreaktionen nicht befähigt; acetyliert man aber die Aminogruppe, so kann das Chlor leicht durch andere Gruppen ersetzt werden.[2]) Die Reaktionsfähigkeit des Halogens in gewissen Dinitrohalogenbenzolen wird durch den Eintritt von Aminogruppen aufgehoben[3]); sie erscheint wieder, sobald die NH_2-Gruppen acetyliert werden.[4]) Diese Umsetzungen beruhen wahrscheinlich auf einer primären Addition des Reaktions-

---

[1]) Ann. Chem. 469, 44 (1929).

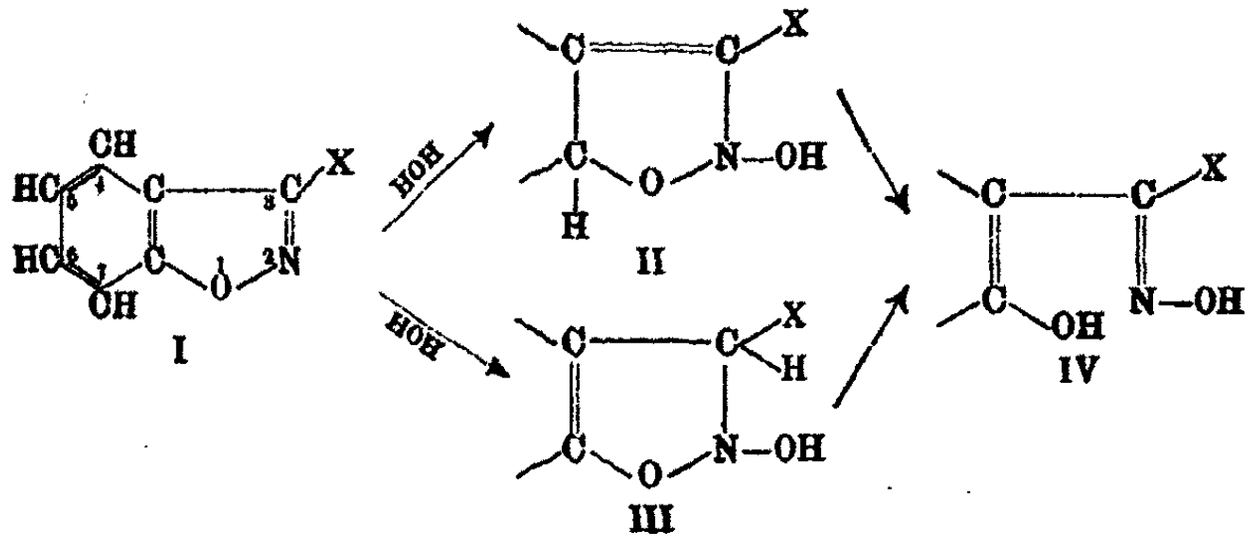
[2]) Fries u. Ochwat, Ber. 56, 1292 (1923).

[3]) Borsche, Ann. Chem. 402, 96 (1913); Lindemann u. Wessel, Ber. 58, 1222 (1925).

[4]) Lindemann u. Wessel, a. a. O.

partners an konjugierte Systeme von Doppelbindungen.[1]) Das verschiedenartige Verhalten jener Amino- und Acetylaminoverbindungen dürfte demnach auf die entgegengesetzte Wirkung zurückzuführen sein, die die NH_2- und NHAc-Gruppen auf das Additionsvermögen doppelter Bindungen oder konjugierter Systeme ausüben: die Aminogruppe erniedrigt es, die Acetylaminogruppe nicht.

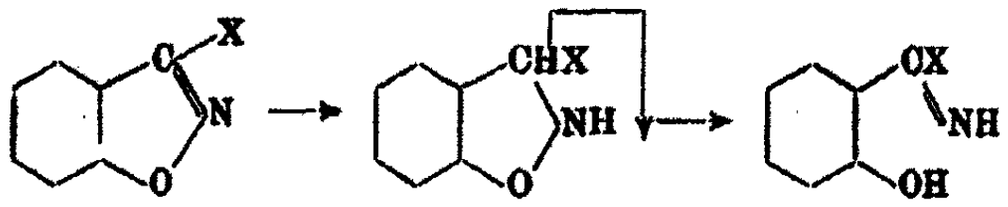
Es liegt nahe, die verschiedenartige Stabilität der Amino-3- und der Acetylamino-3-benzisoxazolderivate auf die gleiche Ursache zurückzuführen. Danach würde also auch die Aufspaltung dieses Bicyclus auf einer Additionsreaktion beruhen, die entweder von der C=N-Doppelbindung (I → III → IV) oder der im Heterocyclus befindlichen Konjugation (I → II → IV) verursacht werden könnte. Die eigentliche Ringöffnung würde dann lediglich in der Wanderung eines H-Atoms in dem intermediär gebildeten Derivat eines Dihydroisoxazols bestehen:



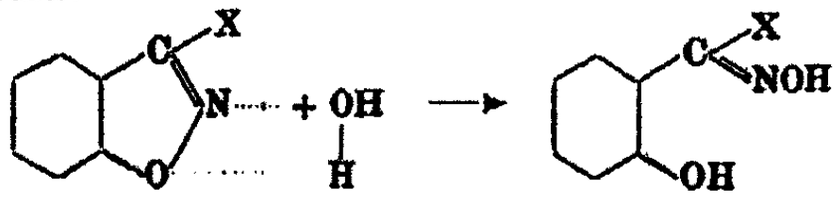
Daß dieses hydrierte System zu solcher Verschiebung von Wasserstoff große Neigung besitzt, wird durch das Verhalten der Benzisoxazole bei der katalytischen Hydrierung wahrscheinlich gemacht. Bei diesem Vorgang werden rasch zwei H-Atome aufgenommen; man erhält aber nicht das Dihydroisoxazol, sondern das isomere Ketimin. Schon früher wurde diese Tatsache auf die Wanderung eines H-Atoms im ersten Reaktionsprodukt zurückgeführt[2]):

[1]) Sudborough u. Picton, Chem. Soc. 89, 583 (1906); Borsche, Ann. Chem. 386, 357 (1911); Lindemann u. Pabst, Ann. Chem. 462, 24 (1928).

[2]) Lindemann u. Pickert, Ann. Chem. 456, 279 (1927).



Nach diesen Vorstellungen wäre die Ringöffnung kein primärer Vorgang, der an der Bruchstelle selbst etwa im Sinne des Schemas



erfolgt, sondern eine Sekundärreaktion, eingeleitet durch die Additionswirkung einer Doppelbindung oder eines konjugierten Systems.

Wenn diese Erklärung richtig ist, so mußte die Stabilität der Benzisoxazolderivate durch Substituenten im Benzolkern in viel geringerem Maße beeinflußt werden als durch diejenigen im Heterocyclus. Denn in den Benzolring eintretende Liganden greifen weder in die C=N-Doppelbindung noch in die Konjugation direkt ein; nur eine gewisse „Fernwirkung“[1]) könnte sich noch bemerkbar machen. Aus dieser Überlegung heraus haben wir in die 6-Stellung des Benzisoxazols Substituenten eingeführt und zwar im wesentlichen diejenigen, welche — in der 3-Stellung stehend — die Ringfestigkeit des gleichen Bicyclus in ganz entscheidender Weise beeinflussen, — in erster Linie also NH_2 und $NHCOCH_3$, weiter Cl und H. Die entstehenden 6-Derivate wurden dann bei wechselnder Substitution der 3-Stellung auf ihre Stabilität geprüft und untereinander sowie mit der entsprechenden Nitroverbindung[2]) verglichen.

Es sei vorausgeschickt, daß unsere Erwartungen durch das Experiment bestätigt wurden. Die in den Benzolkern eingeführten Substituenten üben zwar auf die Stabilität des Bicyclus einen merklichen Einfluß aus; er tritt aber weit zurück gegenüber der starken Wirkung der im Heterocyclus stehenden Liganden. Mit dieser Tatsache scheint uns die oben erläuterte

---

[1]) Vgl. z. B. Eisenlohr, Spektrochemie organischer Verbindungen, Stuttgart 1912, S. 164.

[2]) Ann. Chem. 469, 44 (1929).

Auffassung über den Mechanismus der Ringaufspaltung gut vereinbar zu sein. Sie hat zunächst natürlich nur Gültigkeit für das System der Benzisoxazole; es besteht aber durchaus die Möglichkeit, daß die Öffnung auch anderer ungesättigter Heterocyclen analog verläuft.

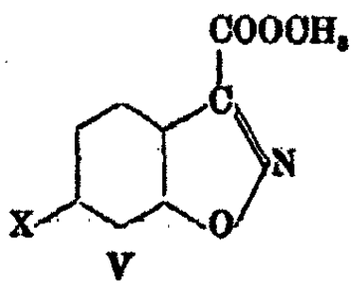
Die Reduktion des Nitro-6-indoxazencarbonsäureesters-3 (V, x = NO_2) mit Zinn und Salzsäure ist schon von Borsche[1]) ausgeführt worden. Er erhielt dabei Carboxylabspaltung und Ringöffnung: statt des Amino-6-derivats (V, x = NH_2) entstand das Amino-4-oxy-2-benzonitril (VIII, x = NH_2). Bei etwas veränderter Arbeitsweise nimmt die Reduktion einen anderen Verlauf. Sorgt man durch gute Kühlung dafür, daß bei der Einwirkung von Zinnchlorür und Salzsäure die gebildete Reaktionswärme dauernd abgeführt wird, so gesteht nach kurzer Zeit die ganze Lösung beim Anreiben zu einem Krystallbrei, in dem eine Zinndoppelverbindung des Amins vorliegt. Bei längerem Stehen in der salzsauren Lösung wandelt sich das Doppelsalz in das einfache Hydrochlorid des Amins um; aus ihm erhält man mit wäßriger Natriumacetatlösung den Amino-6-indoxazencarbonsäuremethylester-3 (V, x = NH_2). Mit Essigsäureanhydrid bildet er eine Mono- und eine Diacetylverbindung.

Der Isoxazolring zeigt im Aminoester (V, x = NH_2) eine merklich größere Beständigkeit als in der entsprechenden Nitroverbindung. So verändern Ammoniak und siedendes Wasser den Aminoester nicht; beim vorsichtigen Erwärmen mit 2/n-Natronlauge tritt Verseifung zu der Amino-6-indoxazencarbonsäure-3 (VI, x = NH_2) ein, erst beim Sieden der Lösung findet Aufspaltung zum Amino-4-oxy-2-benzonitril (VIII, x = NH_2) statt. Durch Einwirkung von konz. Salzsäure oder mäßig verdünnter Schwefelsäure erfolgt ebenfalls Verseifung zur freien Säure VI. Diese löst sich in Soda oder kaltem Alkali leicht auf und wird durch Säuren unverändert wieder ausgefällt. Eine wasserhaltige Modifikation — wie sie in der Nitroreihe entsteht[2]) — wurde nicht beobachtet. Die Ringaufspaltung erfolgt erst beim

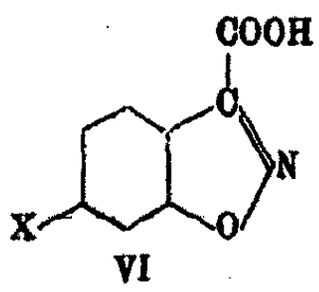
[1]) Ann. Chem. 390, 17 (1912).

[2]) Borsche, Ann. Chem. 390, 1 (1912); Lindemann u. Cissée, Ann. Chem. 469, 46 (1929).

Kochen der Verbindung mit Alkali. Vermutlich ist sie nicht hydrolytischer Natur; denn sie erfolgt auch bei Abwesenheit von Wasser, z. B. beim Erhitzen der Substanz über ihren Schmelzpunkt oder mit hochsiedenden Lösungsmitteln (Nitrobenzol). Sie dürfte — wie die Aufspaltung der in γ-Stellung nicht substituierten Indoxazene — auf der Wanderung des 3-ständigen Wasserstoffatoms beruhen. Daß sie in alkalischen Medien schon bei 100° — also wesentlich unterhalb des Schmelzpunktes — erfolgt, wird daran liegen, daß das Alkali sowohl die Kohlendioxydabspaltung erleichtert, als auch die Wanderung des Wasserstoffatoms begünstigt. Die Aufspaltung des Amino-6-indoxazen-carbonsäureesters-3 (V, x = NH_2) dürfte also folgende Stufen durchlaufen:

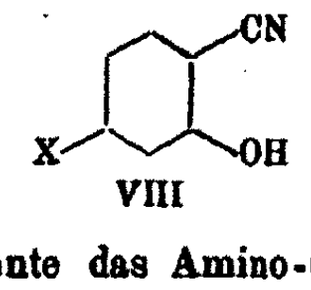


V



VI

VII



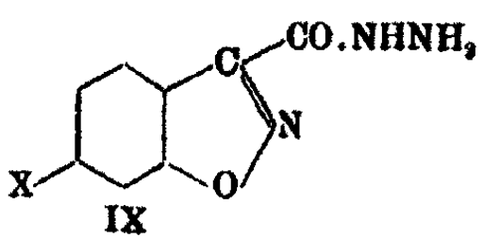
VIII

Von den Zwischenprodukten konnte das Amino-6-indoxazen (VII, x = NH_2) nicht gefaßt werden.

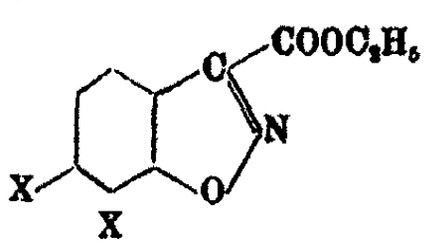
Durch Acetylierung geht die Amino-6-indoxazencarbonsäure-3 (VI, x = NH_2) in ihr Monoacetylderivat (VI, x = $NHCOCH_3$) über, das auch aus dem acetylierten Ester (V, x = $NHCOCH_3$) durch Verseifung zu erhalten ist. Sowohl aus diesem Monoacetylderivat als auch aus der freien Aminosäure lassen sich mit alkoholischer Salzsäure die entsprechenden Ester zurückgewinnen. Überhaupt gleicht das Acetylderivat in seinen Reaktionen völlig der nichtacetylierten Verbindung; insbesondere erleidet es durch wäßrige Alkalien bei Zimmertemperatur ebensowenig Ringaufspaltung wie die Aminosäure. Die Umwandlung in das Oxynitril unter Abspaltung von Kohlendioxyd erfolgt erst in der Siedehitze. Eine unterschiedliche Wirkungsweise der Amino- und der Acetylaminogruppe — wie sie diese

Substituenten in der 3-Stellung ausüben[1]) — ist in diesem Falle also nicht festzustellen.

Die Überführung des Acetylamino-6-indoxazen-carbonsäure-methylesters-3 (V, x = $NHCOCH_3$) in das entsprechende Hydrazid (IX, x = $NHCOCH_3$) gelingt durch Kochen mit alkoholischem Hydrazinhydrat. Die Ausbeute ist nicht quantitativ. Bei Verwendung von Äthylalkohol entsteht als Nebenprodukt der Acetylamino-6-indoxazen-carbonsäureäthylester (X, x = $NHCOCH_3$); es findet also teilweise Umesterung statt.



IX



X

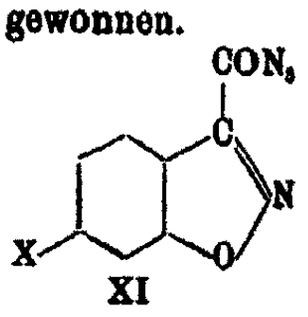
In methylalkoholischer Lösung bleibt selbst bei Verwendung eines Überschusses an Hydrazin stets ein Teil des angewandten Methylesters unverändert; daneben kann noch eine geringe Menge der freien Acetylamino-carbonsäure isoliert werden. Das Hydrazid bildet mit Säuren in wäßriger oder Acetonlösung leicht lösliche Salze. Von verdünnter Natronlauge wird es schon in der Kälte spielend aufgenommen; aus diesen Lösungen wird es durch Säuren unverändert wieder ausgefällt. Beim Erhitzen der alkalischen Lösung tritt weitgehende Zersetzung ein.

Das Acetylamino-6-indoxazen-carbonsäureazid-3 (XI, x = $NHCOCH_3$) ist leicht durch Behandeln der salzsauren Lösung des Hydrazids mit Natriumnitrit zu erhalten. Es hat keine explosiven Eigenschaften, sondern verpufft beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt nur schwach. In siedendem Äthylalkohol löst es sich ohne Stickstoffentwicklung auf; aus heißem Eisessig läßt es sich sogar umkrystallisieren. Gegen Laugen zeigt es das typische Verhalten aller Säureazide: es wird unter Abspaltung von Stickstoffwasserstoff zur freien Säure verseift; im vorliegenden Falle kann diese durch heißes Alkali weiterhin zur N-Acetylverbindung des Amino-salicylnitrils aufgespalten werden.

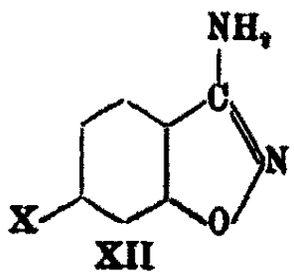
---

[1]) Ann. Chem. 469, 48 (1929); vgl. auch diese Mitteilung S. 239 und S. 242.

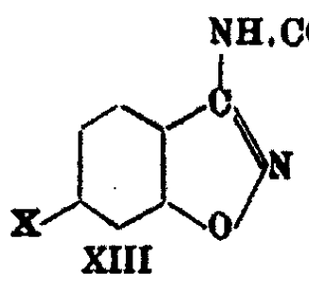
Die Zersetzung des Azids mit Acetanhydrid und Schwefelsäure führt zum Diacetylamino-3,6-indoxazen. Für die Gewinnung des Acetylamino-6-amino-3-indoxazens (XII, x = $NHCOCH_3$) erschien diese Verbindung ungeeignet, da ihre partielle Verseifung nicht glatt gelang. Wir wählten deshalb zunächst den Umweg über die Urethane. Da das Acetylaminoazid (XI, x = $NHCOCH_3$), wie schon erwähnt, bei der Siedetemperatur des Äthylalkohols noch keine Stickstoffentwicklung zeigt, wurde die Verkochung in höher siedenden Alkoholen vorgenommen. Es wurden so das Propyl-, Butyl- und Amylurethan (XIII, x = $NHCOCH_3$, R = C_3H_7 bzw. C_4H_9 bzw. C_5H_{11}) gewonnen.



XI



XII



XIII

Im allgemeinen lassen sich Urethane durch Eindampfen mit konz. Salzsäure oder durch Erhitzen mit demselben Agens im Bombenrohr bei mäßiger Temperatur in die entsprechenden Amine überführen. Bei den hier vorliegenden Verbindungen gelingt das nicht. Bei jener Behandlungsweise findet nur Verseifung der kernständigen Acetylamino-, nicht aber der Urethangruppe statt; es resultieren also die Amino-urethane (XIII, x = NH_2, R = C_3H_7 bzw. C_4H_9 bzw. C_5H_{11}).

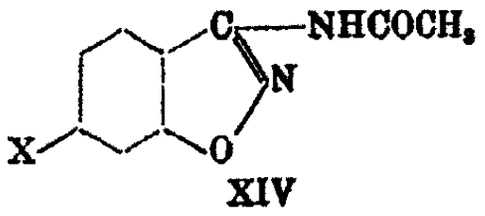
Ein interessantes Verhalten zeigen diese beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt. Während die Acetylaminoverbindungen (XIII, x = $NHCOCH_3$) bei dieser Operation verkohlen, spalten die Aminoderivate die ihnen zugrunde liegenden Alkohole ab[1]; sie entweichen dampfförmig. Das zurückbleibende Produkt ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer löslich und zersetzt sich beim Erhitzen über 350° allmählich unter Schwarzfärbung. In ihm scheint ein Polymerisationsprodukt des Isocyanats vorzuliegen. Dafür spricht die Tatsache, daß man aus dem Azid (XI, x = $NHCOCH_3$) durch Ver-

[1]) Groenvik [Bull. soc. chim. France 25, 177 (1896)] hat dieselbe Abspaltung von Alkohol beim Destillieren von m-Oxyphenyl-äthylurethan beobachtet; die entsprechende o-Verbindung zeigt ein gleichartiges Verhalten nicht, sondern verkohlt beim Erhitzen.

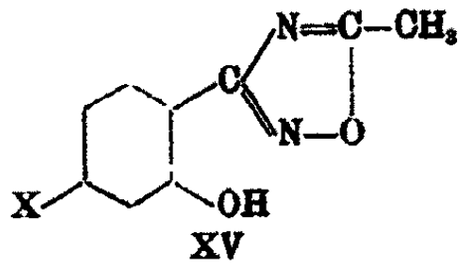
kochen in hochsiedenden neutralen Lösungsmitteln (z. B. Xylol) einen Stoff mit ähnlichen Eigenschaften erhält.

Zur Gewinnung des Acetylamino-6-amino-3-indoxazens (XII, $x = NHCOCH_3$) wurde das Azid in mäßig verdünntem Eisessig verkocht.[1]) Der in guter Ausbeute entstehende Stoff ist, wie das entsprechende Nitro-6-derivat (XII, $x = NO_2$)[2]) sehr beständig. Aus verdünnter Natronlauge läßt er sich ohne Zersetzung umlösen. Durch Erhitzen mit Schwefelsäure wird er zum Diamino-3,6-indoxazen (XII, $x = NH_2$) verseift; dieses Diamin kann man auch aus dem Nitro-6-amino-3-indoxazen oder dessen Acetylverbindungen mit Zinnchlorür und Salzsäure direkt erhalten.

Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid werden die Verbindungen (XII, $x = NH_2$ bzw. $NHCOCH_3$) in das Di-acetylamino-3,6-indoxazen (XIV, $x = NHCOCH_3$) übergeführt. In diesem, in der 3-Stellung durch eine Acetylaminogruppe substituierten Derivat zeigt der Isoxalring große Labilität gegenüber Alkalien: beim Erwärmen mit Natronlauge entsteht eine klare Lösung, aus welcher beim Abkühlen ein Natriumsalz krystallisiert. Durch Säuren wird dieses in ein Produkt vom Schmp. 210° übergeführt, das die gleiche empirische Zusammensetzung wie das Ausgangsmaterial besitzt. Es ist hier dieselbe Ringisomerisation vor sich gegangen, die auch die entsprechende Nitroverbindung unter dem Einfluß von Alkalien erleidet.[2]) Denn der neue Körper ist identisch mit demjenigen Stoff, den man durch Reduktion des [Nitro-4′-oxy-2′-phenyl]-3-methyl-5-oxdiazols-1,2,4[2]) und Acetylierung des dabei entstehenden Amins erhalten kann. Ihm kommt also Formel XV ($x = NH_2$) zu.



XIV

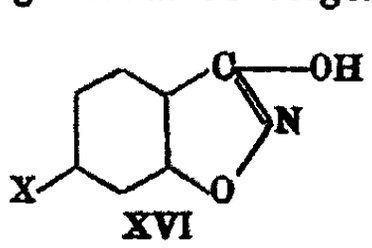


XV

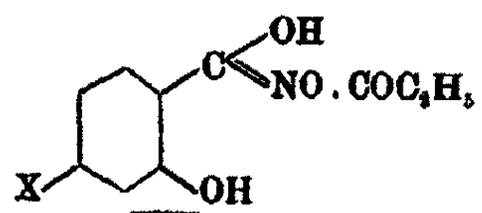
[1]) Daß dieses Verfahren zuweilen direkt vom Azid zum Amin führt, habe ich in anderem Zusammenhange bereits hervorgehoben [Helv. 11, 1027 (1929)]. Es ist mir damals entgangen, daß Curtius den gleichen Übergang schon beobachtet hat, z. B. dieses Journ. [2] 76, 288 (1907) — ein Umstand, auf den C. Naegeli [Helv. 12, 229 (1929)] aufmerksam machte. Li.

[2]) Ann. Chem. 469, 44 (1929).

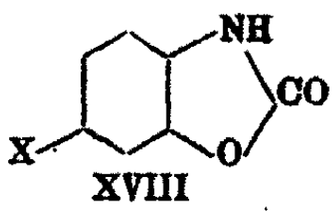
Aus dem Acetylamino-6-amino-3-indoxazen wünschten wir zur Oxy-3-verbindung zu gelangen. In verdünnt essigsaurer Lösung erhält man auch mit Natriumnitrit ein gelbes Krystallpulver, in welchem die Oxyverbindung vorliegen dürfte. Allerdings konnte der Stoff durch Umkrystallisieren nicht analysenrein erhalten werden, da er — sofern er überhaupt löslich war — mit allen Lösungsmitteln reagierte. Daß in ihm aber tatsächlich das gesuchte Acetylamino-6-oxy-3-indoxazen (XVI, $x = NHCOCH_3$) vorliegt, geht aus seinen Umsetzungen und der Analogie mit der entsprechenden Nitroverbindung einwandfrei hervor. Beim Erwärmen mit Eisessig oder Propionsäure tritt vorübergehend Lösung ein, gleich darauf aber scheiden sich neue schwerlösliche Substanzen ab. Wegen seiner besseren Krystallisationsfähigkeit haben wir das durch Einwirkung von Propionsäure erhaltene Produkt näher untersucht und es als die Propionyl-hydroxamsäure XVII ($x = NHCOCH_3$) identifizieren können. Die Konstitution der Verbindung geht schon aus der Tatsache hervor, daß sie — analog wie die mit Essigsäure erhaltene Substanz — durch Entzug von einem Molekül Propionsäure (bzw. Essigsäure) in das Acetylamino-6-benzoxazolon-2 (XVIII, $x = NHCOCH_3$) übergeführt werden kann.[1]) Diese intramolekulare Säureabspaltung kann sowohl durch Erhitzen der Verbindung über ihren Schmelzpunkt als auch durch Einwirkung wäßriger Alkalien vorgenommen werden.



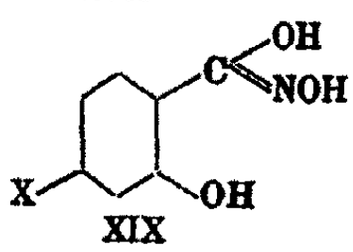
XVI



XVII



XVIII



XIX

Anders als Essigsäure und Propionsäure verhält sich Ameisensäure bei der Einwirkung auf die Oxyverbindung XVI. Es bildet sich nicht, wie man erwarten könnte, eine der Substanz XVII analoge Formylverbindung, sondern die freie Ace-

[1]) Vgl. dazu Ann. Chem. **451**, 245 (1927) und **469**, 49 (1929).

tylamino-4-oxy-2-benzhydroxamsäure (XIX, x = $NHCOCH_3$). Auch dieses Verhalten entspricht völlig den in der Nitroreihe gemachten Beobachtungen.[1]) Die Hydroxamsäure läßt sich durch Einwirkung von Propionsäureanhydrid, wie zu erwarten, in die oben beschriebene Propionylverbindung überführen. Damit erscheinen die Beziehungen der Verbindungen XVI—XIX zueinander einwandfrei festgelegt. Das Oxy-3-acetylamino-6-indoxazen (XVI, x = $NHCOCH_3$) weist also etwa dieselbe Reaktionsfähigkeit auf wie die entsprechende Verbindung der Nitroreihe (I, x = OH). Genau wie diese reagiert es übrigens mit 2/n-Salzsäure; die Konstitution der dabei erhaltenen chlorhaltigen Substanz wurde bisher nicht aufgeklärt.

Der Ersatz der Aminogruppe des Amino-6-indoxazencarbonsäuremethylesters-3 (V, x = NH_2) durch ein Chloratom wurde nach Sandmeyer ausgeführt. Das Diazoniumsalz des Esters fällt während der Reaktion aus; es ist sehr beständig und läßt sich auf dem Wasserbade trocknen. Durch Verkochen in einer heißen Kupferchlorürlösung geht es in einer Ausbeute von 50—55%[2]) in den Chlor-6-indoxazencarbonsäuremethylester-3 (V, x = Cl) über, der einen prachtvoll krystallisierenden Körper darstellt. Er ist mit Wasserdampf flüchtig und sublimiert beim Erhitzen. Durch schwaches Erwärmen mit Schwefelsäure oder Natronlauge erhält man die freie Carbonsäure (VI, x = Cl).

Beim Kochen mit wäßrigen Alkalien werden sowohl der Ester als auch die Säure zum Chlor-4-oxy-2-benzonitril aufgespalten. Dieses zeigt die für o-Oxynitrile anscheinend typische Eigenschaft[3]), beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt (155°) unter Umwandlung in ein gelbes Produkt, wahrscheinlich ein Triazinderivat[4]), wieder zu erstarren. Die gleiche Erscheinung zeigt auch die Chlor-6-indoxazen-carbonsäure-3 (VI, x = Cl). Sie schmilzt bei 171° unter Abgabe von Kohlendioxyd; die Masse erstarrt aber bald wieder und wird nun, wie das aus dem Oxynitril erhaltene Produkt, erst über 300°

---

[1]) Ann. Chem. 469, 44 (1929).

[2]) Als Nebenprodukt entsteht ein brauner hochschmelzender Körper, in dem jedenfalls ein Diphenylderivat vorliegt.

[3]) Vgl. Ann. Chem. 446, 224 (1926); 449, 64 (1926).

[4]) Ann. Chem. 449, 64 (1926).

wieder flüssig. Man darf daraus wohl schließen, daß die pyrogene Zersetzung der Säure im Sinne der Formeln

VI → VII → VIII (x = Cl)

erfolgt.

Der Chlor-6-indoxazen-carbonsäureester-3 wurde mit Hydrazinhydrat in das Hydrazid (IX, x = Cl) übergeführt und aus diesem das zugehörige Azid (XI, x = Cl) gewonnen. Beide schließen sich in ihrer Beständigkeit eng an die entsprechenden Nitro- oder Acetylaminoverbindungen an.

Das Erwärmen des Azids in Eisessig führt zu einem Harnstoffderivat; die Bereitung des Amino-3-chlor-6-indoxazens wurde deshalb über die Acetylverbindung geleitet, die aus dem Azid durch Verkochen mit Essigsäureanhydrid und etwas Schwefelsäure leicht zu erhalten ist. Sie erwies sich wiederum gegen Alkalien als äußerst labil. Das bei der Einwirkung von Laugen entstehende Isomere dürfte nach den Erfahrungen in der Nitro- und Acetylaminoreihe als das [Chlor-4′-oxy-2′-phenyl]-3-methyl-5-oxdiazol-1,2,4 (XV, x = Cl) anzusprechen sein.

Das Amino-3-chlor-6-indoxazen (XII, x = Cl) wird aus der Acetylverbindung durch Erwärmen mit Schwefelsäure gewonnen. Es wird selbst durch kochende Alkalien nicht verändert. Seine Überführung in das Oxy-3-chlor-6-indoxazen ist bisher noch nicht einwandfrei gelungen. Zwar läßt sich bei der Behandlung mit Natriumnitrit in sauren Medien sehr leicht das entsprechende Diazoniumsalz isolieren; dessen Zersetzung aber lieferte nur Aufspaltungsprodukte der erwarteten Substanz, sodaß man behaupten kann, daß auch diese Verbindung wenigstens ebenso unbeständig ist wie die bisher dargestellten Oxy-3-derivate des Indoxazens.

Der bisher unbekannte Indoxazencarbonsäuremethylester-3 (V, x = H) wurde aus dem Amino-6-derivat (V, x = NH_2) gewonnen. Verkocht man dessen Diazoniumsalze in alkoholischer Lösung und unterwirft das Reaktionsgemisch dann der Wasserdampfdestillation, so geht nach dem Verjagen des Alkohols ein Stoff über, der in der Vorlage zu einer weißen krystallinen Masse erstarrt. In ihm liegt nach Analyse und Eigenschaften der gesuchte Ester vor. In der mehrfach besprochenen Weise kann er in das Hydrazid (IX, x = H) und das zugehörige Azid (XI, x = H) übergeführt werden.

Zur Bereitung des Amino-3-indoxazens (XII, x = H) läßt sich wieder die oben erwähnte Methode — Erhitzen des Azids mit einem Gemisch von Eisessig und Wasser (2 : 1) — mit Vorteil benutzen. Als Nebenprodukt entsteht in kleiner Menge etwas Harnstoffderivat; beim Arbeiten in reinem Eisessig wird dieses ausschließlich gebildet.

Das Acetylderivat des Amins (XIII, x = H) erhält man beim Verkochen des Azides in Acetanhydrid und wenigen Tropfen konz. Schwefelsäure oder durch Acetylierung des Amins. Wie alle in der 3-Stellung durch eine Acetylaminogruppe substituierten Indoxazene geht auch dieses Derivat mit Alkali in ein isomeres Produkt über, welches nach Schmelzpunkt und Löslichkeit sowie seinem Verhalten gegenüber Eisenchlorid oder Kupfersulfat mit dem von A. Spilker[1]) beschriebenen (Oxy-2′-phenyl)-3-methyl-5-oxdiazol-1,2,4 (XV, x = H) identisch ist.

Das dem Amin entsprechende Oxy-3-indoxazen ist wiederum sehr labil; seine Isolierung gelang nicht. Bei dieser Sachlage konnte die früher[2]) als Oxy-3-indoxazen angesprochene Verbindung kein Indoxazenderivat sein. Sie wurde als Salicylsäureamid identifiziert; die vermeintliche Acetylsalicyl-hydroxamsäure, aus der jene Oxyverbindung bereitet wurde, erwies sich als das Acetoxy-2-benzoylderivat des Acetonoxims.

Von Interesse erscheint noch die Indoxazen-carbonsäure-3, die sich aus dem Ester durch vorsichtiges Erwärmen mit verdünnter Natronlauge gewinnen läßt. Ringaufspaltung erfolgt bei der Verseifung nicht; sie findet — unter gleichzeitigem Verlust von Kohlendioxyd — erst statt, wenn man mit Alkalien zum Sieden erhitzt.

Beschreibung der Versuche

I. Abkömmlinge des Amino-6-indoxazens

Amino-6-indoxazen-carbonsäuremethylester-3 (V, x = NH_2)

5 g des Nitro-6-indoxazen-carbonsäuremethylesters-3[3]) werden mit 20 ccm konz. Salzsäure angerührt und mit einer

[1]) Ber. 22, 2781 (1889).
[2]) Lindemann u. Schultheis, Ann. Chem. 451, 254 (1927).
[3]) Ann. Chem. 390, 1 (1912); 469, 51 (1929); Ber. 42, 1310 (1909).

Lösung von 25 g Zinnchlorür in 25 ccm konz. Salzsäure übergossen; dabei tritt unter Wärmeentwicklung Reaktion ein. Zu starke Erwärmung muß durch Kühlung verhindert werden. Beim Anreiben gesteht die Lösung zu einem dicken Krystallbrei des Zinndoppelsalzes, das sich nach längerem Stehen in das einfache Hydrochlorid des Amins umwandelt. Dieses wird abfiltriert und zur Gewinnung der freien Base mit wäßriger Natriumacetatlösung oder mit pyridinhaltigem Wasser gut durchgerührt. Man erhält so den Aminoester als ein gelbes Pulver, welches sich leicht in Alkohol, Aceton oder Pyridin, schwer dagegen in Benzin oder Ammoniak löst. Aus viel heißem Benzol gelbliche Nadeln vom Schmp. 206°.

3,889 mg gaben 7,954 mg CO_2 und 1,478 mg H_2O.
1,352 mg „ 0,172 ccm N bei 19° und 759 mm.

Berechnet für $C_9H_8O_2N_2$:		Gefunden:
C	56,25	56,51 %
H	4,16	4,30 „
N	14,58	14,85 „

Acetylderivate. Beim Erwärmen des Aminoesters mit Essigsäureanhydrid findet Lösung statt; beim Abkühlen krystallisiert die Monoacetylverbindung aus. Aus heißem Methylalkohol kann man sie in langen Nadeln vom Schmp. 210° erhalten. Der Stoff ist unlöslich in Wasser, löslich in heißem Eisessig oder Alkohol.

5,508 mg gaben 11,455 mg CO_2 und 2,120 mg H_2O.
4,780 mg „ 0,498 ccm N bei 19° und 758 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{10}O_4N_2$:		Gefunden:
C	56,41	56,72 %
H	4,24	4,31 „
N	11,96	12,14 „

Mit Wasser fällt, oft erst nach längerem Stehen, aus dem Filtrat der Acetylverbindung ein Körper aus, der aus Methylalkohol in kleinen weißen Nadeln herauskommt und den Schmelzpunkt 130° zeigt. Nach der Analyse liegt in ihm die Diacetylverbindung vor.

4,698 mg gaben 9,725 mg CO_2 und 1,880 mg H_2O.
4,778 mg „ 0,429 ccm N bei 21,5° und 757,5 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{12}O_6N_2$:		Gefunden:
C	56,52	56,46 %
H	4,35	4,47 „
N	10,14	10,87 „

Amino-6-indoxazencarbonsäure-3 (VI, x = NH_2)

1 g Amino-6-indoxazen-carbonsäuremethylester-3 wird mit der noch heißen Mischung von 2 ccm Wasser und 10 ccm konz. Schwefelsäure verrührt und etwa 20 Minuten im Wasserbad erhitzt. Die klare Lösung wird nach dem Abkühlen mit Wasser versetzt, das dabei ausfallende schwefelsaure Salz des Amins abfiltriert und die Aminosäure mit wäßriger Natriumacetatlösung in Freiheit gesetzt.

Zu derselben Substanz gelangt man durch vorsichtiges Erwärmen (im Wasserbad) oder 12stündiges Stehenlassen des Aminoesters mit ungefähr der 5fachen Menge 2/n-Natronlauge und nachheriges Ansäuern der klaren Lösung. Das etwas gelblich gefärbte Produkt ist schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln; beim Erhitzen in Nitrobenzol findet erst Kohlendioxydabspaltung, dann Lösung statt. Zur Reinigung empfiehlt es sich, die Säure in kalter Sodalösung aufzunehmen und durch Essigsäure wieder auszufällen. Man erhält so kleine derbe Blättchen, die bei 160° unter heftiger Gasentwicklung schmelzen; die Schmelze erstarrt sofort wieder und zeigt dann den Fließpunkt des Amino-4-oxy-2-benzonitrils (182°).

4,416 mg gaben 8,779 mg CO_2 und 1,412 mg H_2O.
1,275 mg „ 0,171 ccm N bei 19° und 755 mm.

Berechnet für $C_9H_6O_3N_2$:		Gefunden:
C	58,93	54,22 %
H	3,37	3,58 „
N	15,61	15,58 „

Acetylderivat. Das vorstehend beschriebene Amin geht durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid bei Anwesenheit von wasserfreiem Natriumacetat in seine Acetylverbindung über. Auch gelingt die Verseifung des Acetylamino-carbonsäureesters (S. 244) mit 2/n-Natronlauge bei mäßigem Erwärmen. Die Substanz zersetzt sich bei langsamem Anheizen des Schmelzpunktsapparates zwischen 260 und 280° unter allmählichem Über-

gang in das Acetylamino-salicylnitril (Schmp. 288°); dagegen schäumt eine Probe, bei 220° in die Flüssigkeit gebracht, unter Kohlendioxydabspaltung heftig auf.

5,330 mg gaben 10,715 mg CO_2 und 1,622 mg H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_8O_4N_2$:		Gefunden:
C	54,54	54,82 %
H	3,64	3,75 „

Amino-6-indoxazen-carbonsäureäthylester-3 (X, x = NH_2)

Beim Einleiten von gasförmiger Salzsäure in eine äthylalkoholische Suspension der Aminosäure erfolgt unter Erwärmung Auflösung zu einer klaren Flüssigkeit. Aus dieser scheidet sich beim weiteren Einleiten das Hydrochlorid des Amins ab. Durch wäßrige Sodalösung wird es in den freien Aminosäureäthylester übergeführt; er krystallisiert aus Alkohol in feinen Nadeln vom Schmp. 147°. Sie sind schwer löslich in Benzol oder Benzin, leicht in Aceton und Chloroform.

5,836 mg gaben 0,681 ccm N bei 20° und 759 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{10}O_3N_2$:		Gefunden:
N	13,60	13,58 %

Acetylderivat. Mit Essigsäureanhydrid findet schon in der Kälte Bildung der Acetylverbindung statt. Diese ist sehr leicht löslich in Eisessig, schwer in Wasser. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 186—187°.

5,740 mg gaben 12,202 mg CO_2 und 2,462 mg H_2O.
2,652 mg „ 0,259 ccm N bei 18° und 759 mm.

Berechnet für $C_{12}H_{12}O_4N_2$:		Gefunden:
C	58,06	75,98 %
H	4,84	4,80 „
N	11,21	11,44 „

Acetylamino-6-indoxazen-carbonsäurehydrazid-3 (IX, x = $NHCOCH_3$)

4 g Acetylaminoester werden mit 1 g Hydrazinhydrat in 75 ccm Methylalkohol 1 Stunde unter Rückfluß gekocht. Beim Abkühlen scheidet sich das Hydrazid aus; es krystallisiert aus heißem Nitrobenzol in gelblichen Nadeln vom Schmp. 218°.

Von 2/n-Natronlauge wird es spielend aufgenommen; beim Neutralisieren der Lösung scheidet es sich unverändert wieder ab. Mit Säuren bildet es leicht lösliche Salze.

1,252 mg gaben 0,255 ccm N bei 18° und 759 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{10}O_3N_4$:		Gefunden:
N	23,88	23,86 %

Acetylamino-6-indoxazen-carbonsäureazid-3 (XI, x = $NHCOCH_3$)

5 g Hydrazid werden in einer Mischung von 100 ccm Aceton und 25 ccm 2/n-Salzsäure durch schwaches Erwärmen in Lösung gebracht. Man kühlt wieder ab und gibt — trotz teilweise ausgefallenen salzsauren Salzes — unter Rühren eine Lösung von 2 g Natriumnitrit in wenig Wasser hinzu. Das Azid scheidet sich fast augenblicklich als ein dicker Brei kleiner weißer Nadeln ab. Aus der Mutterlauge kann man durch Ausfällen mit Wasser noch eine weitere Menge erhalten. In siedendem Alkohol ist es ohne Zersetzung löslich; aus Eisessig läßt es sich umkrystallisieren und schmilzt dann bei 155° unter Zersetzung.

1,365 mg gaben 0,341 ccm N bei 17° und 755 mm.

Berechnet für $C_{10}H_7O_3N_5$:		Gefunden:
N	28,57	29,21 %

[Acetylamino-6-indoxazen-3]-carbamidsäure-n-propylester (XIII, x = $NHCOCH_3$, R = C_3H_7)

1 g Azid wird in 8—10 ccm Propylalkohol zum Sieden erhitzt, bis eine klare Lösung entsteht und keine Stickstoffentwicklung mehr auftritt. Aus der abgekühlten Flüssigkeit fallen beim Anreiben weiße Krystalle, die sich leicht in Eisessig oder Alkohol lösen, schwer dagegen von Wasser, Benzol oder Benzin aufgenommen werden. Sie werden aus Nitrobenzol oder besser aus verdünnter Essigsäure umkrystallisiert und schmelzen dann bei 205° unter Schwarzfärbung.

4,934 mg gaben 0,629 ccm N bei 22,5° und 764 mm.

Berechnet für $C_{13}H_{15}O_4N_3$:		Gefunden:
N	15,17	14,80 %

[Amino-6-indoxazen-3]-carbamidsäure-propylester (XIII, x = NH_2, R = C_3H_7)

1 g der Acetylverbindung wird mit 4 ccm konz. Salzsäure im Rohr 3 Stunden auf 100° erhitzt. Der Rohrinhalt wird dann mit Wasser verdünnt, von unzersetzt gebliebenem Ausgangsmaterial abfiltriert und zur Trockne eingedampft. Aus dem so erhaltenen salzsauren Salz erhält man mit Sodalösung das freie Amin; es löst sich schwer in Wasser oder Benzin, leicht dagegen in Alkohol. Aus heißem Benzol erhält man weiße Nadeln vom Schmp. 138°. Die Schmelze erstarrt sofort wieder und bleibt dann bis 350° fest.

3,822 mg gaben 0,588 ccm N bei 18,5° und 759 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{13}O_3N_3$:		Gefunden:
N	17,87	17,99 %

[Acetylamino-6-indoxazen-3]-carbamidsäure-n-butylester (XIII, x = $NHCOCH_3$, R = C_4H_9)

Das Urethan entsteht beim Verkochen des Azids in n-Butylalkohol und krystallisiert aus Alkohol in kleinen Würfeln vom Schmp. 248°. Diese sind schwer löslich in Benzol, Toluol, Benzin, leichter in Aceton und heißem Nitrobenzol.

6,978 mg gaben 14,880 mg CO_2 und 3,765 mg H_2O.
3,245 mg „ 0,408 ccm N bei 18° und 759 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{17}O_4N_3$:		Gefunden:
C	57,73	57,96 %
H	5,84	6,03 „
N	14,43	14,73 „

[Amino-6-indoxazen-3]-carbamidsäure-n-butylester (XIII, x = NH_2, R = C_4H_9)

Das Amin wird wie die entsprechende Propylverbindung gewonnen. Der Rohrinhalt wird mit Wasser verdünnt und filtriert. Der Rückstand wird mit heißem Wasser ausgezogen. Aus dem Filtrat scheidet sich das Amin in breiten Blättchen ab, die sich bei längerem Stehen in kleine Nadeln umwandeln. Die Substanz schmilzt bei 104° unter Abspaltung von Butylalkohol.

2,010 mg gaben 0,295 ccm N bei 18° und 756 mm.

Berechnet für $C_{12}H_{16}O_3N_2$:		Gefunden:
N	16,87	17,12 %

Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid wird die Acetylverbindung zurückgebildet.

[Acetylamino-6-indoxazen-3]-carbamidsäure-isoamylester (XIII, x = $NHCOCH_3$, R = C_5H_{11})

wird erhalten durch Verkochen des Azids in Isoamylalkohol. Es ist schwer löslich in Wasser, Benzin, Benzol und Alkohol, leicht in Eisessig. Aus der Eisessiglösung scheiden sich beim Verdünnen mit Wasser weiße Nadeln vom Schmp. 215° ab.

5,680 mg gaben 0,668 ccm N bei 28° und 764 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{19}O_4N_3$:		Gefunden:
N	13,77	13,64 %

[Amino-6-indoxazen-3]-carbamidsäure-isoamylester (XIII, x = NH_2, R = C_5H_{11})

Das Amin — wie die Propyl- oder Butylverbindung bereitet — ist leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer in Wasser. Aus wenig Benzol erhält man kleine weiße Rosetten vom Schmp. 145°.

4,086 mg gaben 0,570 ccm N bei 22° und 760 mm.

Berechnet für $C_{12}H_{17}O_3N_3$:		Gefunden:
N	15,98	16,14 %

Amino-3-acetylamino-6-indoxazen (XII, x = $NHCOCH_3$)

5 g Acetylamino-6-indoxazen-carbonsäureazid-3 werden mit 75 ccm Eisessig und 25 ccm Wasser langsam zum Sieden gebracht. Unter Stickstoffentwicklung geht das Azid in Lösung. Aus der klaren Flüssigkeit scheidet sich aber bald in geringeren Mengen ein gelbes Produkt ab, welches die N-Monoacetylverbindung des Aminosalicylsäurenitrils vom Schmp. 288° vorstellt. Nach 1stündigem Erhitzen wird die Lösung filtriert und auf dem Wasserbade bis fast zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird mit verdünnter Natronlauge alkalisch gemacht, abfiltriert und aus Wasser umkrystallisiert.

Glänzende Nadeln, die beim Trocknen auf dem Wasserbade verwittern und bei 222° schmelzen. In Alkohol und Eisessig sind sie leicht löslich, schwer in Benzin und Benzol.

4,915mg gaben 10,208 mg CO_2 und 2,110 mg H_2O.
2,858 mg „ 0,449 ccm N bei 21° und 751 mm.

Berechnet für $C_9H_9O_2N_3$:		Gefunden:
C	56,54	56,64 %
H	4,71	4,80 „
N	21,99	21,86 „

Diamino-3,6-indoxazen (XII, $x = NH_2$)

a) Aus der Acetylverbindung. 1 g der vorstehend beschriebenen Acetylverbindung wird mit einer Mischung von 5 ccm Wasser und 10 ccm konz. Schwefelsäure 1 Stunde im siedenden Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten wird die Lösung mit Wasser verdünnt, mit Ammoniak neutralisiert und zur Trockne eingedampft. Mit wenig Wasser wird das ausgeschiedene Ammonsulfat in Lösung gebracht, während das Diamin ungelöst zurückbleibt. Es ist leicht löslich in Alkohol und läßt sich aus heißem Wasser in derben weißen Nadeln vom Schmp. 141° gewinnen.

b) Aus Nitro-6-amino-3-indoxazen.[1]) 1 g der Nitroverbindung wird mit etwas konz. Salzsäure angerührt und mit einer heißen Lösung von 6 g kryst. Zinnchlorür in konz. Salzsäure vermischt; unter Wärmeentwicklung tritt Reaktion ein. Man kocht kurz auf und kühlt ab. Dabei fällt das salzsaure Salz des Diamins aus. Um die freie Base zu erhalten, löst man es in Wasser und versetzt mit 2/n-Natronlauge. Ausbeute etwa 60 %.

5,077 mg gaben 10,472 mg CO_2 und 2,183 g H_2O.
0,1034 g „ 24,6 ccm N bei 19° und 761 mm.

Berechnet für $C_7H_7ON_3$:		Gefunden:
C	56,37	56,26 %
H	4,69	4,81 „
N	28,19	27,85 „

Diacetylverbindung (XIV, $x = NHCOCH_3$)

Das Acetylamino-6-amino-3-indoxazen löst sich beim Kochen in Acetanhydrid auf. Beim Abkühlen und Anreiben der Lö-

[1]) Ann. Chem. 469, 55 (1929).

sung fällt die Diacetylverbindung in kleinen Krystallen aus. Sie sind schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln; aus Nitrobenzol erhält man weiße Nadeln vom Schmp. 256°.

0,1278 g gaben 0,2650g CO_2 und 0,0614 g H_2O.
0,1040 g „ 16 ccm N bei 19° und 760 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{11}O_3N_3$:		Gefunden:
C	56,65	56,55 %
H	4,72	5,37 „
N	18,02	17,99 „

[Oxy-2'-acetylamino-4'-phenyl]-3-methyl-5-oxdiazol-1,2,4 (XV, x = $NHCOCH_3$)

a) Die oben beschriebene Diacetylverbindung löst sich beim Erwärmen in 2/n-Natronlauge auf; beim Abkühlen der Reaktionslösung scheidet sich ein Natriumsalz ab, aus dem mit Salzsäure das Oxdiazolderivat freigemacht wird.

b) 1 g des Nitro-oxdiazols[1]) wird mit 4 ccm konz. Salzsäure durchgerührt und mit einer Lösung von 5 g kryst. Zinnchlorür in 5 ccm konz. Salzsäure versetzt. Unter Wärmeentwicklung bildet sich eine klare Flüssigkeit, aus welcher sich bald das Hydrochlorid des Amins in kleinen Nadeln abscheidet. Sie werden nach dem Trocknen mit Essigsäureanhydrid zum Sieden erhitzt. Aus der erkalteten Lösung wird mit Wasser und etwas Ammoniak die Acetylverbindung ausgefällt. Diese ist leicht löslich in Alkohol, Aceton und heißem Eisessig, schwer in Benzin, Benzol und Chloroform. Aus Nitrobenzol läßt sie sich in kleinen derben Nadeln vom Schmp. 210° gewinnen. Die verdünnte wäßrig-alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid eine intensive Blaufärbung.

4,208 mg gaben 8,178 mg CO_2 und 1,795 mg H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{11}O_3N_3$:		Gefunden:
C	56,65	56,57 %
H	4,72	4,78 „

Oxy-3-acetylamino-6-indoxazen (XVI, x = $NHCOCH_3$)

0,8 g Amino-3-acetylamino-6-indoxazen werden in 5 ccm Alkohol gelöst und mit 0,3 g Natriumnitrit in 2 ccm Wasser

[1]) Ann. Chem. 469, 54 (1929).

versetzt. Die Mischung läßt man unter Umrühren in 10 ccm gut gekühlte 2/n-Essigsäure einlaufen. Unter Stickstoffentwicklung fällt ein gelbes Krystallmehl aus, welches abfiltriert und im Vakuum getrocknet wird. Beim Erhitzen im Röhrchen schmilzt es unter Zersetzung von etwa 160—165°. Es löst sich nicht in Benzol, Benzin oder Chloroform; von Alkohol, Eisessig, Ameisensäure, Salzsäure wird es wohl aufgenommen, kann aber nicht unverändert wieder gewonnen werden. Deshalb mußte das Rohprodukt analysiert werden.

0,0792 g gaben 0,1627 g CO_2 und 0,0328 g H_2O.
3,262 mg „ 0,372 ccm N bei 18° und 762,5 mm.
3,718 mg „ 0,420 ccm N bei 18° „ 762,5 mm.

Berechnet für $C_9H_8O_2N_2$:		Gefunden:	
C	56,25	56,02	— %
H	4,16	4,56	— „
N	14,58	13,48	13,31 „

Oxy-2-acetylamino-4-benz-propionyl-hydroxamsäure (XVII, x = $NHCOCH_3$)

Erwärmt man die vorstehend beschriebene Oxyverbindung mit Propionsäure, so entsteht eine gelb gefärbte Lösung, aus der sich beim Abkühlen und Anreiben oder nach längerem Stehen gelbe Nadeln ausscheiden. Diese lösen sich leicht in Alkohol und Eisessig, schwer in Benzol und Benzin. Sie werden am besten aus Propionsäure umkrystallisiert und schmelzen dann bei 194°. Die klare Schmelze erstarrt sofort wieder und zeigt nun den Schmelzpunkt des nachstehend beschriebenen Oxazolons (320°).

4,711 mg gaben 9,355 mg CO_2 und 2,548 mg H_2O.
7,870 mg „ 0,661 ccm N bei 20° und 766 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{14}O_5N_2$:		Gefunden:
C	54,16	54,16 %
H	5,64	6,04 „
N	10,52	10,53 „

Acetylamino-6-benzoxazolon-2 (XVIII, x = $NHCOCH_3$)

Die Propionyl-hydroxamsäure löst sich leicht in einem Überschuß von 2/n-Natronlauge auf. Aus der gelben Lösung wird durch Säuren ein amorphes Produkt ausgefällt, welches in den meisten gebräuchlichen Mitteln schwer löslich ist. Aus

Nitrobenzol erhält man kleine gelbe Krystalle, die bei 320° zusammenschmelzen.

3,554 mg gaben 7,335 mg CO_2 und 1,377 mg H_2O.
3,754 mg „ 0,465 ccm N bei 20° und 767 mm.

Berechnet für $C_9H_8O_3N_2$:		Gefunden:
C	56,25	56,29 %
H	4,16	4,33 „
N	14,58	14,56 „

Oxy-2-acetylamino-4-benzhydroxamsäure (XIX, x = $NHCOCH_3$)

Das Oxy-3-acetylamino-6-indoxazen geht beim Erhitzen mit 95prozent. Ameisensäure mit brauner Farbe in Lösung; beim Erkalten scheidet sich ein gelbes Produkt ab. Dieses wird zur Reinigung in kalter Sodalösung aufgenommen, von ungelösten braunen Flocken abfiltriert und mit Salzsäure wieder ausgefällt. Durch Umkrystallisieren aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle erhält man weiße Nadeln, die bei 218° schmelzen, leicht in Alkohol und Eisessig, schwer dagegen in Benzol oder Benzin löslich sind. Mit Propionsäureanhydrid gehen sie in die oben beschriebene Propionylverbindung (194°) über.

5,178 mg gaben 9,765 mg CO_2 und 2,258 mg H_2O.
4,392 mg „ 0,511 ccm N bei 21° und 757 mm.

Berechnet für $C_9H_{10}O_4N_2$:		Gefunden:
C	51,42	51,43 %
H	4,80	4,88 „
N	13,33	13,33 „

II. Abkömmlinge des Chlor-6-indoxazens

Chlor-6-indoxazen-carbonsäuremethylester-3 (V, x = Cl)

Das aus 5 g Nitroverbindung erhaltene rohe salzsaure Salz des Amino-6-indoxazen-carbonsäuremethylesters-3 (vgl. S. 243) wird mit 10 ccm konz. Salzsäure und 40—50 ccm Wasser versetzt und unter Eiskühlung bei höchstens 5° mit einer Lösung von 1,5 g Natriumnitrit in wenig Wasser diazotiert (Jodkaliumstärkepapier!). Diese Diazolösung, aus der sich das feste Diazoniumsalz in kleinen braunen Krystallen allmählich ausscheidet, wird unter Rühren in eine heiße Lösung von Kupfer-

chlorür[1]) gegossen. Unter starkem Schäumen entweicht der Stickstoff. Durch Einleiten von Wasserdampf treibt man die Chlorverbindung über; sie sammelt sich im Kühler und in der Vorlage als eine weiße krystalline Masse. In Benzin, Benzol, Eisessig und Aceton ist sie leicht, in Wasser schwer löslich. Aus Methanol erhält man lange farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 124°, die unzersetzt sublimieren.

5,017 mg gaben 9,858 mg CO_2 und 1,387 mg H_2O.
5,756 mg „ 0,382 ccm N bei 21° und 758 mm.
0,1154 g „ 0,0786 g AgCl.

Berechnet für $C_9H_6O_3NCl$:		Gefunden:
C	51,08	50,85 %
H	2,86	2,98 „
N	6,62	6,68 „
Cl	16,76	16,85 „

Chlor-6-indoxazen-carbonsäure-3 (VI, x = Cl)

Beim längeren Stehen des Methylesters mit 2/n-Natronlauge tritt Verseifung ein. Es bildet sich das Natriumsalz der Carbonsäure, welches beim Ansäuern die freie Säure liefert. Diese ist leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser. Aus Toluol erhält man kleine weiße Nadeln, die bei 171° unter Kohlendioxydabspaltung schmelzen; die Masse erstarrt wieder und zersetzt sich nunmehr erst über 300°.

Die Verseifung des Esters zur freien Säure erfolgt auch durch einstündiges Erwärmen im Wasserbad mit einer Mischung von 5 Tln. konz. Schwefelsäure und 1 Tl. Wasser; nicht dagegen durch längeres Erhitzen oder Kochen des Esters mit konz. Salzsäure.

5,382 mg gaben 9,622 mg CO_2 und 1,022 mg H_2O.
5,298 mg „ 0,316 ccm N bei 21° und 755 mm.

Berechnet für $C_9H_4O_3NCl$:		Gefunden:
C	48,61	48,76 %
H	2,04	2,12 „
N	7,09	6,88 „

[1]) Bereitet durch Kochen von 3,2 g Kupfersulfat, 1,8 g Kochsalz, 1 g Kupferdrehspänen, 10 ccm konz. Salzsäure und 2 ccm Wasser bis zur Farblosigkeit (Dauer etwa 1/2 Stunde).

Oxy-2-chlor-4-benzonitril (VIII, x = Cl)

Der Ester oder die freie Säure wird einige Zeit mit 2/n-Natronlauge zum Sieden erhitzt. Bei Zugabe von Salzsäure zu der klaren Flüssigkeit entweicht Kohlendioxyd, und das Nitril fällt in Flocken aus. Aus viel heißem Wasser erhält man lange weiße Nadeln; sie enthalten Krystallwasser, welches beim Trocknen der Substanz auf 110° abgegeben wird. Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Aceton, schwer dagegen in Benzin oder Benzol. Der Fließpunkt liegt bei 155°; die klare Schmelze wird beim weiteren Erhitzen auf 180—200° unter Übergang in ein gelbes Kyaphenin-derivat wieder fest.

4,947 mg gaben 9,954 mg CO_2 und 1,192 mg H_2O.
4,002 mg „ 0,812 ccm N bei 19° und 772 mm.

Berechnet für C_7H_4ONCl:		Gefunden:
C	54,72	54,88 %
H	2,63	2,69 „
N	9,13	9,26 „

Chlor-6-indoxazen-carbonsäurehydrazid-3 (IX, x = Cl)

1 g Ester wird mit 20 ccm Äthylalkohol im Sieden gehalten. Dabei geht der Ester zunächst in Lösung; schon nach kurzer Zeit aber fällt das Hydrazid in langen weißen Nadeln aus, die bald die ganze Flüssigkeit erfüllen. Nimmt ihre Menge nicht mehr zu, so wird abgesaugt und aus Alkohol oder Benzol umkrystallisiert. Schmp. 192° unter Zersetzung und Schwarzfärbung.

2,525 mg gaben 0,430 ccm N bei 20° und 757 mm.

Berechnet für $C_8H_6O_2N_3Cl$:		Gefunden:
N	19,86	19,76 %

Chlor-6-indoxazen-carbonsäureazid-3 (XI, x = Cl)

1 g Hydrazid wird in einer Mischung von 25 ccm Aceton und 25 ccm 2/n-Salzsäure zur Lösung gebracht und unter Umrühren mit 0,5 g Natriumnitrit (in wenig Wasser) versetzt. Die Abscheidung des Azids erfolgt bald in kleinen weißen Nadeln, die abgesaugt werden. Aus dem Filtrat läßt sich mit Wasser

eine weitere Menge Azid ausfällen. Es verpufft nicht beim Erhitzen und schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Benzin (60—70°) bei 142° unter Zersetzung.

2,495 mg gaben 0,549 ccm N bei 21° und 757 mm.

Berechnet für $C_8H_5O_2N_4Cl$:		Gefunden:
N	25,18	25,21 %

Di-(chlor-6-indoxazen-3)-harnstoff

Beim Erwärmen des Azids mit wenig Eisessig löst es sich unter Abgabe von Stickstoff. Nach Aufhören der Gasentwicklung krystallisiert beim Abkühlen der Lösung das Harnstofferivat aus. Es ist schwer löslich in Wasser, Alkohol, Benzol oder Toluol, läßt sich dagegen aus Xylol, dem etwas Nitrobenzol zugesetzt ist, oder aus Eisessig umkrystallisieren. Aus dem letztgenannten Medium erhält man kleine, zu Drusen vereinigte Nadeln, die bei 260° zu einer klaren Flüssigkeit zusammenschmelzen.

4,866 mg gaben 0,620 ccm N bei 20° und 778 mm.

Berechnet für $C_{16}H_8O_3N_4Cl_2$:		Gefunden:
N	14,78	15,10 %

Acetylamino-3-chlor-6-indoxazen (XIV, x = Cl)

1 g Azid wird mit 10 ccm Acetanhydrid und 5 Tropfen konz. Schwefelsäure im Wasserbade bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung erwärmt (1 Stunde). Aus der etwas braun gefärbten Lösung fällt beim Abkühlen die Acetylverbindung direkt aus; eine weitere Menge kann aus dem Filtrat durch Verdünnung mit Wasser gewonnen werden. Aus Eisessig erhält man feine Krystallnadeln, die bei 186° schmelzen und leicht von Alkohol, schwer von Benzol aufgenommen werden.

5,038 mg gaben 9,537 mg CO_2 und 1,490 mg H_2O.
4,032 mg „ 0,445 ccm N bei 20° und 773 mm.

Berechnet für $C_9H_7O_2N_2Cl$:		Gefunden:
C	51,31	51,68 %
H	3,35	3,31 „
N	13,31	13,07 „

Beim Erwärmen oder längerem Stehen der Acetylverbindung mit 2/n-Natronlauge findet Übergang in das

[Oxy-2′-chlor-4′-phenyl]-3-methyl-5-oxdiazol-1,2,4 (XV, x = Cl)

statt, welches sich beim Erkalten der alkalischen Lösung in Gestalt seines Natriumsalzes in weißen Nadeln abscheidet. Die freie Oxyverbindung wird beim Ansäuern erhalten und schmilzt bei 79°; sie ist leicht löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig, schwer in Wasser, Benzin oder Benzol. Die wäßrig-alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid eine intensive Blaufärbung.

5,490 mg gaben 10,395 mg CO_2 und 1,672 mg H_2O.

Berechnet für $C_9H_7O_2N_2Cl$:		Gefunden:
C	51,81	51,64 %
H	3,35	3,41 „

Amino-3-chlor-6-indoxazen (XII, x = Cl)

1 g der Acetylverbindung wird mit der noch heißen Mischung von 8 ccm konz. Schwefelsäure und 4 ccm Wasser übergossen und eine Stunde im siedenden Wasserbade erwärmt. Aus der Lösung, die etwas rötliche Farbe angenommen hat, wird das Amin mit Wasser gefällt. Es ist leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, schwer in Benzin. Man erhält durch Umkrystallisieren aus siedendem Wasser unter Zusatz von Tierkohle glänzende weiße Nadeln, die bei 135° schmelzen.

4,502 mg gaben 8,203 mg CO_2 und 1,218 mg H_2O.
4,584 mg „ 0,647 ccm N bei 19° und 766 mm.

Berechnet für $C_7H_5ON_2Cl$:		Gefunden:
C	49,86	49,70 %
H	2,99	3,03 „
N	16,62	16,63 „

III. Abkömmlinge des im Benzolkern nicht substituierten Indoxazens

Indoxazencarbonsäuremethylester-3 (V, x = H)

Das bei der Diazotierung des Amino-6-indoxazencarbonsäuremethylesters-3 (vgl. S. 253) erhaltene rohe Diazoniumchlorid wird abgesaugt, auf dem Wasserbade gut getrocknet und mit der 3- bis 4fachen Menge absoluten Alkohols vier Stunden zum Sieden erhitzt. Unter Stickstoffentwicklung erhält man eine klare Lösung, aus welcher der Ester nach dem Ver-

jagen des Alkohols mit Wasserdampf übergetrieben wird; er erstarrt in der Vorlage. Nach dem Umkrystallisieren aus wenig Methylalkohol oder Benzin bildet er farblose Nadeln vom Schmp. 69°.

In etwas besserer Ausbeute erhält man den Ester aus dem krystallisierten Diazoniumsulfat. Dieses wird wie folgt bereitet: 3,8 g Amin werden durch kurzes Kochen mit 110 ccm Alkohol und 8 ccm konz. Schwefelsäure in das Sulfat übergeführt. In die abgekühlte Suspension leitet man einen lebhaften Strom von N_2O_3 (aus Arsenik und Salpetersäure), bis das Salz vollständig gelöst ist. Das Diazoniumsulfat scheidet sich während oder meist kurz nach dieser Operation ab. Auf Zusatz von Äther fallen weitere Mengen. — Zur Überführung in den Indoxazencarbonsäureester suspendiert man das Diazoniumsulfat in 100 ccm Alkohol und versetzt mit etwas Kupferpulver; es beginnt sofort lebhafte Stickstoffabgabe. Zur Vervollständigung der Reaktion wird kurze Zeit auf dem Wasserbade erhitzt; dann filtriert man heiß vom Kupfer ab. Schließlich verjagt man den Alkohol mit Wasserdampf und treibt anschließend den Ester auf gleiche Weise über.

0,1174 g gaben 0,2628 g CO_2 und 0,0444 g H_2O.
3,218 mg „ 0,225 ccm N bei 18,5° und 772 mm.

Berechnet für $C_9H_7O_3N$:		Gefunden:
C	61,02	61,05 %
H	3,95	4,23 „
N	7,89	8,31 „

Indoxazen-carbonsäure-3 (VI, x = H)

Beim vorsichtigen Erhitzen des Esters mit 2/n-Natronlauge geht er in Lösung; auf Zugabe von Salzsäure wird die Indoxazencarbonsäure ausgefällt. Sie ist leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer dagegen in Benzin. Aus Benzol läßt sie sich umkrystallisieren. Die Krystalle schmelzen bei 140—141° unter Kohlensäureentwicklung; dabei erfolgt Übergang in das Salicylsäurenitril (Schmp. 98°).

4,245 mg gaben 9,175 mg CO_2 und 1,190 mg H_2O.

Berechnet für $C_8H_5O_3N$:		Gefunden:
C	58,90	58,95 %
H	3,03	3,13 „

Indoxazen-carbonsäurehydrazid-3 (IX, x = H)

3,6 g Ester werden mit 20 ccm Äthylalkohol und 1,6 g Hydrazinhydrat 3—4 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten gesteht die Lösung zu einem gelbbraunen Brei des Hydrazids. Der Stoff wird leicht von Eisessig oder Benzol aufgenommen, schwer dagegen von Benzin. Aus Alkohol weiße Nadeln vom Schmp. 143°.

3,249 mg gaben 0,679 ccm N bei 18° und 750 mm.

Berechnet für $C_9H_7O_2N_3$:		Gefunden:
N	23,73	24,19 %

Indoxazen-carbonsäureazid-3 (XI, x = H)

0,9 g Hydrazid werden in 10 ccm 2/n-Salzsäure und 30 ccm Wasser in Lösung gebracht. Zu ihr fügt man unter Umrühren 0,5 g Natriumnitrit in wenig Wasser. Das Azid fällt sofort als flockige Masse aus. Aus Benzin (60—70°) erhält man weiße Nadeln vom Schmp. 95°.

1,686 mg gaben 0,443 ccm N bei 21,5° und 741 mm.

Berechnet für $C_9H_4O_2N_4$:		Gefunden:
N	29,79	29,71 %

symm. Di-[indoxazen-3]-harnstoff

1 g Azid wird mit 5 ccm Eisessig im Wasserbade erwärmt. Die klare Lösung entwickelt lebhaft Stickstoff und beginnt bald farblose Nadeln auszuscheiden. Wenn die Reaktion beendet ist ($^1/_2$ Stunde), ist alles zu einem Brei erstarrt. Man saugt ab und wäscht mit Eisessig. Die Krystalle schmelzen bei 244° und sind wenig löslich in Alkohol und Benzol, leicht in Nitrobenzol.

4,980 mg gaben 11,232 mg CO_2 und 1,535 mg H_2O.

Berechnet für $C_{16}H_{10}O_3N_4$:		Gefunden:
C	61,20	61,52 %
H	3,43	3,45 „

Amino-3-indoxazen (XII, x = H)

0,8 g Azid werden in einer Mischung von 10 ccm Eisessig und 10 ccm Wasser bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung verkocht. Die filtrierte Lösung wird zur Trockne ein-

gedampft; das hinterbleibende essigsaure Salz wird zur Abscheidung der freien Base mit Sodalösung angerührt. Das abgeschiedene Amin wäscht man gründlich mit Wasser aus. Es ist leicht löslich in Alkohol und Benzol. Aus Wasser läßt es sich umkrystallisieren. Die farblosen Nadeln schmelzen bei 110°.

3,835 mg gaben 8,830 mg CO_2 und 1,550 mg H_2O.
1,775 mg „ 0,388 ccm N bei 21° und 741 mm.

Berechnet für $C_7H_6ON_2$:		Gefunden:
C	62,69	62,79 %
H	4,48	4,52 „
N	20,90	21,24 „

Acetylderivat (XIV, x = H). Das Amin wird mit etwas Acetanhydrid aufgekocht; es entsteht eine klare Lösung, aus der beim Verdünnen mit etwas Wasser die Acetylverbindung ausfällt. Diese bildet nach dem Umkrystallisieren aus Wasser oder Benzol lange feine verfilzte Nädelchen vom Schmp. 155 bis 156°, die sich leicht in Alkohol, schwer in Benzin lösen.

4,470 mg gaben 9,995 mg CO_2 und 1,845 mg H_2O.

Berechnet für $C_9H_8O_2N_2$:		Gefunden:
C	61,34	60,98 %
H	4,58	4,62 „

Mitteilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie und Pharmazie der Universität Leipzig

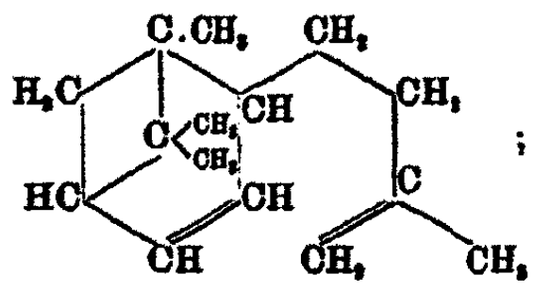
Untersuchungen in der Mono- und Sesquiterpenreihe

10. Abhandlung[1]): Zur Konstitution der aktiven Caryophyllene

Von Ernst Deussen und Paul Hacker

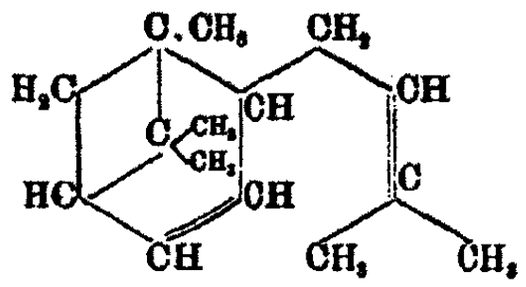
(Eingegangen am 6. April 1929)

In einer früheren Abhandlung[2]) konnte gezeigt werden, daß bei der Ozonisierung von γ-Caryophyllen in Chloroformlösung neben anderen Spaltprodukten Bernsteinsäure auftritt; infolgedessen gaben wir dem γ-Caryophyllen eine von der Semmlerschen etwas abweichende Formulierung der Seitenkette, nämlich diese:



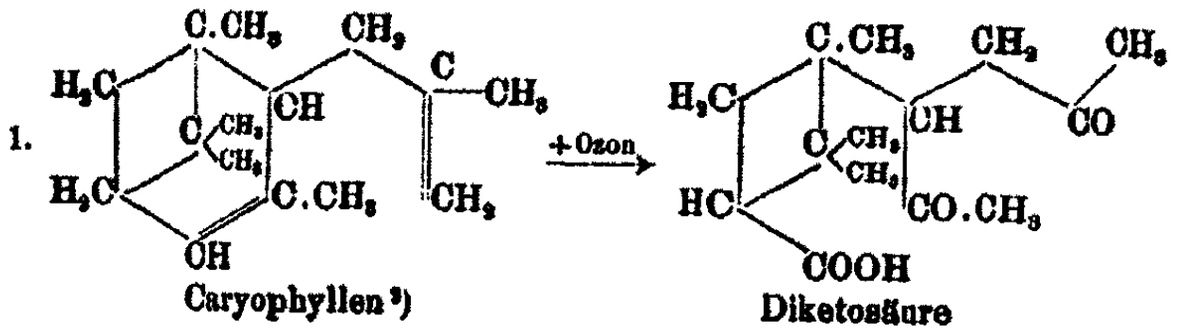
;

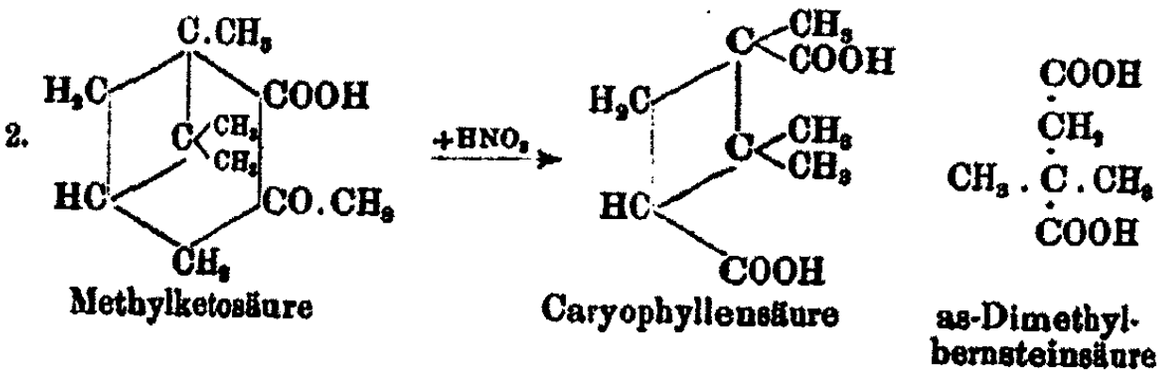
dem β-Caryophyllen, das in naher Beziehung zum γ-Kohlenwasserstoff steht[3]), ist dann folgende Formel zu erteilen:



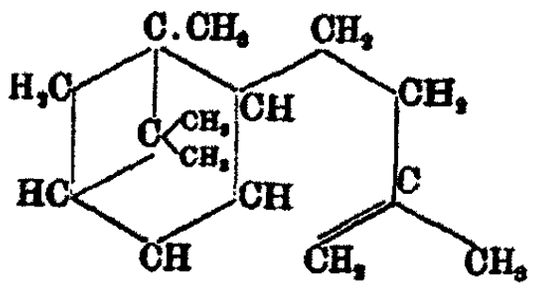
[1]) Dies. Journ. [2] 120, 119, Anm. 1 (1928).
[2]) Dies. Journ. [2] 117, 273 (1927).
[3]) Dies. Journ. [2] 114, 73 (1926).

Im Hinblick auf die Ergebnisse unserer im folgenden beschriebenen Untersuchungen ist es angebracht, die von Semmler[1]) bei der Ozonisierung von Caryophyllen abgeschiedene Caryophyllensäure in ihrem Verhalten zu skizzieren, soweit dies von ihm geschehen ist. Der Abbau zu der Caryophyllensäure gelang ihm mit Hilfe von Salpetersäure sowohl wie von Natriumhypobromit und von Permanganat und wird von ihm durch folgende Formelbilder wiedergegeben:

1. 

2. 

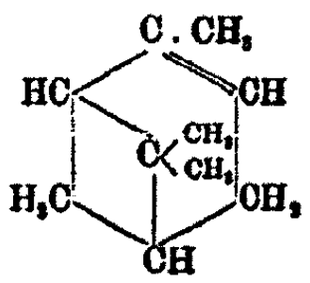
Die Entstehung der Bernsteinsäure läßt sich aus der Semmlerschen Formel nur schwer ableiten, dagegen ungezwungen aus der von uns aufgestellten:



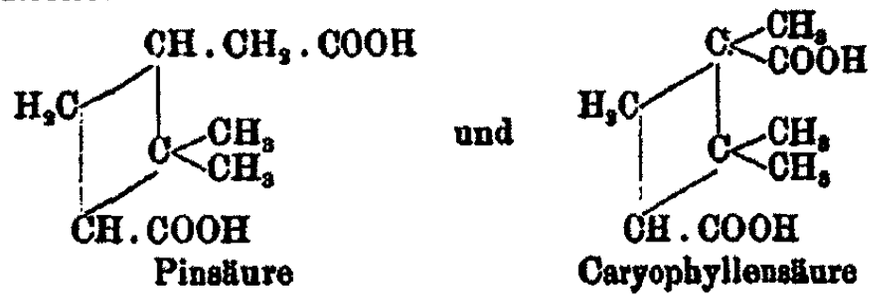
[1]) Ber. 44, 3657 (1911).

[2]) Die alte Semmlersche Formel.

Was den Nachweis der as-Dimethylbernsteinsäure (siehe unter 2.) anbetrifft, so ist zu sagen, daß unter den Oxydationsprodukten des Caryophyllens vor längerer Zeit von **Haarmann**[1]) sowohl wie von **Deußen-Klemm**[2]) diese Säure aufgefunden und identifiziert wurde. Bei all diesen früheren Versuchen war man von einem Caryophyllengemisch ausgegangen; 1927 konnten wir[3]) an dem einheitlich zusammengesetzten γ-Caryophyllen zeigen, daß es ein dimethyliertes C-Atom besitzen muß. Von den unter 1. und 2. genannten Abbauverbindungen kommt der Caryophyllensäure für die Konstitutionsermittlung des Caryophollens die größte Bedeutung zu. Das von **Semmler** für die aktiven Caryophyllene erstmalig vorgeschlagene Ringsystem gleicht dem des Pinens mit seinem in einem Sechsring eingelagerten Tetramethylenring:



Da die durch Oxydation erhaltene Caryophyllensäure in manchem Ähnlichkeit mit der isomeren Pinsäure zeigte, nahm **Semmler** den Vierring an; die Atomgruppierung in dem Ringsystem der beiden Säuren wird durch die folgenden Formelbilder veranschaulicht:



Pinsäure — Caryophyllensäure

Über das chemische und physikalische Verhalten der Caryophyllensäure macht **Semmler** folgende Angaben. Sie ist wie die Pinsäure zweibasisch, bildet im Gegensatz zur Pinsäure ein Anhydrid, wird in Übereinstimmung mit dieser von hochprozentiger Salpetersäure nicht angegriffen und bildet ein weiß-

---

[1]) Ber. **42**, 1062 (1909).
[2]) Ann. Chem. **369**, 52 (1909).
[3]) Dies. Journ. [2] **117**, 284 (1927).

körniges Silbersalz und ein hellblau gefärbtes Kupfersalz. Die Molekularrefraktion des optisch aktiven Dimethylesters der Caryophyllensäure gab einen mit der Theorie gut übereinstimmenden Wert.[1]) Bei diesen Abbauversuchen zur Konstitutionsermittlung des Caryophyllens ging Semmler wie gesagt von dem wenig einheitlichen Rohcaryophyllen aus; dies zeigte sich u. a. auch an dem Verhalten des abgeschiedenen Caryophyllenozonides. Durch Anwendung des einheitlich zusammengesetzten γ-Caryophyllens beim Ozonisieren gelangten wir zu dem einheitlich zusammengesetzten γ-Caryophyllenozonid $C_{15}H_{24}O_6$.[2]) Da die Struktur der Seitenkette im γ- und β-Caryophyllenmolekül im wesentlichen als gesichert gelten kann, so bestand für unsere weiteren Untersuchungen die Aufgabe darin, den Abbau des γ-Caryophyllens bis zu der Caryophyllensäure und Beweise für ihre Ringstruktur zu erbringen.

Um das Caryophyllenozonid zu zersetzen, mußte es Semmler mit Eisessig erhitzen. Neueren Arbeiten von Verley[3]) ist zu entnehmen, daß die Lage der Doppelbindungen bei der Zersetzung der Ozonide sich verschieden auswirken kann; außerdem spielt die Art der Zersetzung noch eine Rolle. Wie früher wurde von uns das Einleiten des ozonhaltigen Sauerstoffs in die Chloroformlösung des γ-Caryophyllens bei einer Temperatur von etwa -15^0 C vorgenommen, darauf das Lösungsmittel bis zu $^3/_4$ im Vakuum abgedunstet und dann mit strömendem Wasserdampf die Zersetzung des Ozonids langsam und vorsichtig eingeleitet. Im Verlauf dieser Untersuchungen wurde darauf verzichtet, eine Trennung der mit Wasserdampf nicht flüchtigen Anteile in differente und indifferente herbeizuführen; sie wurden ohne weiteres der Oxydation mit Salpetersäure unterworfen. Die dabei erhaltene Rohcaryophyllensäure wurde zur Reinigung in das Bleisalz übergeführt, dieses mit Schwefelwasserstoff zerlegt und die so vorgereinigte Säure durch Destillation im Hochvakuum gereinigt; Ausbeute betrug rund

---

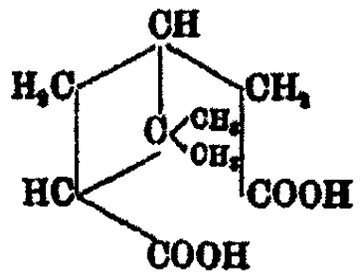
[1]) Semmler [Ber. 44, 3657 (1911)] hat den für die Molekularrefraktion gefundenen Werte ohne weiteren Hinweis die molekulare Exaltation von etwa 0,4 Einheiten für den Vierring (vgl. Roth-Eisenlohr, Leipzig 1911, S. 83) zugerechnet.

[2]) Dies. Journ. [2] 117, 286 (1927).

[3]) Bull. soc. chim. France 43, 854 nach Chem. Zentralbl. 1928, II, 2000.

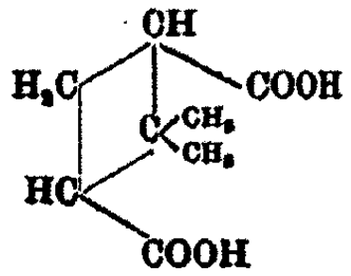
15%, auf γ-Caryophyllen berechnet. Aus dem caryophyllensauren Kali wurde das Silbersalz hergestellt, dessen Analyse glatt auf $C_9H_{12}O_4Ag_2$ stimmende Werte ergab.

Von Cyclobutanverbindungen kennen wir außer der Pinsäure noch die Norpinsäure. Die nahen Beziehungen beider Säuren treten bei der Gegenüberstellung ihrer Konstitutionsformeln klar zutage:



Pinsäure

und



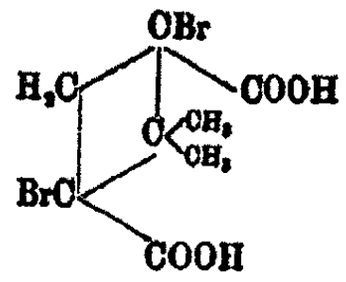
Norpinsäure

Pinsäure wurde von A. v. Baeyer[1]) mit Hilfe von Phosphortribromid und Brom bromiert, wobei vorzugsweise Monobrompinsäure entstand; Norpinsäure, in gleicher Weise behandelt, gab Werte, die etwas unterhalb des Bromgehaltes einer Dibromsäure lagen. v. Baeyer äußert sich hierüber folgendermaßen: „Dies Verhalten ist in Übereinstimmung mit den Formeln der Pinsäure und der Norpinsäure; die unsymmetrisch gebaute Pinsäure lieferte zunächst vorzugsweise Monobromderivat, während die symmetrische Norpinsäure von vornherein zweimal bromiert wird.“ Die Norpinsäure wurde auch von Perkin und Simonsen[2]) bromiert, indem sie die Säure zuerst vermittelst Phosphorpentachlorids in das Norpinsäurechlorid überführten und dieses dann mit Brom bei Temperaturen bis zu 120° behandelten. Das bromierte Säurechlorid wurde durch Eis zersetzt. Der Bromgehalt lag bei dieser gebromten Norpinsäure gleichfalls unterhalb des für Dibromnorpinsäure berechneten Wertes. Perkin und Simonsen nehmen an, daß es die 1,3-Dibromnorpinsäure ist, indem sie sich auf die Tatsache stützen, daß das Bromierungsprodukt bei der Reduktion mit Natriumamalgam in Sodalösung Norpinsäure wieder lieferte. Die Formel für die 1,3-Dibromsäure geben sie folgendermaßen wieder:

---

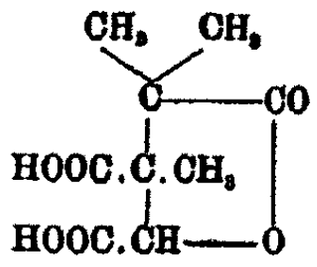
[1]) Ber. 29, 1908 u. 2788 (1896).

[2]) Journ. Chem. Soc. 95, 1177 (1909).



Ein Vorversuch mit der Caryophyllensäure lehrte uns, daß sie, gelöst in Chloroform oder in Essigester, Bromlösung nicht entfärbte, auch nicht beim Erwärmen. Die Bromierung der Caryophyllensäure wurde deshalb nach der Perkinschen Vorschrift versucht und zwar das eine Mal mit der für die Aufnahme von 1 Atom, das andere Mal für die Aufnahme von 2 Atomen berechneten Menge Brom. In beiden Fällen zeigte das Bromierungsprodukt einen Bromgehalt, der etwas unterhalb des für 1 Atom bzw. 2 Atomen berechneten Wertes lag. Man sieht, daß die Caryophyllensäure nur bei energischer Bromierung Brom aufnimmt, was im Einklange mit der Ringnatur dieser Säure steht. Ihre Beständigkeit gegen Salpetersäure wurde oben bereits erwähnt; auch ihr Verhalten gegen Permanganat in schwefelsaurer Lösung zeugt von einer großen Beständigkeit des Kohlenstoffgerüstes: selbst bei Anwendung von 50 prozent. Schwefelsäure und bei einer bis zu 50° C gesteigerten Temperatur konnte nach einer 6 stündigen Oxydation ein Teil der Caryophyllensäure unverändert wiedergewonnen werden.

Um eine Ringsprengung einzuleiten, wurde die Kalischmelze in der Ausführung angewendet, wie sie Bredt[1]) bei der Camphoransäure angibt, der die folgende Konstitution zugeschrieben wird:

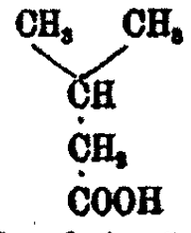


Die Camphoransäure liefert bei der Kalischmelze Trimethylbernsteinsäure und Oxalsäure.

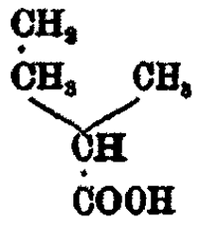
---

[1]) Ann. Chem. 299, 159 (1898).

Caryophyllensäure wurde nach der Bredtschen Vorschrift zusammen mit überschüssigem Kali langsam auf 150°, bis zu 180° ansteigend, erhitzt. Die mit Wasser aufgeweichte Reaktionsmasse wurde nach Ansäuern mit Schwefelsäure der Wasserdampfdestillation so lange unterworfen, bis das Destillat blaues Lackmuspapier nicht mehr rötete. Aus 3 g Caryophyllensäure resultierten, wie bei einem Versuche festgestellt wurde, 1,8 g mit Wasserdampf flüchtige Säuren und 1,0 g nichtflüchtige. Der mit Wasserdampf flüchtige Säureanteil roch nach Baldriansäure. Durch Darstellung der Ca- und Ag-Salze konnte nachgewiesen werden, daß es sich um ein Gemisch von Essigsäure mit einer der isomeren Baldriansäuren handelte. Der Nachweis der Essigsäure war leicht zu führen, schwieriger war es zu entscheiden, welche der isomeren Baldriansäuren vorlag. Die normale Säure schied in Anbetracht der Ringnatur der Caryophyllensäure von vornherein aus, die krystallinische Trimethylessigsäure kam kaum in Frage, viel eher die Isovaleriansäure oder die Methyläthylessigsäure. Von diesen beiden Säuren war die Isovaleriansäure wegen des Vorhandenseins eines dimethylierten C-Atoms im Molekül besonders in Betracht zu ziehen, da, wie eingangs erwähnt, wir vor nicht zu langer Zeit bei der Oxydation der γ-Caryophyllencyclopropansäure as-Dimethylbernsteinsäure erhalten hatten.[1]) Es mögen die Formeln der Isovaleriansäure und der Methyläthylessigsäure gegenübergestellt werden:



Isovaleriansäure

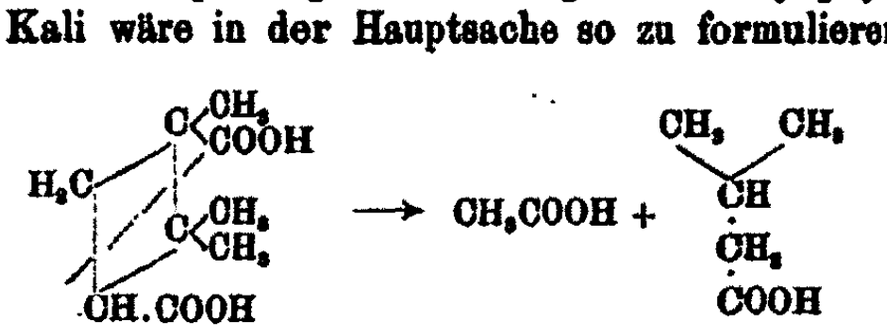


Methyläthylessigsäure

Charakteristische Merkmale zur Unterscheidung dieser beiden Säuren gibt es wenig. Methyläthylessigsäure kommt in optisch aktiver und inaktiver Form vor. Für die von uns abgeschiedene Baldriansäure wurde wohl optische Inaktivität nachgewiesen, die Möglichkeit einer Racemisierung bei dem

[1]) Dies. Journ. [2] 117, 284 (1927).

Schmelzprozesse mit Kali ist aber in Betracht zu ziehen. Jedenfalls darf aus der von uns festgestellten Inaktivität nicht ohne weiteres auf die inaktive Isovaleriansäure geschlossen werden. Auch der oxydative Abbau liefert nach den Literaturangaben keine verläßlichen Unterlagen zur Unterscheidung der Isomerie. Charakteristisch ist das Verhalten frisch dargestellter Salze der Isovaleriansäure: in trockenem Zustande fast geruchlos, nehmen sie nach einiger Zeit den Geruch der Isovaleriansäure an — eine Beobachtung, die wir bei den aus vorliegender Baldriansäure hergestellten Salzen des öfteren machten. Weitere Bestätigung für unsere Annahme, daß Isovaleriansäure vorlag, erhielten wir, als zum Vergleiche aus käuflicher, gereinigter Isovaleriansäure die entsprechenden Salze dargestellt wurden. Zur Unterscheidung der Isovaleriansäure von inaktiver Methyläthylessigsäure wurde das Verhalten der Bariumsalze herangezogen. Das Bariumsalz der inaktiven Methyläthylessigsäure ist bis jetzt noch nicht in krystallinischer Form erhalten worden, das der Isovaleriansäure kommt bei langsamem Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure allmählich krystallinisch in Form von Plättchen und auch in zugespitzten Nadeln heraus. Es gelang uns durch Neutralisation der untersuchten Baldriansäure mit Baryt ein in Plättchen und in Nadeln krystallisierendes Bariumsalz zu erhalten. Nach allem bisher Vorgebrachten dürfen wir annehmen, daß es sich bei der aus der Kalischmelze erhaltenen Baldriansäure um die Isovaleriansäure (Isopropylessigsäure) handelt. Die Spaltung des Vierrings der Caryophyllensäure durch Kali wäre in der Hauptsache so zu formulieren:



Weiteren Untersuchungen muß es vorbehalten bleiben, das Verhalten der analog gebauten Pinsäure und Norpinsäure bei der Kalischmelze zu prüfen, da hierüber bis jetzt nichts bekannt geworden ist.

Versuchsteil

Über die Ozonisierung des γ-Caryophyllens

Unseren früheren Angaben[1]) ist folgendes zuzufügen. Das angewendete γ-Caryophyllen stammt wie vordem aus den Mutterlaugen, die bei der Darstellung des blauen β-Caryophyllennitrosits aus Caryophyllen zurückblieben; es zeigte nach mehrmaligem sorgfältigen Fraktionieren im Vakuum α-Werte von −21,90° bis −22,10°.

Je 20 g des γ-Kohlenwasserstoffs wurden in 160 g reinem und trockenem Chloroform gelöst. Der Ozon–Sauerstoffstrom, der diesmal von einem wirksameren Ozonisierungsapparat geliefert wurde, hatte eine Strömungsgeschwindigkeit von 4 bis 5 Blasen in der Sekunde. Das Einleitungsgefäß wurde wie früher durch eine Eis–Kochsalzmischung gekühlt. Die Dauer der Ozonisierung bis zur Brombeständigkeit der Chloroformlösung betrug etwa 15 Stunden (früher bei Anwendung von 10 g γ-Caryophyllen etwa 50 Stunden). Durch Versuche war das Gewichtsverhältnis von Caryophyllen zu Chloroform auf 1:8 festgelegt worden. Wurde weniger Chloroform genommen, so erstarrte gegen Ende der Reaktion die Lösung gallertartig, wodurch die Ozonaufnahme erschwert wurde. Ein Mehr an Lösungsmittel trug zur Beschleunigung der Reaktion keineswegs bei. Nach beendeter Ozonisierung wurde die Chloroformlösung in einem geräumigen Becherglase, das sich in einem leeren Exsiccator befand, mittels Vakuums auf etwa $^3/_4$ des ursprünglichen Volumens abgedunstet und darauf in einem geschlossenen Exsiccator an einem kühlen, dunklen Orte bis zur Weiterverarbeitung aufbewahrt. Das aus 40 g γ-Caryophyllen stammende, chloroformhaltige Ozonisierungsprodukt wurde zusammen mit wenig Wasser der Wasserdampfdestillation unterworfen in der Weise, daß zu Beginn ein schwacher Dampfstrom eingeleitet wurde, bis vollständige Zersetzung des Ozonids eingetreten war, was eine halbe Stunde dauerte. Darauf wurde die Stärke des Wasserdampfstromes allmählich gesteigert. Anfangs ging mit dem Wasserdampf nur Chloroform über, nach einiger Zeit die a. a. O. S. 286 erwähnten

[1]) Dies. Journ. [2] 117, 285 (1927).

riechenden Anteile. Das Kondenswasser reagierte stark sauer. Nach einer 5—6 stündigen Dauer der Destillation reagierte das Kondenswasser nur noch schwach sauer, worauf die Destillation abgebrochen wurde.

Untersuchung der mit Wasserdampf flüchtigen und der nichtflüchtigen Anteile

Die mit Wasserdampf flüchtigen Anteile. Diese Anteile enthielten Ameisensäure und das fruchtartig riechende Öl, das, wie früher[1]) gefunden wurde, ein bei 207° sich zersetzendes Semicarbazon gab; auf Grund einer N-Analyse dieses Semicarbazons wurde die Zusammensetzung des Ketons vorläufig zu $C_8H_{14}O$ angenommen. Bei der erneuten Untersuchung standen uns 2 g dieses angenehm fruchtartig riechenden Öles zur Verfügung (Ausbeute aus 40 g γ-Caryophyllen). Diese Menge wurde durch eine zweimalige Vakuumdestillation in 2 Anteile zerlegt vom $Sdp._{11\ mm}$ 85—90° und 140—145°; der 1. Anteil zeigt den Geruch nach Pfefferminz- und Rautenöl, der 2. war fast geruchlos. Beide Fraktionen wurden mit Semicarbazid umgesetzt.

1. Anteil vom $Sdp._{11\ mm}$ 85—90°. 0,15 g dieser Fraktion, in wenig Alkohol gelöst, wurde mit einer Lösung von 0,3 g Semicarbazidhydrochlorid und 0,3 g Kaliumacetat in 1,3 ccm Wasser angesetzt, worauf sofort eine krystalline Ausscheidung eintrat. Nach 24 Stunden wurden die Krystalle abgesaugt, mit 70 prozent. Alkohol gewaschen und auf Ton getrocknet: Schmp. 170°. Durch weitere Reinigung erhöhte sich der Schmelzpunkt nicht.

4,068 mg gaben 9,270 g CO_2 und 3,600 mg H_2O.
4,050 mg „ 0,666 ccm feuchten N bei 22° und 761 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{21}ON_3$:		Gefunden:
C	62,59	62,13 %
H	10,03	9,92 „
N	19,92	19,05 „

Die Analyse stimmt bis auf den zu niedrig gefundenen N-Gehalt auf ein Semicarbazon der Formel $C_{11}H_{21}ON_3$; es dürfte diesem Semicarbazon ein Keton von der Zusammen-

[1]) Dies. Journ. [2] 117, 287 (1927).

setzung $C_{10}H_{18}O$ zugrunde liegen. Ein Keton gleicher Zusammensetzung und gleichen chemischen Verhaltens beschreibt Semmler bei den Spaltprodukten des Rohcaryophyllenozonids; den Schmelzpunkt des von ihm dargestellten Semicarbazons gibt er zu 176° an. Unsere Ausbeute an dem Keton = rund 1% aus γ-Caryophyllen.

2. Anteil vom $Sdp._{11\ mm}$ 140—145°. Diese Fraktion wurde mit Semicarbazid in der gleichen Weise wie unter 1 angegeben angesetzt. Ausscheidung eines krystallinen Körpers erfolgte langsam innerhalb mehrerer Stunden. Weiterbehandlung wie oben angegeben. Aus 0,2 g Fraktion wurde 0,22 g Semicarbazon erhalten; es zersetzt sich glatt bei 210° und war in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich.

4,075 mg gaben 8,120 mg CO_2 und 3,090 mg H_2O.
4,180 mg „ 0,874 ccm feuchten N bei 22° und 762 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{25}O_2N_5$:		Gefunden:
C	54,22	54,36 %
H	8,46	8,49 „
N	27,11	24,25 „

Während die C- und H-Werte gut mit der Theorie übereinstimmen, wurde der N-Gehalt um 3% zu niedrig gefunden. Nach dem C- und H-Gehalt zu schließen, dürfte ein Disemicarbazon vorliegen, dem eine Verbindung $C_{13}H_{20}O_2$ zugrunde liegt. Ob diese Verbindung mit dem von Semmler abgeschiedenen Diketon $C_{12}H_{20}O_2$, das ein bei 219° schmelzendes Semicarbazon gibt, identisch ist, läßt sich noch nicht entscheiden, zumal da die analytischen Daten, die Semmler anführt, mit der Theorie nicht ganz stimmen. Hervorzuheben ist, daß die beiden Ketone $C_{10}H_{18}O$ und $C_{12}H_{20}O_2$ von Semmler als Spaltstück des Rohcaryophyllenozonids beschrieben und auf einen substituierten Tetramethylenring zurückgeführt wurden; durch Oxydation des Diketons $C_{12}H_{20}O_2$ erhielt Semmler neben Caryophyllensäure as-Dimethylbernsteinsäure.

Die mit Wasserdampf nicht flüchtigen Anteile. Aus den indifferenten (neutralen) Anteilen war von uns früher (a. a. O. S. 288) ein hellgelbes Öl abgetrennt worden, das an der Luft leicht saure Reaktion annahm; es gab ein gegen 120° sich zersetzendes Semicarbazon, das sich von einem Keton $C_{10}H_{16}O_3$ ableitete. Wie wir erneut feststellen konnten, bot

die Reinigung dieses Ketons erhebliche Schwierigkeiten. Nach Trennung der saueren (differenten) Anteile von den indifferenten durch achtmaliges Ausschütteln der ätherischen Lösung mit Sodalösung wurde der Äther im Vakuum fast ganz eingedunstet. Durch die Verdunstungskälte erstarrte der Rückstand krystallinisch. Die stark abgekühlten Krystalle wurden von der gelblichen Mutterlauge getrennt; bei Zimmertemperatur zerflossen sie zu einem Öle, das sowohl mit Semicarbazid wie mit Thiosemicarbazid angesetzt wurde. Das gelblichweiße Semicarbazon zersetzte sich, wie früher angegeben, gegen 120° unter Aufblähen. Das Thiosemicarbazon wurde in folgender Weise gewonnen. Die erkaltete Lösung von 0,16 g Thiosemicarbazon in wenig heißem Wasser wurde zu 0,2 g des indifferenten Öles gegeben und nach Bedarf einige Tropfen Alkohol. Nach zweitägigem Stehen der Reaktionsflüssigkeit filtrierten wir von den geringen Mengen einer amorphen Ausscheidung ab, worauf das Filtrat unter Kühlung tropfenweise mit Wasser versetzt wurde. Es bildete sich sofort ein feinkrystalliner Niederschlag, der auf Ton getrocknet wurde. Die Verbindung fällten wir aus ihrer Lösung in Chloroform durch Benzol; so gereinigt schmolz das farblose, feinkrystalline Pulver bei 121° unter Gelbfärbung, bei 165° trat völlige Zersetzung ein.

4,295 mg gaben 7,460 mg CO_2 und 2,710 mg H_2O.
4,480 mg „ 0,818 ccm feuchten N bei 23° und 757 mm.

Berechnet für	$C_{11}H_{19}O_2SN_3$:	$C_{12}H_{22}OS_2N_6$:	Gefunden:
C	51,39	43,65	47,36 %
H	7,45	6,72	7,06 „
N	16,35	25,47	20,84 „

Die gefundenen Werte liegen zwischen den für ein Monothiosemicarbazon und Dithiosemicarbazon berechneten. Das Thiosemicarbazon scheint sich demnach von einer Verbindung $C_{10}H_{18}O_3$ abzuleiten.

Darstellung der Caryophyllensäure

Wie eingangs erwähnt, erhielt Semmler die Caryophyllensäure bei der Oxydation der meisten von ihm abgeschiedenen Spaltprodukte des Rohcaryophyllenozonids, z. B. der Ketocarbonsäure $C_{11}H_{18}O_3$ [1]): „Je 10 g reine Säure wurden mit

[1]) Ber. 44, 3663 (1911).

120 ccm 27 prozent. Salpetersäure auf dem Wasserbade erhitzt. Bei ungefähr 90° beginnt unter Entweichen nitroser Gase eine äußerst lebhafte Reaktion und das bisher ungelöste Öl geht allmählich in Lösung. Die Reaktion ist nach 6 Stunden beendet. Nach Abkühlen wird die Salpetersäurelösung unter Eiskühlung vorsichtig genau neutralisiert und die Säure in Form ihres weißen körnigen Silbersalzes isoliert, das abgenutscht und auf Ton getrocknet wurde. Das Silbersalz wurde entweder direkt auf freie Säure oder auf Methylester verarbeitet."

Das Ozonid des γ-Caryophyllens wurde wie S. 269 angegeben von uns mit Wasserdampf vorsichtig zersetzt. Anfangs nahmen wir eine Trennung der mit Wasserdampf nicht flüchtigen Spaltprodukte in differente und indifferente vor; die letzteren wurden, wie vorstehend angegeben, mit Semicarbazid angesetzt, die differenten zu Oxydationsversuchen mit Salpetersäure benutzt. Im Verlaufe dieser Oxydationsversuche sind wir aus praktischen Gründen dazu übergegangen, die mit Wasserdampf nicht flüchtigen Anteile ohne vorhergehende Trennung zur Darstellung der Caryophyllensäure zu verwenden.

Je 20—30 g der mit Wasserdampf nicht flüchtigen öligen Anteile wurden in einem geräumigen Erlenmeyerkolben mit 100—150 ccm 27 prozent. Salpetersäure auf dem Wasserbade bis gegen 90° erhitzt. Unter Entweichen nitroser Gase begann die von Semmler erwähnte Reaktion, die durch Entfernen des Gefäßes vom Wasserbade und Eintauchen in kaltes Wasser gemildert wurde; das bis dahin ungelöste Öl ging allmählich in Lösung. Von nun an wurde das Reaktionsgemisch alle 15 Minuten kräftig geschüttelt, wobei jedesmal wieder nitrose Dämpfe auftraten. Nach Bedarf wurde frische Salpetersäure zugefügt; insgesamt wurden 240—360 ccm Salpetersäure verbraucht. Das Ausbleiben der rotbraunen Dämpfe beim Schütteln des Reaktionsgefäßes sahen wir als Endpunkt der Oxydation an. Die Versuchsdauer betrug mehrere Tage. Die überschüssige Salpetersäure wurde darauf durch mehrmaliges Abdampfen mit Wasser möglichst entfernt. Der Verdampfungsrückstand, der einen zähen gelben Sirup darstellt, wurde zur Entfernung der letzten Anteile freier Salpetersäure in heißem Wasser gelöst und nach dem Erkalten der Lösung mit Natron-

lauge neutralisiert und zwar soweit, daß blaues Lackmuspapier nicht mehr gerötet und rotes mäßig gebläut würde. Die auf etwa 60° erwärmte Natronlösung wurde mit überschüssigem Bleiacetat gefällt, der Bleiniederschlag nach dem Erkalten abgenutscht und mit kaltem Wasser nachgewaschen, bis die Gelbfärbung des Filtrats verschwand. Den trockenen Bleiniederschlag pulverisierten wir, suspendierten ihn in absolutem Äther und fällten mit Schwefelwasserstoff das Blei als Bleisulfid. Die ätherische Säurelösung wurde portionsweise in einem Hochvakuumkolben vom Lösungsmittel befreit und der Verdampfungsrückstand im Hochvakuum auf etwa 120° erhitzt. Hierbei setzten sich in der Vorlage geringe Mengen von Krystallen fest, die entfernt wurden; sie bestanden aus Bernsteinsäureanhydrid vom Schmp. 125°. Bei dem darauffolgenden Erhitzen des Hochvakuumkolbens ging zwischen 160—170° die Hauptmenge des Kolbeninhalts über. Das Destillat wurde einer nochmaligen Destillation im Hochvakuum unterworfen, wobei sich nur noch Spuren von Bernsteinsäureanhydrid abschieden. Ausbeute an Destillat durchschnittlich 15%, berechnet auf γ-Caryophyllen. Die durch zweimalige Destillation gereinigte Säure, die bei Zimmertemperatur von äußerst zähflüssiger Beschaffenheit war, wurde in heißem Wasser gelöst und die Lösung mit Kalilauge neutralisiert. Hierbei trat ein Punkt ein, bei dem rotes Lackmuspapier schwach gebläut und blaues noch gerötet wurde. Überließ man die eingeengte Lösung sich selbst, so bildeten sich farblose krystallinische Plättchen von vermutlich saurem caryophyllensauren Kali. Die mit Wasser abgespülten Krystalle zeigten nach Trocknen auf Ton saure Reaktion und waren in Wasser schwer löslich. Das Kalisalz wurde mittels Silbernitratlösung in die Silberverbindung übergeführt und diese analysiert.

0,2206 g gaben 0,2200 g CO_2 und 0,0596 g H_2O.
0,0711 g „ 0,0385 g Ag.

Berechnet für $C_9H_{12}O_4Ag_2$:		Gefunden:
C	27,01	27,2 %
H	3,03	3,02 „
Ag	53,95	54,15 „

Die Analyse weist auf caryophyllensaures Silber.

Die nach Abtrennung des sauren Kaliumsalzes der Caryo-

phyllensäure verbliebene Mutterlauge wurde mit Kalilauge so weit versetzt, bis eine Probe blaues Lackmuspapier nicht mehr rötete und rotes stärker bläute. Beim Einengen dieser Kalilösung fand eine Ausscheidung zerfließlicher Krystalle statt, deren Abtrennung nicht möglich war. Deshalb wurde die wäßrige Lösung mit Silbernitrat umgesetzt und das trockene Silbersalz analysiert.

0,4166 g gaben 0,4120 g CO_2, 0,1127 g H_2O und 0,2235 g Ag.

Berechnet für $C_9H_{11}O_4Ag_1$:		Gefunden:
C	27,01	26,98 %
H	3,03	3,03 „
Ag	53,95	53,65 „

Auch diese Analyse zeigt, daß es sich um das Silbersalz der Caryophyllensäure handelt.

Die durch zweimalige Destillation gereinigte Caryophyllensäure zeigte in 10prozent. Essigesterlösung bei 13° ein α von +5,40°. Semmler fand für den von ihm dargestellten Dimethylester unverdünnt einen Wert von $+44\frac{2}{20}°$. Hiernach zeigen die freie Caryophyllensäure und ihr Dimethylester eine ziemlich starke Rechtsdrehung.

Beweise für die Ringnatur der Caryophyllensäure

Bromierung nach Perkin-Simonsen

Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf caryophyllensaures Natrium wurde Caryophyllensäurechlorid hergestellt. Beim Vermischen der beiden Komponenten unter Abschluß von Feuchtigkeit trat die Reaktion sofort unter ziemlich starker Erwärmung und Braunfärbung der Masse ein. Das Reaktionsprodukt wurde eine Stunde in siedendem Wasserbade erhitzt und im Anschlusse daran sofort der Bromierung unterworfen.

1. Bromierung mit der für die Aufnahme von 1 Atom im Molekül berechneten Menge Brom. Zu dem Gemisch von 1,1 g caryophyllensaures Natrium und 1 g PCl_5 im Bombenrohr gaben wir 0,7 g Brom (theor. 0,6 g); das Rohr wurde zugeschmolzen und 7 Stunden in siedendem Wasserbade erhitzt. Nach dieser Zeit war die rote Farbe des Broms verschwunden. Beim Öffnen des Rohres entweichen Ströme von Bromwasserstoff; das Reaktionsgemisch wurde mit Eisstückchen versetzt und darauf mit Wasser, worauf ausgeäthert wurde.

Nach Verdampfen der vorher getrockneten Ätherlösung blieb ein bräunlich gefärbtes Öl zurück, das auch nach wochenlangem Stehen bei -4^0 keine Neigung zum Krystallisieren zeigte.

0,1216 g gaben 0,0806 g AgBr = 28,21 % Ag.

Berechnet für $C_9H_{12}O_4Br$:		Gefunden:
Br	30,16	28,21 %

Danach hatte die Caryophyllensäure nahezu 1 Atom Brom aufgenommen.

2. Bromierung mit der für die Aufnahme von 2 Atomen im Molekül berechneten Menge Brom. Zu dem Gemisch von 1,9 g Natriumcaryophyllenat und 1,8 g PCl_5 im Bombenrohre wurden 2,75 g Brom (= 4 At.) gegeben. Das zugeschmolzene Rohr wurde 8 Stunden auf 100° erhitzt. Als noch keine Entfärbung des Bombeninhalts eingetreten war, wurde die Erhitzung auf 120° erhöht und 6 Stunden lang fortgesetzt. Als auch dann noch eine vollständige Entfärbung ausblieb, wurde der Versuch abgebrochen und das Reaktionsprodukt wie unter 1. weiter behandelt. Die ätherische Lösung wurde zum Entfernen des überschüssigen Broms mit Natriumsulfitlösung ausgeschüttelt und darauf mit Wasser. Nach Abdunsten der getrockneten Ätherlösung hinterblieb ein dicker, braungelber Sirup.

0,1420 g gaben 0,1423 g AgBr = 42,65 % Br.

Berechnet für $C_9H_{12}O_4Br_2$:		Gefunden:
Br	46,48	42,65 %

Es scheint, als ob sich eine Dibromcaryophyllensäure gebildet hat. Perkin und Simonsen fanden bei dem analogen Versuche für ihre Dibromnorpinsäure 42,3 % Br (theor. für 2 At. Br = 48,5 %). Nach 2 Monate langem Stehen des Bromierungsproduktes bei -4^0 zeigten sich feine Nädelchen, zu Büscheln angeordnet.

Verhalten gegen Permanganat in schwefelsaurer Lösung

1. Versuch mit 25prozent. Schwefelsäure. Zu einem Gemisch von 0,245 g Caryophyllensäure und 25proz. Schwefelsäure wurde unter Eiskühlung n/10-$KMnO_4$-Lösung gegeben.

Die ersten Tropfen davon wurden sofort entfärbt; nach Verbrauch von 1,5 ccm der Permanganatlösung blieb die Färbung bestehen, auch dann, als die Temperatur auf etwa 18° erhöht wurde. Die Oxydation wurde bei Wasserbadtemperatur weitergeführt und zwar so, daß Schwefelsäure im Überschusse vorhanden war. Als auf diese Weise 53 ccm der n/10-Permanganatlösung (= 0,04 g wirksamen Sauerstoff) verbraucht waren, blieb die Rotfärbung 3 Minuten lang bestehen, worauf der Versuch, dessen Dauer 3 Stunden währte, abgebrochen wurde. Obwohl die 0,245 g Caryophyllensäure 0,04 g Sauerstoff verbraucht hatte, eine Menge, die genügt hätte, einem Mol. Säure 2 At. Sauerstoff zuzuführen, wurde das Ausgangsmaterial zum größeren Teil unverändert wiedergewonnen.

2. Versuch mit 50prozent. Schwefelsäure. 0,542 g Caryophyllensäure wurde in 30 ccm warmer 50proz. Schwefelsäure gelöst und zu der erkalteten Lösung portionsweise feingepulvertes Kaliumpermanganat in kleinen Mengen gegeben. Da das Permanganat allmählich immer langsamer entfärbt wurde, erhöhten wir die Temperatur nach und nach auf 50°. Insgesamt wurden nach einer Dauer von 6 Stunden 1,1 g Permanganat verbraucht (= 0,25 g wirksamen Sauerstoff). Aus der Menge des verbrauchten Sauerstoffs könnte man schließen, daß 1 Mol. Caryophyllensäure 6 At. Sauerstoff aufgenommen hätte, was nicht zutrifft, wie aus folgendem hervorgeht. Die auf dem Wasserbade eingeengte und von ausgeschiedenem Kalibisulfat befreite Reaktionsflüssigkeit wurde mit Äther fünfmal ausgezogen und der getrocknete Ätherauszug abgedampft. Der Rückstand stellte ein schwach gelb gefärbtes, schwer bewegliches Öl dar (= 0,141 g). Diese Menge, in 20 ccm Wasser gelöst, verbrauchte zur Neutralisation 13,8 ccm 0,105 n-Natronlauge = 0,058 g NaOH; theoretisch erfordern 0,141 g Caryophyllensäure zur Neutralisation 0,0606 g NaOH. Beim Abdampfen dieser mit NaOH neutralisierten Lösung blieb eine pulverförmige Natriumverbindung zurück, durchsetzt mit öligen Tröpfchen. Dieser aus zwei Natriumsalzen bestehende Rückstand wurde in wenig Wasser gelöst und zu dieser Lösung Alkohol gefügt, wodurch eine Trennung der beiden Natriumsalze ermöglicht wurde. Das eine Salz (I) fiel durch den Alkoholzusatz aus, während das andere (II) gelöst blieb. Beide

Salze wurden durch Umsetzung mit Silbernitrat in die Silberverbindung übergeführt und diese analysiert.

I. 6,765 mg gaben 6,640 mg CO_2, 1,920 mg H_2O und 3,648 mg Ag.
II. 8,960 mg „ 8,020 mg CO_2, 2,280 mg H_2O „ 4,965 mg Ag.

	Berechnet für $C_9H_{13}O_4Ag_3$:	Gefunden: I.	II.
C	27,01	26,77	24,41 %
H	3,03	3,26	2,85 „
Ag	58,95	58,94	55,42 „

Die Analyse I weist auf reines caryophyllensaures Silber hin. Ein Teil der Säure war also selbst bei 6 stündiger Oxydation mit Permanganat und 50% Schwefelsäure und einer Temperatur bis zu 50° C nicht verändert worden. Die Analyse II zeigt, daß bei der recht energischen Oxydation ein Teil der Caryophyllensäure zu kohlenstoff- und wasserstoffarmer Säure abgebaut wurde.

Kalischmelze

Je 4 g Caryophyllensäure und 30 g Kali, das mit 10 g Wasser befeuchtet wurde, erhitzten wir im Silbertiegel mit blauer Flamme, die hin und her bewegt wurde, um eine Überhitzung der Masse zu vermeiden. Die Reaktion setzte unter leichtem Aufschäumen der gelblich gefärbten Masse bei etwa 160° ein. Im Verlaufe einer halben Stunde wurde die Schmelze farblos und breiig. Um eine Erstarrung der Masse zu vermeiden, wurde die Temperatur auf etwa 180° erhöht. Die Gasentwicklung nahm ihren Fortgang. Von Zeit zu Zeit wurde die dickbreiige Masse mit einem Kruppspatel V2a durchrührt. Das Ende der Reaktion zeigte sich durch Aufhören der Gasentwicklung an. Die Kalisalze waren farblos und schwammen ungeschmolzen auf der Masse des geschmolzenen Kalis. Gesamtdauer des Schmelzprozesses betrug 2 Stunden. Das Material aus 3 Kalischmelzen wurde vereinigt, in Wasser gelöst, die Lösung unter Kühlung mit verdünnter Schwefelsäure stark angesäuert und der fraktionierten Wasserdampfdestillation unterworfen. Die zuerst übergehenden Anteile reagierten stark sauer und hatten einen an Baldriansäure erinnernden Geruch. Es bedurfte einer Destillation von mehreren Stunden, bis das Destillat blaues Lackmuspapier nicht mehr rötete. Durch diese Operation wurde eine Trennung in flüch-

tige und in nichtflüchtige Anteile erreicht; nur die flüchtigen sind näher untersucht worden.

Ein Teil des gesamten Wasserdampfdestillates wurde mit Kalkmilch vorsichtig neutralisiert und die filtrierte Lösung auf dem Wasserbade in einer Porzellanschale eingeengt. Es schied sich noch etwas Calciumcarbonat aus, das entfernt wurde, worauf die Kalklösung weiter eingeengt wurde. Es begann eine Ausscheidung, die sich beim Erkalten der Flüssigkeit verstärkte. Die krystalline Ausscheidung wurde abgetrennt (*a*) und die Mutterlauge eingedampft. Erst beim völligen Eindampfen der Mutterlauge zeigten sich krystalline Krusten (*b*). *a* und *b* bestanden aus Kalksalzen, von denen beide in Wasser leicht löslich waren; *b* war am leichtesten löslich. Eine Probe von *b* wurde nach Zusatz von Salzsäure mit Äther ausgeschüttet, beim Verdampfen des Äthers war der Geruch nach Essigsäure wahrnehmbar. Das trockne Calciumsalz *a* zeigte den Geruch nach Baldriansäure.

Nachweis der Essigsäure

Die Löslichkeit der Kalksalze *a* und *b* in 96 proz. Alkohol war eine verschiedene: *a* löste sich fast ganz darin, *b* war unlöslich. Trotzdem ließ sich durch Alkohol eine glatte Trennung in die Komponenten nicht erzielen. Das aus der alkoholischen Lösung erhaltene Calciumsalz *a* wurde in möglichst wenig Wasser gelöst und die Lösung mit einer wäßrig-alkoholischen Silbernitratlösung versetzt. Die feinkörnige krystalline Silberverbindung wurde mit 70 proz. Alkohol ausgewaschen, im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet und analysiert.

0,3013 g gaben 0,3004 g CO_2, 0,1113 g H_2O und 0,1587 g Ag.

Berechnet für $C_6H_9O_2Ag$:		CH_3COOAg:	Gefunden:
C	28,73	14,89	27,20 %
H	4,34	1,81	4,13 „
Ag	51,63	64,63	52,67 „

Die Werte lassen auf baldriansaures Silber schließen, das durch wenig Silberacetat verunreinigt war. Charakteristisch war es für diese Silberverbindung, daß sie frisch dargestellt geruchlos war, dagegen nach 8 tägigem Stehen im verschlossenen Gefäß den Geruch der Baldriansäure annahm. Nach Beilstein II, S. 309 (4. Aufl.) sind Salze der Isovaleriansäure frisch dar-

gestellt, geruchlos, zeigen beim Liegen an der Luft den Geruch der Isovaleriansäure.

Das in Wasser sehr leicht lösliche Kalksalz *b* wurde durch öfteres Behandeln mit wäßrigem Alkohol gereinigt. Eine Probe des wasserfreien Salzes gab deutlich den Kakodylgeruch mit arseniger Säure — ein weiterer Hinweis auf Essigsäure. Die konzentrierte wäßrige Lösung wurde mit wäßrig-alkoholischer Silbernitratlösung versetzt und das sich ausscheidende Silbersalz in der üblichen Weise zur Analyse vorbereitet.

11,580 mg gaben 6,130 mg CO_2, 1,920 mg H_2O und 7,475 mg Ag.

Berechnet für CH_3COOAg:		Gefunden:
C	14,39	14,44 %
H	1,81	1,86 „
Ag	64,63	64,55 „

Die Analyse weist glatt auf Essigsäure als ein Spaltprodukt der Caryophyllensäure bei der Kalischmelze.

Trennung der Baldriansäure von der Essigsäure

Eine Trennung durch fraktionierte Destillation der freien Säuren oder durch die verschiedene Löslichkeit ihrer Salze in bestimmten Lösungsmitteln[1]) ließ sich nicht durchführen. Die Versuche über die Trennung der Salze auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit mögen deshalb übergangen werden. Erfolgreicher erwies sich die fraktionierte Wasserdampfdestillation nach den Angaben von Holzmann.[2]) Die Trennung gründet sich darauf, daß die höhermolekularen, gesättigten Fettsäuren mit Wasserdampf leichter flüchtig sind als die niedermolekularen. Holzmann ging von einer wäßrigen Lösung der Natriumsalze der Säuren aus; der Lösung setzte er portionsweise abgemessene Mengen Schwefelsäure zu mit dem Ergebnis, daß die jeweils kohlenstoffreichsten Säuren aus dem Gemisch mit Wasserdampf übergingen; bei genügender Anzahl von Fraktionen wurden gute Resultate erzielt. Bei unseren

[1]) A. C. Chapmann nach Chem. Zentralbl. 1898, I, S. 1298 und Holzmann, Arch. d. Pharm. 236, 483 (1898).

[2]) a. a. O. siehe auch E. Buchner u. Meisenheimer [Ber. 41, 1416 (1908)]: Duclaux, Traité de Microbiologie 3, 384 (1900) fand, daß die Essigsäure mit Wasserdampf viel langsamer übergeht als die Buttersäure.

Untersuchungen handelte es sich nur um eine Trennung von Baldriansäure von der Essigsäure. Um die Zuverlässigkeit dieser Holzmannschen Methode kennen zu lernen, gingen wir von einem künstlichen Gemisch von Essigsäure mit Isovaleriansäure aus.

Trennung von Essigsäure und Isovaleriansäure nach Holzmann

Uns stand ein Merckscher Präparat von sogenanntem Monohydrat der Isovaleriansäure zur Verfügung. Es wurde zuerst mit Natr. sulf. sicc., darauf mit P_2O_5 sorgfältig getrocknet und dann der fraktionierten Destillation unterworfen. Die dabei erhaltene Hauptfraktion wurde nochmals fraktioniert: $Sdp._{755\ mm} = 175—176°$, $\alpha = +2{,}98°$; Siedepunkt der reinen Isovaleriansäure nach Erlenmeyer[1]): $171—172°_{722{,}5\ mm} = 173$ bis $174°_{760\ mm}$. Die optische Aktivität der Handelsware rührt von einem Gehalt derselben an optisch aktiver Methyläthylessigsäure her, die sich durch fraktionierte Destillation nicht trennen läßt. Da für unseren Versuch diese Verunreinigung nicht ins Gewicht fiel, wurde die Fraktion vom $Sdp._{755\ mm} = 175—176°$ ohne weitere Reinigung verwendet. Es wurde ein Gemisch dieser Isovaleriansäure mit Essigsäure in molekularem Verhältnis benutzt: 1,2 g 100 prozent. Essigsäure und 2,0 g dieser Isovaleriansäure wurden mit überschüssiger Natronlauge versetzt und darauf unter Kühlung mit überschüssiger Schwefelsäure. In die schwefelsaure Lösung wurde Wasserdampf eingeleitet. Die zuerst übergehenden Anteile fingen wir in drei Fraktionen zu je 100 ccm auf; weitere Fraktionen erübrigten sich, da die Isovaleriansäure sich als höhermolekulare Säure in den ersten Anteilen befinden mußte. Die drei Fraktionen wurden mit Ammoniak unter Anwendung von Lackmus und Methylrot neutralisiert, d. h. Lackmuspapier wurde ganz schwach gerötet, während Methylrot die Übergangsfarbe zeigte. Die neutralisierten Flüssigkeiten wurden mit je 5 ccm n/10-Silbernitratlösung versetzt; die Abscheidung der Silbersalze ging allmählich vor sich; sie wurden mit Wasser gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Die Silbersalze der beiden ersten Fraktionen I und II wurden analysiert.

[1]) Ann. Chem. **160**, 269 (1871).

I. 3,276 mg gaben 1,692 mg Ag.
II. 4,147 mg „ 2,149 mg Ag.

Berechnet für $C_5H_9O_2Ag$:		Gefunden: I.	II.
Ag	51,63	51,65	51,85 %

Es war somit erwiesen, daß bei der fraktionierten Wasserdampfdestillation eines Gemisches von Essigsäure und Baldriansäure unter den angegebenen Bedingungen die zuerst übergehende Baldriansäure in den ersten Fraktionen praktisch frei von Essigsäure auftritt; denn geringe Beimengungen von Essigsäure würden sich durch Erhöhung des Ag-Gehaltes bemerkbar machen (Ag-Gehalt des Silberacetats = 64,63 %).

Trennung der bei der Kalischmelze der Caryophyllensäure erhaltenen flüchtigen Säuren; Nachweis der Isovaleriansäure

Da nach den vorliegenden Beobachtungen die Isovaleriansäure in den ersten Anteilen der Wasserdampfdestillation enthalten sein mußte, so wurden die entsprechenden Fraktionen (siehe S. 278) mit Natronlauge neutralisiert und eingedampft (= 5,5 g). Die pulverisierte Salzmasse, in 150 ccm Wasser gelöst, wurde mit 55 ccm n/1-Schwefelsäure versetzt (so viel Schwefelsäure, um theoretisch 5,5 g Natriumvalerianat in Na_2SO_4 und Baldriansäure überzuführen). Die saure Flüssigkeit wurde der fraktionierten Wasserdampfdestillation unterworfen und das Destillat in fünf Fraktionen zu etwa je 100 ccm aufgefangen. Da die fünfte Fraktion nur noch schwach sauer reagierte, wurden zu der Salzlösung im Einleitungskolben weitere 55 ccm n/1-H_2SO_4 gegeben. Darauf wurde die Destillation fortgesetzt; wir fingen noch drei Fraktionen auf, von denen die beiden ersten, also die sechste und siebente (= 400 ccm zusammen) stark sauer reagierten, dagegen die dritte bzw. achte (= 500 ccm) im Säuregehalt schnell abnahm. Die Fraktionen 1, 2 und 3 wurden mit Ammoniak neutralisiert und über Schwefelsäure etwas eingedunstet. Sie gaben mit Silbernitrat nur schwache, weißliche Trübungen. Durch Konzentrieren der Reaktionsflüssigkeit im Vakuum schied sich das Silbersalz in weißer krystallinischer Form aus. Dem Silbersalz der ersten Fraktion waren geringe Mengen eines bräun-

lichgelben amorphen Niederschlages beigemengt, der durch Dekantieren so weit wie möglich abgetrennt wurde. Die Silbersalze der drei Fraktionen I, II, III wurden mit Wasser ausgewaschen und im Exsiccator getrocknet.

I. 4,880 mg gaben 2,412 mg Ag = 49,94 % Ag.
II. 3,813 mg „ 1,927 mg Ag = 50,54 „ „
III. 3,710 mg „ 1,911 mg Ag = 51,52 „ „
7,005 mg gaben 7,400 mg CO_2, 2770 mg H_2O und 3,625 mg Ag.

Berechnet für $C_5H_9O_2Ag$:		Gefunden: I.	II.	III.
C	28,73	—	—	28,61 %
H	4,34	—	—	4,39 „
Ag	51,63	49,94	50,54	51,75 „

Die Analysen I und II zeigen, daß die Silbersalze noch nicht den Grad der Reinheit besaßen wie das der dritten Fraktion, welches aus sehr reinem baldriansauren Silber bestand.

Ein Teil der nicht neutralisierten Säurelösung der 3. Fraktion (= III) wurde mit frisch bereiteter Barytlösung so weit versetzt, daß blaues Lackmuspapier nur noch schwach gerötet wurde. Diese neutralisierte Lösung wurde bei Zimmertemperatur in einem Schwefelsäureexsiccator langsam abgedunstet; nach Verlauf von mehreren Tagen setzte der zähflüssige, wasserklare Rückstand Krystalle an, die allmählich deutliche Krystallform annahmen; sie zeigten einesteils die Form von Plättchen anderenteils die scharf zugespitzter Nadeln. Das Verhalten des Barytsalzes beim Krystallisieren und die Krystallform weisen auf das Barytsalz der Isovaleriansäure[1]); das entsprechende Salz der Methyläthylessigsäure ist bekanntlich bis jetzt noch nicht in krystallinischer Form erhalten worden.

Die Fraktionen 6—8 wurden mit Natronlauge neutralisiert und die Lösungen zur Trockne eingedampft. Beim Fällen der in Wasser gelösten Natriumsalze mit Silbernitrat wurde bei der 6. Fraktion eine ähnliche braungelbe Ausflockung in geringen Mengen beobachtet wie bei der 1. Fraktion. Es wird dies vermutlich zurückzuführen sein auf eine geringe Verunreinigung des Säurematerials, die bei erhöhter Schwefelsäurekonzentration

[1]) Vgl. die Angaben von Erlenmeyer u. Hell, Ann. Chem. **160**, 270 (1871).

mit Wasserdampf flüchtig ist. Die erhaltenen Silbersalze wurden, wie oben angegeben, zur Analyse vorbereitet. Von den Analysen möge nur die des in feinen Nadeln krystallisierenden Silbersalzes der 8. Fraktion wiedergegeben werden.

5,697 mg gaben 3,674 mg Ag = 64,49 %.

Berechnet für CH_3COOAg:		Gefunden:
Ag	64,68	64,49 %

Die Analyse weist zusammen mit der Krystallform der Untersuchungssubstanz auf Silberacetat. Die letzte Fraktion der Wasserdampfdestillation enthielt mithin nur noch Essigsäure.

Wie oben erwähnt, wurde die Kalischmelze der Caryophyllensäure nach Ansäuern mit Schwefelsäure mit Wasserdampf behandelt; dabei zeigte sich, daß ein Teil der in Freiheit gesetzten Säuren mit Wasserdampf nicht flüchtig war, etwa 35 %, berechnet auf angewandte Caryophyllensäure. Da die Möglichkeit vorlag, daß der nicht flüchtige Anteil unveränderte Caryophyllensäure enthielte, wurde er nochmals mit Kali in der auf S. 278 angegebenen Weise im Silbertiegel eine Stunde lang geschmolzen. Es zeigte sich hierbei nicht die geringste Schaumbildung, wie sie bei der Kalischmelze der Caryophyllensäure das Einsetzen der Reaktion anzeigte. Die Schmelze wurde mit Schwefelsäure angesäuert. Bei der folgenden Wasserdampfdestillation war das Destillat frei von Säure. Wie orientierende Versuche ergaben, bestand der mit Wasserdampf nicht flüchtige Anteil aus einem Gemisch von Säuren; die daraus hergestellten Kalksalze zeigten eine verschiedene Löslichkeit in Wasser. Näheres über die Zusammensetzung der Säuren läßt sich zurzeit nicht sagen.

Es ist uns eine angenehme Pflicht, der Justus Liebig-Gesellschaft und der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für die Förderung und Unterstützung vorliegender Arbeit unseren wärmsten Dank auszusprechen; das für die Untersuchung erforderliche Ausgangsmaterial, Caryophyllen, wurde uns von Schimmel & Cie. in entgegenkommendster Weise zur Verfügung gestellt.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Köln

Zur Kenntnis der α-Phenyl-fluorenchinolin-γ-carbonsäure

Von Joseph Loevenich und Arnold Loeser

(Eingegangen am 10. April 1929)

Unter den kondensierten Chinolinen, die aus den höheren aromatischen Aminen, wie α- und β-Naphthylamin, Anthramin usw., nach der Skraupschen Synthese dargestellt werden können, haben vor allen Dingen die Verbindungen eine praktische Bedeutung, die im Pyridinkern substituiert sind. Diese substituierten Chinoline erhält man nach Doebner und v. Miller[1]) durch Kondensation von aromatischen Aminen mit Aldehyden bei Gegenwart von Schwefelsäure oder Salzsäure. Verwendet man bei dieser Kondensation ein Gemisch von Aldehyd und Brenztraubensäure, so gelangt man zu α-Alkylchinolin-γ-carbonsäuren. Der einfachste und bekannteste Vertreter dieser alkylierten Cinchoninsäuren ist die α-Phenylchinolin-γ-carbonsäure, die unter dem Namen Atophan in die Therapie eingeführt ist und wegen ihrer harnsäureausscheidenden Wirkung gegen Gicht und Gelenkrheumatismus empfohlen wird. Die physiologische Wirkung soll nach den Untersuchungen von R. Ciusa und R. Luzzatto[2]) hauptsächlich auf den in α-Stellung befindlichen Phenylrest zurückzuführen sein. Eine etwas geringere Wirkung als das Atophan besitzt die α-Phenyl-β-naphthochinolin-γ-carbonsäure, die aus β-Naphthylamin, Benzaldehyd und Brenztraubensäure gewonnen wird. Verwendet man statt Napthylamin das ebenfalls leicht zugängliche 2-Aminofluoren,

---

[1]) Ann. Chem. 242, 265 (1887); 249, 110, 129 (1888); Ber. 27, 352, 2020 (1894).

[2]) Fraenkel, Arzneimittelsynthese S. 807 (1921).

so gelangt man zu der im folgenden beschriebenen α-Phenyl-fluorenchinolin-γ-carbonsäure. Ob dieser Verbindung als Homologes des Atophans ebenfalls eine physiologische Wirkung zukommt, muß eine pharmakologische Untersuchung ergeben.

Beschreibung der Versuche

α-Phenyl-fluorenchinolin-γ-carbonsäure

26,5 g frisch destillierter Benzaldehyd und 22 g Brenztraubensäure wurden in 50 ccm absolutem Alkohol gelöst und allmählich mit einer Auflösung von 45,2 g 2-Aminofluoren in etwa 1200 ccm absolutem Alkohol versetzt. Das Aminofluoren wurde nach der Methode von Diels[1]) durch Reduktion von 2-Nitrofluoren hergestellt. Nach kurzer Zeit schied sich ein gelber Niederschlag aus, wobei die Mischung sich kaum merkbar erwärmte. Zur Vervollständigung der Kondensation wurde das Reaktionsprodukt dann noch etwa 5 Stunden auf dem siedenden Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt, der abgeschiedene Niederschlag nach dem Erkalten abgesaugt und mit Alkohol und Äther mehrmals ausgewaschen. Zur Reinigung wurde die α-Phenyl-fluorenchinolin-γ-carbonsäure in heißer verdünnter Natronlauge gelöst und die von den verharzten unlöslichen Nebenprodukten abfiltrierte blau fluoreszierende alkalische Lösung mit verdünnter Salzsäure versetzt, wobei sich die Säure in gelben Flocken ausschied. Durch mehrmalige Wiederholung dieser Reinigungsmethode, die sich besonders bei der Herstellung größerer Mengen empfiehlt, konnten wir die Säure in fast reinem Zustande erhalten.

Die α-Phenyl-fluorenchinolin-γ-carbonsäure ist leicht löslich in Natronlauge sowie in heißer Ammoniak-, Soda- und Natriumbicarbonatlösung, dagegen schwer bzw. unlöslich in den gebräuchlichsten organischen Lösungsmitteln wie Benzol, Eisessig, Alkohol und Äther. Sämtliche Lösungen zeigten blaue Fluorescenz. Mit konzentrierter Schwefelsäure gab die Säure eine orange Färbung, die auf Zusatz von Salpetersäure in Gelb überging.

---

[1]) Ber. **34**, 1759 (1901).

Aus viel absolutem Alkohol krystallisierte die Säure in Form gelblich-weißer, kleiner Nädelchen, die bei 300° noch nicht geschmolzen waren.

0,1809 g gaben 0,5370 g CO_2 und 0,0791 g H_2O.
0,1040 g „ 0,4839 g CO_2 „ 0,0726 g H_2O.
0,2050 g „ 7,2 ccm N bei 17° und 759 mm.

Berechnet für $C_{23}H_{15}O_2N$:		Gefunden:	
C	81,9	80,96	81,08 %
H	4,4	4,8	4,8 „
N	4,1	4,6	— „

Natriumsalz. Aus der stark alkalischen Lösung der Säure erhielten wir das Natriumsalz zunächst als gelbes Öl, das beim Erkalten zu gelblich-weißen Nädelchen erstarrte, die aus Wasser umkrystallisiert werden konnten.

Das Ammoniumsalz krystallisierte aus der ammoniakalischen Lösung der Säure in Form dunkelgelber Nadeln, die in verdünntem, heißem Ammoniak leicht löslich sind.

Das Silbersalz schied sich durch Versetzen einer wäßrigen Lösung des Ammoniumsalzes mit Silbernitratlösung als weißer flockiger, in heißem Wasser unlöslicher Niederschlag aus. An der Luft trat sehr schnell Braunfärbung auf.

0,3018 g gaben 0,0738 g Ag.

Berechnet für $C_{23}H_{14}O_2NAg$:		Gefunden:
Ag	24,29	24,45 %

Äthylester. 3 g der fein gepulverten Säure wurden in der 50 fachen Menge absoluten Alkohols suspendiert und bis zur vollständigen Lösung mit trockenem Chlorwasserstoff behandelt. Das Reaktionsprodukt wurde sodann noch einige Zeit auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt und die klare Lösung nach dem Erkalten mit Sodalösung neutralisiert. Hierbei schied sich ein gelber flockiger Niederschlag ab, der abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert grünlichgelbe Nadeln vom Schmp. 174° (korr.) bildete.

0,0927 g gaben 3,2 ccm N bei 20° und 757 mm.

Berechnet für $C_{25}H_{19}O_2N$:		Gefunden:
N	3,8	3,9 %

Der Methylester wurde auf dieselbe Art und Weise wie der Äthylester gewonnen. Aus Äther umkrystallisiert bildet er gelbe, gut ausgebildete Oktaeder vom Schmp. 172° (korr.); löslich in Alkohol, Äther und Benzol. Sämtliche Lösungen zeigen ebenso wie die der freien Säure und des Äthylesters eine blaune Fluorescenz. Auch die Farbreaktion mit konzentrierter Schwefelsäure stimmte bei der Säure und den beiden Estern überein.

0,1336 g gaben 4,4 ccm N bei 19° und 762 mm.

Berechnet für $C_{24}H_{17}O_2N$:		Gefunden:
N	3,98	3,77 %

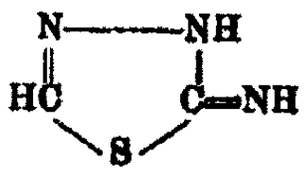
Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg

Über Amino-Abkömmlinge von Thio- und Furodiazolen-1,3,4

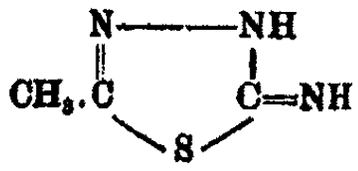
Von **R. Stollé** und **K. Fehrenbach**[1])

(Eingegangen am 17. April 1929)

Die von M. Freund und C. Meinecke[2]) erhaltenen, als Imino-thio-biazolin

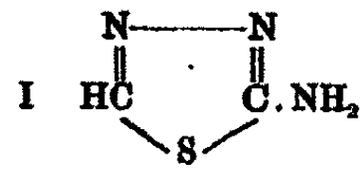


und c-Methyl-imino-thiobiazolin

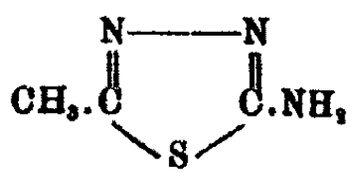


bezeichneten Verbindungen liefern in den neutralen wäßrigen Lösungen der Hydrochloride bei der Einwirkung der berechneten Menge Natriumnitrit Nitrosoverbindungen, für die die genannten Forscher keine Konstitutionsformeln angeben.

Diese Thiobiazoline reagieren nun in stark salzsaurer Lösung wie Amino-2-thio-diazole-1,3,4



I



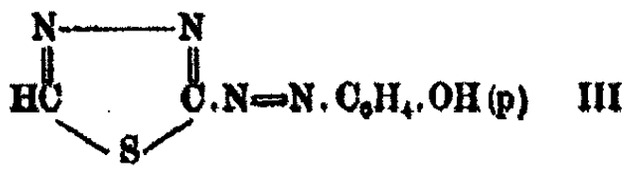
II

denn wir erhielten daraus bei Einwirkung von salpetriger Säure kupplungsfähige Diazoniumchloridlösungen. Diese liefern mit Phenol [Oxy-4-phenyl-1-azo]-2-thiodiazol-1,3,4

---

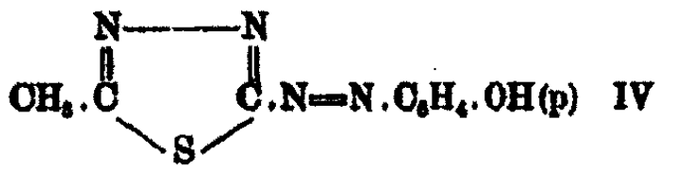
[1]) Vgl. K. Fehrenbach, Inaug.-Diss. Heidelberg 1929.

[2]) Ber. 29, 2511 (1896).



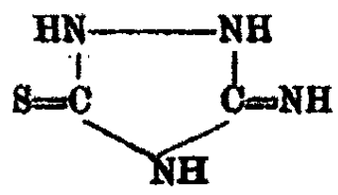
III

und [Oxy-4-phenyl-1-azo]-2-methyl-5-thiodiazol-1,3,4

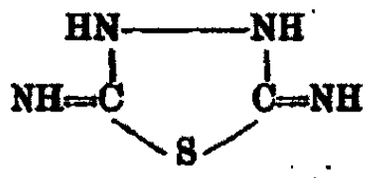


IV

Busch und Lotz[1]) haben das von Freund und Imgart[2]) bei der Einwirkung von konz. Salzsäure auf Hydrazo-dithiodicarbonamid erhaltene, als Imino-thiourazol

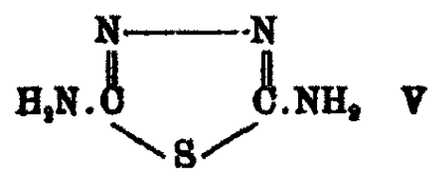


angesprochene Produkt als Thiobiazol-Abkömmling erkannt, ihm die Formel



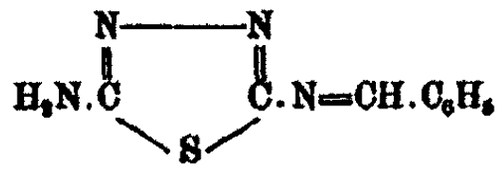
gegeben und es als Diimino-tetrahydro-thiobiazol bezeichnet.

Fromm[3]) faßt den gleichen Körper, den er durch Einwirkung von 3 prozent. Wasserstoffperoxyd auf Hydrazo-dithiodicarbonamid gewonnen hat, als Diamino-2,5-thiodiazol-1,3,4



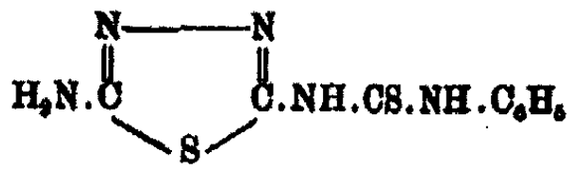
V

auf, obwohl er nur eine Monobenzalverbindung

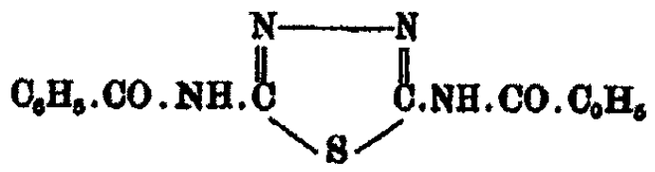


und ein Kondensationsprodukt nur mit einem Mol. Phenylsenföl

[1]) Dies. Journ. [2] 90, 260 (1914).
[2]) Ber. 28, 950 (1895).
[3]) Ann. Chem. 433, 8 (1923).

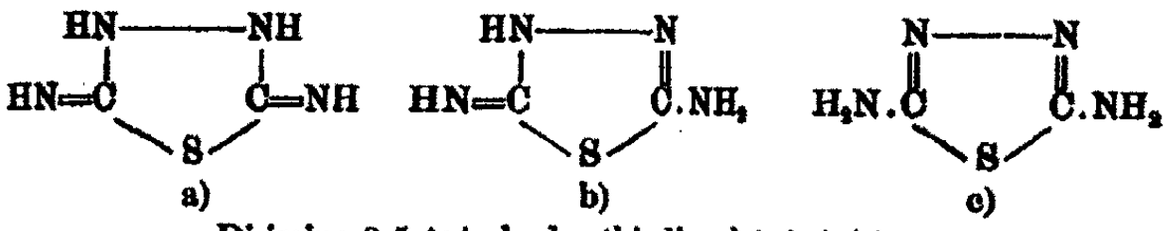


erhalten hat. Andererseits haben Freund und Imgart[1]) und Fromm[2]) zwei Acetylreste und letzterer auch zwei Benzoylreste einführen können; für dieses Produkt wird die Formel



gegeben.

Für den Grundkörper kommen eben die drei tautomeren Formen

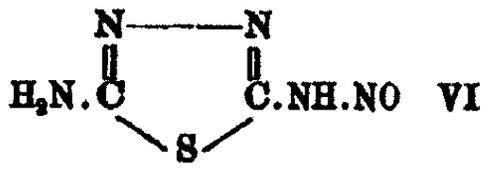


a) b) c)

Di-imino-2,5-tetrahydro-thiodiazol-1,3,4 (a)
Amino-2-imino-5-dihydro-4,5-thiodiazol-1,3,4 (b)
und Diamino-2,5-thiodiazol-1,3,4 (c)

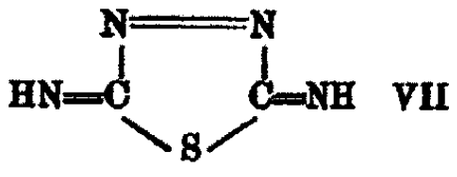
in Betracht; er scheint meist in der Form b) zu reagieren. Der Einfachheit der Bezeichnung wegen soll die Formel c) im weiteren den Abkömmlingen zugrunde gelegt werden.

Die Einwirkung von salpetriger Säure verläuft verschieden, je nachdem sie in essigsaurer oder stark salzsaurer Lösung erfolgt. Im ersteren Falle entsteht Nitrosamino-2-amino-5-thiodiazol-1,3,4



VI

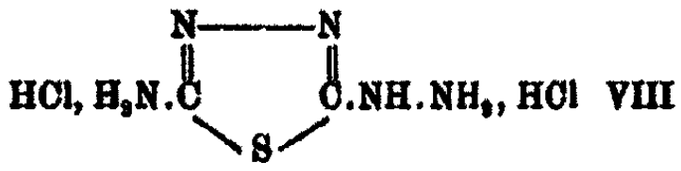
das identisch ist mit dem von Busch und Lotz[3]) irrtümlich als Azokörper



VII

[1]) Ber. 28, 950 (1895).
[2]) A. a. O.
[3]) Dies. Journ. [2] 90, 261 (1914).

angesprochenen Einwirkungsprodukt von Amylnitrit auf das Hydrochlorid; denn auch das erstere liefert bei der Reduktion Hydrazino-2-amino-5-thiodiazol-1,3,4-dihydrochlorid

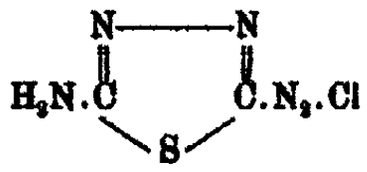


VIII

Dieses kondensiert sich mit Benzaldehyd zu Benzalhydrazino-2-amino-5-thiodiazol-1,3,4

IX

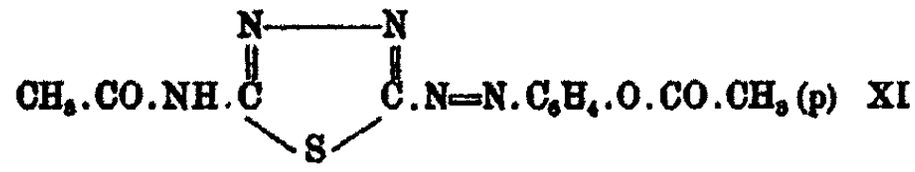
Die Diazotierung von Diamino-2,5-thiodiazol-1,3,4 in stark salzsaurer Lösung ergibt, indem nur eine Aminogruppe[1]) reagiert, Amino-5-thiodiazol-1,3,4-diazoniumchlorid-2



Letzteres kuppelt mit Phenol unter Bildung des Hydrochlorids von [Oxy-4-phenyl-1-azo]-2-amino-5-thiodiazol-1,3,4

X

das bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid [Acetoxy-4-phenyl-1-azo]-2-acetamino-5-thiodiazol-1,3,4



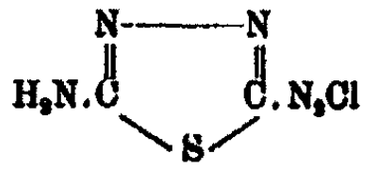
XI

liefert.

---

[1]) Aus Guanazol (Diamino-2,5-triazol-1,2,4) läßt sich nach R. Stollé und W. Dietrich (Beiträge zur Kenntnis des Guanazols, Inaug.-Diss. Heidelberg 1927) unter Diazotierung beider Aminogruppen Triazol-1,2,4-bis-Diazoniumchlorid-3,5 gewinnen. — Thiele und Schleussner [Ann. Chem. 295, 151 (1897)] haben für Diamino-phenyl-osotriazol nachgewiesen, daß auch bei der Einwirkung von überschüssiger salpetriger Säure nur eine Aminogruppe des Diamins diazotiert wird.

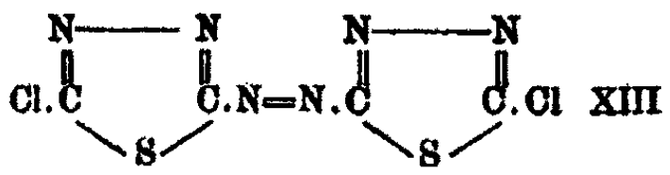
Die bei der Diazotierung von Diamino-2,5-thiodiazol-1,3,4 (Eintragen eines Gemisches von Diamino-thiodiazol und Natriumnitrit in starke kalte Salzsäure) gewonnene Diazoniumchloridlösung



liefert bei der Verkochung Chlor-2-amino-5-thiodiazol-1,3,4

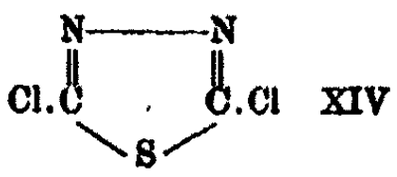
XII

(durch Oxydation mit Chlorkalk in Dichlor-2,2'-azo-5,5'-thiodiazol-1,3,4



XIII

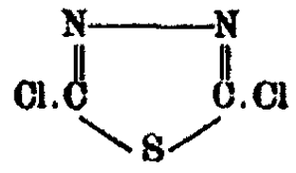
überführbar) neben wenig Dichlor-2,5-thiodiazol-1,3,4



XIV

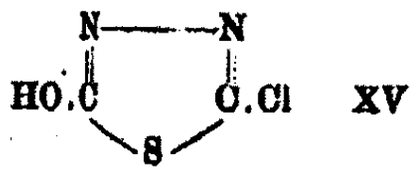
was wohl so zu erklären ist, daß schon bei der Diazotierung von Diamino-2,5-thiodiazol-1,3,4 in geringer Menge Chlor-2-amino-5-thiodiazol-1,3,4 entsteht, das weiter diazotiert wird und Dichlor-2,5-thiodiazol-1,3,4 bildet; vielleicht daß doch auch etwas bis-Diazoniumverbindung von vornherein gebildet wird.

Die Diazotierbarkeit von Chlor-2-amino-5-thiodiazol-1,3,4 ergibt sich aus der Fähigkeit der mit Salzsäure und Natriumnitrit erhaltenen Lösung, Farbstoffe zu bilden und beim Verkochen der ersteren Dichlor-2,5-thiodiazol-1,3,4



zu liefern.

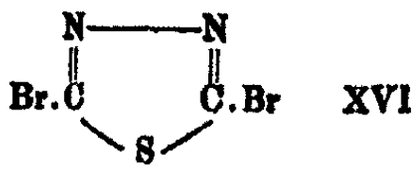
Unter etwas abgeänderten Bedingungen läßt sich durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die stark salzsaure Lösung von Diamino-2,5-thiodiazol auch Chlor-2-oxy-5-thiodiazol-1,3,4



XV

gewinnen.

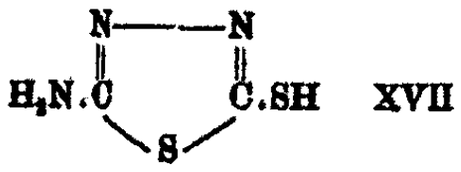
Dibrom-2,5-thiodiazol-1,3,4



XVI

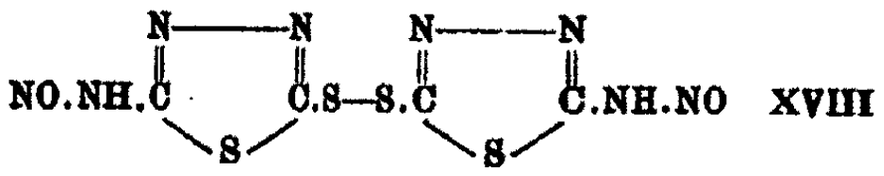
entsteht in der Kälte bei Einwirkung von salpetriger Säure auf eine Lösung von Diamino-2,5-thiodiazol-1,3,4 in starker Bromwasserstoffsäure. In Dichlor- und Dibrom-2,5-thiodiazol-1,3,4 ist das Halogen fest gebunden, so daß mit alkoholischer Silbernitratlösung auch in der Hitze keine Umsetzung statthat.

Die Einwirkung von salpetriger Säure auf Mercapto-2-amino-5-thiodiazol-1,3,4



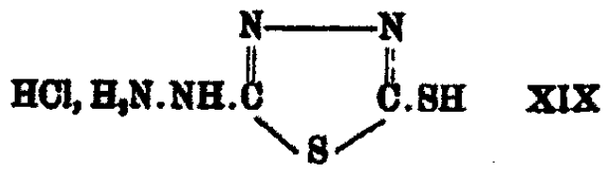
XVII

in verdünnt salzsaurer Lösung führt zu Bis-[nitrosamino-5,5′-thiodiazol-1,3,4]-disulfid-2,2′



XVIII

Die Konstitution wurde durch Reduktion zu Mercapto-2-hydrazino-5-thiodiazol-1,3,4-hydrochlorid



XIX

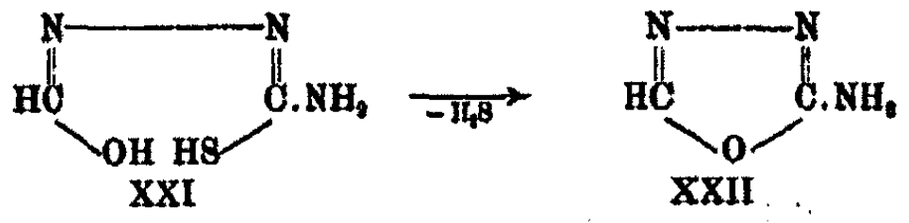
sichergestellt, das als Benzaldehydkondensationsprodukt

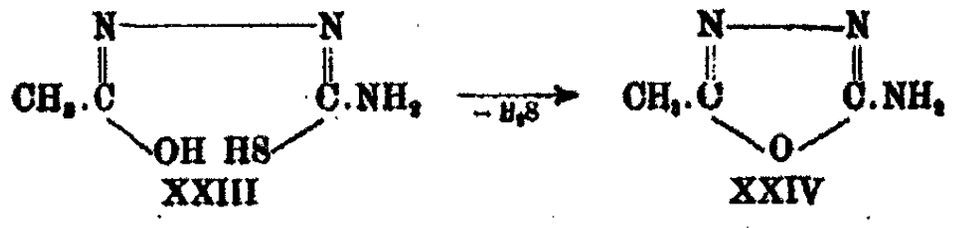
XX

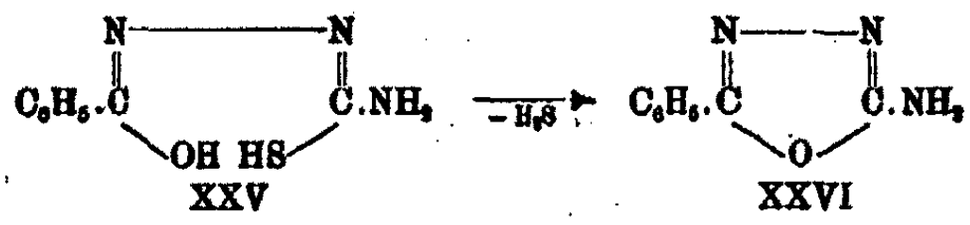
gekennzeichnet wurde.

Im Anschluß an die vorbeschriebenen Amino-thiodiazole wurden dann auch Amino-furodiazole untersucht. Es gelang,

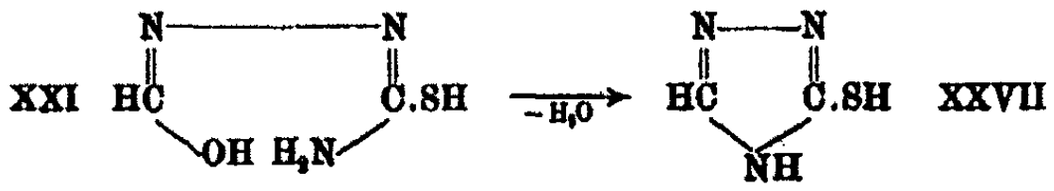
diese durch Abspaltung von Schwefelwasserstoff aus Thiosemicarbaziden mittels Bleioxyd zu erhalten.



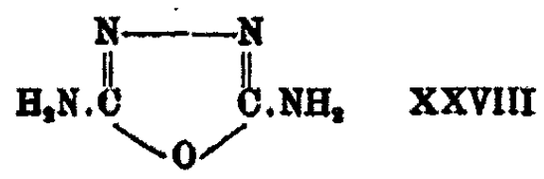




Beim Erhitzen von Formyl-thiosemicarbazid mit einer alkoholischen Aufschlämmung von Bleioxyd entsteht neben Amino-2-furodiazol-1,3,4 überwiegend unter Abspaltung von Wasser das Bleisalz des Mercapto-2-triazols-1,3,4 [1])



Bei der Einwirkung von Bleioxyd auf Hydrazo-thio-dicarbonamid entsteht nicht Diamino-2,5-furodiazol-1,3,4,



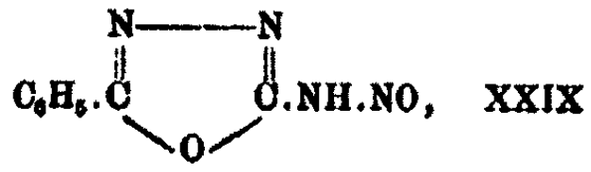
sondern unter Ersatz des Schwefels durch Sauerstoff Hydrazodicarbonamid.

Die Bildung von Diazoniumchloridlösungen konnte bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Amino-2-furodiazol-1,3,4 und Amino-2-methyl-5-furodiazol-1,3,4 in salzsaurer Lösung einwandfrei nicht festgestellt werden.

Amino-2-phenyl-5-furodiazol-1,3,4 liefert mit salpetriger

[1]) Ber. 29, 2484 (1896).

Säure in verdünnt salzsaurer Lösung Nitrosamino-2-phenyl-5-furodiazol-1,3,4



XXIX

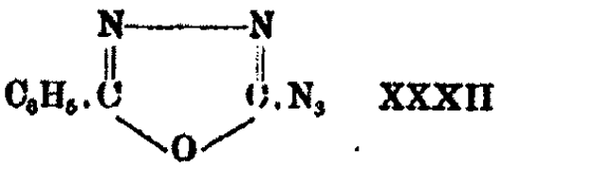
das bei der Reduktion Hydrazino-2-phenyl-5-furodiazol-1,3,4

XXX

ergibt. Letzteres kondensiert sich mit Benzaldehyd zu Benzalhydrazino-2-phenyl-5-furodiazol-1,3,4

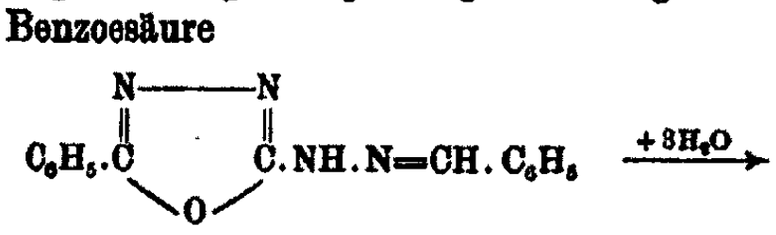
XXXI

und liefert bei der Einwirkung von salpetriger Säure Azido-2-phenyl-5-furodiazol-1,3,4



XXXII

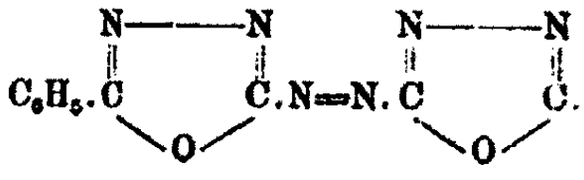
Benzalhydrazino-2-phenyl-5-furodiazol-1,3,4 spaltet bei der Behandlung mit Salzsäure und Wasserdampf Benzaldehyd ab, indem gleichzeitig Aufspaltung des Ringes zu Carbohydrazid und Benzoesäure



$$NH_2.NH.CO.NH.NH_2 + C_6H_5.COOH + C_6H_5.CHO$$

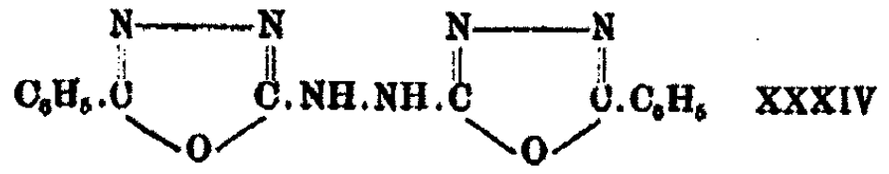
statthat.

Die Amino-2-abkömmlinge der Furodiazole lassen sich zu Azoverbindungen oxydieren, wie die Färbung zeigt. Das rein dargestellte Azo-2,2'-diphenyl-5,5'-furodiazol-1,3,4



XXXIII

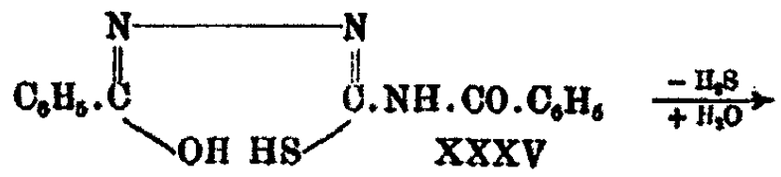
liefert bei der Reduktion Hydrazo-2,2'-diphenyl-5,5'-furodiazol-1,3,4



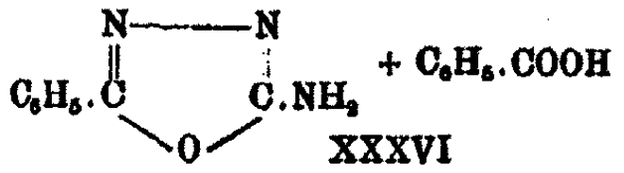
XXXIV

Bei vergleichender Betrachtung der Amino-pyrrodiazole[1]), Amino-thiodiazole und Amino-furodiazole ist nach der Diazotierbarkeit eine Abnahme des aromatischen Charakters von den ersteren zu den letzteren zu beobachten.[2])

Dibenzoyl-1,4-thiosemicarbazid, das zur Darstellung von Benzoyl-amino-2-phenyl-5-furodiazol dienen sollte, aber bei der Einwirkung von Bleioxyd in alkoholischer Lösung unter Abspaltung einer Benzoylgruppe Amino-2-phenyl-5-furodiazol-1,3,4



XXXV



XXXVI

liefert, ist durch die Schwerlöslichkeit des Natriumsalzes ausgezeichnet, die vielleicht analytisch verwertet werden kann.

Versuchsteil

[Oxy-4-phenyl-1-azo]-2-thiodiazol-1,3,4 (III), $C_8H_6ON_4S$

Amino-2-thiodiazol-1,3,4 (I) wurde nach der Vorschrift von Freund und Meinecke[3]) durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Formylthiosemicarbazid (XXI) dargestellt und zeigte die im Schrifttum angegebenen Löslichkeitsverhältnisse. Der Schmelzpunkt wurde einige Grade höher zu 194° gefunden. Die wäßrige

---

[1]) W. Dietrich, Beiträge zur Kenntnis des Guanazols. Inaug.-Dissertation, Heidelberg 1927.

[2]) Bezüglich des Verhaltens der Furan-, Thiophen- und Pyrrolkörper vgl. das sehr vorsichtig gehaltene Urteil in Meyer-Jacobson, Lehrb. der organ. Chemie, 2. Bd., 3. T., S. 155.

[3]) Ber. 29, 2514 (1896).

Lösung färbt sich auf Zusatz von Chlorkalklösung schmutzig braun.

Die eisgekühlte Lösung von 6 g (60 MM.) Amino-2-thiodiazol-1,3,4 (I) in 150 ccm konzentrierter Salzsäure wurde mit einer wäßrigen Lösung von 6,2 g (90 MM.) Natriumnitrit versetzt. Die vom Kochsalz befreite gelbrote Diazoniumchloridlösung wurde nach etwa $^1/_4$ stündigem Stehen zu einer wäßrigen Auflösung von 5,7 g (60 MM.) Phenol gegeben. Der ausfallende rotbraune Azofarbstoff wurde abgesaugt und stellt, aus Alkohol umkrystallisiert, ein rotbraunes Krystallpulver dar, das sich bei etwa 270° zersetzt.

Ausbeute 9 g (45 MM.) 75 %.

0,2110 g gaben 0,3620 g CO_2 und 0,0618 g H_2O.
0,1224 g „ 28,8 ccm N bei 18° und 765 mm.
0,2578 g „ 0,2946 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_3H_3ON_4S$:		Gefunden:
C	46,58	46,79 %
H	2,93	3,27 „
N	27,18	27,30 „
S	15,55	15,69 „

Die Azoverbindung ist nicht in Wasser, wenig in Äther, ziemlich schwer auch in heißem Alkohol, leicht in Soda und Alkalien mit roter Farbe löslich. Die alkoholische Lösung gibt nach Zusatz von alkoholischer Silbernitratlösung und wenig alkoholischem Ammoniak einen braunrot gefärbten Niederschlag, wohl des Silbersalzes.

[Oxy-4-phenyl-1-azo]-2-methyl-5-thiodiazol-1,3,4 (IV), $C_9H_8ON_4S$

Die eisgekühlte Lösung von 11,5 g (100 MM.) Amino-2-methyl-5-thiodiazol-1,3,4 (II)[1]) in 250 ccm konzentrierter Salzsaure wurde mit einer wäßrigen Lösung von 15 g (150 MM.) Natriumnitrit versetzt. Die von Kochsalz befreite rotgelbe Diazoniumchloridlösung wurde nach einiger Zeit zu einer wäßrigen Lösung von 9,5 g (100 MM.) Phenol getropft.

[1]) Nach der Vorschrift von Freund und Meinecke [Ber. 29, 2516 (1896)] durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Thiosemicarbasid gewonnen. Die wäßrige Aufschlämmung färbt sich auf Zusatz von Chlorkalklösung gelb.

Die gelbbraune Ausscheidung stellte aus Alkohol umkrystallisiert ein bräunlich-gelbes Krystallpulver dar, das sich bei etwa 270° zersetzt.

Ausbeute 20 g (91 MM.).

0,1874 g gaben 0,3892 g CO_2 und 0,0606 g H_2O.
0,1544 g „ 34,6 ccm N bei 20° und 757 mm.
0,2616 g „ 0,2792 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_3H_2ON_4S$		Gefunden:
C	49,06	49,37 %
H	3,65	3,62 „
N	25,44	25,42 „
S	14,56	14,66 „

Die Azoverbindung ist nicht in Wasser, kaum in Äther, ziemlich schwer in Alkohol, leicht mit roter Farbe in Soda und Alkalien löslich. Die alkoholische Lösung gibt mit alkoholischer Silbernitratlösung versetzt erst auf Zusatz von etwas alkoholischem Ammoniak einen Niederschlag.

Diamino-2,5-thiodiazol-1,3,4-hydrochlorid[1])
(vgl. Formeln a, b und c) ($C_2H_4N_4S$, HCl, H_2O)

wurde nach der Vorschrift von Freund und Imgart[2]) oder der von Fromm[3]) gewonnen. Da von ersteren für das wasserhaltige Hydrochlorid nur eine Wasserbestimmung angegeben wird, werden noch die von uns für HCl und N gefundenen Werte angeführt.

0,1736 g gaben 49 ccm N bei 14° und 748 mm.
0,2874 g verbrauchten 18,95 ccm n/10-KOH.

Berechnet für $C_2H_4N_4S$, HCl, H_2O:		Gefunden:
N	32,34	32,51 %
HCl	21,88	21,44 „

Die wäßrige Lösung färbt sich auf Zusatz von Chlorkalklösung rötlich.

---

[1]) Es kommen, wie im theoretischen Teil erwähnt, natürlich auch die tautomeren Formen (a und b) in Betracht; die vorstehende Bezeichnung wurde der Einfachheit halber gewählt.

[2]) Vgl. dazu Busch und Lotz, dies. Journ. [2] 90, 260 (1914).

[3]) Ann. Chem. 433, 8 (1923).

Nitrosamino-2-amino-5-thiodiazol-1,3,4 (VI), $C_2H_3ON_5S$

Die eisgekühlte Lösung von 5,8 g (50 M.M.) Diamino-2,5-thiodiazol-1,3,4 (V) in 100 ccm 12%iger Essigsäure wurde mit einer wäßrigen Lösung von 7,5 g (110 MM.) Natriumnitrit versetzt.

Die Ausscheidung wurde mit Wasser und Alkohol gewaschen und getrocknet. Ein geeignetes Krystallisationsmittel wurde nicht gefunden.

Ausbeute 7 g (49 MM.).

Die braune Nitrosoverbindung verpufft schwach beim Eintauchen in ein 160° warmes Bad. Die gleiche Verbindung scheidet sich bei längerem Stehen aus der mit 7,2 g (60 MM.) Amylnitrit versetzten alkoholischen Lösung von 5,1 g (30 MM.) Diamino-2,5-thiodiazol-1,3,4-hydrochlorid, vielleicht in etwas reinerer Form (Verpuffung tritt erst beim Eintauchen in ein 190° warmes Bad ein) ab.

Der Beweis für die Konstitution wurde durch Reduktion der so erhaltenen Niederschläge zu Hydrazino-2-amino-5-thiodiazol-1,3,4-dihydrochlorid (VIII) erbracht.

Nitrosamino-2-amino-5-thiodiazol-1,3,4 ist nicht in Wasser und Äther und nur spurenweise in Alkohol löslich, zeigt die Liebermannsche Reaktion nicht, und gibt auch beim Erwärmen mit 20 prozent. Salzsäure salpetrige Säure nur spurenweise ab (was wohl auf den Übergang in die entsprechenden Diazoniumverbindungen zurückzuführen ist.

Busch und Lotz[1]) vermuten in dem von ihnen bei Einwirkung von Amylnitrit auf das gleiche Ausgangsmaterial erhaltenen Körper eine Azoverbindung (VII), was durch die Bildung des erwähnten Reduktionsproduktes ausgeschlossen ist.

Hydrazino-2-amino-5-thiodiazol-1,3,4-dihydrochlorid (VIII), $C_2H_5N_5S, 2HCl$

Das nach einem der vorbeschriebenen Verfahren gewonnene noch feuchte Nitrosamino-2-amino-5-thiodiazol-1, 3, 4 (VI) wurde mit einer Lösung von Zinnchlorür in 20 prozent. Salzsäure auf dem Wasserbad bis zur Entfärbung behandelt. Die zunächst

[1]) Dies. Journ. [2] 90, 261 (1914).

im Vakuum eingeengte, dann mit Wasser verdünnte und durch Einleiten von Schwefelwasserstoff vom Zinn befreite Lösung schied, stark eingedampft, Blättchen ab, die aus verdünnter Salzsäure umkrystallisiert sich bei 207° unter Gasentwicklung zersetzten.

Ausbeute etwa 80%.

0,1432 g gaben 43,5 ccm N bei 18° und 747 mm.
0,2046 g „ 0,2838 g AgCl und 0,2399 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_3H_7N_5SCl_2$:		Gefunden:
N	34,31	34,21 %
Cl	34,75	34,31 „
S	15,71	16,10 „

Hydrazino-2-amino-5-thiodiazol-1,3,4-dihydrochlorid ist leicht mit saurer Reaktion in Wasser, mäßig in heißem Alkohol löslich und reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung in der Kälte. Die stark salzsaure Lösung liefert, mit Nitrit versetzt, wohl unter gleichzeitigem Übergang der Hydrazino in die Azidogruppe, eine Diazoniumchloridlösung, die mit wäßriger Phenol- und Resorcinlösung und alkalischer β-Naphtholösung kuppelt.

Die wäßrige Lösung von 6,1 g (30 MM.) des Dihydrochlorids gibt, bei 0° mit einer Lösung von 4,2 g (60 MM.) Natriumnitrit versetzt, einen dunkelbraunen Niederschlag, wohl des Azido-2-nitrosamino-5-thiodiazols-1,3,4 (3,2 g = 19 MM.), der beim Eintauchen in ein etwa 150° warmes Bad ziemlich heftig verpufft.

Kaum in Wasser, Äther und heißem Alkohol löslich. Auf Zusatz von konzentrierter Salzsäure entsteht nach und nach eine Diazoniumlösung.

Benzalhydrazino-2-amino-5-thiodiazol-1,3,4 (IX), $C_9H_9N_5S$

Die wäßrige Lösung von 10 g (50 MM.) Hydrazino-2-amino-5-thiodiazol-1,3,4-dihydrochlorid (VIII) wurde nach Zusatz von Natriumacetat mit einem geringen Überschuß von Benzaldehyd geschüttelt. Das gelbe Kondensationsprodukt stellte, aus Alkohol umkrystallisiert, gelbe Nädelchen dar, die bei 232° unter Gasentwicklung schmelzen.

Ausbeute etwa 10 g (45 MM.).

3,855 mg gaben 6,915 mg CO_2 und 1,365 mg H_2O.
0,1190 g „ 33,4 ccm N bei 17° und 751 mm.

Berechnet für $C_9H_9N_5S$:		Gefunden:
C	49,27	48,92 %
H	4,14	3,96 „
N	31,95	32,00 „

Die Benzylidenverbindung ist nicht in Wasser, kaum in Äther, mäßig in heißem, wenig in kaltem Alkohol löslich. Aus der Lösung in warmer verdünnter Salzsäure scheiden sich beim Erkalten feine Nädelchen eines Hydrochlorids ab, die bei 250° unter Gasentwicklung und Braunfärbung schmelzen.

Die Lösung in verdünnter Salzsäure gibt auf Zusatz von Natriumnitrit einen rotbraunen Niederschlag, wohl einer Nitrosoverbindung, der sich in Alkalien mit grüner Farbe löst. Die durch Diazotieren in konzentrierter Salzsäure erhaltene Lösung kuppelt mit Resorcinlösung. Benzalhydrazino-2-amino-5-thiodiazol-1,3,4 ist in Natronlauge mit gelber Farbe löslich.[1])

Die alkoholische Lösung gibt mit alkoholischer Silbernitratlösung einen gelblich-weißen flockigen Niederschlag, färbt sich andererseits auf Zusatz von etwas Chlorkalklösung rotbraun.

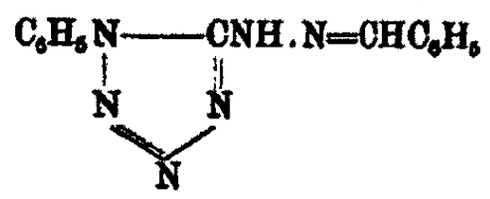
[Oxy-4-phenyl-1-azo]-2-amino-5-thiodiazol-1,3,4-hydrochlorid (X), $C_8H_7ON_5S$, HCl

Ein inniges Gemisch von 2,9 g (25 MM.) Diamino-2,5-thiodiazol-1,3,4 (V) und 14 g (200 MM.) Natriumnitrit wurde in 100 ccm eiskalter konzentrierter Salzsäure eingetragen. Die vom Kochsalz getrennte gelbrote Diazoniumchloridlösung wurde zu 4,7 g (50 MM.) Phenol in Wasser gegeben. Der braunrote Niederschlag stellte, als Alkohol umkrystallisiert, ein braunrotes Krystallpulver dar, das, in ein 250° warmes Bad getaucht, sich bei weiterem Erhitzen bei etwa 260° zersetzt.

Ausbeute 5,5 g (21 MM.).

---

[1]) Auch die Benzalverbindung des Phenyl-1-hydrazino-5-tetrazols-1,2,3,4



(vgl. H. Wille, Inaug.-Diss. Heidelberg 1923) löst sich in Natronlauge.

0,1906 g gaben 0,2627 g CO_2 und 0,0564 g H_2O.
0,1688 g „ 40,8 ccm N bei 21° und 759 mm.
0,2036 g „ 0,1144 g AgCl und 0,1872 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_6H_3ON_5SCl$:		Gefunden:
C	37,27	37,59 %
H	3,13	3,31 „
N	27,19	27,34 „
S	12,45	12,63 „
Cl	18,76	18,90 „

Das Hydrochlorid der Azoverbindung ist nicht in Wasser und Äther, ziemlich schwer in heißem, wenig in kaltem Alkohol, in Soda und Alkalien mit rotbrauner Farbe löslich. Feuchtes blaues Lackmuspapier wird gerötet.

[Acetoxy-4-phenyl-1-azo]-2-acetamino-5-thiodiazol-1,3,4 (XI), $C_{12}H_{11}O_3N_5S$

3 g (13 MM.) [Oxy-4-phenyl-1-azo]-2-amino-5-thiodiazol-1,3,4-hydrochlorid (X) wurden mit 30 g Essigsäureanhydrid 4 Stunden im Luftbad zum Sieden erhitzt. Das gelbe Produkt wurde abgesaugt und stellte, aus Eisessig umkrystallisiert, feine gelbe Nädelchen dar, die bei etwa 315° unter Zersetzung schmelzen.

Ausbeute 2,7 g (9 MM.).

0,1651 g gaben 33,8 ccm N bei 17° und 741 mm.
0,1738 g „ 0,1284 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{12}H_{11}O_3N_5S$:		Gefunden:
N	22,95	23,09 %
S	10,51	10,15 „

Die Diacetylverbindung ist nicht in Wasser und Äther, kaum in der Hitze in Alkohol, mäßig in heißem Eisessig löslich. Bei Zusatz von Natronlauge zur alkoholischen Aufschlämmung wird eine leuchtend rot gefärbte Lösung erhalten, aus der beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure hellgelbe Flocken, die bei 350° noch nicht geschmolzen sind, ausfallen; es hat wohl Abspaltung der am Phenolhydroxyl sitzenden Acetylgruppe stattgehabt.

Chlor-2-amino-5-thiodiazol-1,3,4 (XII), $C_2H_2N_3ClS$, HCl, H_2O

Ein Gemisch von 5,8 g (50 MM.) Diamino-2,5-thiodiazol-1,3,4 (V) und 14 g (200 MM.) Natriumnitrit wurde mit 200 ccm

konzentrierter Salzsäure übergossen, wobei N_2O_3-Entwicklung und starkes Schäumen eintrat. Die rotbraune von Kochsalz befreite Diazoniumchloridlösung wurde auf dem Wasserbad so lange erwärmt, bis eine Probe mit Phenollösung Farbstoffbildung nicht mehr zeigte. Der beim Eindunsten verbleibende Rückstand stellte, aus Alkohol umkrystallisiert, gelbe Nädelchen dar, die bei 111° schmelzen, sich dann bei weiterem Erhitzen bei etwa 180° unter Gasentwicklung zersetzen und ein Hydrochlorid des Chlor-2-amino-5-thiodiazols-1,3,4 darstellen.

Ausbeute 8,4 g (44 MM.).

0,1958 g gaben 39,2 ccm N bei 22° und 748 mm.

Berechnet für $C_2H_2N_3SCl.HCl.H_2O$:		Gefunden:
N	22,00	22,20 %

0,1413 g verbrauchten zur Neutralisation 7,2 ccm n/10-KOH (ber. 7,4 ccm).

Löslich in heißem Wasser mit saurer Reaktion, nicht in Äther, leicht in heißem Alkohol. Chlor-2-amino-5-thiodiazol 1,3,4 wurde durch Verreiben des Hydrochlorids mit konzentriertem Ammoniak erhalten und stellte, aus Wasser umkrystallisiert, Blättchen dar, die bei 192° unter Zersetzung schmelzen.

0,1900 g gaben 52,7 ccm N bei 21° und 755 mm.
0,1632 g „ 0,1728 g AgCl und 0,2853 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_2H_2N_3SCl$:		Gefunden:
N	31,00	31,12 %
S	23,66	24,01 „
Cl	26,16	26,19 „

Löslich in heißem Wasser, wenig in Äther, leicht in der Hitze, weniger in der Kälte in Alkohol. Die Lösung in verdünnter Salzsäure scheidet auf Zusatz von Natriumnitrit gelbe Flocken, wohl der Nitrosoverbindung, ab, während in stärker salzsaurer Lösung eine Diazoniumchloridlösung entsteht; letztere kuppelt mit wäßriger Resorcin- und alkalischer β-Naphthollösung.

Die alkoholische Lösung des Chlor-2-amino-5-thiodiazols-1,3,4 scheidet mit alkoholischer Silbernitratlösung erst beim Erwärmen nach und nach einen etwas bräunlich gefärbten flockigen Niederschlag ab, der neben Halogensilber auch Schwefelsilber zu enthalten scheint.

Dichlor-2,5-thiodiazol-1,3,4 (XIV), $C_2N_2SCl_2$

Die Mischung von 5,8 g (50 MM.) Diamino-2,5-thiodiazol-1,3,4 (V) und 14 g (200 MM.) Natriumnitrit wurde in 200 ccm auf -10^0 abgekühlte konzentrierte Salzsäure nach und nach eingetragen. Die von Kochsalz befreite Diazoniumchloridlösung wurde auf dem Wasserbad erwärmt, bis eine Probe mit alkalischer β-Naphthollösung Farbstoffbildung nicht mehr zeigte, dann abgekühlt and gründlich ausgeäthert. Der beim Eindunsten der ätherischen Auszüge verbleibende weiße Rückstand stellte, aus Alkohol umkrystallisiert, ein Krystallpulver vom Schmp. 74° dar.

Ausbeute 2,6 g (17 MM.).

0,1670 g gaben 27,2 ccm N bei 23° und 749 mm.
0,2156 g „ 0,3991 g AgCl und 0,3260 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_2N_2SCl_2$:		Gefunden:
N	18,06	18,00 %
S	20,69	20,77 „
Cl	45,75	45,79 „

Es löst sich nicht in Wasser, leicht in Äther und Alkohol, mäßig in stärkerer Salzsäure und ist mit Wasserdämpfen flüchtig. Die alkoholische Lösung bleibt auch beim Erwärmen mit alkoholischer Silbernitratlösung unverändert.

Das vorerwähnte ausgeätherte Filtrat hinterließ beim Eindunsten im Vakuum Chlor-2-amino-5-thiodiazol-1,3,4-hydrochlorid in einer Ausbeute von 4,5 g (24 MM.).

Auch aus diesem läßt sich durch Diazotieren in konzentrierter Salzsäure bei -10^0 und Erwärmen der Diazoniumchloridlösung Dichlor-2,5-thiodiazol-1,3,4 gewinnen.

Chlor-2-oxy-5-thiodiazol-1,3,4 (XV), C_2HON_2SCl

In die Lösung von 4,6 g (40 MM.) Diamino-2,5-thiodiazol-1,3,4 (V) in 200 ccm konzentrierter Salzsäure wurde zunächst in der Kälte, dann bei Siedetemperatur etwa 2 Stunden ein kräftiger Strom von Stickstofftrioxyd geleitet. Der beim Eindunsten im Vakuum gewonnene weiße Rückstand stellte, aus Benzol umkrystallisiert, weiße Nädelchen vom Schmp. 107° dar.

Ausbeute 5,3 g (39 MM.).

4,170 mg gaben 2,735 mg CO_2 und 0,350 mg H_2O.
0,2300 g „ 42,5 ccm N bei 20° und 748 mm.
0,1897 g „ 0,1966 g AgCl und 0,3238 g $BaSO_4$.

Berechnet für C_2HON_2SCl:		Gefunden:
C	17,58	17,89 %
H	0,74	0,94 „
N	20,51	20,69 „
S	23,48	23,44 „
Cl	25,96	25,64 „

Nicht in Wasser, leicht in Äther, Alkohol und Benzol und mit gelber Farbe in Natronlauge löslich. Die alkoholische Lösung gibt mit alkoholischer Silbernitratlösung einen leicht rosa gefärbten Niederschlag, wohl einer Silbernitratadditionsverbindung, der sich auf Zusatz von etwas Salpetersäure nicht löst.

Dibrom-2,5-thiodiazol-1,3,4 (XVI), $C_2N_2SBr_2$

Das Gemisch von 5,8 g (50 MM.) Diamino-2,5-thiodiazol-1,3,4 (V) und 21 g (300 MM.) Natriumnitrit wurde nach und nach in 200 ccm einer etwa 40prozent., auf $-10°$ gekühlten Bromwasserstoffsäure eingetragen. Der sich sofort abscheidende braune Niederschlag wurde nach einiger Zeit abgesaugt und stellte, aus Alkohol umkrystallisiert, gelbbräunliche Blättchen vom Schmp. 111° dar.

Ausbeute 11,5 g (47 MM.).

0,2050 g gaben 0,0778 g CO_2 und 0,0060 g H_2O.
0,1432 g „ 14,6 ccm N bei 18° und 749 mm.
0,2513 g „ 0,3858 g AgBr und 0,1450 g $BaSO_4$.
0,1978 g „ 0,3029 g AgBr.

Berechnet für $C_2N_2SBr_2$:		Gefunden:		
C	9,84	10,28	—	%
H	0,00	0,33	—	„
N	11,48	11,55	—	„
S	13,15	12,90	—	„
Br	65,53	65,33	65,33	„

Schwer in heißem Wasser, leicht in Äther und Alkohol löslich. Die alkoholische Lösung scheidet, mit alkoholischer Silbernitratlösung erwärmt, erst nach und nach einen etwas bräunlich gefärbten flockigen Niederschlag ab.

Dichlor-2,2'-azo-5,5'-thiodiazol-1,3,4 (XIII), $C_4N_6S_2Cl_2$

Das beim Schütteln von 3,8 g (20 MM.) Chlor-2-amino-5-thiodiazol-1,3,4-hydrochlorid (vgl. XII) mit überschüssiger

Chlorkalklösung gebildete Produkt wurde aus Eisessig umkrystallisiert. Das so gewonnene rotbraune Krystallpulver schmilzt bei 274° unter Zersetzung.

Ausbeute 2,4 g (18 MM.).

0,1188 g gaben 33,6 ccm N bei 22° und 751 mm.

Berechnet für $C_4N_6S_2Cl_2$:	Gefunden:
N 31,46	31,49 %

Nicht in Wasser, kaum in Äther, mäßig in heißem Alkohol löslich. Die gelbrote Eisessiglösung wird durch Zusatz von etwas Zinkstaub entfärbt.

Bis-[nitrosamino-5,5′-thiodiazol-1,3,4]-disulfid-2,2′ (XVIII), $C_4H_2O_2N_8S_4$

Zu der eisgekühlten Aufschlämmung von staubfein gepulvertem Mercapto-2-amino-5-thiodiazol-1,3,4[1]) (XVII) in 2 n-Salzsäure wurde unter Rühren eine wäßrige Lösung von überschüssigem Natriumnitrit hinzugegeben. Das gefärbte Reaktionsprodukt wurde mit Wasser und Alkohol ausgewaschen und getrocknet, wobei die Farbe braungelb wurde. Es verpufft beim Eintauchen in ein etwa 120° warmes Bad. Das gleiche Produkt entsteht bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf die salzsaure Aufschlämmung von Bis-[amino-5,5′-thiodiazol-1,3,4]-disulfid-2,2′.

Nicht in Wasser und Äther, kaum in Alkohol, mit brauner Farbe in Alkali löslich. Bei gelindem Erwärmen mit verdünnter Salzsäure wird salpetrige Säure abgespalten. Unter bestimmten, noch nicht näher festgestellten Bedingungen läßt sich eine Diazoniumchloridlösung erhalten, die mit alkalischer β-Naphtholösung Farbstoffbildung zeigt.

Mercapto-2-hydrazino-5-thiodiazol-1,3,4-hydrochlorid (XIX), $C_2H_4N_4S_2$, HCl

Das aus 26,6 g (200 MM.) Mercapto-2-amino-5-thiodiazol-1,3,4 (XVII) nach dem vorbeschriebenen Verfahren gewonnene Bis-[nitrosamino-5,5′-thiodiazol-1,3,4]-disulfid-2,2′ (XVIII)

---

[1]) Freund u. Imgart, Ber. 28, 949 (1895); von Busch u. Lotz, dies. Journ. [2] 90, 259 (1914) als Thiodiazolabkömmling erkannt und als Iminodihydrothiobiazolthiol bezeichnet.

wurde noch feucht mit einer auf −10° gekühlten Lösung von 114 g (500 MM.) Zinnchlorür in 250 ccm 15 prozent. Salzsäure versetzt, wobei deutlich Schwefelwasserstoffgeruch und Gasentwicklung beobachtet wurde. Die noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmte hellgelb gewordene Lösung wurde von den beim Verdünnen mit Wasser und Kühlen sich abscheidenden gelben, schnell verharzenden Flocken und durch Einleiten von Schwefelwasserstoff von Zinn befreit. Das eingeengte Filtrat schied Krystalle ab, die aus Alkohol umkrystallisiert wurden. Krystallpulver, das sich bei 212° zersetzt.

Ausbeute 8,5 g (46 MM.).

0,1470 g gaben 38,8 ccm N bei 18° und 764 mm.

Berechnet für $C_3H_5N_4S_2Cl$:		Gefunden:
N	30,85	30,51 %

Das Hydrochlorid ist leicht in Wasser, mäßig in heißem, kaum in kaltem Alkohol löslich. Die wäßrige Lösung reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung in der Kälte. Die alkoholische Lösung gibt mit alkoholischer Quecksilberchloridlösung einen in heißem Alkohol löslichen Niederschlag, wohl des Quecksilbersalzes. Die wäßrige Lösung gibt, vorsichtig mit Sodalösung versetzt, zunächst einen weißen flockigen Niederschlag, wohl des freien Mercapto-2-hydrazino-5-thiodiazols-1,3,4, der sich in überschüssiger Soda mit gelber Farbe löst.

Mercapto-2-benzylidenhydrazino-5-thiodiazol-1,3,4 (XX), $C_9H_8N_4S_2$

Die wäßrige Lösung von 4,6 g (25 MM.) Mercapto-2-hydrazino-5-thiodiazol-1,3,4-hydrochlorid (XIX) wurde nach Zusatz von Natriumacetat mit 2,7 g (25 MM.) Benzaldehyd gut durchgeschüttelt. Das Kondensationsprodukt stellte, aus Methylalkohol umkrystallisiert, ein weißes Krystallpulver dar, das sich bei etwa 255° unter lebhafter Gasentwicklung zersetzt.

Ausbeute 5,2 g (22 MM.).

0,1763 g (im Vakuumtrockenrohr bei Toluolsiedetemperatur bis zu gleichbleibendem Gewicht getrocknet) gaben 37,5 ccm N bei 19° u. 748 mm.

Berechnet für $C_9H_8N_4S_2$:		Gefunden:
N	23,73	23,88 %

Die Benzylidenverbindung ist nicht in Wasser, wenig in Äther, mäßig in heißem Alkohol, mit gelber Farbe in Soda

und Alkalien löslich. Die alkoholische Lösung gibt mit alkoholischer Quecksilberchloridlösung und alkoholischer Silbernitratlösung Niederschläge; der mit letzterer erhaltene ist gelb gefärbt und löst sich nicht in alkoholischem Ammoniak.

Amino-2-furodiazol-1,8,4 (XXII), $C_2H_3ON_3$

Die Lösung von 11 g (100 MM.) Formylthiosemicarbazid[1]) (XXI) in 400 ccm 95 prozent. Alkohol wurde am Rückflußkühler im siedenden Wasserbade etwa 24 Stunden mit 100 g Bleioxyd verrührt, wobei sich letzteres unter Bildung von Schwefelblei grau-schwarz färbte. Das nach starkem Einengen des Filtrats ausfallende Krystallpulver wurde aus Alkohol umkrystallisiert und schmilzt dann bei 156°. Weitere Mengen wurden durch Auskochen des Bleirückstandes gewonnen.

Ausbeute 2,5 g (30 MM.).

0,1550 g gaben 0,1612 g CO_2 und 0,0514 g H_2O.
0,1166 g „ 51,8 ccm N bei 24° und 757 mm.

Berechnet für $C_2H_3ON_3$:		Gefunden:
C	28,24	28,36 %
H	3,53	3,71 „
N	49,41	49,37 „

Amino-2-furodiazol-1,3,4 ist leicht in Wasser, kaum in Äther, mäßig in heißem Alkohol löslich. Die alkoholische Lösung gibt mit überschüssiger alkoholischer Silbernitratlösung versetzt einen in der Hitze nicht löslichen Niederschlag. Ammoniakalische Silbernitratlösung wird erst in der Hitze nach Zusatz von Natronlauge reduziert. Die wäßrige Lösung färbt sich auf Zusatz von wenig Chlorkalklösung[2]), wohl unter Bildung einer Azoverbindung, schön hellrot.

Amino-2-furodiazol-1,3,4 liefert in stark salzsaurer Lösung diazotiert vielleicht in ganz geringer Menge eine Diazoniumchloridlösung.

Durch Sättigen der heißen alkoholischen Aufschlämmung

---

[1]) Ber. 29, 2513 (1896).

[2]) Es wurde gewöhnlich eine verdünnte Lösung von fast reinem unterchlorigsaurem Calcium (Pergrelon bzw. Perchloron) bei den Versuchen, die Aminogruppe zu oxydieren, verwandt. Wir sagen der I. G. Farbenindustrie A.G. Bitterfeld auch an dieser Stelle für freundliche Überlassung dieser Präparate besten Dank.

des grauschwarzen Bleirückstandes unter Rühren mit Schwefelwasserstoff und Eindunsten des Filtrats wurde das bei 211° schmelzende Mercapto-2-triazol-1,3,4[1]) (XXVII) in einer Ausbeute von 6,2 g (62 MM.) gewonnen, so daß letzteres das Hauptprodukt darstellt.

Versuch zur Darstellung von Diamino-2,5-furodiazol-1,3,4 (XXVIII), $C_2H_4ON_4$

Die Lösung von 6,7 g (50 MM.) Hydrazothiodicarbonamid[2]) in 600 ccm 50 prozent. Alkohol[3]) wurde unter Rückflußkühlung im siedenden Wasserbade 24 Stunden mit 50 g Bleioxyd verrührt. Das gelbbraune Filtrat schied eingeengt einen weißen Körper ab, der, aus Wasser umkrystallisiert, ein weißes Krystallpulver vom Schmp. 259° darstellte und durch Eigenschaften und den Schmelzpunkt einer Mischprobe als Hydrazodicarbonamid gekennzeichnet wurde.

Ausbeute 5 g (42 MM.).

Es gelang nicht, aus dem beim Eindunsten der alkoholischen Mutterlaugen verbleibenden Rückstand einen zweiten Körper herauszuarbeiten. Die salzsaure Lösung des Rückstandes ergab allerdings auf Zusatz von Natriumnitritlösung einen gelben, flockigen Niederschlag (vielleicht einer Nitrosoverbindung des in geringer Menge gebildeten Diamino-2,5-furodiazols-1,3,4), der auf Zusatz von konzentrierter Salzsäure eine mit alkalischer β-Naphthollösung deutlich Rotfärbung zeigende Lösung lieferte.

Amino-2-methyl-5-furodiazol-1,3,4 (XXIV), $C_3H_5ON_3$

Das als Ausgangsmaterial dienende Acetylthiosemicarbazid (XXIII) wurde nach dem Verfahren von Freund und Meinecke[4]) durch Einwirkung von überschüssigem Essigsäureanhydrid auf Thiosemicarbazid dargestellt. Wir fanden, daß es aus Wasser mit 1 Molekül Krystallwasser krystallisiert und dann unscharf bei 105° schmilzt.

---

[1]) Ber. 29, 2484 (1896).

[2]) Ber. 29, 2508 (1896).

[3]) Verwendung stärkeren Alkohols änderte den Reaktionsverlauf nicht.

[4]) Ber. 29, 2515 (1896).

2,0708 g gaben 0,2342 g H_2O.
0,1826 g „ 43,5 ccm N bei 16° und 766 mm.

Berechnet für $C_3H_7ON_3S, H_2O$:		Gefunden:
H_2O	0,2412 g	0,2342 g
N	27,80 %	27,84 %

Das krystallwasserfreie Präparat zeigt den von den genannten Forschern angegebenen Schmelzpunkt von 165°.

Die Lösung von 15,1 g (100 MM.) krystallwasserhaltigem Acetylthiosemicarbazid in 600 ccm 95prozent. Alkohol wurde mit 100 g Bleioxyd 24 Stunden unter Rückflußkühlung im siedenden Wasserbade verrührt. Das Filtrat schied, eingeengt, einen Körper ab, der, aus Alkohol umkrystallisiert, ein weißes Krystallpulver vom Schmp. 183° darstellt. Weitere Mengen wurden durch Einengen der Mutterlaugen und Auskochen des Schwefelbleirückstandes mit Alkohol gewonnen.

Ausbeute 9,6 g (97 MM.).

0,1696 g gaben 0,2279 g CO_2 und 0,0784 g H_2O.
0,1022 g „ 37,4 ccm N bei 15° und 759 mm.

Berechnet für $C_3H_5ON_3$:		Gefunden:
C	36,34	36,65 %
H	5,09	5,17 „
N	42,42	42,58 „

Gut in heißem, weniger in kaltem Wasser mit neutraler Reaktion, wenig in Äther, leicht in Alkohol löslich. Ammoniakalische Silbernitratlösung wird erst in der Wärme auf Zusatz von Natronlauge reduziert. Die alkoholische Lösung gibt auf Zusatz alkoholischer Silbernitratlösung eine weiße krystallinische, auch in der Hitze sehr schwer lösliche Silbernitratadditionsverbindung, die sich leicht in Wasser löst. Mit alkoholischer Quecksilberchloridlösung entsteht kein Niederschlag.

Die wäßrige Lösung des Amino-2-methyl-5-furodiazols-1,3,4 wird durch Chlorkalklösung gelb gefärbt. Die Lösung in ziemlich konzentrierter Salzsäure färbt sich auf Zusatz von Natriumnitrit gelb und scheint dann etwas Diazoniumchlorid zu enthalten.

Acetylamino-2-methyl-5-furodiazol-1,3,4, $C_5H_7O_2N_3$

Zu einer Lösung von 1,6 g (20 MM.) Acetylchlorid in 40 ccm über Natrium getrocknetem Benzol wurden unter Eiskühlung

1,9 g (20 MM.) über Phosphorpentoxyd getrocknetes Pyridin, dann 1,3 g (15 MM.) Amino-2-methyl-5-furodiazol-1,3,4 (XXIV) gegeben. Das Gemisch wurde 3 Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt und nach Trennung von dem gebildeten Pyridinchlorhydrat stark eingeengt. Die gelblichweiße krystallinische Abscheidung wurde aus Methylalkohol umkrystallisiert und stimmt in Eigenschaften und Schmp. (180°) mit dem durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Amino-5-tetrazol-1,2,3,4 erhaltenen und analysierten Produkt[1]) überein.

Dibenzoyl-1,4-thiosemicarbazid (XXXV), $C_{15}H_{13}O_2N_3S$

Die alkoholische Lösung von 40,8 g (300 MM.) Benzhydrazid[2]) wurde mit 48,9 g (300 MM.) Benzoylsenföl[3]) versetzt, wobei unter Erwärmung Reaktion eintrat. Das Anlagerungsprodukt wurde nach dem Erkalten abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Täfelchen und Blättchen, die unter vorhergehendem Schrumpfen bei 176° schmelzen.

Ausbeute 89 g (300 MM.).

0,1754 g gaben 21,3 ccm N bei 14° und 752 mm.
0,2044 g „ 0,1646 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{15}H_{13}O_2N_3S$:		Gefunden:
N	14,05	14,07 %
S	10,72	11,06 „

Nicht in Wasser, kaum in Äther, mäßig in heißem, weniger in kaltem Alkohol löslich. Dibenzoyl-1,4-thiosemicarbazid rötet blaues Lackmuspapier schwach und liefert beim Versetzen der verdünnten alkoholischen Lösung mit wäßrigem Ammoniak nach längerem Stehen ein in langen Nadeln krystallisierendes, verhältnismäßig schwer lösliches Ammonsalz, das bei 168° unter Gasentwicklung schmilzt.

0,1558 g gaben 24,2 ccm N bei 18° und 751 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{16}O_2N_4S$:		Gefunden:
N	17,72	17,65 %

---

[1]) Ber. 62, 1122 (1929).
[2]) Struve, dies. Journ. [2] 50, 295 (1885).
[3]) Dixon, Soc. 75, 379; 93, 692; Chem. Zentralbl. 1908, II, 234.

Sehr viel schwerer löslich auch als die Kaliumverbindung ist das Natriumsalz; die Verwendbarkeit von Dibenzoyl-1,4-thiosemicarbazid, vielleicht auch nur zur qualitativen Bestimmung des Natriums, soll noch geprüft werden.

Dibenzoyl-1,4-thiosemicarbazid war dargestellt worden, um durch Einwirkung von Bleioxyd Benzoylamino-2-phenyl-5-furodiazol-1,3,4 zu gewinnen; es entstand aber, wie weiterhin beschrieben wird, unter Abspaltung einer Benzoylgruppe Amino-2-phenyl-5-furodiazol-1,3,4 (XXVI).

Amino-2-phenyl-5-furodiazol-1,3,4 (XXVI), $C_8H_7ON_3$

Die Lösung von 10 g (50 MM.) Benzoyl-1-thiosemicarbazid[1]) (XXV) in 400 ccm 95prozent. Alkohol wurde mit 50 g Bleioxyd 24 Stunden unter Rückflußkühlung im siedenden Wasserbade verrührt. Das eingeengte Filtrat schied kleine weiße Prismen ab, die, nochmals aus Alkohol krystallisiert, sich bei 245° unter Gasentwicklung zersetzen. Durch Eingengen der Mutterlaugen und Auskochen des Schwefelbleirückstandes mit Alkohol ließen sich weitere Mengen gewinnen.

Ausbeute 7 g (44 MM.).

0,1740 g gaben 0,3818 g CO_2 und 0,0738 g H_2O.
0,1420 g „ 0,3100 g CO_2 „ 0,0582 g H_2O.
0,1770 g „ 39,9 ccm N bei 15° und 755 mm.

Berechnet für $C_8H_7ON_3$:		Gefunden:	
C	59,63	59,84	59,54 %
H	4,35	4,74	4,58 „
N	26,09	26,10	— „

Amino-2-phenyl-5-furodiazol-1,3,4 ist wenig in heißem Wasser, kaum in Äther, mäßig in der Hitze, wenig in der Kälte in Alkohol, nicht in Alkalien löslich. Aus der Lösung in warmer verdünnter Salzsäure krystallisieren längliche Blättchen des Hydrochlorids aus, die sich bei 177° zersetzen und wenig in kaltem, leicht in heißem Wasser löslich sind.

0,3080 g verbrauchten 15,80 ccm n/10-KOH.

Berechnet für $C_8H_7ON_3$, HCl:		Gefunden:
HCl	18,46	18,12 %

[1]) E. Gärtner, „Über Amido-1-amido-5-tetrazole und Amido-1-hydrazido-5-tetrazole". Inaug.-Diss. Heidelberg 1924.

Die alkoholische Lösung des Furodiazols zeigt auf Zusatz alkoholischer Quecksilberchloridlösung keine Veränderung, gibt andererseits mit alkoholischer Silbernitratlösung eine weiße, auch in der Hitze nicht lösliche Silbernitrat-Additionsverbindung.

Amino-2-phenyl-5-furodiazol-1,3,4 wird auch in guter Ausbeute aus Dibenzoyl-1,4-thiosemicarbazid (XXXV) erhalten. Die Lösung von 30 g (100 MM.) Dibenzoyl-1,4-thiosemicarbazid in 600 ccm 95 prozent. Alkohol wurde mit 100 g Bleioxyd 24 Stunden unter Rückflußkühlung bei Siedehitze verrührt. Die aus dem eingeengten Filtrat gewonnenen Prismen stimmten in Schmelzpunkt und Eigenschaften mit dem aus Benzoyl-1-thiosemicarbazid gewonnenen Präparat überein.

Ausbeute 14 g (88 MM.).

Es hat also neben der Abspaltung von Schwefelwasserstoff auch die einer Benzoylgruppe stattgehabt.

Nitrosamino-2-phenyl-5-furodiazol-1,3,4 (XXIX), $C_8H_6O_2N_4$

Zu der eiskalken Aufschlämmung bzw. Lösung von 16 g (100 MM.) Amino-2-phenyl-5-furodiazol-1,3,4 (XXVI) und 21 g (300 MM.) Natriumnitrit in 100 ccm Wasser wurden unter Rühren 120 ccm 10 prozent. Salzsäure getropft. Die gelblichweiße schaumige Masse wurde abgesaugt und in Soda gelöst. Das durch Ausfällen des Filtrats mit verdünnter Salzsäure gewonnene, schwach gelb gefärbte Produkt verpufft schwach bei 101°.

Ausbeute 17 g (90 MM.).

0,1536 g gaben 38,5 ccm N bei 18° und 766 mm.

Berechnet für $C_8H_6O_2N_4$:		Gefunden:
N	29,47	29,63 %

Nicht in Wasser, mäßig in Äther, leicht in heißem Alkohol löslich, ohne daß es aus dieser Lösung krystallinisch zu erhalten wäre. Rötet blaues Lackmuspapier und zeigt die Liebermannsche Nitrosoreaktion. Das gleiche Produkt entsteht auch bei der Einwirkung gasförmiger salpetriger Säure auf eine bei 5° gehaltene Aufschlämmung von Amino-2-phenyl-5-furodiazol-1,3,4 in verdünnter Salzsäure.

Benzalhydrazino-2-phenyl-5-furodiazol-1,3,4 (XXXI), $C_{15}H_{12}ON_4$

3,8 g (20 MM.) Nitrosamino-2-phenyl-5-furodiazol-1,3,4 (XXIX) wurden mit 4 g Zinkstaub und etwas Wasser angerührt und unter guter Kühlung nach und nach mit 120 ccm 25 proz. Essigsäure versetzt. Das nach 12stündigem Stehen gewonnene Filtrat wurde mit Benzaldehyd ausgeschüttelt. Das Kondensationsprodukt stellte, aus Alkohol umkrystallisiert, feine weiße Nädelchen dar, die bei 242° unter Gasentwicklung schmelzen.

Ausbeute 4,6 g (17 MM.).

0,1309 g gaben 23,9 ccm N bei 17° und 770 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{12}ON_4$:		Gefunden:
N	21,21	21,25 %

Nicht in Wasser, kaum in Äther, mäßig in heißem, weniger in kaltem Alkohol löslich. Aus der gelb gefärbten Lösung in Natronlauge wird die Benzylidenverbindung durch Salzsäure unverändert wieder ausgefällt. Ammoniakalische Silbernitratlösung wird auch in der Hitze durch die alkalische Lösung nicht reduziert.

1,3 g (5 MM.) Benzalhydrazino-2-phenyl-5-furodiazol-1,3,4 (XXXI), in 200 ccm verdünnter Salzsäure aufgeschlämmt, wurden der Wasserdampfdestillation unterworfen. Der beim Eindunsten im Vakuum verbleibende, mit Alkohol ausgekochte Rückstand stellte, aus Wasser umkrystallisiert, längliche Täfelchen dar, die durch Eigenschaften, Schmelzpunkt (208°) und Schmelzpunkt einer Mischprobe als salzsaures Carbohydrazid gekennzeichnet wurden, beim Ausschütteln der wäßrigen Lösung mit Benzaldehyd auch Benzalcarbohydrazid lieferten.

Azido-2-phenyl-5-furodiazol-1,3,4 (XXXII), $C_8H_5ON_5$

Eine aus 3,8 g (20 MM.) Nitrosamino-2-phenyl-5-furodiazol-1,3,4 (XXIX) (wie bei der Darstellung von Benzalhydrazino-2-phenyl-5-furodiazol-1,3,4 beschrieben) gewonnene essigsaure Lösung von Hydrazino-2-phenyl-5-furodiazol-1,3,4 (XXX) wurde unter starker Kühlung tropfenweise mit einer wäßrigen Lösung von 2,3 g (30 MM.) Natriumnitrit versetzt. Der bräunliche Niederschlag stellte, aus Alkohol umkrystallisiert, längliche Blättchen dar, die bei 89° schmelzen und sich bei weiterem

Erhitzen unter Gasentwicklung zersetzen. Bei schnellem Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen tritt Verpuffung ein.

Ausbeute 2,6 g (14 MM.).

0,0912 g gaben 30,2 ccm N bei 21° und 745 mm.

Berechnet für $C_8H_5ON_5$:		Gefunden:
N	37,43	37,69 %

Nicht in Wasser, leicht in Äther und Alkohol löslich. Die alkoholische Lösung gibt mit alkoholischer Silbernitratlösung keinen Niederschlag.

Acetylamino-2-phenyl-5-furodiazol-1,3,4, $C_{10}H_9O_2N_3$

1,6 g (10 MM.) Amino-2-phenyl-5-furodiazol-1,3,4 (XXVI) werden mit 30 ccm Essigsäureanhydrid etwa 12 Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Die beim Erkalten gebildete Ausscheidung stellte, aus Eisessig umkrystallisiert, Nädelchen dar, die bei 223° schmelzen. Durch Einengen der Mutterlaugen lassen sich weitere Mengen gewinnen.

Ausbeute 2 g (9,5 MM.).

0,1694 g gaben 31,5 ccm N bei 22° und 752 mm,

Berechnet für $C_{10}H_9O_2N_3$:		Gefunden:
N	20,89	20,78 %

Kaum mit schwach saurer Reaktion in kaltem, ziemlich in heißem Wasser, wenig in Äther, mäßig in heißem Alkohol, nicht in Säuren löslich. Eine aus alkoholischer Lösung mit Wasser in feiner Verteilung ausgefällte Probe löst sich auf Zusatz von Natronlauge oder Sodalösung, färbt sich andererseits auf Zusatz von Chlorkalklösung gelb. Die alkoholische Lösung gibt mit alkoholischer Silbernitratlösung einen gelatinösen Niederschlag, der sich auf Zusatz von alkoholischem Ammoniak zunächst vermehrt, im Überschuß des letzteren dann auflöst.

Benzoylamino-2-phenyl-5-furodiazol-1,3,4, $C_{15}H_{11}O_2N_3$

Ein vorsichtig aus 3,2 g (20 MM.) Amino-2-phenyl-5-furodiazol-1,3,4 (XXVI), 4,2 g (30 MM.) Benzoylchlorid und 50 ccm über Phosphorpentoxyd getrocknetem, frisch destilliertem Pyridin hergestelltes Gemisch wurde 24 Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Der beim Eindunsten im Vakuum ver-

bleibende Rückstand wurde mit Wasser gewaschen und aus Methylalkohol umkrystallisiert. Die ausfallenden feinen weißen Nädelchen schmelzen bei 203°.

Ausbeute 4,6 g (17 MM.).

0,2168 g gaben 31,6 ccm N bei 26° und 754 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{11}O_3N_5$:		Gefunden:
N	15,85	15,96 %

Nicht in Wasser, mäßig in Äther, leicht in der Hitze, weniger in der Kälte in Alkohol löslich. Eine aus alkoholischer Lösung mit Wasser in feiner Verteilung ausgefällte Probe zeigt auf Lackmus deutlich saure Reaktion, löst sich in Soda und Alkalien, gibt aber mit Chlorkalklösung keine Färbung.

Die alkoholische Lösung von 1 g Benzoylamino-2-phenyl-5-furodiazol-1,3,4 wurde mit alkoholischer Silbernitratlösung und so viel alkoholischem Ammoniak versetzt, bis keine Vermehrung der Fällung mehr eintrat. Diese, gut ausgewaschen und getrocknet, zersetzt sich bei 299° unter Schwarzfärbung und stellt wohl das Silbersalz dar.

Diphenyl-5,5'-azo-2,2'-furodiazol-1,3,4 (XXXIII), $C_{16}H_{10}O_3N_6$

Die alkoholische Lösung von 4,8 g (30 MM.) Amino-2-phenyl-5-furodiazol-1,3,4 (XXVI) wurde mit einer konzentrierten wäßrigen Chlorkalklösung kurze Zeit auf dem Wasserbade gelinde erwärmt. Die gelbe Ausscheidung wurde mit verdünnter Essigsäure, Wasser und heißem Alkohol ausgewaschen und aus Nitrobenzol umkrystallisiert. Das rötlich gelbe Krystallpulver schmilzt bei etwa 330° unter Zersetzung.

Ausbeute 3,5 g (11 MM.).

0,1966 g gaben 47,9 ccm N bei 28° und 752 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{10}O_3N_6$:		Gefunden:
N	26,42	26,82 %

Nicht in Wasser, Äther, Alkohol, wenig in heißem Eisessig, leicht in der Hitze, wenig in der Kälte in Nitrobenzol löslich.

Die alkoholische Aufschlämmung von 0,2 g Diphenyl-2,2'-azo-5,5'-furodiazol-1,3,4 in 40 ccm 95 prozent. Alkohol wurde

in der Kälte mit Schwefelwasserstoff gesättigt, mit alkoholischem Ammoniak versetzt und etwa 12 Stunden geschüttelt. Das nur wenig gelb gefärbte Pulver schmilzt unter Zersetzung und starker Gelbfärbung bei 233° und stellt offenbar Diphenyl-5,5'-hydrazo-2,2'-furodiazol-1,3,4 (XXXIV) dar.

Nicht in Wasser, ziemlich schwer auch in der Hitze in Alkohol löslich. Eine aus alkoholischer Lösung mit Wasser in feiner Verteilung ausgefällte fast farblose Probe färbt sich auf Zusatz von Chlorkalklösung rötlich gelb.

Heidelberg, 16. April 1929.

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule in Finnland

Untersuchungen in der Thionaphthengruppe

Von G. Komppa

(Eingegangen am 22. April 1929)

Seitdem ich[1]) das Thionaphthen im Jahre 1893 entdeckte, und L. Gattermann und A. E. Lockhardt[2]) einige Monate danach über ähnliche Resultate eine kurze Mitteilung gemacht hatten, ist diese Gruppe, nach der Entdeckung des Indigorots und ähnlicher indigoider Farbstoffe von Friedländer, ganz außergewöhnlich intensiv bearbeitet worden. Dies gilt aber mit einigen wenigen Ausnahmen ausschließlich den kompliziertesten Derivaten dieser Gruppe, wogegen unsere Kenntnis über die einfachsten Derivate des Grundkörpers immer noch sehr mangelhaft ist. Die Ursache dazu lag natürlich in der großen Schwierigkeit, das Ausgangsmaterial, Thionaphthen, in größeren Mengen zu beschaffen. Seitdem es nun aber der Firma Aktiengesellschaft für Teerverwertung, Duisburg-Meiderich gelungen ist, das Thionaphthen aus dem rohen Naphthalin des Steinkohlenteers zu isolieren, ist diese Schwierigkeit verschwunden, und ich habe deshalb, zusammen mit einigen Mitarbeitern, begonnen, diese fühlbare Lücke allmählich zu füllen.

Um nur ganz kurz zu erwähnen, wurden von den einfachen Derivaten des Thionaphthens bis jetzt hauptsächlich die folgenden dargestellt: Dibrom[1]), Tribrom-[1]), Nitro[1]), 3-Oxy-[3]), 2-Oxy-[4]) und 3-Amido-thio-naphthen[5]), 3-Oxy-thionaphthen-2-

[1]) Ber. 26, 2968 (1893); Acta Soc. Scient. Fennicae Tom. 23, Nr. 6; Chem. Zentralbl. 1897, II, S. 270; vgl. auch Roscoe-Schorlemmer, Ausf. Lehrb. d. org. Chem. IV, S. 113.

[2]) Ber. 26, 2808 (1893).

[3]) Friedländer, Ber. 39, 1002 (1900); 41, 228 (1908); Ann. Chem. 351, 408 (1907).

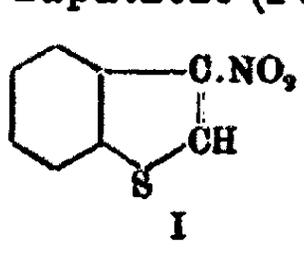
[4]) Marschalk, Ber. 45, 1481 (1912); dies. Journ. [2] 88, 227 (1913).

[5]) Friedländer, Ann. Chem. 351, 412 (1907).

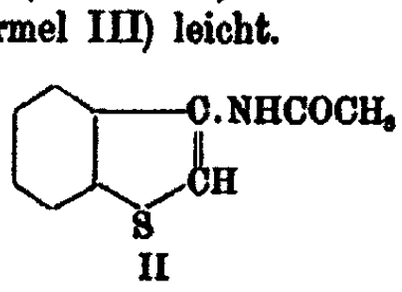
carbonsäure [1]), Thionaphthen-2,3-dicarbonsäure [2]), Thionaphthen-2-carbonsäure [3]), Pikrat [4]) [5]) und Thionaphthenchinon. [6]) Auch diese hier erwähnten sind gewöhnlich sehr wenig untersucht, oft kaum genügend charakterisiert worden.

Zuerst habe ich die Methode zur Darstellung des sehr beständigen Nitrothionaphthens (Formel I) ausgearbeitet, so daß man es jetzt mit einer Ausbeute von etwa 70% der Theorie leicht erhalten kann. Dabei entsteht als Zwischenprodukt ein merkwürdiger, schwer löslicher, krystallinischer, weißer Körper, von sauren Eigenschaften und vom Schmp. 154,5°, dessen Konstitution ich noch nicht erklären kann. Darüber wird später Näheres mitgeteilt.

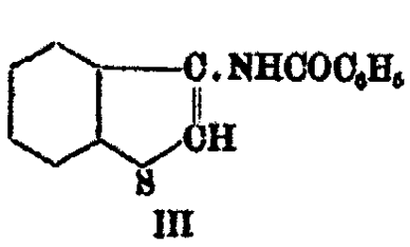
Das Nitroderivat ließ sich mit einiger Vorsicht mittels Stannochlorid in alkoholisch-salzsaurer Lösung gut reduzieren, und das gebildete Amidothionaphthen aus alkalischer Lösung leicht mit Wasserdämpfen überdestillieren. Aus der Wassersuspension, wo es noch ein farbloses Öl war, ließ es sich jedoch in freiem Zustande nicht isolieren. Auch die Darstellung der platinchlorwasserstoff- und goldchlorwasserstoffsauren Salze gelang nicht. Ebensowenig konnten — wenigstens bis jetzt — der Thionaphthylharnstoff und der Thionaphthylsulfoharnstoff in krystallinischem Zustande erhalten werden. Dagegen gelang die Darstellung des gut krystallisierenden Acetylamidothionaphthens (Formel II) und des Benzoylamidothionaphthens (Formel III) leicht.



I



II



III

[1]) Friedländer, Ann. Chem. 351, 405 (1907); Nölting, Steirer, Ber. 43, 3515 (1910); Lanfry, Compt. rend. 155, 1519 (1912); v. Auwers, Ann. Chem. 393, 338 (1912).

[2]) Friedländer, Bezdrik, Königer, Ber. 41, 229 (1908).

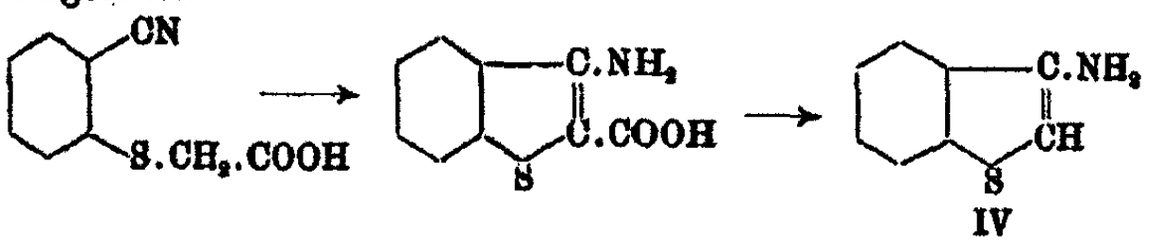
[3]) Friedländer, Lenk, Ber. 45, 2087 (1912).

[4]) Vgl. Anm. 1 S. 319.

[5]) Ber. 26, 2808 (1893).

[6]) Bezdrik, Friedländer, Königer, Ber. 41, 227 (1908); Pummerer, Ber. 43, 1370 (1910); Marschalk, dies. Journ. [2] 88, 240 (1913).

Auch die Diazotierung des Amidothionaphthens in sehr verdünnter salzsaurer Lösung gelang so weit, daß man die Diazoniumsalzlösung mit β-Naphthol, sowie auch mit der Salicylsäure zu roten Azofarbstoffen kuppeln konnte. Die letztgenannten wurden aber noch nicht in reinem Zustande, oder in Form von krystallisierbaren Derivaten (z. B. Acetylderivate), isoliert. Dagegen gelang die Überführung der Diazoniumsalzlösung in das entsprechende Phenol oder Nitril — Reaktionen, die für die Bestimmung der Lage der Amido- bzw. Nitrogruppe von großem Wert gewesen wären — wieder nicht. Da die Ortsbestimmung auf diese Weise also nicht gelang, so wurde das 3-Amidothionaphthen (Formel IV) von Friedländer[1]) genau nach seiner Methode aus o-Cyanphenylthioglykolsäure dargestellt:

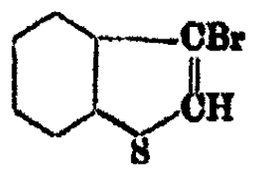


IV

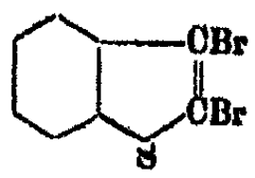
und da nun das Acetylderivat dieser Amidoverbindung denselben Schmp. 166—167° wie unser Acetylamidothionaphthen besaß, und mit dem unsrigen gemischt keine Schmelzpunktsdepression hervorrief, so sitzt die Amido- wie die Nitrogruppe auch in unseren Körpern in der Stellung 3 oder β.

Auch die Darstellung des Monobrom-thionaphthens (Formel V) gelang jetzt sehr leicht. Es ist ein stark lichtbrechendes, beinahe farbloses Öl, vom Sdp. 269° (752,5 mm), das bei der Aufbewahrung eine hellrote Farbe annimmt. Das Brom läßt sich weder beim Kochen mit starkem Alkali, noch beim Erhitzen mit methylalkoholischem Kali in zugeschmolzenem Rohr durch Hydroxyl ersetzen; es entstand also nicht das entsprechende Oxythionaphthen, analog wie die Chemischen Werke Ichendorf[2]) sowohl das α- wie auch das β-Bromnaphthalin in die entsprechenden Naphthole übergeführt haben. Wir erhielten hierdurch eine gut krystallisierende Säure vom Schmp. 125°, mit deren genauer Untersuchung wir noch beschäftigt sind.

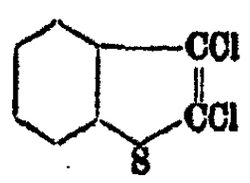
[1]) Ann. Chem. 357, 412 (1907).
[2]) Frdl. 12, 155.



V



VI

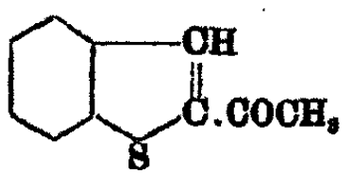


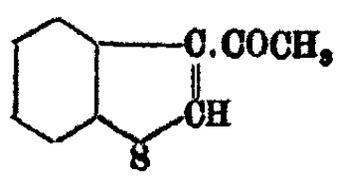
VII

Auch das in zentimeterlangen Nadeln krystallisierende Dibromthionaphthen (Formel VI) zeigte sich sehr resistent, sowohl gegen kochende konzentrierte Alkalilauge, wie gegen heiße, verdünnte (von 10—17%) Salpetersäure.

Das Dichlorthionaphthen (Formel VII) wurde durch Einleiten von Chlor in eine Tetrachlormethanlösung des Thionaphthens dargestellt. Es siedet bei 125—127° (10 mm) und schmilzt bei 54°.

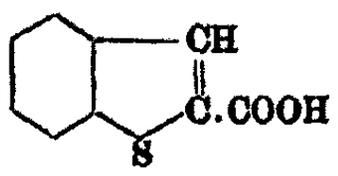
Es wurde noch das 3-Acetylthionaphthen oder Methyl-thionaphthylketon, welches ich schon 1893 in sehr kleinen Mengen in Händen hatte, nach Friedel-Crafts dargestellt. Es bildet feine, weiße Nadeln, die bei 64° schmelzen. Das Semicarbazon des Ketons schmilzt bei 244—245°. Was die Konstitution dieses Ketons betrifft, so hat man, wenn man die größere Reaktionsfähigkeit des Thiophenkerns im Vergleich mit dem Benzolkern in Betracht zieht, nur zwischen folgenden zwei Formeln zu wählen:



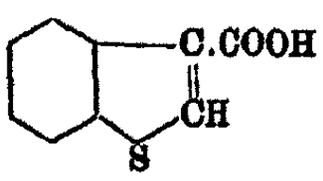


VIII

Daß die Formel VIII die richtige ist, geht daraus hervor, daß das Keton bei der Oxydation mit Natriumhypobromitlösung nicht die schon von Friedländer und Lenk dargestellte Thionaphthen-2-carbonsäure (Formel IX) vom Schmelzpunkt 114°, sondern eine neue Säure vom Schmp. 174—175° ergibt. Diese neue Säure ist also Thionaphthen-3-carbonsäure und besitzt die Formel X.



IX



X

Bei Sulfonierung ist es uns nur einmal gelungen, eine Monosulfosäure und einmal auch eine ziemlich reine Disulfosäure in Form ihrer Natriumsalze zu erhalten; gewöhnlich bekommt man aber eine Mischung von beiden.

Experimenteller Teil[1])

Nitrierung des Thionaphthens

Das Thionaphthen wurde in vierfacher Menge Eisessig gelöst und die Lösung unter Eiskühlung und Umrühren mit durch Eisessig verdünnter, rauchender Salpetersäure (1:1) — die durch Kochen von Stickoxyden befreit war — allmählich versetzt. Wenn man auf jedes Gramm Thionaphthen 1,5 ccm jener Salpetersäure nimmt, so geschieht die Nitrierung vollständig in 5—6 Stunden. Nach dieser Zeit gießt man die Mischung in Eiswasser, läßt bis zur vollständigen Abscheidung des festen Nitroproduktes stehen, filtriert ab und destilliert mit Wasserdampf. Das Nitrothionaphthen geht in etwas gelblichen, dünnen Nadeln über. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol ist es vollständig rein und schmilzt bei 78°. Ausbeute etwa 70 %.

0,1547 g gaben 0,3060 g CO_2 und 0,0408 g H_2O.
0,1448 g „ 9,65 ccm N bei 12,5° und 772 mm.

Berechnet für $C_8H_5SNO_2$:		Gefunden:
C	53,59	53,95 %
H	2,81	2,95 „
N	7,82	7,93 „

In ganz trockenem Zustande hält es sich sehr lange unverändert, in feuchtem Zustande färbt es sich dagegen ziemlich schnell rot.

Zwischenprodukt bei der Nitrierung

Hat man bei der Nitrierung weniger Salpetersäure und kürzere Zeit, als oben angegeben verwendet, so entsteht ein

---

[1]) Das zu diesen Versuchen verbrauchte sehr reine Tionaphthen ist uns in liebenswürdiger Weise von der Firma Gesellschaft für Teerverwertung m. b. H., Duisburg-Meiderich geliefert worden, wofür ich ihr auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank ausspreche.

schwerlösliches, weißes, krystallinisches Zwischenprodukt. Aus Aceton oder Alkohol umkrystallisiert, schmilzt es bei 154,5°.

Es hatte saure Eigenschaften und ließ sich sogar mit der Natronlauge titrieren:

0,1050 g verbrauchten dabei 7,5 ccm n/10-Natronlauge.
0,1087 g gaben 0,2304 g CO_2 und 0,0439 g H_2O.
0,1552 g „ 7,5 ccm N bei 16° und 753 mm.
0,0723 g „ 3,8 ccm N „ 18° „ 754 mm.
0,0852 g „ 0,0781 g $BaSO_4$.

Gefunden: C 60,6 H 4,69 N 5,21 5,54 S 12,60%

Die Bestimmung des Molekulargewichtes nach der Siedepunktserhöhungsmethode gelang weder in Äther noch in Acetonlösung; denn es löst sich entweder kolloidal (in Äther) oder zersetzt sich beim Sieden der Lösung (in Aceton).

Es wird später genauer untersucht.

3-Amidothionaphthen (Formel IV)

Die Reduktion des Nitrothionaphthens geschah auf folgende Weise: 23 g Stannochlorid wurden in 25 g konz. Salzsäure gelöst und diese Lösung wurde unter Kühlung und Umschütteln zu einer Lösung von 2 g Nitrothionaphthen in 70 ccm Alkohol zugesetzt. Nach 24stündigem Stehen hatte sich aus der Lösung ein schwer lösliches Zinndoppelsalz abgeschieden; bei noch längerem Stehenlassen scheidet sich noch etwas mehr ab. Das Doppelsalz wird abfiltriert und kann aus einer Mischung von Alkohol und Benzol umkrystallisiert werden.

Es bildet etwas graubraun gefärbte Nadeln, die bei 204° schmelzen.

0,1462 g gaben 0,0344 g SnO_2.

Berechnet für $C_{16}H_{16}N_2Cl_6Sn$:		Gefunden:
Sn	18,95	18,52%

Will man das freie Amidothionaphthen darstellen, so übersättigt man die obengenannte Reduktionsmischung nach 24stündigem Stehen unter Kühlung mit Natronlauge und unterwirft sie einer Destillation mit Wasserdampf. Nach den Alkoholdämpfen geht die freie Base als farbloses Öl über und hält sich in dieser Wassersuspension relativ lange unverändert. Versucht man sie aber durch Ätherextraktion zu isolieren, so

färbt sich die anfangs farblose ätherische Lösung sehr schnell rot; und noch schneller, wenn man versucht, den Äther aus der Lösung abzudampfen. Nicht einmal im Vakuum und im Kohlendioxydstrom gelang es, das freie Amidothionaphthen zu isolieren. Auch Friedländer[1]) erwähnt die Unbeständigkeit seines Amidothionaphthens.

Acetyl-amidothionaphthen (Formel II)

Wird die erwähnte Wassersuspension des Amidothionaphthens mit überschüssigem Essigsäureanhydrid gut durchgeschüttelt, so krystallisiert daraus ein beständiges, gut krystallisierendes Acetylderivat. Aus heißem Wasser umkrystallisiert schmilzt es bei 166—167° und bildet silberglänzende Täfelchen.

0,1354 g gaben 0,3094 g CO_2 und 0,0592 g H_2O.
0,1314 g „ 8,1 ccm N bei 16° und 764 mm.

Berechnet für $C_{10}H_9ONS$:		Gefunden:
C	62,78	62,32 %
H	4,74	4,88 „
N	7,34	7,18 „

Benzoyl-amidothionaphthen (Formel III)

wurde durch Schütteln der alkalischen Wassersuspension der Base mit Benzoylchlorid auf gewöhnliche Weise dargestellt. Aus Alkohol umkrystallisiert schmilzt es bei 132°.

0,0772 g gaben 0,1991 g CO_2 und 0,0290 g H_2O.
0,1004 g „ 4,6 ccm N bei 15° und 757 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{11}ONS$:		Gefunden:
C	70,82	70,34 %
H	4,36	4,20 „
N	5,52	5,57 „

Aus der verdünnten salzsauren Lösung des Amidothionaphthens versuchten wir noch mit konz. Kaliumcyanatlösung Thionaphthylharnstoff darzustellen, aber es entstand keine Fällung und weder die rein salzsaure Lösung des Amids noch die Mischung mit Kaliumcyanat ließ sich unverändert konzentrieren. Auch die Versuche zur Darstellung des Thionaphthylsulfoharnstoffs führten noch nicht zum Ziel.

---

[1]) Ann. Chem. 351, 413 (1907).

Da die Überführung des Amidothionaphthens in die entsprechende Oxyverbindung durch Diazotierung und Kochen der Lösung nicht gelang (das Wasserdampfdestillat gab mit Ferrichlorid nur eine schwache Färbung, als Zeichen dafür, daß nur Spuren von phenolartigem Stoff entstanden waren), so wurde, wie schon im theoretischen Teil gesagt, das 3-Amidothionaphthen nach den Angaben von Friedländer (a. a. O.) dargestellt und gezeigt, daß dessen Acetylderivat bei derselben Temperatur von 166—167° schmolz (Friedländer gibt den Schmp. 169° an), wie unser Acetylamidothionaphthen, und mit dem unsrigen gemischt keine Schmelzpunktsdepression hervorrief. Also ist auch unsere Base: 3-Amido-thionaphthen.

Sulfonierung des Thionaphthens

Das durch Reduktion am 3-Oxythionaphthen nach Friedländer dargestellte Thionaphthen wurde allmählich und unter Kühlung mit 75prozent. Schwefelsäure versetzt und dann längere Zeit damit geschüttelt. Die Lösung wurde dann mit Bariumcarbonat neutralisiert, aus dem Filtrat das Barium mit Natriumcarbonat gefällt, und die Lösung zur Trockne eingedampft. Durch Krystallisation aus Alkohol erhielt man das Natriumsalz der Monosulfosäure $C_8H_5S.SO_3Na$ in mikroskopischen Blättchen. Natriumgehalt des Salzes: 9,94 und 10,02%; statt 9,75% berechnet.

Trotz zahlreicher Variationen der Versuchsbedingungen ist es uns später nicht gelungen, aus dem technischen Thionaphthen die Monosulfosäure zu erhalten, sondern wir bekamen gewöhnlich eine Mischung von Mono- und Disulfosäure. Nur einmal (mit 95prozent. Schwefelsäure während 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt) bekamen wir eine ziemlich reine Thionaphthen-disulfosäure, $C_8H_4S(SO_3H)_2$. Gefundener Natriumgehalt des Salzes: 13,1%; statt 13,6% berechnet.

3-Monobromthionaphthen (Formel V)

In eine Lösung von 10 g Thionaphthen in Chloroform wurde eine ebensolche Lösung von 12 g Brom allmählich zugetropft. Die Substitutionsreaktion beginnt sogleich unter Entwicklung von Bromwasserstoffdämpfen. Die Mischung ließ man

über Nacht stehen, wusch dann die Chloroformlösung mit Wasser aus, trocknete mit Natriumsulfat und destillierte im Vakuum. Nach dem Abdunsten des Chloroforms destillierte das gebildete Monobromthionaphthen als ein beinahe farbloses, stark lichtbrechendes Öl vom Sdp. 136—137° unter einem Druck von 18 mm über. Bei gewöhnlichem Druck (752,5 mm) siedet es unzersetzt bei 269°. Auch mit Wasserdämpfen ist es leicht flüchtig. Bei Aufbewahrung nimmt es eine hellrote Farbe an. Spez. Gewicht ist: $D_4^{20} = 1{,}6294$.

0,1514 g gaben (nach Carius) 0,1342 g AgBr.
0,1870 g „ (nach Carius) 0,1656 g AgBr.

Berechnet für C_8H_5SBr:		Gefunden:	
Br	37,54	37,74	37,68 %

Um die Reaktionsfähigkeit des Bromatoms in dieser Bromverbindung[1]) zu prüfen, wurde 1 g davon mit 30 prozent. Natronlauge ungefähr 40 Stunden lang gekocht. Nach dieser Behandlung konnte noch das ursprüngliche Quantum Bromthionaphthen unverändert mit Wasserdämpfen überdestilliert werden und die zurückgebliebene Alkalilösung gab beim Ansäuern keine Spur von Phenol.

Wie bekannt, geht das α-Bromnaphthalin, mit welchem unsere Bromverbindung zu vergleichen ist, beim Erhitzen mit Alkalilauge im geschlossenen Rohr bis 300° in das α-Naphthol über, und da es den Chemischen Werken Ichendorf[2]) gelungen ist, α-Bromnaphthalin, insbesondere durch Erhitzen mit methylalkoholischem Kali im Autoklav, in das α-Naphthol überzuführen, studierten wir auch:

Die Einwirkung von methylalkoholischem Kali auf das 3-Bromthionaphthen

4 g Bromthionaphthen wurden in einem zugeschmolzenen Rohre mit 3 g Kaliumhydroxyd und 8 g Methanol während 36 Stunden auf 200—210° erhitzt. Das rotbraune Reaktionsprodukt wurde mit Wasser versetzt, wobei eine milchige

---

[1]) Es ist uns später gelungen, das Bromthionaphthen auch zu grignardieren und wir haben schon daraus die entsprechende Säure, Aldehyd und Homologe des Thionaphthens dargestellt.

[2]) Friedländer 12, 155.

Emulsion entstand, und mit Wasserdampf destilliert. Dabei ging etwa 0,5 g unverändertes Bromthionaphthen über. Die jetzt klar gewordene alkalische Lösung im Destillationskolben wurde mit Salzsäure angesäuert, wobei wieder eine milchige Trübung entstand, und die Wasserdampfdestillation fortgesetzt. Es ging dabei nur sehr langsam etwas Substanz über, welche in der Vorlage in zentimeterlangen Nadeln auskrystallisierte. Dieselbe gut krystallisierende Substanz schied sich aus dem Destillationskolbeninhalt beim Erkalten aus. Sie wurde durch Erwärmen wieder in Lösung gebracht, und die letztgenannte von braunen, harzigen Verunreinigungen abfiltriert. Nach dem Erkalten wurde die auskrystallisierte Säure filtriert, mit dem überdestillierten Teil vereinigt und aus wäßrigem Alkohol umkrystallisiert. So erhält man kleine, weiße Schuppen, die bei 125° schmelzen und in Sodalösung löslich sind.

0,1047 g gaben 0,2279 g CO_2 und 0,0524 g H_2O.
0,0915 g „ 0,2001 g CO_2 „ 0,0457 g H_2O.
0,0884 g „ 0,1929 g CO_2 „ 0,0425 g H_2O.
0,0522 g „ (nach Carius) 0,0616 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_9H_{10}SO_2$:		Gefunden:		
C	59,24	59,67	59,37	59,52 %
H	5,54	5,59	5,60	5,88 „
S	17,60	17,39	—	— „

0,1096 g Säure verbrauchten zur Neutralisation 6,0 ccm n/10-Kalilauge; ber. 6,02 %.

0,1049 g Säure verbrauchten zur Neutralisation 5,7 ccm n/10-Kalilauge; ber. 5,76 %.

0,022 g Subst. mit 0,2360 g Campher gaben eine Depression von 20° nach Rast, entsprechend einem Molekulargewicht von 187; berechnet für $C_9H_{10}SO_2$ wäre es 182,1.

Also führt sowohl die Elementaranalyse, die Titrierung, wie auch die Molekulargewichtsbestimmung zu dem merkwürdigen Resultat, daß hier eine Kohlenstoff- und Wasserstoffreichere Verbindung entstanden ist.

Ich könnte vielleicht schon jetzt eine Erklärung für diese abnorme Reaktion geben, ziehe es aber vor, damit zuzuwarten, bis ich noch mehr experimentelle Grundlagen für meine Hypothese besitze.

Dibromthionaphthen (Formel VI?)

Das Dibromsubstitutionsprodukt des Thionaphthens wurde nach meinen früheren Angaben (a. a. O.) mit Bromwasser dargestellt. Ausbeute quantitativ. Der Schmelzpunkt wurde, da wir jetzt mit viel größerer Mengen arbeiten konnten, etwas höher gefunden, nämlich 57,5°, statt 55,5°.

0,0684 g gaben 0,0885 g AgBr.
0,0835 g „ 0,1077 g AgBr.

Berechnet für $C_8H_4SBr_2$:		Gefunden:	
Br	54,79	55,06	54,89 %

Beim 40stündigen Kochen mit 30prozent. Kalilauge blieb die Substanz unverändert. Ebenso resistent zeigte sie sich gegen Salpetersäure; denn nach einem wochenlangen Erwärmen, zuerst mit 10prozent. und dann mit 17prozent. Salpetersäure, blieb sie immer noch unverändert.

Dichlorthionaphthen (Formel VII?)

In eine Lösung von 1 g Thionaphthen in etwas Tetrachlormethan wurde ein langsamer Strom von trockenem Chlor während einer $^1/_2$ Stunde eingeleitet. Dabei erwärmte sich die Lösung unter Entwicklung von Chlorwasserstoff. Dann wurde das Lösungsmittel abdestilliert und das zurückgebliebene dicke, rötliche Öl im Vakuum destilliert. Es ging dabei als hellgelbes Öl bei 125—127° (10 mm) über, und erstarrte in der Vorlage (Ausbeute 1,1 g). Aus Alkohol umkrystallisiert bildet es ganz ähnliche Nadeln wie die entsprechende Bromverbindung und schmilzt bei 54°.

0,0876 g gaben (nach Carius) 0,1282 g AgCl.
0,0667 g „ (nach Carius) 0,0942 g AgCl.

Berechnet für $C_8H_4SCl_2$:		Gefunden:	
Cl	34,65	34,78	34,92 %

Methyl-thionaphthylketon (Formel VIII)

In eine Lösung von 10 g Thionaphthen und 6 g Acetylchlorid in absolutem Schwefelkohlenstoff wurden, unter guter Eiskühlung und unter peinlichster Vermeidung von Feuchtigkeit, 5 g fein pulverisiertes Aluminiumchlorid in kleinen Portionen eingeführt. Schon nach Einführen der ersten Portion

färbte sich die Lösung dunkel. Nach 2 Stunden, als die ganze Menge des Aluminiumchlorids eingetragen war, wurde die Temperatur sehr langsam auf 8—10° erhöht, wobei sich die Entwicklung von Chlorwasserstoff bemerkbar machte. Die Reaktionsmischung wurde von Zeit zu Zeit umgeschüttelt und, da nach 24 Stunden die Chlorwasserstoffentwicklung aufgehört hatte, wurde die Temperatur auf 40° erhöht und auf dieser Temperatur noch einige Stunden gehalten. Hierauf wurde die teigige Reaktionsmasse mit Eiswasser und einigen Kubikzentimetern konz. Salzsäure umgeschüttelt und einer Wasserdampfdestillation unterworfen. Dabei gingen natürlich das noch unverändert gebliebene Thionaphthen und der Schwefelkohlenstoff über, wogegen das erwartete Keton mit den Nebenprodukten im Destillationskolben zurückblieb, und aus dem Kolbeninhalt nach dem Erkalten mit Äther ausgeschüttelt wurde. Die rotgefärbte ätherische Lösung wurde dann mit Chlorcalcium getrocknet, das Lösungsmittel daraus abdestilliert und der rote, dickflüssige Rückstand einer Vakuumdestillation unterworfen. Zwischen 165° und 170° (13 mm) ging dann ein hellgelbes, in der Vorlage krystallinisch erstarrendes Öl über, aber ein großer Teil destillierte erst bei über 200° und bestand aus komplizierten, hochmolekularen Substanzen, die nicht weiter untersucht wurden. Die letztgenannten bilden sich sehr leicht in großen Mengen, falls die Reaktion schneller, und bei höherer Temperatur, als oben angegeben, ausgeführt wird. Die höchste Ausbeute des Ketons, die wir erreichen konnten, betrug 30% der Theorie. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bildet das Methyl-thionaphthylketon feine, weiße Nadeln, die bei 64° schmelzen.

0,1222 g gaben (nach Carius) 0,1638 g $BaSO_4$.
0,1033 g „ (nach Carius) 0,1394 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{10}H_8SO$:		Gefunden:	
S	18,21	18,41	18,53 %

Semicarbazon des Methyl-thionaphthylketons

1 g Keton wurde in etwas Alkohol gelöst und die Lösung mit der konz. wäßrigen Lösung von 0,65 g Semicarbazidchlorhydrat und 0,65 g geschmolzenem Kaliumacetat versetzt. Schon nach einigen Minuten fiel das gebildete Semicarbazon aus,

wurde abgesaugt, mit Wasser und Alkohol gewaschen und aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Es bildet dann feine, glänzende Körnchen, die bei 244—245° schmelzen und in gewöhnlichen Lösungsmitteln, auch in heißen, sehr schwer löslich sind.

0,1867 g gaben 21,8 ccm N bei 20° und 752 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{11}SON_3$:		Gefunden:
N	18,12	18,39 %

Oxydation des Methyl-thionaphthylketons mit Natriumhypobromit

3 g Methyl-thionaphthylketon wurden in Wasser und etwas Benzin suspendiert und in diese Mischung 100 ccm einer Hypobromitlösung (dargestellt aus 18 g Natriumhydroxyd, 175 ccm Wasser und 23 g Brom) unter Umschütteln eingetropft. Die Mischung wurde dann noch etwa 15 Stunden mit der Maschine geschüttelt. Hierauf wurde von dem gebildeten Bromoform und Tetrabrommethan abfiltriert und aus dem Filtrat die entstandene Säure mit Salzsäure frei gemacht. Nach dem Absaugen und Waschen mit Wasser wurde sie aus heißem, verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Auf diese Weise erhielt man kleine Krystallkörnchen, die bei 174—175° schmolzen. Die neue Säure ist mit Wasserdämpfen flüchtig und löst sich nur spurenweise in Wasser.

0,0584 g Säure verbrauchten zur Neutralisation 3,28 ccm n/10-Kalilauge; ber. für $C_9H_6S.COOH$: 3,28 ccm.

0,0997 g gaben (nach Carius) 0,1299 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_9H_6SO_2$:		Gefunden:
S	18,00	17,89 %

Die Säure ist mit keiner bis jetzt bekannten Säure identisch und hat, wie im theoretischen Teil näher erörtert worden ist, die Formel X; sie ist also Thionaphthen-3-carbonsäure.

Bei der Ausführung der Versuche wurde ich von den Dipl.-Ingenieuren E. Henttu und S. Weckman bestens unterstützt.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Über deutsches, ätherisches Gartennelken-extraktöl

Von W. Treff und H. Wittrisch

28-197

(Eingegangen am 30. April 1929)

Vor einigen Jahren berichteten wir gemeinsam mit F. Ritter in dieser Zeitschrift [1]) über Herstellung und Eigenschaften einiger noch unbekannter ätherischer Blütenextraktöle aus in Deutschland kultiviertem Planzenmaterial. Das ätherische Extraktöl der Gartennelke (Dianthus caryophyllus L.) gewann damals unser besonderes Interesse nicht nur infolge seines bestechend blumigen Nelkengeruches, als vor allem wegen des Umstandes, daß die Eigenschaften des Öles eine besonders geartete Zusammensetzung vermuten ließen. Auch schien es uns lohnend, den bisher noch nicht versuchten Nachweis zu führen, wieweit der Geruch der Blüte der Gartennelke mit dem im Allgemeincharakter zwar sehr ähnlichen, aber immerhin doch wesentlich verschiedenen der Gewürznelke in materiellen Zusammenhang zu bringen war. Dank der für die deutsche Landnelke in den letzten Jahren günstigen Anbauverhältnisse stand uns auf den Riesaer Versuchsfeldern der Firma Heine & Co. A.G. ein Material zur Verfügung, dessen unbedingt zuverlässige Beschaffenheit die Grundlage für den gewünschten experimentellen Nachweis obiger Geruchszusammenhänge abgab.

Da der Gehalt an „Riechstoffen“ im Extraktöl relativ gering ist, war die Verarbeitung einer immerhin bedeutenden Blütenmenge erforderlich. Wir beschränken uns bei der Veröffentlichung unserer Ergebnisse im wesentlichen auf die Bestandteile, deren Nachweis mit Sicherheit gelang, und behalten uns vor, die Untersuchung noch eingehender zu gestalten, sobald die Möglichkeiten dazu gegeben sind.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 113, 355 (1926).

Die Blüten, welche zur Verarbeitung gelangten, waren von der früher angegebenen Beschaffenheit.[1]) Die Extraktion erfolgte auf die ebenfalls schon beschriebene Weise.[2]) Die Reinigung des ätherischen Öles und die Entfernung der beigemengten geruchlosen Wachse und Paraffine konnte aber gründlicher durchgeführt werden als mit der kleinen Menge unseres ersten Versuches. Die unten angeführten Konstanten machen deshalb größeren Anspruch auf Zuverlässigkeit, stützen aber die alten Angaben recht gut.

Aus 2840 kg Blüten wurden erhalten:

8,00 kg = 0,289 % Extrakt konkret
2,5 „ = 0,088 „ „ pur.
122,65 g = 0,0432 ‰ ätherisches Öl.

Eigenschaften des ätherischen Öles:

Spezifisches Gewicht bei 15° . . .	1,0375
Optische Drehung ($\alpha_{D,\infty}$)	− 0° 39′
Säurezahl	16,8
Esterzahl	181,6
Acetylzahl	247,8

Experimenteller Teil

Da eine Vorfraktionierung wenig aussichtsreich erschien, wurden ohne weiteres 100 g des ätherischen Öles in der doppelten Menge Äther gelöst und durch wiederholtes Abschütteln mit je 3 g Natriumbisulfitlauge (30° Bé) und je 5 g 7 prozent. Natriumbicarbonatlösung von Aldehyden und Säuren befreit. Die geringen Mengen in Reaktion getretener Bestandteile waren zur Charakterisierung ungenügend.

Phenole

Größere Wirkung hatte die nun folgende wiederholte Behandlung mit verdünnter Natronlauge. Zur Schonung empfindlicher Bestandteile wurde sie möglichst schnell und bei guter Kühlung durchgeführt. Zu den ersten Abschüttelungen kam eine 3 prozent., später eine 10 prozent. wäßrige Natronlauge

[1]) A. a. O. S. 358.
[2]) Dies. Journ. [2] 69, 256—258 (1904); 113, 356 (1926).

in Anwendung. Die Abtrennung der alkalilöslichen Anteile aus der ätherischen Lösung gelang vollkommen.

Geringe Mengen eines entstandenen unlöslichen Niederschlages konnten durch Filtration abgetrennt werden, er erwies sich als salicylsaures Natron (Schmelzpunkt der Säure 155°, violette Farbreaktion mit wäßriger Eisenchloridlösung). Die aus der alkalischen Lösung durch Ansäuern in Freiheit gesetzten Phenole bedurften zur Reinigung einer nochmaligen Umlösung aus verdünnter 3—5 prozent. Natronlauge. Sie ergab nach dem Ansäuern und Abäthern 30,2 g Phenole, die kleine Mengen eines Phenolcarbonsäureesters enthielten. Zu seiner Verseifung wurde mit 25 prozent. wäßriger Kalilauge erwärmt und zum Schluß ein kleiner Teil abdestilliert. Es gingen bei 70° einige Tropfen einer brennbaren, in Wasser löslichen Flüssigkeit über, die mit Benzoylchlorid nach Schotten-Baumann deutlich den Geruch nach Benzoesäure-methylester zeigte. Aus Substanzmangel war der genauere Nachweis des Methylalkohols nicht möglich. Durch Einleiten gasförmiger Kohlensäure in die alkalische Lösung konnten das Phenol und darauf mit verdünnter Mineralsäure die freie Carbonsäure abgetrennt und durch Extraktion mit Äther entfernt werden. Die Menge der Säure betrug 0,6 g, sie erwies sich nach Umkrystallisation als Salicylsäure vom Schmp. 155° und zeigte die ihr eigentümliche Eisenchloridreaktion.

Das Phenol (28,8 g) wurde zur Reinigung mit Wasserdampf destilliert und im Vakuum fraktioniert:

Fraktion 1:	Sdp. 8 mm,	87—100°,	$d_{15} = 1{,}076$	1,55 g
„ 2:	„ 8 mm,	100—100,5°,	$d_{15} = 1{,}074$	4,45 g
„ 3:	„ 8 mm,	100,5—102,5°,	$d_{15} = 1{,}0718$	6,70 g
„ 4:	„ 8 mm,	102,5—103,5°,	$d_{15} = 1{,}0715$	13,20 g
			Rückstand	0.60 g
				26,50 g

Die Fraktionen 3 und 4 haben das spezifische Gewicht des Eugenols.[1]) Aus ihnen hergestellte Benzoate schmolzen bei 69—70°[2]) und Phenylurethane bei 95,5—96°[3]), sind also mit den entsprechenden Derivaten des Eugenols identisch.

[1]) Eykman, Ber. 23, 862 (1890).
[2]) Gildemeister u. Hoffmann, Die ätherischen Öle, 3. Aufl. I, 610.
[3]) Snape, Ber. 18, 2482 (1885).

Benzoat vom Schmp. 69—70°:
0,1826 g verbrauchten zur Verseifung 4,98 ccm n/10-Kalilauge.

Eugenolbenzoat:

Berechnet für $C_{17}H_{16}O_3$:	Gefunden:
Äquiv.-Gew. 268,2	268,9

Phenylurethan vom Schmp. 95,5—96°:
0,1663 g gaben 7,7 ccm N bei 26° und 752 mm.

Eugenolphenylurethan:

Berechnet für $C_{17}H_{17}O_3N$:	Gefunden:
N 4,90	5,06 %

Spuren eines anderen in den Vorläufen enthaltenen Phenols sind der Menge nach so gering, daß der Versuch einer Identifizierung erfolglos blieb.

Primäre Alkohole

Die Ätherlösung der mit Natronlauge nicht in Reaktion getretenen Ölbestandteile wurde nach Neutralisation vom Lösungsmittel befreit. Es verblieben 69 g Öl, welche mit gleichen Teilen Benzol und fein gepulvertem Phthalsäureanhydrid[1]) 2 Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt, reichliche Mengen eines sauren Phthalsäureesters lieferten, dessen Reinigung durch Extraktion seiner wäßrigen Alkalisalzlösung mit Schwefeläther erfolgte. Die Verseifung des Phthalsäureesters mit alkoholischer Kalilauge lieferte 9 g eines rosig riechenden Alkoholgemisches, von dem bei der Wasserdampfdestillation ein großer Teil im Destillationswasser gelöst blieb und daraus erst nach Absättigen mit Pottasche durch Ausäthern gewonnen werden konnte. Mit gleichen Teilen wasserfreiem Chlorcalcium traten die Alkohole gut in Reaktion. Die Chlorcalciumverbindung wurde mit Petroläther gründlich ausgewaschen und mit Eisstücken zerlegt. Es resultierten 4 g eines Alkohols, dessen spez. Gew. $d_{15} = 1{,}024$, dem des Phenyläthylalkohols entsprach.[2]) Das Phenylurethan hat Krystallform und Schmelzpunkt = 80° des Phenyläthyl-phenyl-urethans[3]):

0,1228 g gaben 6,9 ccm N bei 25° und 744 mm.

Phenyläthyl-phenyl-urethan:	Ber. f. $C_{16}H_{15}O_2N$:	Gef.:
N	5,8	6,10 %

[1]) Stephan, dies. Journ. [2] 60, 248 (1899); 62, 523 (1900).
[2]) Grignard, Compt. rend. 141, 44 (1905, II).
[3]) Gildemeister u. Hoffmann, 3. Aufl. I, S. 449.

Auch die im Waschpetroläther gelösten alkoholischen Bestandteile (3,5 g) enthalten noch reichliche Mengen Phenyläthylalkohol. Sie sieden in der Hauptfraktion unter 5 mm Druck bei 104—115° und haben das spez. Gew. $d_{15} = 0{,}9165$. Die Titration mit einer normalen Bromlösung in Chloroform erweist die Anwesenheit ungesättigter Bindungen, wohl eines rosig riechenden Terpenalkohols.

Ester

Das bei Entfernung der primären Alkohole mit Phthalsäureanhydrid nicht in Reaktion zu bringende Öl wog 60 g und hatte folgende Eigenschaften:

Spezifisches Gewicht	$d_{15} = 1{,}0285$
Optische Drehung	$\alpha_{D_{100}} = -1°\,20'$
Esterzahl	= 215

Ein Versuch, darin Ketone nachzuweisen, hatte insofern Erfolg, als nach wochenlangem Stehen der alkoholischen Lösung mit essigsaurem Semicarbazid bei der Wasserdampfdestillation des ausgefällten und neutral gewaschenen Öles ein nichtflüchtiges Harz in geringer Menge als Kolbenrückstand blieb, das beim Behandeln mit warmer, verdünnter Schwefelsäure und nachfolgender Wasserdampfdestillation Tropfen eines Öles von angenehmem Geruch lieferte. Durch nochmalige Behandlung dieses Öles mit Semicarbazid konnten auch Spuren eines krystallinischen Semicarbazons zur Abscheidung gebracht werden, dessen Schmelzpunkt nach Umkrystallisation aus Alkohol bei 95—96° lag.

Die Eigenschaften der übrigen Bestandteile waren durch die Semicarbazidbehandlung wenig verändert worden.

Spezifisches Gewicht	$d_{15} = 1{,}041$
Optische Drehung	$\alpha_{D_{100}} = -1°\,30'$
Esterzahl	= 224

32,4 g davon lieferten durch Fraktionieren im Vakuum folgende Anteile:

Fraktion 1:	Sdp. 7 mm, 95—142°, $d_{15} = 0{,}964$ . . .	3,30 g
„ 2:	„ 7 mm, 142—165°	3,30 g
„ 3:	„ 7 mm, 165—180°, $d_{15} = 1{,}058$ . . .	19,20 g
„ 4:	„ 7 mm, 180—225°, $d_{15} = 1{,}091$ . . .	5,50 g
Rückstand		0,90 g
		32,20 g

Da berücksichtigt werden mußte, daß sich in den hochsiedenden Fraktionen, aus dem Ausgangsmaterial stammende, geruchlich wertlose Pflanzenwachse angereichert haben konnten, wurden die Fraktionen 2—4 vereinigt und mit der doppelten Menge 90 prozent. Methanols unter Eiskühlung geschüttelt. In der Tat ließen sich im Methanol unlösliche Anteile abtrennen. Die gelösten lieferten bei der Vakuumdestillation einen Mittellauf von schwachem Geruch:

Sdp. 10 mm, 167—170°, d_{15} = 1,116, E.Z. = 263,2 . . . 4,60 g,

in dem ein relativ einheitlicher Ester vorliegt. Bevor wir auf seine nähere Untersuchung eingehen, ist es nötig, die Weiterverarbeitung der restlichen Anteile von Fraktion 2—4 zu schildern. 22,2 g wurden mit alkoholischer Kalilauge warm verseift. Die Aufarbeitung der Reaktionsmasse ergab ein

esterfreies Öl von rosigem Geruch	12,25 g
krystallinische Säuren	9,50 g
	21,75 g

Die Säuren ließen sich durch Umkrystallisation aus Wasser reinigen und mit Methanol und Schwefelsäure in ihre Methylester überführen. Beim Abschütteln dieser Ester mit kalter 10 prozent. Natronlauge ging ein kleiner Teil in Lösung und konnte nach dem Ansäuern im wesentlichen als Salicylsäure-methylester, zum Teil auch als Salicylsäure abgetrennt werden. Als durch Natronlauge unangreifbar hinterblieb reiner Benzoesäure-methylester. Ausbeuten:

Benzoesäure-methylester d_{15} = 1,09 [1])	8,0 g
Salicylsäure-methyleser	0,9 g

Daraus ergibt sich ein Mischungsverhältnis der Rohsäuren von etwa 8:1. Die aus den Estern isolierten Säuren sind hochgradig rein.

Benzoesäure (aus Wasser in glänzenden Blättchen) Schmp. = 121°.[2])

0,2938 g verbrauchten zur Neutralisation 24,15 ccm n/10-Kalilauge.

Berechnet für $C_7H_6O_2$:	Gefunden:
Äquiv.-Gew. 122,1	121,7

[1]) Perkin, Journ. Chem. Soc. 69, 1174 (1896).
[2]) Kopp, Ann. Chem. 94, 303 (1855).

Salicylsäure (aus Petroläther in Nadeln) Schmp. = 155°.[1])
0,0807 g verbrauchten zur Neutralisation 5,86 ccm n/10-Kalilauge.

Berechnet für $C_7H_6O_3$:	Gefunden:
Äquiv.-Gew. 138,05	137,7

Dem bei der Verseifung entstandenen Neutralöl, in welchem die alkoholischen Bestandteile der ursprünglichen Ester zu suchen waren (12,25 g), wurden durch Behandlung mit gleichen Teilen Benzol und Phthalsäureanhydrid die primären Alkohole entzogen.

Primäre Alkohole	7,20 g
Abfallöl (d_{15} = 0,948)	5,— g

Vakuumdestillation der primären Alkohole:

Vorlauf:	Sdp. 18 mm, 95—102° (rosiger Geruch) . .	0,50 g
Mittellauf:	„ 18 mm, 102—105°, d_{15} = 1,042 . . .	5,50 g

Der Vorlauf enthielt zum Teil einen mit Chlorcalcium nicht reagierenden, bromaddierenden Alkohol, anscheinend wieder der Terpenreihe. Die glatt sich bildende Chlorcalciumverbindung des Mittellaufes hingegen liefert:

Benzylalkohol in hoher Reinheit d_{15} = 1,050[2])
Identifiziert wurde er durch sein Phenylurethan vom Schmp. = 78°[3])

und die Oxydation zu Benzaldehyd, dessen Semicarbazon bei 213—214° schmolz[4]) und folgenden Analysenwert ergab:

0,0947 g gaben 21,9 ccm N bei 21,5° und 752 mm.

Berechnet für $C_8H_9ON_3$:	Gefunden:
N 25,8	25,85 %

Der im freien Zustande vorher nachgewiesene Phenyläthylalkohol konnte in veresterter Form nicht beobachtet werden; eine immerhin auffallende Erscheinung. Die Phenylurethane des Benzylalkohols und des Phenyläthylalkohols schmelzen nahe beieinander (Schmp. 78° bzw. 80°). Ihre Löslichkeit in Petroläther sowie die Krystallformen, in denen sie sich aus diesem Lösungsmittel abscheiden, sind aber so typisch verschieden, daß eine Verwechslung nicht in Frage kommt.

---

[1]) Hübner, Ann. Chem. 162, 74 (1872).
[2]) Kopp, Ann. Chem. 94, 314 (1855).
[3]) Gildemeister u. Hoffmann, 3. Aufl. I, S. 447.
[4]) Thiele, Ann. Chem. 270, 34 (1892).

Das Verseifungsergebnis der in Methanol löslichen, reinsten Esterfraktion ist ein ähnliches. Aus 3 g wurden durch Einwirkung methylalkoholischer Kalilauge erhalten:

Neutralöl, $d_{15} = 1{,}026$	1,5 g
Aus $CaCl_2$-Verbindung geruchschwacher Alkohol:	
$d_{15} = 1{,}050$	
Phenylurethan, Schmp. = 78°	
Benzaldehydsemicarbazon, Schmp. = 213°	
Säuren	1,5 g
Trennung über die Methylester:	
Benzoesäure-methylester, $d_{15} = 1{,}090$ [1])	1,3 g
Benzoesäure, Schmp. = 120—121°	
Salicylsäure-methylester	0,2 g
Salicylsäure, Schmp. = 155°	
(violette Eisenchloridreaktion).	

Demnach ist Benzoesäure-benzylester als wesentlicher Bestandteil eines weiteren Blütenöles mit Sicherheit nachgewiesen worden. Bisher wußte die Literatur von seinem Vorkommen im Hyazinthenöl[2]), Tuberosenblütenöl[3]) und Ylang-Ylangöl.[4]) Benzylsalicylat, das bisher noch nicht in Blütenölen aufgefunden wurde, scheint mit Sicherheit vorhanden zu sein.

Als Hauptergebnis unserer Untersuchung hat der Beweis zu gelten, daß Eugenol ein Hauptbestandteil des Gartennelkenextraktöles ist. Die nachgewiesenen Verbindungen dürften in etwa folgenden Mengen im deutschen ätherischen Gartennelkenblütenextraktöl vorhanden sein:

Eugenol	30 %
Phenyläthylalkohol	7 „
Benzylbenzoat	40 „
Benzylsalicylat	5 „
Methylsalicylat	1 „
Unbekannte Bestandteile	17 „
	100 %

Gröba und Leipzig, den 23. April 1929. Chemisches Laboratorium von Heine & Co. A.G.

---

[1]) Perkin, Journ. Chem. Soc. 69, 1174 (1896).
[2]) Enklaar, Chem. Weekblad 7, 1 (1910).
[3]) Hesse, Ber. 36, 1465 (1903).
[4]) Ber. Schimmel & Co., Oktober 1901, 58.

Mitteilung aus den Laboratorien für technische und für theoretische Chemie der Universität Genf

Chlorierung von Naphthalin in Lösung

Von P. Ferrero und M. Fehlmann

(Eingegangen am 21. Mai 1928)

Traubenberg und Wassermann haben in dieser Zeitschrift vom November 1928[1]), datiert vom 17. August 1918, eine Arbeit veröffentlicht über die Chlorierung von Naphthalin in Benzollösung. Sie wurde ausgeführt im Laboratorium der Chem. Fabrik in Rubeschnoje (U.S.S.R.). Nach dieser Arbeit erhält man ausgezeichnete Ausbeuten an α-Chlornaphthalin, wenn man die Chlorierung in der Kälte und in Gegenwart von Eisen als Katalysator durchführt (mehr als 90% des in Reaktion getretenen Naphthalins). Die Autoren weisen auf eine Arbeit hin von Ferrero und Wunenburger über ein Chlorierungsverfahren von Naphthalin in gasförmigem Zustande, erschienen in Helv. Chim. Acta 11, 416 (datiert vom 17. März 1928), und beanspruchen die Priorität für sich mit dem Hinweis, daß ihr Chlorierungsverfahren früher ausgearbeitet worden sei.

Wir müssen diese von Traubenberg und Wasserman beanspruchte Priorität über das Chlorierungsverfahren von Naphthalin, besonders in Benzollösung, anfechten. Denn nach der Untersuchung der Chlorierung von Naphthalin in gasförmigem Zustande sind wir dazu auch übergegangen, diese Chlorierung in Lösung zu studieren. Wir haben diese zweite Untersuchung in unserer Veröffentlichung mit Wunenburger angekündigt[2]), aber sie wurde im Auszuge des Zentralbl. 1928, I, S. 2822 nicht angeführt. Wir nehmen deshalb an, daß diese Ankündigung Traubenberg und Wasserman entgangen ist.

Wir erwähnen hier einige Daten, um unsern Anspruch auf Priorität zu rechtfertigen:

---

[1]) Dies. Journ. [2] 120, 177–178 (1928).

[2]) Siehe auch Ferrero u. Fehlmann, Helv. Chim. Acta 11, 775.

Chlorierung von Naphthalin in gasförmigem Zustande: 15. Juli 1927 Hinterlegung der Schweiz. Patentanmeldung Nr. 42645 (Ferrero und Wunenburger), 8. Sept. 1927 Veröffentlichung vor der Schweiz. Naturforschenden Gesellschaft in Basel (siehe Auszug der Akten, Basel 1927, II. Teil, S. 136—137), 1927 Veröffentlichung der Arbeit zur Erlangung der Doktorwürde von R. Wunenburger.

Chlorierung von Naphthalin in Lösung: 1. Dezember 1927 Veröffentlichung vor der Société de Physique et d'Histoire Naturelle von Genf (siehe Ferrero, Wunenburger und Fehlmann, Auszug der Comptes Rendus des Séances 44, Nr. 3, S. 170, Aug.-Dez. 1927), 17. Februar 1928 Hinterlegung des Plis Cacheté Nr. 1961 bei der Schweiz. Chem. Gesellschaft, 30. April 1928 Hinterlegung der Schweiz. Patentanmeldung Nr. 56402 (Ferrero und Fehlmann), März 1928 Annahme der Arbeit von M. Fehlmann durch die Faculté des Sciences der Universität Genf, veröffentlicht in extenso im Mai 1928.

Neben der Veröffentlichung der Arbeit in extenso haben wir von weiteren Veröffentlichungen in Zeitschriften abgesehen wegen der Patentanmeldung und wegen Versuchen, die in der Industrie durchgeführt worden sind.

Wir weisen jetzt auf die ausführliche Wiedergabe unseres Chlorierungsverfahrens hin, die wir in der Helv. Chim. Acta[1]) haben erscheinen lassen. Die Literaturangaben sind darin enthalten über die Chlorierung von Naphthalin zur Herstellung von α-Chlornaphthalin, das Ziel, das wir verfolgt haben, und wie wir dazu gekommen sind, Naphthalin in Lösung zu chlorieren. Im experimentellen Teil sind die Versuchsreihen angeführt, die uns auch gezeigt haben, daß Benzol, oder noch besser Chlorbenzol, als Lösungsmittel die besten Ausbeuten ergeben. Wir müssen hier bemerken, daß die von Traubenberg und Wasserman angegebenen Bedingungen zur Herstellung von α-Chlornaphthalin nicht die besten sind. Unsere Versuche, sowie die Angaben der Literatur zeigen, daß Kälte und Gegenwart von Eisen als Katalysator die Polychlorierung begünstigen.

Schwarzer[2]) erhielt in der Kälte und in Chloroformlösung Additionsprodukte, die sich in Gegenwart von Alkalien und in der Hitze in Dichlornaphthaline umwandelten. Die B.A.S.F.[3]) kommt zum gleichen Resultat, wenn sie die Chlo-

---

[1]) Eingegangen am 9. April bei der Redaktion.
[2]) Ber. **10**, 377 (1877).
[3]) D.R.P. 284912.

rierung in Tetrachlorkohlenstoff vornimmt in Gegenwart von Eisenchlorid und in der Kälte. Kürzlich veröffentlichte die British Dyestuffs Corporation[1]) eine Chlorierung in geschmolzenem Naphthalin bei Gegenwart von Eisenchlorid zur Herstellung von Polychlornaphthalinen. Die folgenden Zahlen zeigen, daß auch mit den günstigen Lösungsmitteln, Benzol und Chlorbenzol, die Kälte und das Eisenchlorid die Herstellung von α-Chlornaphthalin ungünstig beeinflussen.

I. Einfluß der Temperatur bei der Chlorierung

a) Ohne Katalysator

Temp.	Lösungsmittel	α-Chlorn.-% auf angew. $C_{10}H_8$	α-Chlorn.-% auf reag. $C_{10}H_8$	Dichlor in %	Trichlor in %
25°	4—500 ccm C_6H_6	50	55	viel	viel
41	auf 2 Mol. Naph-	56	68	„	„
56	thalin	60	72	„	„
78		62	80	5	16
126	4—500 ccm C_6H_5Cl	72	85	6	9

In der Kälte und in Abwesenheit von Jod bilden sich große Mengen von Additionsverbindungen, die bei der Destillation in Polychlornaphthaline übergeführt werden.

b) In Gegenwart von Jod

14°	500 ccm C_6H_5Cl auf 2 Mol. Naphthalin	70	77	11	12
55		78	82	9	6
75		76	86	7	4
100		79	89	8	2
126		81	91	8	1

II. Einfluß der Gegenwart von Jod und $FeCl_3$ bei 126°

0,5 % Jod	400 ccm C_6H_5Cl auf 2 Mol. Naphthalin	80	92	5	1
0,5 % $FeCl_3$		68	80	14	4
—		72	85	6	9

Die Temperaturerhöhung erweist sich also bis zu einem gewissen Grade günstig, und infolgedessen erhält man bessere Ausbeuten in Chlorbenzollösung (bei 126—128°) als in Benzollösung (bei 80°).

[1]) E.P. 291849 und 292056; Chem. Zentralbl. 1928, II, 2286.

Jod erweist sich als der spezifische Katalysator für die Monochlorierung, wie wir es schon früher gezeigt haben.[1]) Wir erwähnen noch, daß es vorteilhafter ist, die Chlorierung ohne Katalysator vorzunehmen als in Gegenwart von $FeCl_3$, sofern man wie hier ein Monochlorderivat zu erhalten wünscht, weil dieser Katalysator (und eben auch Jod–Eisen-Mischungen) die Polychlorierung begünstigt.

Wir haben die gleiche Beobachtung gemacht wie Trauben-berg und Wasserman, daß eine Verdünnung von 250 ccm pro Mol. Naphthalin am vorteilhaftesten ist, und daß unter diesen Umständen, selbst bei Anwesenheit eines Katalysators, Benzol oder Chlorbenzol bei der Chlorierung unangegriffen bleiben und bei der Destillation vollständig zurückgewonnen werden können.

Die Natur des Lösungsmittels spielt aber eine wesentlich größere Rolle als die Mengenverhältnisse. Man würde z. B. nicht vermuten, daß die gegen Chlor beständigen Lösungsmittel (wie Tetrachlorkohlenstoff) sich bei der Chlorierung als ungünstig erweisen, während diejenigen mit rein aromatischem Charakter in diesem Falle die geeignetsten sind.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt, um zu sehen, bis zu welchem Grade dieses Chlorierungsverfahren auf andere Produkte ausgedehnt werden kann, in ähnlichen oder andern Lösungsmitteln.

---

[1]) Ferrero u. Wunenburger, a. a. O.

Mitteilung aus dem Chemischen Universitäts-Laboratorium in Heidelberg

Über die Einwirkung von Alkyl- und Arylmagnesium-halogenverbindungen auf Azodibenzoyl und Benzoylazobenzol

(Ein neues Verfahren zur Einführung eines Alkyl- oder Arylrestes in Hydrazin und Phenylhydrazin[1])

Von R. Stollé und W. Reichert

(Eingegangen am 4. Juni 1929)

Bei der Umsetzung von Alkyl- und Arylmagnesiumhalogenverbindungen mit Azobenzol hat offenbar keine Anlagerung der Alkyl- bzw. Arylreste an Stickstoff statt.[2]) Es wurde Hydrazobenzol erhalten, während sich die Alkyl- bzw. Arylreste disproportionierten oder vereinigten.

Bei Azodibenzoyl und Benzoylazobenzol[3]) besteht nun die Möglichkeit der Anlagerung an das konjugierte System in 1,4-Stellung

Eine solche Anlagerung hat auch offenbar statt, denn die Zersetzung der Anlagerungsprodukte von organischen Halogen-

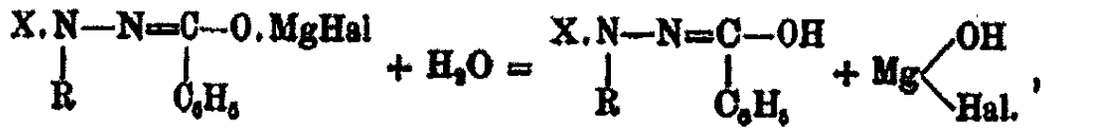
---

[1]) Vgl. W. Reichert, Über Anlagerungs- und Zersetzungsreaktionen des Azodibenzoyls und des Azodicarbonsäureesters. Inaug.-Diss. Heidelberg 1928; Z. f. angew. Chem. 40, 604 (1927); Chem. Gesellsch. Heidelberg, Sitzung vom 17. 2. 1927.

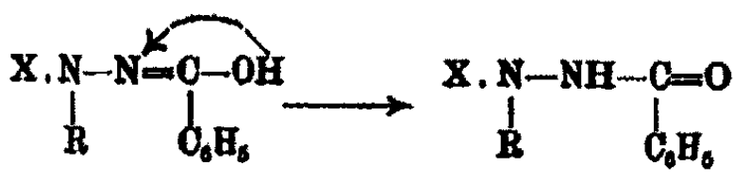
[2]) H. Franzen u. W. Deibel, Ber. 38, 2716 (1905); H. Gilman u. R. M. Pickens, Am. Soc. 47, 2406 (1925); Chem. Zentralbl. 1926, I, 359; H. Gilman u. Ch. E. Adams, Am. Soc. 48, 2004 (1926); Chem. Zentralbl. 1926, II, 1134; H. Rheinboldt u. R. Kirberg, Dies. Journ. [2] 118, 1 (1928).

[3]) Beide Verbindungen lassen sich nach einer von R. Stollé abgeänderten Methode sehr bequem darstellen.

magnesiumverbindungen an die erwähnten Azoverbindungen durch Wasser verläuft im Sinne der Gleichung[1])



worauf dann weiter Umlagerung stattfindet



Da unter Abspaltung der Benzoylgruppen primäre und unsymmetrische sekundäre Hydrazine gewonnen werden, ist somit ein neuer Weg zur Darstellung dieser Verbindungen gegeben[2]), zumal ein solcher zur Einführung von Arylresten in Hydrazin. Die Ausbeuten lassen meist noch zu wünschen übrig, indem Azodibenzoyl (Dibenzoyldiimid) zum Teil auch zu Dibenzoylhydrazin reduziert wird.

Es gelang Dibenzoyläthylhydrazin, Dibenzoylpropylhydrazin, Dibenzoylisopropylhydrazin, Dibenzoylisobutylhydrazin, Dibenzoylisoamylhydrazin, Dibenzoylphenylhydrazin, Dibenzoylbenzylhydrazin sowie unsymmetrisches Äthylphenylbenzoylhydrazin und unsymmetrisches Diphenylbenzoylhydrazin darzustellen, die dann durch Abspaltung der Benzoylgruppen die entsprechenden Hydrazine liefern.

Die Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Azodicarbonsäuredimethylester führte entsprechend zu dem (bislang nicht dargestellten) Phenyl-hydrazi-dicarbonsäure-dimethylester

---

[1]) $X = C_6H_5.CO^-$ oder $C_6H_5^-$.

[2]) Eine Zusammenstellung der verschiedenen Methoden findet sich in: R. Stollé, „Über die Darstellung von Alkylhydrazinen", Verhandlg. des Naturhistorisch-Medizinischen Vereins zu Heidelberg 9, 231 (1907). Vgl. dazu weiter: H. Franzen, dies. Journ. [2] 76, 205 (1907); 78, 148 (1908); 84, 137 (1911); Thiele, Ber. 42, 2580 (1909); Ann. Chem. 376, 244 (1910); H. Wieland, Die Hydrazine, Stuttgart 1913; K. A. Taipale u. S. A. Smirnoff, Ber. 56, 1794 (1925); H. L. Lochte u. J. R. Bailey, Ber. 56, 1799 (1925).

Versuche, Radikale wie Triphenylmethyl usw. oder den Iminrest auf Azoverbindungen zur Einwirkung zu bringen, sind im Gange.

Versuchsteil

N,N'-Dibenzoyl-äthylhydrazin

Zu einer ätherischen Lösung von Äthylmagnesiumbromid wurde eine solche von Azodibenzoyl getropft, wobei sich unter geringer Erwärmung eine weiße Ausscheidung bildete. Der nach Zusatz von Eis und verdünnter Salzsäure ungelöst bleibende Anteil wurde als Dibenzoylhydrazin gekennzeichnet. Der beim Eindunsten der getrockneten ätherischen Schicht verbleibende Rückstand stellt, aus Alkohol umkrystallisiert und bei 110° im Vakuum getrocknet, ein weißes Krystallpulver vom Schmelzpunkt 128° dar, das durch Eigenschaften und Schmelzpunkt einer Mischprobe als N, N'-Dibenzoyl-äthyl-hydrazin [1]) gekennzeichnet wurde.

N,N'-Dibenzoyl-propyl-hydrazin

aus n-Propylmagnesiumbromid und Azodibenzoyl in ätherischer Lösung. Neben Dibenzoyl-hydrazin wurde in etwa 30 prozent. Ausbeute N,N'-Dibenzoyl-propyl-hydrazin, aus Alkohol weißes Krystallpulver vom Schmp. 128°, erhalten, das durch Eigenschaften [2]) und Schmelzpunkt einer Mischprobe gekennzeichnet wurde.

N, N'-Dibenzoyl-isopropyl-hydrazin [3])

wurde in nur schlechter Ausbeute aus i-Propyl-magnesiumbromid und Azodibenzoyl erhalten (neben viel Dibenzoyl-

---

[1]) R. Stollé, Ber. 34, 3268 (1901); R. Stollé u. A. Benrath, dies. Journ. [2] 70, 278 (1904); R. Stollé, Verhandl. des Naturhistorisch-Medizinischen Vereins zu Heidelberg 9, 240 (1907); Chem. Zentralbl. 1907, II, 680.

[2]) R. Stollé, Ber. 34, 3268 (1901); R. Stollé u. A. Benrath, dies. Journ. [2] 70, 279 (1904); R. Stollé, Verhandl. des Naturhistorisch-Medizinischen Vereins zu Heidelberg 9, 240 (1907).

[3]) R. Stollé, a. a. O.; R. Greeff, Über die Darstellung von Alkylhydrazinen und Alkylenhydrazinen, Inaug.-Diss. Heidelberg 1904; H. L. Lochte, W. A. Noyes, J. R. Bailey, Am. Soc. 44, 2564 (1922); Chem. Zentralbl. 1923, I, 1392; K. A. Taipale, Chem. Zentralbl. 1924, I, 903.

hydrazin), was vielleicht auf räumliche Verhältnisse zurückzuführen ist.

N, N'-Dibenzoyl-i-butyl-hydrazin

aus i-Butylmagnesiumbromid und Azodibenzoyl. Weißes Krystallpulver vom Schmp. 167°, durch Eigenschaften [1]) und Schmelzpunkt einer Mischprobe als solches sichergestellt. Nicht in Wasser und Sodalösung, schwer in Äther, leicht in Alkohol löslich; fällt aus der Lösung in Natronlauge auf Zusatz von Säure unverändert wieder aus.

N, N'-Dibenzoyl-i-amyl-hydrazin

aus i-Amyl-magnesiumbromid und Azodibenzoyl. Aus Alkohol weißes Krystallpulver vom Schmp. 138°, durch den einer Mischprobe [2]) gekennzeichnet. Ausbeute etwa 40%. Nicht in Wasser, wenig in Äther, mäßig in heißem Alkohol löslich; löslich in Natronlauge, nicht in Sodalösung. Die alkoholische Lösung reduziert ammoniakalische Silbernitrat-Lösung auch in der Wärme nach Zusatz von Natronlauge erst nach einiger Zeit. Verdünnte Pergrelonlösung färbt die alkoholische Lösung gelb, wobei wohl unter Abspaltung einer Benzoylgruppe das unbeständige N-i-amyl-N'-benzoyl-diimid entsteht.

N, N'-Dibenzoyl-phenyl-hydrazin

aus Phenyl-magnesium-bromid und Azodibenzoyl. Das rein in etwa 30 prozent. Ausbeute herausgearbeitete Produkt zeigt die im Schrifttum angegebenen Eigenschaften und wird in alkoholischer Lösung durch verdünnte Pergrelonlösung rotgelb gefärbt.

Durch Spaltung mit konz. Salzsäure wird Phenyl-hydrazinhydrochlorid in quantitativer Ausbeute erhalten.

---

[1]) R. Stollé, Ber. 34, 3268 (1901); K. A. Taipale, Chem. Zentralbl. 1926, I, 871, gibt den Schmelzpunkt etwas höher zu 169,5—170° an.

[2]) R. Stollé, Ber. 34, 3269 (1901), gibt den Schmelzpunkt etwas niedriger, zu 133° an.

N,N'-Dibenzoyl-benzylhydrazin

aus Benzyl-magnesiumbromid und Azodibenzoyl neben Dibenzoylhydrazin. Weißes Krystallpulver vom Schmp. 152°.[1] Ausbeute etwa 30%. Nicht in Wasser, mäßig in heißem, weniger in kaltem Alkohol löslich; löst sich in Natronlauge, nicht in Sodalösung. Verdünnte Pergrelonlösung färbt die alkoholische Lösung gelb.

N,N-Äthyl-phenyl-N'-benzoyl-hydrazin

aus Äthyl-magnesiumbromid und Benzoyl-azobenzol in etwa 25 prozent. Ausbeute. Aus Alkohol feine Nädelchen vom Schmp. 164°, die durch Eigenschaften[2] und Schmelzpunkt einer Mischprobe gekennzeichnet wurden. Die alkoholische Lösung zeigt auf Zusatz von verdünnter Pergrelonlösung leichte, schnell vorübergehende Rosafärbung.

N,N-Diphenyl-N'-benzoyl-hydrazin[3]

aus Phenyl-magnesiumbromid und Benzoyl-azobenzol in etwa 50 prozent. Ausbeute. Aus Aceton verfilzte Nädelchen vom Schmp. 191°. Verdünnte Pergrelonlösung färbt die alkoholische Lösung schön violettrot.[4]

Phenylhydrazin-N,N'-dicarbonsäure-dimethylester

aus Phenyl-magnesiumbromid und Azodicarbonsäure-dimethylester in schlechter Ausbeute. Aus Wasser umkrystallisiert weißes Krystallpulver vom Schmp. 116°, das durch Eigenschaften und Schmelzpunkt einer Mischprobe gekennzeichnet wurde.

Der zum Vergleich benötigte, bislang unbekannte Phenylhydrazin-N,N'-dicarbonsäure-dimethylester wurde nach der Vor-

---

[1]) Th. Curtius, dies. Journ. [2] 62, 97 (1900); R. Stollé, dies. Journ. [2] 70, 278 (1904).

[2]) E. Bamberger und M. Tichvinsky, Ber. 35, 4189 (1902); M. Tichvinsky, Chem. Zentralbl. 1903, I, 1128.

[3]) Ann. Chem. 190, 178 (1878); Ber. 25, 415, 1078 (1892).

[4]) wohl unter Bildung von α,α-Diphenyl-β-benzoyl-hydrazyl; vgl. St. Goldschmidt, Ann. Chem. 437, 217 (1924), Oxyd. des Diphenylbenzoylhydrazins mit Ferricyankalium.

schrift zur Darstellung des entsprechenden Diäthylesters[1]) aus Phenylcarbazinsäuremethylester[2]) und Chlorkohlensäure-methylester gewonnen.

0,1604 g gaben 0,3141 g CO_2 und 0,0796 g H_2O.
0,1377 g „ 15,8 ccm N_2 bei 19° und 758 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{12}O_4N_2$:		Gefunden:
C	53,55	53,41 %
H	5,39	5,59 „
N	12,50	12,68 „

In heißem, wenig in kaltem Wasser, leicht in heißem Methyl- und Äthylalkohol löslich; er löst sich nicht in Alkalien. Er reduziert in alkoholischer Lösung ammoniakalische Silbernitratlösung in der Hitze erst auf Zusatz von Natronlauge.

Heidelberg, Chem. Inst. d. Universität, 8. Juni 1929.

Zur Frage der Atommodelle aromatischer Körper

Von **H. Mark** (Ludwigshafen a. Rh.)

(Eingegangen am 29. Mai 1929)

In Heft 1—6 dieser Zeitschrift[3]) ist unter dem obigen Titel eine Arbeit von Herrn Dr. S. Haeckel erschienen, und zwar aus äußeren Gründen später als eine in den Berichten veröffentlichte Arbeit von E. Bergmann und dem Verfasser.[4])

Es liegt mir daran, festzustellen, daß Herr Dr. Haeckel seine Anschauungen bereits entwickelt hatte als ich das erstemal, es war im Januar 1929, mit ihm über diese Fragen sprach. Er hat mir damals freundlicherweise Holzkugelmodelle des Benzols, Naphthalins, Anthracens und Dihydroanthracens zur Verfügung gestellt, die zwar von einem anderen Gesichtspunkt aus gewonnen sind, aber mit den von der röntgenographischen Forschung nahegelegten im wesentlichen übereinstimmen.

---

[1]) H. Rupe u. H. Gebhardt, Ber. 32, 14 (1899).
[2]) M. Busch u. C. Heinrichs, Ber. 33, 458 (1900).
[3]) Dies. Journ. 122, 182 (1929).
[4]) Ber. 62, 750 (1929).

Internationaler Wettbewerb zum Nachweis von Yperit (Gelbkreuzstoff)

(Eingegangen am 11. Juni 1929)

Das Internationale Komitee vom Roten Kreuz[1]), angeregt durch das von ihm in Brüssel einberufene Expertenkomitee, eröffnet hiermit einen internationalen Wettbewerb zur Herstellung eines Reagens zur Erkennung des Dichlor-schwefeläthyls (Yperite, Mustard-Gas, Gelbkreuzstoff).

I. Technische Bedingungen

Nachweis des Yperit. Das Reagens soll, ohne das irgendein Zweifel möglich ist, das Vorhandensein von Yperit in der Luft anzeigen. Das verlangte Reagens zur Erkennung des Vorhandenseins von Yperit soll sich speziell als solches charakterisieren und der Erfinder muß genau angeben, ob diese Eigenschaft durch irgendeinen anderen, dem Yperit in den Kriegsmitteln beigemischten chemischen Stoff, beeinflußt wird.

Eigenschaften des Reagens. Das Reagens und die dazu gehörigen Apparate müssen leicht hergestellt werden können auf industriellem Wege, in großer Menge und nicht zu teuer. Es müssen genaue Angaben gemacht werden, wie und wie lange das Produkt aufbewahrt werden kann.

Empfindlichkeit des Reagens. Die Empfindlichkeit des Reagens wird bei der Beurteilung in Betracht fallen. Das Reagens muß eine Höchstdichte (Grenzdichte) von 0,07 mg Yperit per Liter in der Luft nachweisen können.

II. Reglement des Wettbewerbes

Das Internationale Komitee vom Roten Kreuz stiftet für diesen Wettbewerb einen Preis von 10000 Schweizer Franken. Je nach dem Wert der eingereichten Arbeiten kann das Schiedsgericht diese Summe ganz oder geteilt verteilen.

Der Wettbewerb beginnt am 1. Juli 1929 und wird am 31. Dezember 1930 geschlossen.

Die Chemiker, die daran teilnehmen wollen, haben dem Sekretariat des Internationalen Roten Kreuzes in Genf vor dem 31. Dezember 1930 ihre Vorschläge in folgender Weise einzusenden:

a) In versiegeltem Umschlag ihren Namen und ihre Adresse. Auf dem Umschlag ein „Motto" und die ehrenwörtliche Erklärung, daß das Reagens das Resultat seiner persönlichen Arbeiten ist.

b) In besonderem Umschlag, auf dem das „Motto" wiederholt ist, der ausführliche Vorschlag. Als Sprachen sind zugelassen: Französisch, Englisch, Deutsch und Italienisch.

Am 31. Januar 1931 wird das Internationale Komitee des Roten Kreuzes die Umschläge mit den Vorschlägen öffnen und diese ins Französische übersetzen lassen. Die Vorschläge werden nach ihrem Motto bezeichnet und nicht nach dem Namen ihres Urhebers.

Sobald das Schiedsgericht versammelt ist, wird es Kenntnis von den Originalvorschlägen und deren Übersetzung nehmen, ohne den Namen der Urheber zu kennen.

Am Schlusse des Bewerbes, wenn die Vorschläge geordnet sind, werden die Umschläge mit den Namen der Urheber geöffnet und das Resultat des Wettbewerbes publiziert werden.

Das Reagens oder die Einrichtung (Anleitung), die den Preis erhalten, tragen den Namen des Erfinders und sind Eigentum des Internationalen Roten Kreuzes.

[1]) Promenade du Pin 1, Genf (Schweiz).

UNIVERSITÉ DE PARIS - BIBLIOTH. ORSAY

UNIVERSITÉ DE PARIS - BIBLIOTHÈQUES DE L'
ORSAY

Register

für Journal für praktische Chemie. Neue Folge

Band 121 und 122

Autorenregister

Ahrens, H. s. J. Bredt 121, 162.

Badstübner, W. s. R. Stollé u. —.
Bähr, O. s. K. H. Bauer u. —.
Bauer, K. H. u. O. Bähr, Oxydation von einfach und mehrfach ungesättigten Fettsäuren und Kohlenwasserstoffen mit Benzopersäure 122, 201.
Behr, H. s. P. Pfeiffer, —, H. Kübler u. H. Rüping.
Bohunek, H. s. J. Zehenter, — u. E. Nowotny.
Bredt, J., Über die Konstitution des Manasseschen α- u. β-Oxycamphers (Ortho-exo- und ortho-endo-Oxycamphers). II. Mitt. 121, 153.
Bucherer, Hans Th. und Erich Hoffmann, Über die Einwirkung schwefligsaurer Salze auf aromatische Amino- u. Hydroxylverbindungen. 13. Mitt. Über Erweiterungen der Sulfitreaktionen auf Resorcin (Synthese von m-Oxyazofarbstoffen), p-Phenylendiamin u. ihre Derivate 121, 113.

Cissée, H. s. H. Lindemann u. —.

Deussen, Ernst u. Paul Hacker, Untersuchungen in der Mono- und Sesquiterpenreihe. 10. Abhandlung: Zur Kenntnis der aktiven Caryophyllene 122, 261.

Eckert, Alfred, Über Reduktionsprodukte des 1,1'-Dianthrachinonyl 121, 278; Notiz über das Rubicen 121, 278.
Eckert, Alfred u. Max Klinger, Über Poly-Jod-Anthrachinone 121, 281.
Englund, Bertil, Die Reaktionen zwischen mehrwertigen Alkoholen oder Phenolen und Arsenverbindungen, speziell Arsonessigsäure. Ein Beitrag zur Kenntnis des räumlichen Baues der Polyoxyverbindungen 122, 121.

Fehlmann, M. s. P. Ferrero u. —.
Fehrenbach, K. s. R. Stollé u. —.
Ferrero, P. und M. Fehlmann, Chlorierung von Naphthalin in Lösung 122, 340.
Fredga, Arne, Über Selencyanpropionsäuren. I 121, 56.

Gieseler, K. s. D. Vorländer u. —.
Godnew, T. N. und N. A. Naryschkin, Über α,α'-Dipyrrylpentandion und α,α'-Dipyrrylbutandion 121, 369.

Grünert, E., Beiträge zur Kenntnis der Entschwefelung der Kohle 122, 1.

Hacker, P. s. E. Deussen u. —.
Haeckel, S., Über räumliche Modelle der aromatischen Körper u. Deutung von Isomerien 122, 182.
Heidlberg, T. von s. F. Krauss u. —.
Heller, Gustav, Notiz über cyclische N-Oxy- u. N-Oxoverbindungen 121, 269.
Heller, Kurt, Zur Kenntnis der Arylamide aromatischer Carbon- und Sulfosäuren 121, 193.
Hoffmann, E. s. H. Th. Bucherer u. —.

Inoue, T. s. P. Pfeiffer, H. Schmitz u. —.
Internationales Komitee vom Roten Kreuz, Internationaler Wettbewerb zum Nachweis von Yperit (Gelbkreuzstoff) 122, 350.

John, Hanns, Chinolinderivate. XI. Synthese substituierter 2-Phenyl-4-äthyl-chinoline 121, 177.

Klinger, M. s. A. Eckert u. —.
Komppa, G., Untersuchungen in der Thionaphthengruppe 122, 319.
Krauss, F. und T. von Heidlberg, Zur Kenntnis „heterogener" Halogenokomplexe des dreiwertigen Eisens 121, 364.
Kübler, H. s. P. Pfeiffer, H. Behr, — u. H. Rüping.

Lindemann, Hans und Hans Cissée, Ringöffnung bei Benz-α,β-isoxazolen. II 122, 282.
Lindemann, Hans u. Schetschko Romanoff, Ringschlüsse bei Acetyloximen aromatischer o-Oxyketone 122, 214.
Loeser, A. s. J. Loevenich u. —.
Loevenich, Joseph u. Arnold Loeser, Zur Kenntnis der α-Phenyl-fluorenchinolin-γ-carbonsäure 122, 285.
Lugowkin, B. s. J. Postowsky u. —.

Mark, H., Zur Frage der Atommodelle aromatischer Körper 122, 349.
Mauthner, F., Die Synthese des Acetosyringons 121, 255; Untersuchungen über die γ-Resorcylsäure 121, 259.
Müller, Julius August, Zur Kenntnis des Euphorbons aus Euphorbiumharz 121, 97.

Naryschkin, N. A. s. T. N. Godnew u. —.
Nietz, Edgar, Quantitative elektrolytische Reduktionen. I. Teil: Reduktion des dreiwertigen Eisens zu zweiwertigem 121, 1. II. Teil: Reduktion der Salpetersäure 27.
Nordström, A. M., Untersuchung des finnischen Fichtenharzbalsams 121, 204.
Nowotny, E. s. J. Zehenter, Hans Bohunek u. —.

Pakschwer, S. s. M. Trautz u. —.
Pfeiffer, P., H. Behr, H. Kübler und H. Rüping, Synthese von Phenylindonen aus Nitrilen der Zimtsäurereihe 121, 85.
Pfeiffer, Paul, Helmut Schmitz und Toshi Inoue, Versuche zur Darstellung von Molekülverbindungen aromatischer Jodide 121, 70.
Postowsky, J. u. B. Lugowkin, Zur Einwirkung von Aluminiumchlorid und met. Aluminium auf hydroxylhaltige Körper 122, 141.

Reichert, W. s. R. Stollé u. —.
Romanoff, S. s. H. Lindemann u. —.
Rüping, H. s. P. Pfeiffer, H. Behr, H. Kübler u. —.

Scherlin, S. M. und W. W. Wasilewsky, Allyl-β-oxäthylsulfid u. seine Derivate 121, 173.
Schmid, F. s. L. Vanino u. —.
Schmied, Max E. s. H. John 121, 179.
Schmitz, H. s. P. Pfeiffer, — und T. Inoue.
Scholl, P. s. J. Bredt 121, 162.
Stollé, R. und W. Badstübner, Über einige Naphtho-4,5-thiazol-1-(naphth-1-thiazol-1,2)-abkömmlinge 121, 266.

Stollé, R. und K. Fehrenbach, Über Amino-Abkömmlinge von Thio- u. Furodiazolen-1,3,4 122, 289.
Stollé, R. und W. Reichert, Über die Einwirkung von Alkyl- und Arylmagnesium-halogenverbindungen auf Azodibenzoyl und Benzoylazobenzol. (Ein neues Verfahren zur Einführung eines Alkyl- oder Arylrestes in Hydrazin und Phenylhydrazin 122, 344.
Sturm, Heinrich s. K. Heller 121, 193.

Töpelmann, Herbert, Zur schnellelektrolytischen Bleibestimmung als Blei(4)oxyd 121, 289; die Amphoterie des Blei(2)- und Blei(4)oxyds 320.
Trautz, Max und Sergius Pakschwer, Zur Kenntnis der Sulfid-Sulfat-Reaktion 122, 147.
Treff, W. und H. Wittrisch, Über deutsches, ätherisches Gartennelkenextraktöl 122, 382.

Vanino, L. und F. Schmid, Über rotleuchtende Erdalkaliphosphore 121, 374.
Vorländer, D. u. Kurt Gieseler, p-Methoxyzimtaldehyd und p-Methoxy-5-phenylpentadienal-1 121, 237; p-Methoxycinnamylidenessigsäure 121, 247.

Wasilewsky, W. W. s. S. M. Scherlin u. —.
Wittrisch, H. s. W. Treff u. —.

Zehenter, Josef, Hans Bohunek und Eduard Nowotny, Zur Kenntnis der Metaoxytolylsulfone und der Metakresolsulfosäuren 121, 223.

UNIVERSITÉ DE PARIS - BIBLIOTHÈQUE DE L'
ORSAY

UNIVERSITÉ DE PARIS · BIBLIOTHÈQUES DE L'UNIVERSITÉ ORSAY

Sachregister

Abietinsäure (A. M. Nordström) 121, 222.
Acetosyringon (F. Mauthner) 121, 255.
[Acetoxy-4-phenyl-1-azo]-2-acetamino-5-thiodiazol-1,3,4 (R. Stollé u. K. Fehrenbach) 122, 308.
Acetyl-amidothionaphthen (G. Komppa) 122, 325.
Acetylamino-6-benzoxazolon-2 (H. Lindemann u. H. Cissée) 122, 252.
Acetylamino-3-chlor-6-indoxan (H. Lindemann u. H. Cissée) 122, 256.
Acetylamino-6-indoxazen-carbonsäureazid-3 (H. Lindemann u. H. Cissée) 122, 247.
[Acetylamino-6-indoxazen-3]-carbamidsäureester (H. Lindemann u. H. Cissée) 122, 248.
Acetylamino-6-indoxazen-carbonsäurehydrazid-3 (H. Lindemann u. H. Cissée) 122, 246.
Acetylamino-2-methyl-5-furodiazol-1,3,4 (R. Stollé u. K. Fehrenbach) 122, 311.
Acetylamino-2-phenyl-5-furodiazol-1,3,4 (R. Stollé u. K. Fehrenbach) 122, 316.
2,6-(1,5)-Acetylnaphtholsulfochlorid (K. Heller) 121, 196.
Acetyl-β-oxäthyl-allylsulfid (S. M. Scherlin u. W. W. Wosilewsky) 121, 176.
Acetylthiosemicarbazid (R. Stollé u. K. Fehrenbach) 122, 310.
Äthylengruppe [Raumformel] (S. Haeckel) 122, 183.
N,N-Äthyl-phenyl-N'-benzoyl-hydrazin (R. Stollé u. W. Reichert) 122, 348.
Alkohole, mehrwertige, Reaktion zwischen ~ u. Arsenverbb., speziell Arsonessigsäure (Bertil Englund) 122, 121.
Allo-methyl-bornylen-glykol (J. Bredt) 121, 168.
Allyl-β-chloräthylsulfid (S. M. Scherlin u. W. W. Wasilewsky) 121, 175.
Allyl-β-oxäthylsulfid (S. M. Scherlin u. W. W. Wasilewsky) 121, 173, 174.
Aluminiumchlorid u. met. Aluminium, Einw. auf hydroxylhaltige Körper (J. Postowsky u. B. Lugowkin) 122, 141.
3-Amidothionaphthen (G. Komppa) 122, 324.
Amino-3-acetylamino-6-indoxazen (H. Lindemann u. H. Cissée) 122, 249.
p-Aminobenzanilid, Methylpyrazolon (K. Heller) 121, 200.
Amino-3-chlor-6-indoxazen (H. Lindemann u. H. Cissée) 122, 257.
Amino-2-furodiazol-1,3,4 (R. Stollé u. K. Fehrenbach) 122, 309.
Amino-3-indoxazen (H. Lindemann u. H. Cissée) 122, 259.
Amino-6-indoxazencarbonsäure-3 u. ihre Ester (H. Lindemann u. H. Cissée) 122, 245ff.
Amino-2-methyl-5-furodiazol-1,3,4 (R. Stollé u. K. Fehrenbach) 122, 310.
Amino-2-methyl-4-nitro-6-phenol (H. Lindemann u. S. Romanoff) 122, 229; N-Monoacetylderivat 229.
Amino-naphthalin-sulfanilide (K. Heller) 121, 194, 195.
2,3-Aminonaphthoesäureanilid (K. Heller) 121, 198; Methylpyrazolon, Phenylpyrazolon daraus 121, 202.
2,3-Amino-naphthoesäure-arylamide (K. Heller) 121, 198.
2,3-Aminonaphthoesäure-2'-naphthylamid (K. Heller) 121, 198; Methylpyrazolon daraus 202.
Amino-2-nitro-4-phenol (H. Lindemann u. S. Romanoff) 122, 219.

p-Amino-m'-oxy-diphenylamin-p'-sulfonsäure (H. Th. Bucherer u. E. Hoffmann) 121, 124, 142, 148, 145.
m-Aminophenolsulfonsäure (H. Th. Bucherer u. E. Hoffmann) 121, 119, 137.
p-Aminophenyl-1-amino-2-naphthol-4-sulfonsäure (H. Th. Bucherer u. E. Hoffmann) 121, 134, 151.
Amino-2-phenyl-5-furodiazol-1,3,4 (R. Stollé u. K. Fehrenbach 122, 313.
p-Aminophenylnaphthylamin-(6)-sulfonsäure (H. Th. Bucherer u. E. Hoffmann) 121, 131, 138, 147, 150.
o-Amino-p-toluolsulfo-o'-anisidid (K. Heller) 121, 196; Methylpyrazolon daraus 200.
o-Amino-p-toluolsulfo-p'(-o')-toluid (K. Heller) 121, 195; Methylpyrazolon daraus 199, 200.
Anthracen [Raumformel] (S. Haeckel) 122, 193.
Anthrachinon [Raumformel] (S. Haeckel) 122, 196.
Anthrahydrochinon [Raumformel] (S. Haeckel) 122, 197.
Arylamide arom. Carbon- u. Sulfosäuren (K. Heller) 121, 198.
Atommodelle aromat. Körper (H. Mark) 122, 349.
Azido-2-phenyl-5-furodiazol-1,3,4 (R. Stollé u. K. Fehrenbach) 122, 315.
Azobenzol [Raumformel] (S. Haeckel) 122, 189.
Azodibenzoyl, Einw. von Alkyl- u. Arylmagnesium-halogenverbb. (R. Stollé u. W. Reichert) 122, 344.

Benzalhydrazino-2-amino-5-thiodiazol-1,3,4 (R. Stollé u. K. Fehrenbach) 122, 301.
Benzalhydrazino-2-phenyl-5-furodiazol-1,3,4 (R. Stollé u. K. Fehrenbach) 122, 315.
Benzol [Raumformel, hoch—flach] (S. Haeckel) 122, 184, 185.
Benzopersäure, Oxydation mit ~ (K. H. Bauer u. O. Bähr) 122, 201.
Benzoyl-amidothionaphthen (G. Komppa) 122, 325.
Benzoylamino-2-phenyl-5-furodiazol-1,3,4 (R. Stollé u. K. Fehrenbach) 122, 316.
Benzoylazobenzol, Einw. von Alkyl- u. Arylmagnesium-halogenverbb. (R. Stollé u. W. Reichert) 122, 344.
p-Benzoylphenylendiamin, Methylpyrazolon, Phenylpyrazolon daraus (K. Heller) 121, 201.
Bianthryl [Raumformel—parallel—geneigt] (S. Haeckel) 122, 199.
Bis-(nitrosamino-5,5'-thiodiazol-1,3,4)-disulfid-2,2' (R. Stollé u. K. Fehrenbach) 122, 307.
Bleibestimmung, schnellelektrolytische (H. Töpelmann) 121, 289.
Bromcaryophyllensäure (E. Deussen u. P. Hacker) 122, 276.
Butadien [Raumformel] (S. Haeckel) 122, 190.
Buten [Raumformel] (S. Haeckel) 122, 190.

Cäsium-aquo-dibromo-trichloroferriat (F. Krauss u. T. von Heidlberg) 121, 367.
Cäsium-aquo-dichloro-tribromoferriat (F. Krauss u. T. von Heidlberg) 121, 367.
Campherchinon, Darst. (J. Bredt) 121, 162.
Caryophyllene (E. Deussen u. P. Hacker) 122, 261; Ozonisierungsprodukte 269.
Chinacetophenon aus Oxy-2-amino-5-acetophenon (H. Lindemann u. S. Romanoff) 122, 224.
Chinon [Raumformel — räumlich, —geschrieben] (S. Haeckel) 122, 194.
Chlor-2-amino-5-thiodiazol-1,3,4 (R. Stollé u. K. Fehrenbach) 122, 303.
o-Chlorbenzoyl-p'-phenylendiamin (K. Heller) 121, 197.
Chlor-6-indoxazen-carbonsäure-3 u. Ester (H. Lindemann u. H. Cissée) 122, 253ff.
Chlor-6-indoxazen-carbonsäurehydrazid-3 (H. Lindemann u. H. Cissée) 122, 255.
Chlor-6-indoxazen-carbonsäureazid (H. Lindemann u. H. Cissée) 122, 255.

Chlor-2-oxy-5-thiodiazol-1,3,4 (R. Stollé u. K. Fehrenbach) 122, 305.
μ-Cyanstilben-p-carbonsäureester (P. Pfeiffer, H. Behr, H. Kübler u. H. Rüping) 121, 91.
μ-Cyan-p'-methoxystilben-p-carbonsäuremethylester (P. Pfeiffer, H. Behr, H. Kübler u. H. Rüping) 121, 93.
Diamino-2,5-furodiazol-1,3,4 (R. Stollé u. K. Fehrenbach) 122, 310.
Diamino-3,6-indoxazen (H. Lindemann u. H. Cissée) 122, 250.
Diamino-2,5-thiodiazol-1,3,4 (R. Stollé u. R. Fehrenbach) 122, 299.
1,1'-Dianthrachinonyl, Reduktionsprodukte (A. Eckert) 121, 278.
N,N'-Dibenzoyl-äthylhydrazin (R. Stollé u. W. Reichert) 122, 346.
N,N'-Dibenzoyl-i-amylhydrazin (R. Stollé u. W. Reichert) 122, 347.
N,N'-Dibenzoyl-benzylhydrazin (R. Stollé u. W. Reichert) 122, 348.
N,N'-Dibenzoyl-i-butyl-hydrazin (R. Stollé u. W. Reichert) 122, 347.
N,N'-Dibenzoyl-isopropyl-hydrazin (R. Stollé u. W. Reichert) 122, 346.
N,N'-Dibenzoyl-phenyl-hydrazin (R. Stollé u. W. Reichert) 122, 347.
N,N'-Dibenzoyl-propyl-hydrazin (R. Stollé u. W. Reichert) 122, 346.
Dibenzoyl-1,4-thiosemicarbazid (R. Stollé u. K. Fehrenbach) 122, 312.
Di-biphenyläthan (A. Eckert) 121, 279.
Dibromcaryophyllensäure (E. Deussen u. P. Hacker) 122, 276.
Dibrom-2,5-thiodiazol-1,3,4 (R. Stollé u. K. Fehrenbach) 122, 306.
Dibromthionaphthen (G. Komppa) 122, 329.
Dibrom-Vitorbolacetat (J. A. Müller) 121, 108.
Dichloräthylsulfid (Int. Komitee v. Roten Kreuz) 122, 350.
Dichlor-1,2'-azo-5,5'-thiodiazol-1,3,4 (R. Stollé u. K. Fehrenbach) 122, 306.
Di-(chlor-6-indoxan-3)-harnstoff (H. Lindemann u. H. Cissée) 122, 256.
Dichlor-2,5-thiodiazol-1,3,4 (R. Stollé u. K. Fehrenbach) 122, 305.
Dichlorthionaphthen (G. Komppa) 122, 329.
p,μ-Dicyan-p'-methoxystilben (P. Pfeiffer, H. Behr, H. Kübler u. H. Rüping) 121, 93.
p-μ-Dicyanstilben (P. Pfeiffer, H. Behr, H. Kübler u. H. Rüping) 121, 91.
Dihydroanthracen[Raumformel] von oben, —seitlich— (S. Haeckel) 122, 194.
p-[o-]Dihydrobenzol [Raumformel] (S. Haeckel) 122, 188.
symm. Di-[indoxazen-3]-harnstoff (H. Lindemann u. H. Cissée) 122, 259.
Di-Jod-Anthrachinon (A. Eckert u. M. Klinger) 121, 285.
Dijodbitolyl, Jodidchlorid (P. Pfeiffer, H. Schmitz u. T. Inoue) 121, 75.
Dimethoxybenzoesäure (F. Mauthner) 121, 268.
2,6-Dimethoxy-1-benzoesäureamid (F. Mauthner) 121, 263.
2,6-Dimethoxybenzonitril (F. Mauthner) 121, 262.
3,3'-Dimethoxy-4,4'-dijodidbiphenyl (P. Pfeiffer, H. Schmitz u. T. Inoue) 121, 75; Jodidchlorid 75.
Dimethyl-3,5-amino-7-indoxazen (H. Lindemann u. S. Romanoff) 122, 229.
p'-Dimethylaminostilben-μ, p-dicarbonsäure (P. Pfeiffer, H. Behr, H. Kübler u. H. Rüping) 121, 93.
3,3'-Dimethyl-4,4'-dijodbiphenyl (P. Pfeiffer, H. Schmitz u. T. Inoue) 121, 74; Chlor-Bromverbb. 74, 75.
Dimethyl-3,5-indoxazen (H. Lindemann u. S. Romanoff) 122, 227.
Dimethyl-3,5-oxy-7-indoxazen (H. Lindemann u. S. Romanoff) 122, 230.
3,6-Dimethyl-xanthen (J. Postowsky u. B. Lugowskin) 122, 141, 144.

3, 6-Dimethylxanthon (J. Postowsky u. B. Lugowkin) 122, 144.
3, 3'-Dinitro-4, 4'-dijodbiphenyl (P. Pfeiffer, H. Schmitz u. T. Inoue) 121, 75.
Dioxystearinsäure (K. H. Bauer u. O. Bühr) 122, 202.
Diphenylanthracen [Raumformel—parallel—geneigt] (S. Haeckel) 122, 199.
Diphenyl-5, 5'-azo-2, 2'-furodiazol-1, 3, 4 (R. Stollé u. K. Fehrenbach) 122, 317.
N, N-Diphenyl-N'-benzoyl-hydrazin (R. Stollé u. W. Reichert) 122, 348.
Diphenyl-5, 5'-hydrazo-2, 2'-furodiazol-1, 3, 4 (R. Stollé u. K. Fehrenbach) 122, 318.
α, α'-Dipyrryl-butandion (T. N. Godnew u. N. A. Naryschkin) 121, 369, 371.
α, α-Dipyrryl-pentandion (T. N. Godnew u. N. A. Naryschkin) 121, 369, 373.
Diselendilactylsäure (A. Fredga) 121, 59, 61, 63.

Eisen, dreiwertig, Reduktion (E. Nietz) 121, 1.
Entschwefelung d. Kohle (E Grünert) 122, 1.
Erdalkaliphosphore, rotleuchtende (L. Vanino u. F. Schmid) 121, 374.
Euphorbon (J. A. Müller) 121, 97.
Eugenolbenzoat (W. Treff u. H. Wittrisch) 122, 335.
Eugenolphenylurethan (W. Treff u. H. Wittrisch) 122, 335.

Fichtenharzbalsam (A. M. Nordström) 121, 204.
Furodiazole, Aminoabkömmlinge (R. Stollé u. K. Fehrenbach) 122, 289.

Gartennelkenextraktöl (W. Treff u. H. Wittrisch) 122, 332.
Gelbkreuzstoff (intern. Komitee v. Roten Kreuz) 122, 350.

Halogenkomplexe des dreiwertigen Eisens (F. Krauss u. T. von Heidlberg) 121, 364.
Heterogene Halogenokomplexe des dreiwertigen Eisens (F. Krauss u. T. von Heidlberg) 121, 364.
Hexahydrobenzol [Raumformel] (S. Haeckel) 122, 188.
Hydrazino-2-amino-5-thiodiazol-1, 3, 4 (R. Stollé u. K. Fehrenbach) 122, 300.
Hydrochinon [Raumformel] S. Haeckel) 122, 196.
Hydrolyse d. Schwefels (E. Grünert) 122, 8; ~ bei Gegenwart von amorpher Kohle 74.
β, γ-(α, β-Hydro-p-methoxy-cinnamyliden-essigsäure (D. Vorländer u. K. Gieseler) 121, 252.

Indoxazen-carbonsäure-3 (H. Lindemann u. H. Cissée) 122, 258.
Indoxazen-carbonsäureazid-3 (H. Lindemann u. H. Cissée) 122, 259.
Indoxazen-carbonsäurehydrazid-3 (H. Lindemann u. H. Cissée) 122, 259.
Indoxazencarbonsäuremethylester-3 (H. Lindemann u. H. Cissée) 122, 257.

4-Jodbiphenyl (P. Pfeiffer, H. Schmitz u. T. Inoue) 121, 73; Jodidchlorid 74.
Jodide, arom., Darst. (P. Pfeiffer, H. Schmitz u. T. Inoue) 121, 70.
4-Jodstilben (P. Pfeiffer, H. Schmitz u. T. Inoue) 121, 76.

m-Kresol-6-(4)-sulfosäure (J. Zehenter, H. Bohunek u. E. Nowotny) 121, 229, 234.
m-Kresyläther (J. Postowsky u. B. Lugowkin) 122, 144.

Lepiden (J. Postowsky u. B. Lugowkin) 122, 134, 146.

Mercapto-2-benzylidenhydrazino-5-thiodiazol-1, 3, 4 (R. Stollé u. K. Fehrenbach) 122, 308.
Mercapto-2-hydrazino-5-thiodiazol-1, 3, 4 (R. Stollé u. K. Fehrenbach) 122, 307.
Metakresolsulfosäuren (J. Zehenter, H. Bohunek u. E. Nowotny) 121, 223.
(α, β)-Metaoxytolylsulfone (J. Zehenter, H. Bohunek u. E. Nowotny) 121, 223, 225, 230.
(Allo)-p-Methoxy-cinnamylidenessigsäure (D. Vorländer u. K.

Gieseler) 121, 248; Bromanlagerungsprodukt 248, 253, 254.
p-Methoxy-cinnamylidenmalonsäure (D. Vorländer u. K. Gieseler) 121, 248.
p-Methoxy-α,β-hydrocinnamylidenessigsäure (D. Vorländer u. K. Gieseler) 121, 245, 246, 247.
p-Methoxy-5-phenylpentadienal-1 (D. Vorländer u. K. Gieseler) 121, 237, 242; ~ u. Amine 243.
p-Methoxyzimtaldehyd (D. Vorländer u. K. Gieseler) 121, 237. 238; ~ u. Amine 239, 240; u. Ketone 241, 242.
Methyl-3-acetylamino-5-indoxazen (H. Lindemann u. S. Romanoff) 122, 225.
Methyl-4-acetylamino-2-nitro-?-phenol (H. Lindemann u. S. Romanoff) 122, 228; O,N-Diacetylderivat 228.
Methyl-3-indoxazen (H. Lindemann u. S. Romanoff) 122, 218.
Methyl-3-nitro-5-indoxazen (H. Lindemann u. S. Romanoff) 122, 223.
Methyl-thionaphthylketon (G. Komppa) 122, 329.
3-Monobromthionaphthen (G. Komppa) 122, 326.

Naphthalin, Chlorierung (P. Ferrero u. M. Fehlmann) 122, 340.
Naphthalin [Raumformel—hoch—flach] (S. Haeckel) 122, 190, 191.
2,6 (1,5)-Naphtholsulfanilid (K. Heller) 121, 196, 197.
[(Naphtho-2′,3′)-4,5-thiazol-1,2]-carbonsäure-3 (R. Stollé u. W. Badstübner) 121, 267.
[(Naphtho-2′,3′-1′,2′)-4,5-thiazol-1,2]-carbonsäureamid-3 (R. Stollé u. W. Badstübner) 121, 266.
Naphtho-4,5-thiazol-1,2-(naphth-i thiazol-1, 2)-abkömmlinge (R. Stollé u. W. Badstübner) 121, 266.
Nitro-4-acetylamino-2-phenol (H. Lindemann u. S. Romanoff) 122, 219.
p-Nitrobenzoyl-o′-chloranilid (K. Heller) 121, 197.
Nitrosamino-2-amino-5-thiodiazol-1,3,4 (R. Stollé u. K. Fehrenbach) 122, 300.
Nitrosamino-2-phenyl-5-furodiazol-1,3,4 (R. Stollé u. K. Fehrenbach) 122, 314.
o-Nitro-p-toluolsulfo-o′-anisidid (K. Heller) 121, 196.
Nitratreduktion (E. Nietz) 121, 27.
4′-Nitro-5-chlor-2-phenylindon (P. Pfeiffer, H. Behr, H. Kübler u. H. Rüping) 121, 90; Säureamid 90.
2-Nitro-4-jod-4′-methoxystilben (P. Pfeiffer, H. Schmitz u. T. Inoue) 121, 77.
2-Nitro-4-jodstilben (P. Pfeiffer, H. Schmitz u. T. Inoue) 121, 76.
4′-Nitro-2-phenylindon (P. Pfeiffer, H. Behr, H. Kübler u. H. Rüping) 121, 89.
Nitrothionaphthen (G. Komppa) 122, 328.
Novorbolacetat (J. A. Müller) 121, 104.
Novorbol-p-brombenzoat (J. A. Müller) 121, 110.

Ortho-exo- u. ortho-endo-Oxycampher (J. Bredt) 121, 133; Semicarbazone 165.
Oxy-2-acetylamino-4-benzhydroxamsäure (H. Lindemann u. H. Cissée) 122, 253.
Oxy-2-acetylamino-4-benzpropionylhydroxamsäure (H. Lindemann u. H. Cissée) 122, 252.
Oxy-3-acetylamino-6-indoxazen (H. Lindemann u. H. Cissée) 122, 251.
[Oxy-2′-acetylamino-4′-phenyl]-3-methyl-5-oxydiazol-1,2,4 (H. Lindemann u. H. Cissée) 122, 251.
Oxy-2-amino-5-acetophenon (H. Lindemann u. S. Romanoff) 122, 222.
Oxy-2-amino-5-acetophenon-oxim (H. Lindemann u. S. Romanoff) 122, 224.
m-Oxyazofarbstoffe (H. Th. Bucherer u. E. Hoffmann) 121, 140, 141.
o-en(ex)-Oxycampher-methyläther, monomerer, Semicarbazon (J. Bredt) 121, 166, 167.
Oxy-2-chlor-4-benzonitril (H. Lindemann u. H. Cissée) 122, 255.
[Oxy-2′-chlor-4′-phenyl]-3-methyl-5-oxydiazol-1,2,4 (H. Lindemann u. H. Cissée) 122, 257.

Oxydocyclopentadien (K. H. Bauer u. O. Bähr) 122, 209.
Oxydo-Dicyclopentadien (K. H. Bauer u. O. Bähr) 122, 209.
Oxydoelaidinsäure (K. H. Bauer u. O. Bähr) 122, 208.
Oxydoelläostearinsäure (K. H. Bauer u. O. Bähr) 122, 208.
Oxydoerukasäure (K. H. Bauer u. O. Bähr) 122, 203.
Oxydoinden (K. H. Bauer u. O. Bähr) 122, 211.
Oxydolinolsäure (K. H. Bauer u. O. Bähr) 122, 207.
Oxydorizinelaidinsäure (K. H. Bauer u. O. Bähr) 122, 205.
Oxydorizinolsäure (K. H. Bauer u. O. Bähr) 122, 205.
[Oxy-4-phenyl-1-azo]-2-amino-5-thiodiazol-1,3,4 (R. Stollé u. K. Fehrenbach) 122, 302.
[Oxy-4-phenyl-1-azo]-2-methyl-5-thiodiazol-1,3,4 (R. Stollé u. K. Fehrenbach) 122, 298.
[Oxy-4-phenyl-1-azo]-2-thiodiazol-1,3,4 (R. Stollé u. K. Fehrenbach) 122, 297.
2,3-Oxynaphthoesäure p-(m-)Nitranilid, Hydrazinchlorhydrat, Methylpyrazolon, Phenylpyrazolon daraus (K. Heller) 121, 203.
Oxy-2-nitro-5-(3-)acetophenon (H. Lindemann u. S. Romanoff) 122, 222, 226.
Oxy-2-nitro-3-acetophenon-acetyloxim (H. Lindemann u. S. Romanoff) 122, 226.
Oxy-2-nitro-3-acetophenon-acetyloxim (H. Lindemann u. S. Romanoff) 122, 226.
Oxy-2-nitro-5-(3)-acetophenon-oxim (H. Lindemann u. S. Romanoff) 122, 220, 225.
o-Oxysulfanilsäure, Schwefligsäureester (H. Th. Bucherer u. E. Hoffmann) 121, 137.
α,β-Oxytolylsulfondisulfosäure (J. Zehenter, H. Bohunek u. E. Nowotny) 121, 227, 228, 232.
N-Oxy- u. N-Oxoverbb. (G. Heller) 121, 269.

Penta-Jod-Anthrachinon (A. Eckert u. M. Klinger) 121, 287.
Phenole, mehrwertige, Reaktion zwischen ~ u. Arsenverbb., speziell Arsonessigsäure (Bertil Englund) 122, 121.
2-Phenyl-4-äthyl-5- (oder -7)-[6-]-äthoxy-chinolin (H. John) 121, 184, 189.
2-Phenyl-4-äthyl-6-allyloxy-chinolin (H. John) 121, 191.
2-Phenyl-4-äthyl-6-(iso)-amyloxy-chinolin (H. John) 121, 190.
2-Phenyl-4-äthyl-6-(iso)-butyloxy-chinolin (H. John) 121, 189.
2-Phenyl-4-äthyl-chinoline (Hanns John) 121, 177, 179.
2-Phenyl-4-äthyl-6-chlor-chinolin (H. John) 121, 186.
2-Phenyl-4-äthyl-6,8-dimethyl-chinolin (H. John) 121, 180.
2-Phenyl-4-äthyl-5- (oder -7)[6-]methoxy-chinolin (H. John) 121, 184, 188.
2-Phenyl-4-äthyl-8-methoxy-chinolin (H. John) 121, 181.
2-Phenyl-4-äthyl-5- (oder -7)[-6]-methyl-chinolin (H. John) 121, 182, 185.
2-Phenyl-4-äthyl-5- (oder -7)[-6]-oxy-chinolin (H. John) 121, 188, 187.
2-Phenyl-4-äthyl-6-phenacyloxy-chinolin (H. John) 121, 192.
Phenyläthyl-phenyl-urethan (W. Treff u. H. Wittrisch) 122, 335.
2-Phenyl-4,6-diäthyl-chinolin (H. John) 121, 186.
p-Phenylendiamin, Sulfitreaktionen (H. Th. Bucherer u. E. Hoffmann) 121, 113.
α-Phenyl-fluorenchinolin-γ-carbonsäure (J. Loevenich u. A. Loeser) 122, 285, 286.
Phenylhydrazin-N,N'-dicarbonsäure-dimethylester (R. Stollé u. W. Reichert) 122, 348.
2-Phenylindon-4'-carbonsäureamid (P. Pfeiffer, H. Behr, H. Kübler u. H. Rüping) 121, 92.
Phenylindone, Synthese aus Nitrilen der Zimtsäurereihe (P. Pfeiffer, H. Behr, H. Kübler u. H. Rüping) 121, 85.
Poly-Jod-Anthrachinone (A. Eckert u. M. Klinger) 121, 281.
Pyridinium-trichloro-bromo-ferriat (F. Krauss u. T. von Heidlberg) 121, 368.

Resorcin, Sulfitreaktionen (H. Th. Bucherer u. E. Hoffmann) 121, 113; Einw. von Bisulfit auf ~ 114, 135; Einw. von Phenylhydrazin u. Bisulfit auf ~ 119, 138; ~ (F. Mauthner) 121, 265.
Resorcin-Bisulfitgemisch, Einw. von p-Phenylendiamin (H. Th. Bucherer u. E. Hoffmann) 121, 124, 141.
Resorcinestersulfonsäure, Einw. von Ammoniak auf ~ (H. Th. Bucherer u. E. Hoffmann) 121, 118, 137; Einw. von Phenylhydrazin auf ~ 123, 141; Einw. von p-Phenylendiamin auf ~ 125, 126, 143.
Resorcinsulfonsäure (H. Th. Bucherer u. E. Hoffmann) 121, 136, 144.
γ-Resorcylsäure (F. Mauthner) 121, 259.
Ringöffnung bei Benz-α, β-isoxazolen (H. Lindemann u. H. Cissée) 122, 232.
Ringschlüsse bei Acetyloximen (H. Lindemann u. S. Romanoff) 122, 214.
Rubicen (A. Eckert) 121, 278.
Rubidium-aquo-dibromo-trichloroferriat (F. Krauss u. T. von Heidlberg) 121, 367.
Rubidium-aquo-dichloro-tribromoferriat (F. Krauss u. von Heidlberg) 121, 366.

Salpetersäure, Reduktion (E. Nietz) 121, 27.
(α, β)-Selencyanpropionsäuren (A. Fredga) 121, 56, 58, 61.
Sondarsapinsäure (A. M. Nordström) 121, 204.
Sulfarylamide (K. Heller) 121, 193.

Tetrabrom-β-m-oxytolylsulfon (J. Zehenter, H. Bohunek u. E. Nowotny) 121, 238.
Tetra-Jod-Anthrachinon (A. Eckert u. M. Klinger) 121, 285, 287.
Tetra-phenyl-äthan (J. Postowsky u. B. Lugowkin) 122, 145.
Tetra-phenyl-furan (Lepiden) J. Postowsky u. B. Lugowkin) 122, 134, 146.
Thiodiazole, Aminoabkömmling (R. Stollé u. K. Fehrenbach) 122, 289.
Thionaphthen-3-carbonsäure (G. Komppa) 122, 331.
Thionaphthen-disulfosäure (G. Komppa) 122, 326.
Thionaphthengruppe (G. Komppa) 122, 319.
Triäthylammonium-bromo-trichloro-ferriat (F. Krauss u. T. von Heidlberg) 121, 368.
Triäthylammonium-tribromo-chloro-ferriat (F. Krauss u. T. von Heidlberg) 121, 368.
Tri-Jod-Anthrachinon (A. Eckert u. M. Klinger) 121, 286.
p-Toluolsulfo-m'-phenylendiamin, Methylpyrazolon, Phenylpyrazolon (K. Heller) 121, 200.
m-Toluylendiamin u. Bisulfit (H. Th. Bucherer u. E. Hoffmann) 121, 128, 146.
2,4,6-Tribromkresol (J. Zehenter, H. Bohunek u. E. Nowotny) 121, 234, 235.

Vitorbolacetat (J. A. Müller) 121, 108.
Vitorbol-p-brombenzoat (J. A. Müller) 121, 109.

Yperit (Intern. Komitee v. Roten Kreuz) 122, 350.

Zusammenwirken von Pyrit, amorpher Kohle u. Wasserdampf (E. Grünert) 122, 87.

UNIVERSITÉ DE PARIS · BIBLIOTHÈQUES · ORSAY

Formelregister

UNIVERSITÉ DE PARIS · BIBLIOTHÈQUES DE L'UNIVERSITÉ ORSAY

C_2-Gruppe

$C_2H_3ON_3$ Amino-2-furodiazol-1,3,4 (R. Stollé u. K. Fehrenbach) 122, 309.

$C_2N_2Cl_2S$ Dichlor-2,5-thiodiazol-1,3,4 (R. Stollé u. K. Fehrenbach) 122, 305.

$C_2N_2Br_2S$ Dibrom-2,5-thiodiazol-1,3,4 (R. Stollé u. K. Fehrenbach) 122, 306.

— 2 IV —

$C_2H_2N_3ClS$ Chlor-2-amino-5-thiodiazol-1,3,4 (R. Stollé u. K. Fehrenbach) 122, 304.

$C_2H_5N_4ClS$ Diamino-2,5-thiodiazol-1,3,4-hydrochlorid (R. Stollé u. K. Fehrenbach) 122, 299.

$C_2H_5N_4ClS_2$ Mercapto-2-hydrazino-5-thiodiazol-1,3,4-hydrochlorid (R. Stollé u. K. Fehrenbach) 122, 308.

$C_2H_7N_5Cl_2S$ Hydrazino-2-amino-5-thiodiazol-1,3,4-dihydrochlorid (R. Stollé u. K. Fehrenbach) 122, 301.

— 2 V —

C_2HON_2ClS Chlor-2-oxy-5-thiodiazol-1,3,4 (R. Stollé u. K. Fehrenbach) 122, 306.

C_3-Gruppe

$C_3H_5ON_3$ Amino-2-methyl-5-furodiazol-1,3,4 (R. Stollé u. K. Fehrenbach) 122, 311.

— 3 IV —

$C_3H_7ON_3S$ Acetylthiosemicarbazid (R. Stollé u. K. Fehrenbach) 122, 311.

C_4-Gruppe

$C_4N_6Cl_2S_2$ Dichlor-2,2'-azo-5,5'-thiodiazol-1,3,4 (R. Stollé u. K. Fehrenbach) 122, 307.

— 4 IV —

$C_4H_5O_2NSe$ (α,β)-Selencyanpropionsäure (A. Fredga) 121, 58, 62.

C_5-Gruppe

C_5H_9ClS Allyl-β-chloräthylsulfid (S. M. Scherlin u. W. W. Wasilewsky) 121, 175.

$C_5H_{10}OS$ Allyl-β-oxäthylsulfid (S. M. Scherlin u. W. W. Wasilewsky) 121, 174.

— 5 V —

$C_5H_6NCl_3BrFe$ Pyridinium-tri-chloro-bromo-ferriat (F. Krauss u. T. von Heidlberg) 121, 368.

C_6-Gruppe

$C_6H_6O_5N_2$ Amino-2-nitro-4-phenol (H. Lindemann u. S. Romanoff) 122, 220.

$C_6H_{10}O_4Se_2$ Diselendilactylsäure (A. Fredga) 121, 64, 65.

— 6 V —

$C_6H_{16}NCl_3BrFe$ Triäthylammonium-bromo-trichloro-ferriat (F. Krauss u. T. von Heidlberg) 121, 368.

$C_6H_{16}NClBr_3Fe$ Triäthylammonium-tribromo-chloro-ferriat (F. Krauss u. T. von Heidlberg) 121, 368.

C_7-Gruppe

$C_7H_5OBr_3$ 2,4,6-Tribromkresol (J. Zehenter, H. Bohunek u. E. Nowotny) 121, 286.

$C_7H_5ON_3$ Amino-3-indoxazen (H. Lindemann u. H. Cissée) 122, 260.

$C_7H_7ON_3$ Diamino-3,6-indoxazen (H. Lindemann u. H. Cissée) 122, 250.

$C_7H_8O_5N_2$ Amino-2-methyl-4-nitro-6-phenol (H. Lindemann u. S. Romanoff) 122, 229.

$C_7H_8O_4S$ m-Kresol-6-(4)-sulfosäure (J. Zehenter, H. Bohunek u. E. Nowotny) 121, 229, 234, 235.

$C_7H_{12}O_2S$ Acetyl-β-oxäthyl-allylsulfid (S. M. Scherlin u. W. W. Wasilewsky) 121, 176.

— 7 IV —

C_7H_4ONCl Oxy-chlor-4-benzonitril (H. Lindemann u. H. Cissé) 122, 255.

$C_7H_5ON_3Cl$ Amino-3-chlor-6-indoxazen (H. Lindemann u. H. Cissée) 122, 257.

C_8-Gruppe

$C_8H_4O_3N_4$ Indoxazen-carbonsäureazid-3 (H. Lindemann u. H. Cissée) 122, 259.

$C_8H_4Cl_2S$ Dichlorthionaphthen (G. Komppa) 122, 329.

$C_8H_4Br_2S$ Dibromthionaphthen (G. Komppa) 122, 329.

$C_8H_5ON_5$ Azido-2-phenyl-5-furodiazol-1,3,4 (R. Stollé u. K. Fehrenbach) 122, 316.

$C_8H_5O_3N$ Indoxazen-carbonsäure-3 (H. Lindemann u. H. Cissée) 122, 258.

C_8H_5BrS 3-Monobromthionaphthen (G. Komppa) 122, 327.

$C_8H_6O_2N_4$ Nitrosamino-2-phenyl-5-furodiazol-1,3,4 (R. Stollé u. K. Fehrenbach) 122, 314.

$C_8H_6O_3N_2$ Amino-6-indoxazencarbonsäure-3 (H. Lindemann u. H. Cissée) 122, 245.

$C_8H_7ON_3$ Amino-2-phenyl-5-furodiazol-1,3,4 (R. Stollé u. K. Fehrenbach) 122, 313.

$C_8H_7O_2N_3$ Indoxazen-carbonsäurehydrazid-3 (H. Lindemann u. H. Cissée) 122, 259.

$C_8H_7O_4N$ Oxy-2-nitro-5-(3)-acetophenon (H. Lindemann u. S. Romanoff) 122, 222, 226.

$C_8H_8O_4N_2$ Nitro-4-acetylamino-2-phenol (H. Lindemann u. S. Romanoff) 122, 219.

Oxy-2-nitro-5-(3)-acetophenonoxim (H. Lindemann u. S. Romanoff) 122, 221, 226.

$C_8H_9O_2N$ Oxy-2-amino-5-acetophenon (H. Lindemann u. S. Romanoff) 122, 223.

$C_8H_{10}O_2N_2$ Oxy-2-amino-5-acetophenon-oxim (H. Lindemann u. S. Romanoff) 122, 224.

— 8 IV —

$C_8H_3O_2N_4Cl$ Chlor-6-indoxazencarbonsäure-azid (H. Lindemann u. H. Cissée) 122, 256.

$C_8H_4O_3NCl$ Chlor-6-indoxazen-carbonsäure-3 (H. Lindemann u. H. Cissée) 122, 254.

$C_8H_5O_2NS$ Nitrothionaphthen (G. Komppa) 122, 328.

$C_8H_6ON_4S$ [Oxy-4-phenyl-1-azo]-2-thiodiazol-1,3,4 (R. Stollé u. K. Fehrenbach) 122, 298.

$C_8H_6O_2N_3Cl$ Chlor-6-indoxazen-carbonsäurehydrazid (H. Lindemann u. H. Cissée) 122, 255.

$C_8H_8ON_3Cl$ Amino-2-phenyl-5-furodiazol-1,3,4, Hydrochlorid (R. Stollé u. K. Fehrenbach) 122, 313.

— 8 V —

$C_8H_8ON_5ClS$ [Oxy-4-phenyl-1-azo]-2-amino-5-thiodiazol-1,3,4-hydrochlorid (R. Stollé u. K. Fehrenbach) 122, 303.

C_9-Gruppe

$C_9H_{10}O_2$ Oxydoinden (K. H. Bauer u. O. Bähr) 122, 212.

$C_9H_{10}O_4$ Dimethoxybenzoesäure (F. Mauthner) 121, 263.

$C_9H_{14}O_4$ Caryophyllensäure (E. Deussen u. P. Hacker) 122, 274/75, 278.

— 9 III —

$C_9H_6O_3S$ Thionaphthen-3 carbonsäure (G. Komppa) 122, 331.

$C_9H_7O_3N$ Indoxazencarbonsäuremethylester-3 (H. Lindemann u. H. Cissée) 122, 258.

$C_9H_8O_2N_2$ Amino-3-indoxazen, Acetylderivat (H. Lindemann u. H. Cissée) 122, 260.

$C_9H_8O_3N_2$ Amino-6-indoxazen-carbonsäuremethylester-3 (H. Lindemann u. H. Cissée) 122, 244.

Oxy-3-acetylamino-6-indoxazen (H. Lindemann u. H. Cissée) 122, 252.

Acetylamino-6-benzoxazolon (H. Lindemann u. H. Cissée) 122, 258.

$C_9H_8N_4S_2$ Mercapto-2-benzyliden hydrazino-5-thiodiazol-1,3,4 (R. Stollé u. K. Fehrenbach) 122, 308.

$C_9H_9O_2N$ Dimethyl-3,5-oxy-7-indoxazen (H. Lindemann u. S. Romanoff) 122, 231.

$C_9H_9O_3N_3$ Amino-3-acetylamino-6-indoxazen (H. Lindemann u. H. Cissée) 122, 250.

$C_9H_9N_5S$ Benzalhydrazino-2-amino-5-thiodiazol-1,3,4 (R. Stollé u. K. Fehrenbach) 122, 302).

$C_9H_{10}ON_2$ Dimethyl-3,5-amino-7-indoxazen (H. Lindemann u. S. Romanoff) 122, 230.

$C_9H_{10}O_2S$ Säure? Resultat der Einw. methylakohol. Kali auf 3-Bromthionaphthen (G. Komppa) 122, 328.

$C_9H_{10}O_4N_2$ Methyl-4-acetylamino-2-nitro-?-phenol (H. Lindemann u. S. Romanoff) 122, 228.

Amino-2-methyl-4-nitro-6-phenol, N-Monoacetylderivat (H. Lindemann u. S. Romanoff) 122, 229.

Oxy-2-acetylamino-4-benzhydroxamsäure (H. Lindemann u. H. Cissée) 122, 253.

$C_9H_{11}O_3N$ 2,6-Dimethoxybenzamid (F. Mauthner) 121, 262, 263.

$C_9H_{12}O_4Br$ Dibromcaryophyllensäure (E. Deussen u. P. Hacker) 122, 276.

$C_9H_{13}O_4Br$ Bromcaryophyllensäure (E. Deussen u. P. Hacker) 122, 276.

— 9 IV —

$C_9H_6O_3NCl$ Chlor-6-indoxazen-carbonsäuremethylester-3 (H. Lindemann u. H. Cissée) 122, 354.

$C_9H_7O_2N_2Cl$ Acetylamino-3-chlor-6-indoxan (H. Lindemann u. H. Cissée) 122, 256.

[Oxy-2'-chlor-4'-phenyl-3-methyl-5-oxdiazol-1,2,4 (H. Lindemann u. H. Cissée) 122, 257.

$C_9H_8ON_4S$ [Oxy-4-phenyl-1-azo]-2-methyl-5-thiodiazol-1,3,4 (R. Stollé u. K. Fehrenbach) 122, 299.

C_{10}-Gruppe

$C_{10}H_{12}O_3$ Dioxydocyclopentadien (K. H. Bauer u. O. Bähr) 122, 210.

$C_{10}H_{12}O_4$ Acetyldimethylpyrogallol (F. Mauthner) 121, 257.
2,6-Dimethoxy-1-benzoesäure, Methylester (F. Mauthner) 121, 264.

$C_{10}H_{16}O_2$ Oxycampher (J. Bredt) 121, 169.

— 10 III —

$C_{10}H_7O_3N_5$ Acetylamino-6-indoxazen-carbonsäureazid-3 (H. Lindemann u. H. Cissée) 122, 247.

$C_{10}H_8OS$ Methyl-thionaphthylketon (G. Komppa) 122, 330.

$C_{10}H_8O_4N_2$ Amino-6-indoxazen-carbonsäure-3, Acetylderivat (H. Lindemann u. H. Cissée) 122, 246.

$C_{10}H_9O_2N_3$ Acetylamino-2-phenyl-5-furodiazol-1,3,4 (R. Stollé u. K. Fehrenbach) 122, 316.

$C_{10}H_{10}O_3N_2$ Amino-6-indoxazen-carbonsäureäthylester-3 (H. Lindemann u. H. Cissée) 122, 246.

$C_{10}H_{10}O_3N_4$ Acetylamino-6-indoxazen carbonsäurehydrazid-3 (H. Lindemann u. H. Cissée) 122, 247.

$C_{10}H_{10}O_5N_2$ Amino-2-nitro-4-phenol, O,N-Diacetylderivat (H. Lindemann u. S. Romanoff) 122, 220.

Oxy-2-nitro-5-(3)-acetophenonoxim, Monoacetylderivat (H. Lindemann u. S. Romanoff) 122, 222, 226.

Oxy-2-nitro-3-acetophenon-acetyloxim (H. Lindemann u. S. Romanoff) 122, 226.

$C_{10}H_{12}O_4N_2$ Phenylhydrazin-N,N'-dicarbonsäure-dimethylester (R. Stollé u. W. Reichert) 122, 349.

— 10 IV —

$C_{10}H_9ONS$ Acetyl-amidothionaphthen (G. Komppa) 122, 325.

C_{11}-Gruppe

$C_{11}H_{20}O_2$ Allo-methyl-bornylen-glykol (J. Bredt) 121, 469.

— 11 III —

$C_{11}H_{10}O_4N_2$ Amino-6-indoxazen-carbonsäuremethylester-3-Acetylderivat (H. Lindemann u. H. Cissée) 122, 244.

$C_{11}H_{11}O_3N_3$ Diamino-3,6-indoxazen, Diacetylverbindung (H. Lindemann u. H. Cissée) 122, 251.

[Oxy-2'-acetylamino-4'-phenyl]-3-methyl-5-oxydiazol-1,2,4 (H. Lindemann u. H. Cissée) 122, 251.

$C_{11}H_{12}O_5N_2$ Methyl-4-acetylamino-2-nitro-?-phenol, Diacetylderivat (H. Lindemann u. S. Romanoff) 122, 228.

$C_{11}H_{13}O_3N_3$ [Amino-6-indoxazen-3]-carbamidsäure-propylester (H. Lindemann u. H. Cissée) 122, 248.

$C_{11}H_{21}NO_3$ Caryophyllen, Ozonisierungsprodukte, Semicarbazon (E. Deussen u. P. Hacker) 122, 270.

— 11 IV —

$C_{11}H_{11}ON_3S$ Methyl-thionaphthylketon, Semicarbazon (G. Komppa) 122, 331.

C_{12}-Gruppe

$C_{12}H_{12}O_3$ (Allo-)p-Methoxy-cinnamylidenessigsäure (D. Vorländer u. K. Gieseler) 121, 249, 253.

$C_{12}H_{14}O_3$ β,γ-(α,β)-Hydro-p-methoxy-cinnamylidenessigsäure (D. Vorländer u. K. Gieseler) 121, 245, 252.

$C_{12}H_{18}O_3$ o-ex-Oxycampheracetat (aktiv) (J. Bredt) 121, 171.

— 12 III —

$C_{12}H_9Cl_2J$ Jodbiphenyl, Jodidchlorid (P. Pfeiffer, H. Schmitz u. T. Inoue) 121, 74.

$C_{12}H_{12}O_2N_2$ α,α'-Dipyrrylbutandion (T. N. Godnew u. N. A. Naryschkin) 121, 372.

$C_{12}H_{12}O_3Br_4$ (Allo-)-p-Methoxy-cinnamylidenessigsäure, Bromanlagerungsprodukt. (D. Vorländer u. K. Gieseler) 121, 249, 254.

$C_{12}H_{12}O_4N_2$ Amino-6-indoxazen-carbonsäureäthylester-3, Acetylderivat (H. Lindemann u. H. Cissée) 122, 246.

$C_{12}H_{14}O_4N_2$ Oxy-2-amino-5-acetophenon-oxim, Diacetylderivat (H. Lindemann u. S. Romanoff) 122, 225.
$C_{12}H_{14}O_5N_2$ Oxy-2-acetylamino-4-benzpropionyl-hydroxamsäure (H. Lindemann u. H. Cissée) 122, 252.
$C_{12}H_{16}O_3N_2$ [Amino-6-indoxazen-3]-carbamidsäure-n-butylester (H. Lindemann u. H. Cissée) 122, 249.
$C_{12}H_{21}O_2N_3$ Monomerer o-en-(ex)-Oxycampher-methyläther, Semicarbazon (J. Bredt) 121, 167, 168.

— 12 IV —

$C_{12}H_6O_4N_2J_2$ Dinitro-4,4'-dijodbiphenyl (P. Pfeiffer, H. Schmitz u. T. Inoue) 121, 76.
$C_{12}H_7O_2NS$ [(Naphtho-2',3')-4,5-thiazol-1,2]-carbonsäure-8 (R. Stollé u. W. Badstübner) 121, 267.
$C_{12}H_8ON_2S$ [(Naphtho-2',3'-1',2')-4,5-thiazol-1,2]-carbonsäureamid (R. Stollé u. W. Badstübner) 121, 266.
$C_{12}H_9O_4ClS$ 2,6-(1,5)-Acetylnaphthol-sulfochlorid (K. Heller) 121, 196.
$C_{12}H_{11}O_3N_3S$ [Acetoxy-4-phenyl-1-azo]-2-acetamino-5-thiodiazol-1,3,4 (R. Stollé u. K. Fehrenbach) 122, 303.
$C_{12}H_{12}O_4N_2S$ p-Amino-m'-oxy-diphenylamin-p'-sulfonsäure (H. Th. Bucherer u. E. Hoffmann) 121, 142.

— 12 V —

$C_{12}H_8O_4N_2SNa_2$ m-Oxyazofarbstoff (H. Th. Bucherer u. E. Hoffmann) 121, 140, 141.

C_{13}-Gruppe

$C_{13}H_{12}O_5$ p-Methoxy-cinnamyliden-malonsäure (D. Vorländer u. K. Gieseler) 121, 248.
$C_{13}H_{14}O_3$ p-Methoxy-cinnamylidenessigsäure, Methylester (D. Vorländer u. K. Gieseler) 121, 250.

— 13 III —

$C_{13}H_{13}O_5N_3$ Amino-6-indoxazen-carbonsäuremethylester-3, Diacetylverb. (H. Lindemann u. H. Cissée) 122, 245.
$C_{13}H_{14}O_2N_2$ α,α'-Dipyrrylpentandion (T. N. Godnew u. N. A. Naryschkin) 121, 378.
$C_{13}H_{15}O_4N_3$ [Acetylamino-6-indoxazen-3]-carbamidsäure-n-propylester (H. Lindemann u. H. Cissée) 122, 247.
$C_{13}H_{17}O_3N_3$ [Amino-6-indoxazen-3]-carbamidsäure-isoamylester (H. Lindemann u. H. Cissée) 122, 249.

— 13 IV —

$C_{13}H_9O_3N_2Cl$ p-Nitrobenzoyl-o'-chloranilid (K. Heller) 121, 197.
$C_{13}H_{11}ON_2Cl$ p-Aminobenzoyl-o'-chloranilid (K. Heller) 121, 198.

C_{14}-Gruppe

$C_{14}H_{11}J$ 4-Jodstilben (P. Pfeiffer, H. Schmitz u. T. Inoue) 121, 76.
$C_{14}H_{12}Cl_2$ 3,3'-Dimethyl-4,4'-dichlorbiphenyl (P. Pfeiffer, H. Schmitz u. T. Inoue) 121, 74.

$C_{14}H_{12}J_2$ 3,3'-Dimethyl-4,4'-dijodbiphenyl (P. Pfeiffer, H. Schmitz u. T. Inoue) 121, 74.

$C_{14}H_{12}Br_2$ 3,3'-Dimethyl-4,4'-dibrombiphenyl (P. Pfeiffer, H. Schmitz u. T. Inoue) 121, 75.

$C_{14}H_{14}O$ m-Kresyläther (J. Postowsky u. B. Lugowkin) 122, 144.

— 14 III —

$C_{14}H_8O_2J_6$ Penta-Jod-Anthrachinon (A. Eckert u. M. Klinger) 121, 287.

$C_{14}H_4O_2J_4$ Tetra-Jod-Anthrachinon (A. Eckert u. M. Klinger) 121, 285, 287.

$C_{14}H_6O_2J_3$ Tri-Jod-Anthrachinon (A. Eckert u. M. Klinger) 121, 286.

$C_{14}H_6O_2J_2$ Di-Jod-Anthrachinon (A. Eckert u. M. Klinger) 121, 285.

$C_{14}H_{12}O_2J_2$ 3,3'-Dimethoxy-4,4'-dijodbiphenyl (P. Pfeiffer, H. Schmitz u. T. Inoue) 121, 75.

$C_{14}H_{12}Cl_4J_2$ Dijodbitolyl, Jodidchlorid (P. Pfeiffer, H. Schmitz u. T. Inoue) 121, 75.

$C_{14}H_{18}O_4N_2$ [Acetylamino-6-indoxazen-3]-carbamidsäure-n-butylester (H. Lindemann u. H. Cissée) 122, 248.

$C_{14}H_{14}O_4S$ (α,β)-Metaoxytolylsulfon (J. Zehenter, H. Bohunek u. E. Nowotny) 121, 226, 230.

$C_{14}H_{14}O_{10}S_2$ (α,β)-m-Oxytolylsulfondisulfosäure (J. Zehenter, H. Bohunek u. E. Nowotny) 121, 227, 232.

$C_{14}H_{26}O_2N_6$ Caryophyllen, Ozonisierungsprodukt, Disemicarbazon (E. Deussen u. P. Hacker) 122, 271.

— 14 IV —

$C_{14}H_{10}O_2NJ$ 2-Nitro-4-jodstilben (P. Pfeiffer, H. Schmitz u. T. Inoue) 121, 77.

$C_{14}H_{10}O_4Br_4S$ Tetrabrom-β-m-oxytolylsulfon (J. Zehenter, H. Bohunek u. E. Nowotny) 121, 233.

$C_{14}H_{12}O_2Cl_4J_2$ 3,3'-Dimethoxy-4,4'-dijodbiphenyl, Jodidchlorid (P. Pfeiffer, H. Schmitz u. T. Inoue) 121, 75.

$C_{14}H_{14}O_5N_2S$ o-Nitro-p-toluolsulfo-o'-anisidid (K. Heller) 121, 196.

$C_{14}H_{16}O_3N_2S$ o-Amino-p-toluolsulfo-p'-(o')-toluid (K. Heller) 121, 195.

$C_{14}H_{16}O_4N_2S$ o-Amino-p-toluolsulfo-o'-anisidid (K. Heller) 121, 196.

— 14 V —

$C_{14}H_{18}O_3N_2SCl$ o-Amino-p-toluolsulfo-o'-(p')-toluid, Hydrazinchlorhydrat daraus (K. Heller) 121, 200.

C_{15}-Gruppe

$C_{15}H_{12}O_2$ 3,6-Dimethyl-xanthon (J. Postowsky u. B. Lugowkin) 122, 144.

$C_{15}H_{14}O$ Dimethyl-xanthen (J. Postowsky u. B. Lugowkin) 122, 144.

— 15 III —

$C_{15}H_9O_3N$ 4'-Nitro-2-phenylindon (P. Pfeiffer, H. Behr, H. Kübler u. H. Rüping) 121, 89.

$C_{16}H_{10}O_3N_4$ symm. Di-[indoxazen-3]-harnstoff (H. Lindemann u. H. Cissée) 122, 259.

$C_{16}H_{11}O_2N_3$ Benzoylamino-2-phenyl-5-furodiazol-1, 3, 4 (R. Stollé u. K. Fehrenbach) 122, 317.

$C_{16}H_{11}ON_4$ Benzalhydrazino-2-phenyl-5-furodiazol-1, 3, 4 (R. Stollé u. K. Fehrenbach) 122, 315.

$C_{16}H_{15}O_2N$ Phenyläthyl-phenylurethan (W. Treff u. H. Wittrisch) 122, 335.

— 15 IV —

$C_{15}H_8O_3NCl$ 4'-Nitro-5-chlor-2-phenylindon (P. Pfeiffer, H. Behr, H. Kübler u. H. Rüping) 121, 90.

$C_{15}H_8O_2N_4Cl_2$ Di-[chlor-6-indoxan-3]-harnstoff (H. Lindemann u. H. Cissée) 122, 256.

$C_{15}H_{11}ONS$ Benzoyl-amidothionaphthen (G. Komppa) 122, 325.

$C_{15}H_{11}O_3N_2Cl$ 4'-Nitro-5-chlor-2-phenylindon (P. Pfeiffer, H. Behr, H. Kübler u. H. Rüping) 121, 91.

$C_{15}H_{12}O_3NJ$ 2-Nitro-4-jod-4'-methoxystilben (P. Pfeiffer, H. Schmitz u. T. Inoue) 121, 77.

$C_{15}H_{13}O_2N_3S$ Dibenzoyl-1, 4-thiosemicarbazid (R. Stollé u. K. Fehrenbach) 122, 312.

C_{16}-Gruppe

$C_{16}H_{10}N_2$ p-μ-Dicyanstilben (P. Pfeiffer, H. Behr, H. Kübler u. H. Rüping) 121, 91.

— 16 III —

$C_{16}H_{10}O_2N_2$ Diphenyl-5, 5'-azo-2, 2'-furodiazol-1, 3, 4 (R. Stollé u. K. Fehrenbach) 122, 317.

$C_{16}H_{11}O_2N$ 2-Phenylindon-4'-carbonsäureamid (P. Pfeiffer, H. Behr, H. Kübler u. H. Rüping) 121, 92.

$C_{16}H_{15}ON$ Verb. aus p-Methoxyzimtaldehyd u. Anilin (D. Vorländer u. K. Gieseler) 121, 289.

$C_{16}H_{15}O_2N$ Verb. aus p-Methoxyzimtaldehyd u. p-Aminophenol (D. Vorländer u. K. Gieseler) 121, 289.

$C_{16}H_{17}O_5N_3$ Acetyldimethylpyrogallol, p-Nitrophenylhydrazon (F. Mauthner) 121, 257.

$C_{17}H_{19}O_5N_3$ Acetosyringon, p-Nitrophenylhydrazin (F. Mauthner) 121, 258.

— 16 IV —

$C_{16}H_{13}O_3NS$ 2, 6-(1,5)-Naphtholsulfanilid (K. Heller) 121, 196, 197.

$C_{16}H_{14}O_2N_2S$ Amino-naphthalinsulfanilide (K. Heller) 121, 194, 195.

$C_{16}H_{14}O_3N_2S$ p-Aminophenylnaphthylaminsulfosäure (H. Th. Bucherer u. L. Hoffmann) 121, 148.

C_{17}-Gruppe

$C_{17}H_{15}N$ 2-Phenyl-4-äthyl-chinolin (H. John) 121, 179.

$C_{17}H_{20}O_3$ o-en-Oxycampherbenzoat, (aktiv) (J. Bredt) 121, 171.

— 17 III —

$C_{17}H_{12}ON_2$ p, μ-Dicyan-p'-methoxystilben (P. Pfeiffer, H. Behr, H. Kübler u. H. Rüping) 121, 93.

$C_{17}H_{13}O_2N$ μ-Cyanstilben-p-carbonsäuremethylester (P. Pfeiffer, H. Kübler u. H. Rüping) 121, 92.

$C_{17}H_{14}ON_2$ 2, 3-Aminonaphthoesäureanilid (K. Heller) 121, 198.

$C_{17}H_{14}NCl$ 2-Phenyl-4-äthyl-6-chlor-chinolin (H. John) 121, 187.

$C_{17}H_{15}ON$ 2-Phenyl-4-äthyl-5- (oder -7) [-6]-oxy-chinolin (H. John) 121, 183, 187.

$C_{17}H_{16}O_2N_2$ p-Aminobenzanilid, Methylpyrazolon daraus (K. Heller) 121, 201.

p-Benzoylphenylendiamin, Methylpyrazolon daraus (K. Heller) 121, 201.

$C_{17}H_{15}O_3N$ Verb. aus p-Methoxyzimtaldehyd u. p-Aminobenzoesäure (D. Vorländer u. D. Gieseler) 121, 240.

$C_{17}H_{17}ON$ Verb. aus p-Methoxyzimtaldehyd u. p-Toluidin (D. Vorländer u. K. Gieseler) 121, 239.

$C_{17}H_{17}O_2N$ Verb. aus p-Methoxyzimtaldehyd u. p-Anisidin (D. Vorländer u. K. Gieseler) 121, 239.

$C_{17}H_{17}O_3N$ p-Methoxy-cinnamylidenessigsäure, Piperid (D. Vorländer u. K. Gieseler) 121, 251.

Eugenolphenylurethan (W. Treff u. H. Wittrisch) 122, 335.

— 17 IV —

$C_{17}H_{14}O_2N_2Cl$ p-Aminobenzoyl-o'-chloranilid, Methylpyrazolon daraus (K. Heller) 121, 201.

$C_{17}H_{17}O_3N_2S$ p-Toluolsulfo-m'-phenylendiamin, Methylpyrazolon daraus (K. Heller) 121, 200.

C_{18}-Gruppe

$C_{18}H_{16}O_3$ Verb. aus p-Methoxyzimtaldehyd u. Oxyacetophenon (D. Vorländer u. K. Gieseler) 121, 242.

$C_{18}H_{17}N$ 2-Phenyl-4-äthyl-5- (oder -7) [-6]-methylchinolin (H. John) 121, 182, 185.

$C_{18}H_{32}[O_4\rightarrow]O_5$ Oxydolinolsäure (K. H. Bauer u. O. Bähr) 122, 207.

$C_{18}H_{34}O_3$ Oxydoelaidinsäure (K. H. Bauer u. O. Bähr) 122, 203.

$C_{18}H_{34}[O_4\rightarrow]O_5$ Oxydorizinolsäure, Oxydorizinelaidinsäure (K. H. Bauer u. O. Bähr) 122, 205.

— 18 III —

$C_{18}H_{11}O_2N$ α-Cyanstilben-p-carbonsäureäthylester (P. Pfeiffer, H. Behr, H. Kübler u. H. Rüping) 121, 92.

$C_{18}H_{17}ON$ 2-Phenyl-4-äthyl- (5 oder 7)-[6-]8-methoxy-chinolin (H. John) 121, 181, 184, 188.

$C_{18}H_{17}O_2N$ p-Methoxy-cinnamylidenessigsäure, Anilid (D. Vorländer u. K. Gieseler) 121, 251.

$C_{18}H_{18}O_2N_2$ Monoamid der p'-Dimethylaminostilben-μ, p-dicarbonsäure (P. Pfeiffer, H. Behr, H. Kübler u. H. Rüping) 121, 93.

$C_{18}H_{19}O_2N$ Verb. aus p-Methoxyzimtaldehyd u. p-Phenetidin (D. Vorländer u. K. Gieseler) 121, 240.

— 18 IV —

$C_{18}H_{19}O_2N_3S$ o-Amino-p-toluolsulfo-o'-(p')-toluid, Methylpyrazolon daraus (K. Heller) 121, 199, 200.

$C_{18}H_{19}O_4N_3S$ o-Amino-p-toluol-sulfo-o'-anisidid (K. Heller) 121, 200.

C_{19}-Gruppe

$C_{19}H_{19}N$ 2-Phenyl-4-äthyl-6, 8-dimethyl-chinolin (J. John) 121, 181.

— 19 III —

$C_{19}H_{19}ON$ 2-Phenyl-äthyl-5, (oder 7)-[6]-äthoxy-chinolin (H. John) 121, 185, 189.

$C_{19}H_{19}O_2N$ p-Methoxy-5-phenylpentadienal-1-p-Anisidin (D. Vorländer u. K. Gieseler) 121, 244.

p-Methoxy-cinnamylidenessigsäure, p-Toluid (D. Vorländer u. K. Gieseler) 121, 251.

$C_{19}H_{19}O_3N$ Verb. aus p-Methoxyzimtaldehyd u. p-Aminobenzoesäure-äthylester (D. Vorländer u. K. Gieseler) 121, 240.

p-Methoxy-cinnamylidenessigsäure, p-Anisidid (D. Vorländer u. K. Gieseler) 121, 251.

$C_{19}H_{20}O_3N_2$ Monoamid d. p'-Dimethylaminostilben-μ, p-dicarbonsäure, Methylester (P. Pfeiffer, H. Behr, H. Kübler u. H. Rüping) 121, 95.

C_{20}-Gruppe

$C_{20}H_{34}$ Terpen aus finnischem Fichtenharzbalsam (A. M. Nordström) 121, 212.

$C_{20}H_{18}O_4$ Verb. aus p-Methoxyzimtaldehyd u. p-Acetooxyacetophenon (D. Vorländer u. K. Gieseler) 121, 242.

$C_{20}H_{20}O_4$ p-Methoxy-cinnamylidenessigsäure, Ester d. Hydrochinon-monoäthyläthers (D. Vorländer u. K. Gieseler) 121, 251.

$C_{20}H_{30}O_2$ Terpen aus finnischem Fichtenharzbalsam, oxydiert (A. M. Nordström) 121, 218.

— 20 III —

$C_{20}H_{17}ON$ Verb. aus p-Methoxyzimtaldehyd u. β-Naphthylamin (D. Vorländer u. K. Gieseler) 121, 240.

$C_{20}H_{19}ON$ 2-Phenyl-4-äthyl-6-allyloxy-chinolin (H. John) 121, 191.

$C_{20}H_{21}O_2N$ p-Methoxy-5-phenylpentadienal-1-p-Phenetidin (D. Vorländer u. K. Gieseler) 121, 244.

$C_{20}H_{21}O_3N$ p-Methoxy-cinnamylidenessigsäure, p-Phenetidid (D. Vorländer u. K. Gieseler) 121, 251.

$C_{20}H_{22}O_8N_4$ Verb. aus Bernsteinsäurediäthylester u. Magnesylpyrrol (T. N. Godnew u. N. A. Naryschkin) 121, 372.

$C_{20}H_{22}O_3N_2$ Monoamid d. p'-Dimethylaminostilben-μ, p-Dicarbonsäure, Äthylester (P. Pfeiffer, H. Behr, H. Kübler u. H. Rüping) 121, 96.

C_{21}-Gruppe

$C_{21}H_{16}ON_2$ 2,3-Aminonaphthoesäure-2'-naphthylamid (K. Heller) 121, 198.

$C_{21}H_{17}O_3N_3$ 2,3-Aminonaphthoesäureanilid, Methylpyrazolon daraus (K. Heller) 121, 202.

2,3-Oxynaphthoesäure-p-(m)-Nitranilid, Methylpyrazolon daraus 121, 203.

$C_{21}H_{21}O_3N$ Verb. aus p-Methoxyzimtaldehyd und p-Aminozimtsäureester (D. Vorländer u. K. Gieseler) 121, 240.

$C_{21}H_{23}ON$ 2-Phenyl-4-äthyl-6-(iso)-butyl-oxy-chinolin (H. John) 121, 190.

C_{22}-Gruppe

$C_{22}H_{44}O_3$ Oxydoerukasäure (K. H. Bauer u. O. Bähr) 122, 204.

— 22 III —

$C_{22}H_{19}ON_3$ Verb. aus Methoxyzimtaldehyd und p-Aminoazobenzol (D. Vorländer u. K. Gieseler) 121, 240.

$C_{22}H_{25}ON$ 2-Phenyl-4-äthyl-6-(iso)-amyloxy-chinolin (H. John) 121, 191.

$C_{22}H_{44}O_2N_2$ Reaktionsprodukt aus Oxydoerukasäure u. Hydrazinhydrat (K. H. Bauer u. O. Bähr) 122, 205.

— 22 IV —

$C_{22}H_{19}O_3N_3S$ p-Toluolsulfo-m'-phenylendiamin, Phenylpyrazolon daraus (K. Heller) 121, 200.

C_{23}-Gruppe

$C_{23}H_{15}O_2N$ α-Phenyl-fluorenchinolin-γ-carbonsäure (J. Loevenich u. A. Loeser) 122, 287.

$C_{23}H_{22}O_2Br_8$ p-Methoxycinnamylidenaceton, Octobromid (D. Vorländer u. K. Gieseler) 121, 241.

C_{24}-Gruppe

$C_{24}H_{17}O_2N$ α-Phenyl-fluorenchinolin-γ-carbonsäure, Methylester (J. Loevenich u. A. Loeser) 122, 288.

$C_{24}H_{21}ON_3$ p-Methoxy-5-phenylpentadienal-1-Aminoazobenzol (D. Vorländer u. K. Gieseler) 121, 244.

— 24 IV —

$C_{24}H_{29}O_4N_3Se$ α-Selenpropionsäure, Chininsalz (A. Fredga) 121, 60.

C_{25}-Gruppe

$C_{25}H_{24}O_3$ Bis-p-Methoxyzimtalverb. aus Cyclopentanon und Aldehyd (D. Vorländer u. K. Gieseler) 121, 241.

— 25 III —

$C_{25}H_{19}O_2N$ α-Phenyl-fluorenchinolin-γ-carbonsäure, Äthylester (J. Loevenich u. A. Loeser) 122, 287.

$C_{25}H_{19}O_2N_3$ 2,3-Aminonaphthoesäure-2'-naphthylamid, Methylpyrazolon daraus (K. Heller) 121, 202.

$C_{23}H_{21}O_2N$ 2-Phenyl-4-äthyl-6-phenacyloxy-chinolin (H. John) 121, 192.

$C_{25}H_{22}O_7N_4$ 2-Phenyl-4,6-diäthyl-chinolin-Pikrat (H. John) 121, 186.

— 25 IV —

$C_{25}H_{27}O_4N_2Se$ α-Selenpropionsäure, Strychninsalz (A. Fredga) 121, 60.

C_{26}-Gruppe

$C_{26}H_{18}$ Di-biphenylenäthan (A. Eckert) 121, 279.

$C_{26}H_{22}$ Tetra-phenyl-äthan (J. Postowsky u. B. Lugowkin) 122, 145.

$C_{26}H_{30}O_2$ Verb. aus Bis-p-Methoxyzimtalverb. und Cyclohexanon (D. Vorländer u. K. Gieseler) 121, 242.

C_{28}-Gruppe

$C_{28}H_{20}O$ Lepiden (Tetraphenylfuran) (J. Postowsky u. B. Lugowkin) 122, 146.

UNIVERSITÉ DE PARIS · BIBLIOTHÈQUES DE L'
ORSAY