

Helvetica Chimica Acta

Copyright ©
2008
Verlag
Helvetica
Chimica
Acta AG,
Zürich,
Switzerland

[< Index](#) | [Next Issue >](#)

TABLE OF CONTENTS

Volume 1 Issue 1 , Pages 3 - 518 (1918)

Masthead

Masthead (p fmi)

Published Online: Oct 24 2004 8:36PM
DOI: 10.1002/hlca.19180010101

Avant-Propos

AVANT-PROPOS (p 3-4)

Published Online: Oct 24 2004 8:35PM
DOI: 10.1002/hlca.19180010102

Article

Über eine neue Isomerieart bei Kobaltverbindungen und Verbindungen mit asymmetrischem Kobalt und Kohlenstoff (p 5-32)

A. Werner

Published Online: Oct 24 2004 8:35PM
DOI: 10.1002/hlca.19180010103

Reaction des oxydes d'azote en ammoniacque; stabilitu bioxyde d'azote (p 33-52)

Ph.- A. Guye, Fritz Schneider

Published Online: Oct 24 2004 8:35PM
DOI: 10.1002/hlca.19180010104

Über das Vorkommen von Selenwasserstoff im Regen und im Schnee (p 52-54)

Th. Gassmann

Published Online: Oct 24 2004 8:35PM
DOI: 10.1002/hlca.19180010105

Uer Nitroso-pentamminkobaltisalze (p 54-78)

A. Werner, P. Karrer

Published Online: Oct 24 2004 8:35PM
DOI: 10.1002/hlca.19180010106

Zur Konstitution der inneren Metallkomplexsalze (p 78-84)

A. Werner, Soph. Matissen

Published Online: Oct 24 2004 8:35PM

DOI: 10.1002/hlca.19180010107

Determination de la tension superficielle et de la densité critique de l'ammoniaque (p 84-87)

Alfred Berthoud

Published Online: Oct 24 2004 8:35PM

DOI: 10.1002/hlca.19180010108

Sur la distillation de la cellulose et de l'amidon sous pression réduite (p 87-96)

Ame Pictet, Jean Sarasin

Published Online: Oct 24 2004 8:36PM

DOI: 10.1002/hlca.19180010109

Zur Berechnung der Lage des Minimums der Leitfähigkeit bei der Neutralisation (p 97-110)

W. D. Treadwell

Published Online: Oct 24 2004 8:36PM

DOI: 10.1002/hlca.19180010110

Zur Kenntnis der Wagnerschen Umlagerung. Einleitung und Zusammenfassung (p 110-133)

L. Ruzicka

Published Online: Oct 24 2004 8:35PM

DOI: 10.1002/hlca.19180010111

Couleurs de second ordre (p 134-135)

Jean Piccard

Published Online: Oct 24 2004 8:36PM

DOI: 10.1002/hlca.19180010112

Determination de la densité normale du gaz éthylène (p 136-141)

T. Batuecas

Published Online: Oct 24 2004 8:36PM

DOI: 10.1002/hlca.19180010113

Sur l'ionisation des gaz pendant les réactions chimiques (p 141-145)

Alexandre Pinkus

Published Online: Oct 24 2004 8:36PM

DOI: 10.1002/hlca.19180010114

Das Wesen der elektrochemischen Kohlenwasserstoffsynthese von Hermann Kolbe (p 146-166)

Fr. Fichter, Eduard Krummenacher

Published Online: Oct 24 2004 8:36PM

DOI: 10.1002/hlca.19180010115

Sur l'autoxydation de quelques dérivés de l'acide thionecarbonique (p 167-174)

O. Billeter, B. Wavre

Published Online: Oct 24 2004 8:35PM

DOI: 10.1002/hlca.19180010116

Sur le dosage des acides thiosulfurique, sulfureux, trithionique et sulfurique dans un mélange (p 174-180)

O. Billeter, B. Wavre

Published Online: Oct 24 2004 8:36PM

DOI: 10.1002/hlca.19180010117

Sur la vitesse de peroxydation de l'oxyde d'azote (p 181-185)

E. Briner, E. Fridöri

Published Online: Oct 24 2004 8:36PM

DOI: 10.1002/hlca.19180010118

Photolyse und Elektrolyse (p 186-201)

Emil Baur

Published Online: Oct 24 2004 8:36PM

DOI: 10.1002/hlca.19180010119

Proces-verbal de la Seance d'hiver tenue le 9 mars 1918 a 'Institut de Chimie de l'Universite Berne (p 202-204)

Published Online: Oct 24 2004 8:36PM

DOI: 10.1002/hlca.19180010120

Sur la benzylation de quelques combinaisons aromatiques hydroxylees ou amines (p 205-209)

Frederic Reverdin

Published Online: Oct 24 2004 8:35PM

DOI: 10.1002/hlca.19180010121

Ein Vorschlag zur Formulierung von sogenannten chinoiden Farbstoffen (p 210-218)

Hans Eduard Fierz, Hartmann Koechlin

Published Online: Oct 24 2004 8:36PM

DOI: 10.1002/hlca.19180010122

Zur Aufklärung der Heumann'schen Fuchsinsynthese (p 218-226)

Hans Eduard Fierz, Hartmann Koechlin

Published Online: Oct 24 2004 8:36PM

DOI: 10.1002/hlca.19180010123

Sur la transformation de la levoglucosane en dextrine (p 226-230)

Ame Pictet

Published Online: Oct 24 2004 8:36PM

DOI: 10.1002/hlca.19180010124

Untersuchungen über den Einfluss von Temperatur und Konstitution auf die Geschwindigkeit der Esterverseifung durch Wasserstoffkatalyse (p 231-250)

Friedrich Bürki

Published Online: Oct 24 2004 8:36PM

DOI: 10.1002/hlca.19180010125

Neues Verfahren zur genauen Bestimmung des Fettsäuregehaltes von Seifen (p 251-270)

E. Bosshard, F. Comte

Published Online: Oct 24 2004 8:36PM

DOI: 10.1002/hlca.19180010126

Determination des formules de constitution des matieres colorantes par examen et discussion des formes de leurs spectres d'absorption (p 270-277)

F. Kehrmann, Maurice Sandoz

Published Online: Oct 24 2004 8:36PM

DOI: 10.1002/hlca.19180010127

Atomwarme, Volumelastizität und Eigenfrequenz bei einatomigen Metallen (p 278-288)

A. L. Bernoulli

Published Online: Oct 24 2004 8:35PM

DOI: 10.1002/hlca.19180010128

Ein Beitrag zur Ionentheorie fester Körper (p 289-296)

A. L. Bernoulli

Published Online: Oct 24 2004 8:36PM

DOI: 10.1002/hlca.19180010129

Das Verhalten von Phosphaten an der Anode (p 297-305)

Fr. Fichter, Jakob Müller

Published Online: Oct 24 2004 8:36PM

DOI: 10.1002/hlca.19180010130

Liste bibliographique. des travaux de chimie faits en Suisse (p 306-308)

Published Online: Oct 24 2004 8:36PM

DOI: 10.1002/hlca.19180010131

Ketone des Camphers (p 309-342)

Hans Rupe, Markus Werder, Kunihiro Takagi

Published Online: Oct 24 2004 8:35PM

DOI: 10.1002/hlca.19180010132

Rudolf Nietzki. 1847-1917 (p 343-430)

Published Online: Oct 24 2004 8:36PM

DOI: 10.1002/hlca.19180010133

Zwei Vorlesungsversuche (p 430-432)

Fr. Fichter

Published Online: Oct 24 2004 8:36PM

DOI: 10.1002/hlca.19180010134

Zur Frage des Zusammenhangs von Diastase, Peroxydase und Katalase (p 433-451)

H. Maggi

Published Online: Oct 24 2004 8:36PM

DOI: 10.1002/hlca.19180010135

Die Reduktionsprodukte des Oxymethylencamphers. 1. Abhandlung (p 452-472)

H. Rupe, A. Akermann, H. Takagi

Published Online: Oct 24 2004 8:36PM

DOI: 10.1002/hlca.19180010136

Untersuchungen über Chemilumineszenz. (Vorläufige Mitteilung) (p 472-474)

J. Lifschitz

Published Online: Oct 24 2004 8:36PM

DOI: 10.1002/hlca.19180010137

Contribution a la recherche de minimes quantites d'Arsenic (p 475-498)

O. Billeter

Published Online: Oct 24 2004 8:36PM

DOI: 10.1002/hlca.19180010138

Bemerkung über "das Vorkommen von Selenwasserstoff im Regen und Schnee" (p 499)

P. Karrer

Published Online: Oct 24 2004 8:36PM

DOI: 10.1002/hlca.19180010139

Erratum**Errata (p 518)**

Published Online: Oct 24 2004 8:36PM

DOI: 10.1002/hlca.19180010140

E. BOSSHARD

Techn. Chem. Labor. der
Eidg. Techn. Hochschule
Zürich

FR. FICHTER

Präsident
Chemische Anstalt der Universität
Basel

PH.-A. GUYE

Labor. de Chimie techn.
et de Chimie théorique de
l'Université
Genève

A. PICTET

Vice-président
Laboratoire de Chimie
organique de l'Université
Genève

H. RUPE

Chemische Anstalt der Universität
Basel

A. WERNER

Chemisches Institut der
Universität
Zürich

KOMMISSIONSVERLAG — DÉPOSITAIRES — IN DEPOSITO PRESSO

GEORG & Co.

10 Freiestrasse, Basel — Genève, Corratierie 10

Die **HELVETICA CHIMICA ACTA** sind Eigentum der Schweizerischen chemischen Gesellschaft; sie erscheinen jährlich in 6—8 Heften und werden den Mitgliedern der Gesellschaft kostenlos zugestellt.

Manuskripte können an irgend ein Mitglied des Redaktionskomitees gesandt werden. Jede Arbeit muss den Namen des Autors und die Bezeichnung der wissenschaftlichen Anstalt, wo die Arbeit ausgeführt wurde, oder wenigstens den Wohnort des Autors tragen. Der Druck der Arbeiten (grösster zulässiger Umfang 32 Seiten) geschieht im allgemeinen in der Reihenfolge des Einlaufs; kurze Mitteilungen, die den Umfang von 6 Seiten nicht überschreiten, werden in das gerade unter der Presse befindliche Heft aufgenommen, wenn sie vier Wochen vor dem Erscheinungstag (siehe 4. Umschlagseite) eingeliefert worden sind. Die Autoren erhalten 50 Separatabzüge unentgeltlich.

Der Jahresbeitrag für ordentliche Mitglieder in der Schweiz beträgt Fr. 18.—, für ordentliche Mitglieder im Ausland Fr. 22.—. Alle Zahlungen sind an den Schatzmeister der Gesellschaft, Herrn Dr. *G. Engi*, Gesellschaft für chemische Industrie, in Basel, zu richten.

Für Nichtmitglieder beträgt der Abonnementspreis jährlich Fr. 25.—. Bestellungen werden vom Verleger entgegengenommen.

Les **HELVETICA CHIMICA ACTA** sont la propriété de la Société suisse de Chimie, et paraissent chaque année en 6—8 fascicules, que les membres ordinaires de la Société reçoivent sans autres frais.

Les auteurs peuvent envoyer leurs manuscrits à l'un quelconque des membres du Comité de rédaction. Les mémoires adressés doivent mentionner, outre le nom et le domicile de l'auteur, le laboratoire scientifique dans lequel les travaux ont été exécutés, et ne doivent pas dépasser 32 pages d'impression. En général l'ordre de réception détermine le rang dans lequel les mémoires sont imprimés, sauf pour de petites communications de 6 pages au maximum, qui peuvent être admises dans la livraison sous presse, si l'auteur en fait l'envoi 4 semaines au moins avant la date fixée pour la publication (date indiquée à la 4^e page de la couverture). Les auteurs recevront gratuitement 50 tirages à part.

La cotisation annuelle des membres ordinaires est fixée à frs. 18.— pour la Suisse, et frs. 22.— pour l'étranger. Tous les envois d'argent doivent être adressés à M. le Dr. *G. Engi*, Société pour l'industrie chimique, à Bâle.

Prix d'abonnement pour les personnes qui ne sont pas membres de la Société: frs. 25.— par an. S'adresser à l'éditeur.

Gli **HELVETICA CHIMICA ACTA** sono proprietà della Società svizzera di Chimica, e sono pubblicati annualmente in 6—8 fascicoli; ai membri della Società vengono inviati gratuitamente.

I manoscritti possono essere inviati a un membro qualsiasi del Comitato di Redazione. Ogni lavoro deve portare il nome dell'autore e dell'Istituto, nel quale esso fu eseguito, o almeno il domicilio dell'autore. La stampa dei lavori (che non devono superare le 32 pagine) avviene generalmente nell'ordine, nel quale furono ricevuti; brevi comunicazioni che non superano le 6 pagine, saranno accolte nel fascicolo in istampa, se ricevuti 4 settimane prima della pubblicazione (vedi 4^a pagina). Gli autori riceveranno gratis 50 estratti.

La quota annuale è per i membri ordinari in Svizzera Fr. 18.—, all'estero Fr. 22.—. I pagamenti devono essere fatti al Cassiere della Società, Sig. Dr. *G. Engi*, Società per l'industria chimica, Basilea.

Per i non-membri l'abbonamento annuo è di Fr. 25.—. Le ordinazioni saranno eseguite dalla Casa Depositaria.

AVANT-PROPOS.

La Société Suisse de Chimie a décidé de créer un nouveau périodique de Chimie qui voit aujourd'hui le jour sous le titre de „*Helvetica chimica Acta*“; son principal objet sera de publier, sous forme de courtes notes ou de mémoires définitifs, rédigés dans nos langues nationales (allemand, français ou italien), les travaux de chimie pure exécutés en Suisse et ceux qui seront faits à l'étranger par des chimistes suisses; en raison des assurances qu'elle a reçues des Directeurs des principaux centres de recherches scientifiques en Suisse, notre Société espère donner ainsi la vue d'ensemble sur l'activité chimique suisse de notre pays.

Dans des circonstances normales, et alors même qu'avant 1914 le nombre des publications relatives à la chimie, émanant des laboratoires suisses, était d'environ 380 par an, le besoin de cette création ne se serait certes pas fait sentir au point de vue purement scientifique; le nombre des journaux de chimie pure est en effet considéré généralement comme suffisamment élevé.

Après avoir mûrement étudié la question dès l'année 1916, le Comité de notre Société d'abord, puis une Commission consultative dans laquelle étaient représentés tous les laboratoires suisses de chimie relevant du haut enseignement, enfin l'Assemblée générale de notre Société tenue à Zurich le 11 septembre 1917, ont cependant reconnu la nécessité de cette nouvelle création et l'ont successivement recommandée et votée à l'unanimité. C'est dire qu'en Suisse, tout au moins, elle répond à un besoin impérieux.

Les savants étrangers auxquels elle s'adresse aussi, ne tarderont pas non plus à reconnaître — nous le souhaitons vivement

— que la publication des „*Helvetica chimica Acta*“ était devenue pour nous une nécessité: notre Société, fondée il y a 17 ans, avait besoin depuis longtemps d'un organe officiel lui appartenant en propre; d'autres part, les restrictions postales paralysent de plus en plus la publication et la diffusion de nombreux travaux de chimie exécutés en Suisse, libéralement accueillis jusqu'à présent par plusieurs périodiques importants de l'étranger auxquels les savants de notre pays, qui ont bénéficié de cette hospitalité, conserveront toute leur reconnaissance.

Si la création des „*Helvetica Chimica Acta*“ est possible malgré la difficulté actuelle des temps, la Société Suisse de Chimie le doit à la générosité des principales industries chimiques de notre pays qui ont souscrit la totalité du capital de garantie destiné à assurer la marche de ce nouveau périodique. Profondément touchée de cette haute marque d'intérêt portée par l'Industrie à la Science, dont l'étroite union apparaît ainsi plus nécessaire que jamais, la Société Suisse de Chimie exprime ici à tous les donateurs ses sentiments de vive et profonde gratitude. Elle tiendra à honneur de ne point faillir à la tâche qu'elle s'est imposée.

Genève, le 25 avril 1918.

Au nom du Comité de la Société Suisse de Chimie,

Le Président:

Ph. - A. Guye.

Über eine neue Isomerieart bei Kobaltverbindungen und Verbindungen mit asymmetrischem Kobalt und Kohlenstoff

von

A. Werner.

(8. XII. 17.)

Die Folgerungen, die sich aus der Annahme von der oktaedrischen Verteilung der sechs Gruppen um das Zentrumatom von komplexen Molekülen $(M A_6) X_n$ ergeben, konnten vielfach experimentell bestätigt werden. So wurde bei Verbindungen mit komplexen Radikalen:



die Existenz von zwei isomeren Formen nachgewiesen, die sich nur durch Raumformeln der folgenden Art deuten lassen:



Diese isomeren Formen repräsentieren eine Art von cis-trans-Isomerie, welche durch ausgedehnte Untersuchungen klargelegt werden konnte. Weniger eingehend sind bis jetzt die Isomeriefälle untersucht, welche bei Verbindungen mit komplexen Radikalen:

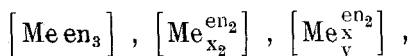


auftreten und nach folgenden Raumformeln gebaut sind:

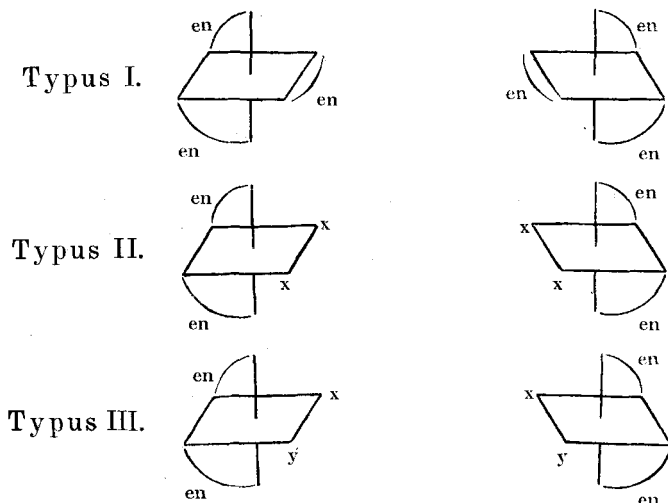


Neben den soeben charakterisierten, als geometrische bezeichneten Isomeren, haben die sogenannten Spiegelbildisomeren eine hervorragende Bedeutung erlangt. Diese Spiegelbildisomeren sind hauptsächlich bei Verbindungen aufgefunden worden, deren kom-

plexe Radikale drei verschiedenen Grundtypen entsprechen. Diese drei Grundtypen von komplexen Radikalen sind die folgenden:

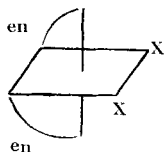
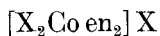


und ihre Spiegelbildisomerie wird schematisch durch Formeln der folgenden Art wiedergegeben:



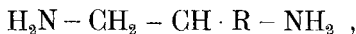
Verbindungen, welche diese Isomerie zeigen, sind bei verschiedenen Metallen aufgefunden worden, so z. B. beim Kobalt, Chrom, Eisen, Rhodium und Iridium.¹⁾ Zu den im obigen zusammengestellten gesellt sich nun noch eine neue, recht eigenartige Raumisomerie, welche treffend zeigt, wie weitgehend die aus der Oktaederformel abgeleiteten Folgerungen durch das Experiment bestätigt werden.

Betrachten wir z. B. die cis-Konfiguration einer Verbindung:

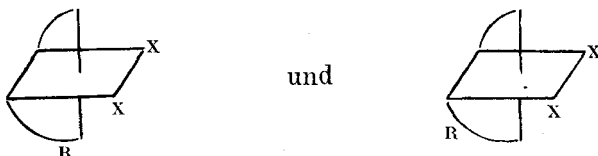


und ersetzen wir in dieser Formel eine der Aethylendiaminbrücken durch eine unsymmetrisch konstituierte Brücke, z. B. durch die folgende:

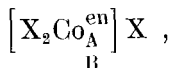
¹⁾ Durch neuere Untersuchungen ist das Platin hinzugefügt worden, indem eine Verbindung $(\text{Pt en}_3) \text{X}_4$ dargestellt und in optisch isomeren Formen erhalten werden konnte.



so ergeben sich für die Konfigurationsformel der neuen Verbindung zwei Möglichkeiten, weil das unsymmetrisch substituierte Aethylendiaminmolekül in zweierlei Weise in das komplexe Radikal eintreten kann, wie folgende Formeln zeigen:

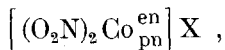


Im ersten Fall befindet sich die substituierte Hälfte der Brücke in entfernter Stellung von der Ebene, in der sich die beiden X befinden, im zweiten Fall ist sie dagegen in benachbarter Stellung. Es sollte somit z. B. zwei Reihen von cis-Verbindungen

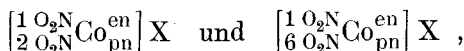


geben, wo unter AB ein als Brücke dienendes, asymmetrisch gebautes Molekül verstanden wird, also z. B. zwei Reihen von Flavosalzen mit einem Aethylendiamin- und einem Propylendiaminmolekül. Diese Folgerung konnte durch das Experiment bestätigt werden, indem in der Tat zwei Reihen von Flavosalzen aufgefunden wurden. Da das Propylendiamin ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält, so ergeben sich dadurch noch neue Isomerieerscheinungen, über die wir uns im folgenden orientieren wollen.

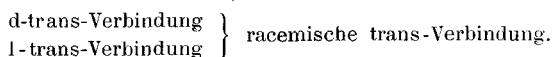
Verbindungen



treten in zwei isomeren Formen auf, welche als cis- und trans-Form:



d. h. als Flavo- und Croceoform zu bezeichnen sind. Da nun die trans-Verbindung das Propylendiamin sowohl in der d- als in der l-Form enthalten kann, so ergeben sich zwei entgegengesetzt optisch-aktive Croceoreihen, nämlich:



Die cis-Verbindung muss nach unserer Entwicklung, je nach der Stellung der Methylgruppe des Propylendiamins im komplexen Radikal, in zwei Reihen bestehen, die wir als α - und β -Flavoreihen bezeichnen wollen.

Diese beiden Salzreihen α und β unterscheiden sich in den kobalt-racemischen Formen sehr charakteristisch; die einen kristallisieren in Prismen, die anderen in Nadeln. Wir wollen die prismatischen Formen als α - und die nadeligen Formen als β -Reihe bezeichnen und diese Bezeichnungsweise auch auf die aktiven Verbindungen übertragen:

Da nun auch bei den Flavoverbindungen sowohl d- als l-Propylendiamin am Aufbau beteiligt sein können, so haben wir:

α - oder prismatische Reihe $\begin{cases} \text{d-Propylendiamin} \\ \text{l-Propylendiamin} \end{cases}$

β - oder nadelige Reihe $\begin{cases} \text{d-Propylendiamin} \\ \text{l-Propylendiamin} \end{cases}$

Nun besteht aber jede Flavoreihe inbezug auf das Kobalt in zwei Spiegelbildformen, so dass unter Berücksichtigung auch dieser Möglichkeit folgende Isomeriefälle zu erwarten sind:

α - oder prismatische Reihe $\begin{cases} \text{d-Propylendiamin} \\ \text{l-Propylendiamin} \end{cases} \begin{cases} \text{d-Kobalt} \\ \text{l-Kobalt} \end{cases}$

β - oder nadelige Reihe $\begin{cases} \text{d-Propylendiamin} \\ \text{l-Propylendiamin} \end{cases} \begin{cases} \text{d-Kobalt} \\ \text{l-Kobalt} \end{cases}$

Es sind somit acht optisch-isomere Flavoreihen möglich. Sämtliche acht Reihen konnten dargestellt werden.

Die inbezug auf Propylendiamin und die inbezug auf Kobalt aktiven Verbindungen können sich in verschiedener Weise zu partiell racemischen Verbindungen vereinigen, welche ebenfalls dargestellt wurden. Dargestellt wurden somit:

a) Verbindungen, die racemisch inbezug auf Kobalt sind:

Es gibt vier Verbindungen dieser Art, nämlich die folgenden:

1. α - oder prismatische Reihe $\begin{cases} \text{d-Propylendiamin-d-Kobalt} + \text{d-Propylendiamin-l-Kobalt} \\ \text{l-Propylendiamin-d-Kobalt} + \text{l-Propylendiamin-l-Kobalt} \end{cases}$
2. β - oder nadelige Reihe $\begin{cases} \text{d-Propylendiamin-d-Kobalt} + \text{d-Propylendiamin-l-Kobalt} \\ \text{l-Propylendiamin-d-Kobalt} + \text{l-Propylendiamin-l-Kobalt} \end{cases}$

b) Verbindungen, die racemisch inbezug auf Propylendiamin sind:

Es gibt ebenfalls vier Verbindungen, nämlich die folgenden:

3. α - oder prismatische Reihe $\begin{cases} \text{d-Kobalt-d-Propylendiamin} + \text{d-Kobalt-l-Propylendiamin} \\ \text{l-Kobalt-d-Propylendiamin} + \text{l-Kobalt-l-Propylendiamin} \end{cases}$

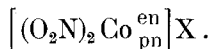
4 β - oder nadelige Reihe	$\left\{ \begin{array}{l} \text{d-Kobalt-d-Propylendiamin} + \text{d-Kobalt-l-Propylendiamin} \\ \text{l-Kobalt-d-Propylendiamin} + \text{l-Kobalt-l-Propylendiamin} \end{array} \right.$
------------------------------------	---

Endlich bestehen noch zwei vollständig racemische und daher inaktive Verbindungen. Man erhält sie, wenn zwei entgegengesetzt gleich aktive partiell-racemische Verbindungen in aequimolekularem Verhältnis vereinigt werden. Durch Vereinigung der Salze unter 1) oder derjenigen unter 3) erhält man die α -Verbindung, und durch Vereinigung der beiden Salze unter 2) resp. derjenigen unter 4) gewinnt man die β -Verbindung.

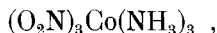
Experimenteller Teil.

Kurze Übersicht über den Gang der Untersuchung.

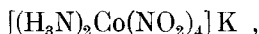
Bei der im folgenden beschriebenen Untersuchung handelte es sich zunächst um die Darstellungen der Verbindungen:



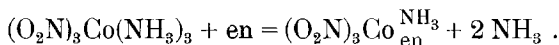
Hierzu wurde folgender Weg eingeschlagen. Als Ausgangsmaterial diente Trinitrotrianninkobalt,



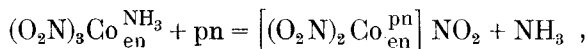
welches durch Erhitzen von Erdmann'schem Kaliumsalz:



mit einem Molekül Ammonnitrat leicht in reinem Zustand erhalten wird. Durch Einwirkung von Aethylendiamin auf Trinitrotrianninkobalt in wässriger Lösung, lässt sich folgender Umsatz durchführen:



Es wird hierbei somit Trinitro-ammin-aethylendiaminkobalt gebildet. Auf letztere Verbindung lässt man ein Molekül aktives Propylendiamin einwirken, wobei nachstehende Reaktion erfolgt:



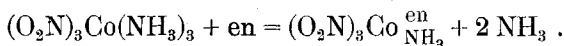
und nebeneinander Flavo- und Croceosalz der Dinitro-propylen-diamin-aethylendiamin-kobaltreihe entstehen. Durch Vermischen der Reaktionsflüssigkeit mit Alkohol wird das Flavosalz ausgeschieden, während in der alkoholisch-wässrigen Lösung das Croceosalz zurückbleibt. Diese Lösung wird konzentriert und scheidet beim Stehen einen Niederschlag des Croceosalzes aus. Die Ausbeuten der Salze aus 20 gr Trinitrosalz betragen etwa 12 gr Flavo- und 5—6 gr Croceosalz.

Zur Aufarbeitung werden die rohen Flavonitrite (d- und l-) mit Wasser und Bromnatrium verrieben, wobei die Bromide als gelbe kristallinische Niederschläge abgeschieden werden. Aus 10 gr Nitrit werden etwa 11 gr Bromid erhalten. Die Bromide werden dann in d-Bromkamphersulfonate übergeführt, welche durch fraktionierte Kristallisation in die aktiven Salze zerlegt werden können.

Darstellung des Ausgangsmaterials.

Trinitro-aethylendiamin-amminkobalt.

10 gr Trinitrotriamminkobalt werden mit 30 gr Aethylendiamin (10%ig) überschichtet und über freier Flamme erhitzt. Die Reaktion tritt bald sehr lebhaft ein, und unter starkem Aufschäumen entweicht Ammoniak:



Man erhitzt nun etwa 3—4 Minuten zum Sieden, filtriert dann vom Ungelösten ab und dampft das Filtrat bis zur beginnenden Kristallausscheidung ein. Nach dem Erkalten saugt man die Kristalle ab. Aus der Mutterlauge wird durch wiederholtes Eindampfen und Absaugen noch mehr von dem Salz gewonnen. Zur Reinigung wird das Reaktionsprodukt aus essigsäurehaltigem Wasser umkristallisiert, abgesaugt und mit Wasser und Alkohol säurefrei gewaschen und getrocknet.

Darstellung der Dinitro-aethylendiamin-propylendiaminkobaltreihe.

Die Darstellung des Ausgangsmaterials mit d- und desjenigen mit l-Propylendiamin erfolgt in gleicher Weise. 20 gr Trinitro-amin-aethylendiaminkobalt werden in einem Erlenmeyerkolben (1 Liter) mit 27 ccm 20%iger Lösung von aktivem Propylendiamin (1 Molekül auf 1 Molekül Kobaltverbindung) und 600 ccm Wasser im Wasserbad unter häufigem Umschütteln erhitzt. In etwa einer Stunde geht das Salz in Lösung, welche letztere dabei stark ammoniakalisch wird. Die Lösung wird nun auf etwa 100 ccm eingeeengt und dann mit 400 ccm Alkohol unter Umrühren vermischt. Es fällt ein gelber Niederschlag aus, welcher nach einstündigem Stehen abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen wird. Der Niederschlag stellt ein Gemisch der beiden als prismatische und nadelige unterschiedenen isomeren Flavoverbindungen dar. Die beiden Salze sind in bezug auf Kobalt noch

racemisch, sodass somit mit d- und l-Propylendiamin folgende Salze erhalten werden:

- | | | |
|-------------------------|---|--|
| 1. mit d-Propylendiamin | { | d-Propylendiamin-d-Kobalt + d-Propylendiamin-l-Kobalt (prismatische Reihe) |
| | | d-Propylendiamin-d-Kobalt + d-Propylendiamin-l-Kobalt (nadelige Reihe) |
| 2. mit l-Propylendiamin | { | l-Propylendiamin-d-Kobalt + l-Propylendiamin-l-Kobalt (prismatische Reihe) |
| | | d-Propylendiamin-d-Kobalt + l-Propylendiamin-l-Kobalt (nadelige Reihe) |

Die Ausbeute an Flavonitrit (Gemisch) von prismatischem und nadeligem Salz aus 20 gr Trinitrosalz beträgt etwa 12 gr. Das Nitrit wird in folgender Weise auf Bromid verarbeitet. Das Rohnitrit wird in der dreifachen Gewichtsmenge Wasser aufgelöst und mit der Hälfte des Gewichtes an festem Natriumbromid verrieben. Es fällt ein feinkristallinischer Niederschlag aus, der nach einhalbstündigem Stehen abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen wird. Da ein Gemisch des prismatischen und des nadeligen Bromids in wechselndem Verhältniss vorliegt, so erhält man bei der Polarisierung schwankende Werte, welche jedoch in engen Grenzen liegen.

Rohbromide.

d-pn-Reihe: $[\alpha]_D = -46 - -48^\circ$

l-pn-Reihe: $[\alpha]_D = +45 - +48^\circ$

Bei der ursprünglichen Untersuchung, die Herr N. Helberg¹⁾ ausgeführt hat, wurden bei der Trennung der prismatischen und der nadeligen Form folgende Drehwerte beobachtet.

- 45.4° (Rhomboeder)

+ 45.3° (Rhomboeder)

+ 52° (Nadeln)

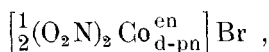
Enthielt das verwendete Propylendiamin noch Racemat, so war dem Flavonitrit noch inaktives Croceosalz beigemischt, und beim Umwandeln des Nitrits in das Bromid, nach dem im Vorhergehenden beschriebenen Verfahren, blieb das Croceosalz zum grössten Teil in der Lauge. Um die letzten Mengen Croceosalz vom ausgeschiedenen Flavonitrit zu trennen, wurde das Gemisch von Flavo- und Croceosalz in zwei Teilen Wasser von 70° auf-

¹⁾ N. Helberg, Isomere Propylendiaminkobaltsalze, Inauguraldiss. Zürich (1914).

gelöst und das Flavosalz mit einem halben Teil Bromnatrium wieder ausgefällt.

Spaltung der d-pn-Reihe mit Hilfe der d-Bromkamphersulfonate.

39 gr linksdrehendes Bromid



bestehend aus dem Gemisch von α - und β -Salz, wurden in zwei Liter Wasser von 80° gelöst und mit 47 gr d- α -bromkampher- π -sulfonsaurem Silber unter Umrühren versetzt. Nach halbstündigem Digerieren im Wasserbad wurde das gut zusammengeballte Silberbromid abgesaugt und mit heissem Wasser ausgewaschen. Das klare, braungelbe Filtrat wurde bis zur Kristallisation eingedampft, die Kristalle abgezogen und dies wiederholt, bis die eingedampfte Mutterlauge erst nach längerem Stehen lange, äusserst feine Nadeln ausscheidet, die watteartig die Schale ausfüllen.

Hauptfraktionen I—III.

Die drei ersten Fraktionen I, II, III, bestanden aus dunkelgelben flachen Nadeln. In $\frac{1}{2}\%$ iger wässriger Lösung wurde bei 10 cm Schichtlänge beobachtet:

$$\text{I. } \alpha_D = +0.05^\circ \quad ; \quad [\alpha]_D = +10^\circ$$

$$\text{II. } \alpha_D = +0.06^\circ \quad ; \quad [\alpha]_D = +12^\circ$$

$$\text{III. } \alpha_D = +0.06^\circ \quad ; \quad [\alpha]_D = +12^\circ$$

Diese drei Fraktionen waren somit identisch. Sie wurden deshalb vereinigt und in einem Liter Wasser von 80° gelöst und die Lösung bis zur Kristallisation eingeengt. Es wurden vier Fraktionen erhalten, welche aus grossen flachen, bräunlichen Nadeln bestanden. In $\frac{1}{2}\%$ iger Lösung zeigten sie bei 10 cm Schichtlänge die gleiche Drehung:

$$\text{Salz A. } \alpha_D = +0.05^\circ \quad , \quad [\alpha]_D = +10^\circ.$$

Die fünfte und letzte Fraktion stellte hellere Nadeln dar, welche ein viel höheres Drehungsvermögen zeigten. $\frac{1}{2}\%$ ige Lösung, 10 cm Schichtlänge:

$$\alpha_D = +0.25^\circ \quad , \quad [\alpha]_D = +50^\circ.$$

Hauptfraktionen IV—VI.

Die nächsten drei Hauptfraktionen bestanden aus Gemischen, wie folgende Bestimmungen zeigen:

$$\text{IV. } \alpha_D = +0.07^\circ \quad ; \quad [\alpha]_D = +14^\circ$$

$$\text{V. } \alpha_D = +0.24^\circ \quad ; \quad [\alpha]_D = +48^\circ$$

$$\text{VI. } \alpha = +0.09^\circ \quad ; \quad [\alpha]_D = +18^\circ$$

Sie wurden vereinigt und ähnlich wie die vereinigten Fraktionen I, II und III einer sorgfältigen fraktionierten Kristallisation unterworfen. Dabei wurden folgende Unterfraktionen erhalten: (Polarisation mit $1/2\%$ igen Lösungen und 10 cm Schichtlänge)

Unterfraktionen.

$$1. \alpha_D = +0.055^\circ \quad ; \quad [\alpha]_D = +11^\circ$$

$$2. \alpha_D = +0.22^\circ \quad ; \quad [\alpha]_D = +44^\circ$$

$$3. \alpha_D = +0.28^\circ \quad ; \quad [\alpha]_D = +56^\circ$$

$$4. \alpha_D = +0.12^\circ \quad ; \quad [\alpha]_D = +24^\circ$$

$$5. \alpha_D = +0.10^\circ \quad ; \quad [\alpha]_D = +20^\circ$$

Aussehen und Schwerlöslichkeit zeigten, dass Salz 1) dasselbe Salz darstellt, wie die kristallisierte Hauptfraktion I—III. Die Unterfraktionen 2. und 3. wurden mit der fünften Fraktion von I—III, $[\alpha]_D = +50^\circ$, vereinigt und das Ganze in 300 ccm Wasser bei 80° gelöst und fraktioniert kristallisiert. Zuerst wurde noch eine Unterfraktion von $[\alpha]_D = +14^\circ$, und hierauf drei Unterfraktionen von einheitlichen, büschelförmigen Nadeln erhalten. Nach einmaligem Umkristallisieren waren sie rein und zeigten:

$$\text{Salz B. } \alpha_D = +0.3^\circ \quad ; \quad [\alpha]_D = +60^\circ$$

Hauptfraktion VII und VIII.

Die Hauptfraktionen VII und VIII zeigten in $1/2\%$ iger Lösung folgendes Drehungsvermögen:

$$\text{VII. } \alpha_D = +0.11^\circ \quad , \quad [\alpha]_D = +22^\circ$$

$$\text{VIII. } \alpha_D = +0.09^\circ \quad , \quad [\alpha]_D = +18^\circ$$

Sie enthielten also der Hauptsache nach dasselbe Salz, wie die Unterfraktionen 4. und 5. der Serie IV—VI.

Diese wurden deshalb damit vereinigt und in 300 ccm Wasser von 80° gelöst. Bei der fraktionierten Kristallisation wurden folgende Unterfraktionen erhalten:

$$1. \alpha_D = +0.25^\circ \quad ; \quad [\alpha]_D = +50^\circ$$

$$2. \alpha_D = +0.11^\circ \quad ; \quad [\alpha]_D = +22^\circ$$

$$3. \alpha_D = +0.10^\circ \quad ; \quad [\alpha]_D = +20^\circ$$

$$4. \alpha_D = +0.10^\circ \quad ; \quad [\alpha]_D = +20^\circ$$

Die drei letzten Fraktionen wurden noch einmal umkristallisiert, wobei ein dunkelgelbes Salz erhalten wurde, welches aus

zu kappenartigen Gebilden vereinigten Nadeln bestand und folgendes Drehungsvermögen zeigte:

$$\text{Salz C. } \alpha_D = +0,10 \quad ; \quad [\alpha]_D = +20^0$$

Die letzte, leichter lösliche Ausscheidung der Hauptfraktionierung, bildete ein hellgelbes, watteartiges Salz, welches beim Umkristallisieren aus Wasser von 80^0 in derselben Form zurückgewonnen wurde. In $1/2\%$ iger Lösung bei 10 cm Schichtlänge zeigte dieses Salz:

$$\text{Salz D. } \alpha_D = \pm 0^0$$

Beim Studium der Bromide hat sich später herausgestellt, dass

$$\text{Salz A mit } [\alpha]_D = +10^0 \text{ und}$$

$$\text{Salz B mit } [\alpha]_D = +60^0$$

inbezug auf Kobalt Antipode sind, und dass daraus die Prismen erhalten werden.

$$\text{Die Salze C mit } [\alpha]_D = +20^0 \text{ und}$$

$$\text{D mit } [\alpha]_D = 0^0$$

sind ebenfalls inbezug auf Kobaltasymmetrie entgegengesetzt.

Bei der aequimolekularen Vereinigung entstehen daraus die Nadeln. Demnach haben wir:

Prismenreihe (Co-antipode).

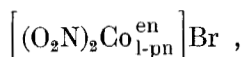
$$\begin{array}{lll} \text{Salz A: } \alpha_D = +0.05^0, & [\alpha]_D = +10^0, & \text{Salz B: } \alpha_D = +0.3^0, \quad [\alpha]_D = +60^0 \\ \alpha_E = +0.5^0, & [\alpha]_E = +100^0, & \alpha_E = +0.45^0, \quad [\alpha]_E = +30^0 \end{array}$$

Nadelreihe (Co-antipode).

$$\begin{array}{lll} \text{Salz C: } \alpha_D = +0.1^0, & [\alpha]_D = +20^0, & \text{Salz D: } \alpha_D = +0^0 \\ \alpha_E = +0.6^0, & [\alpha]_E = +120^0, & \alpha_E = +0.70^0, \quad [\alpha]_E = +140^0 \end{array}$$

Spaltung der l-pn-Reihe mit Hilfe der d-Bromkamphersulfonate.

30 gr rechtsdrehendes Bromid



(bestehend aus dem Gemisch von α - und β -Salz) wurden in 1500 ccm Wasser von 80^0 gelöst und mit 36 gr d- α -bromkampher- π -sulfonsaurem Silber unter Umrühren versetzt. Die Fraktionierung wurde in ähnlicher Weise durchgeführt, wie bei der Spaltung der d-pn-Reihe.

Es wurden acht Hauptfraktionen gewonnen. Da aber die Salze der l-pn-Reihe leichter löslich sind, so musste immer auf mehr als die Hälfte eingengt werden. Ausserdem fiel die letzte

Fraktion sehr unvollständig aus, so dass ihre Hauptmenge mit Alkohol ausgefällt werden musste.

Hauptfraktionen I, II, III.

$\frac{1}{2}$ %ige Lösung, 10 cm Schichtlänge.

$$\text{I } \alpha_D = +0.52^\circ \quad ; \quad [\alpha]_D = +104^\circ$$

$$\text{II } \alpha_D = +0.50^\circ \quad ; \quad [\alpha]_D = +100^\circ$$

$$\text{III } \alpha_D = +0.40^\circ \quad ; \quad [\alpha]_D = +80^\circ$$

Diese sämtlichen Fraktionen bestanden aus den dunkelgelben Nadeln. Sie wurden vereinigt, in 500 ccm Wasser von 80° aufgelöst und fraktioniert. Es wurden fünf Unterfraktionen erhalten, wovon die drei ersten etwas dunkler gefärbt waren, als die letzten. Alle bestanden aus flachen Nadeln.

Unterfraktionen.

$$1. \alpha_D = +0.53^\circ \quad ; \quad [\alpha]_D = +106^\circ$$

$$2. \alpha_D = +0.53^\circ \quad ; \quad [\alpha]_D = +106^\circ$$

$$3. \alpha_D = +0.50^\circ \quad ; \quad [\alpha]_D = +100^\circ$$

$$4. \alpha_D = +0.35^\circ \quad ; \quad [\alpha]_D = +70^\circ$$

$$5. \alpha_D = +0.32^\circ \quad ; \quad [\alpha]_D = +64^\circ$$

Die Unterfraktionen 1—3 wurden vereinigt und aus 200 ccm Wasser von 80° umkristallisiert. Hierbei wurden zwei grössere und eine letzte kleinere Fraktion zerlegt. Die beiden ersten zeigten die unveränderliche Drehung:

$$\text{Salz A. } \alpha_D = +0,53^\circ \quad ; \quad [\alpha]_D = +106^\circ$$

Die letzte kleinere Fraktion zeigte ein wesentlich kleineres Drehungsvermögen von $[\alpha]_D = +68^\circ$, und wird als Fraktion 3' bezeichnet.

Hauptfraktionen IV und V.

Die Hauptfraktionen IV und V bestanden aus feinen Nadeln von etwas hellerer gelber Farbe, sie zeigten folgendes Drehungsvermögen:

$$\text{IV. } \alpha_D = +0,36^\circ \quad ; \quad [\alpha]_D = +72^\circ$$

$$\text{V. } \alpha_D = +0,32^\circ \quad ; \quad [\alpha]_D = +64^\circ$$

Die beiden wurden mit den Unterfraktionen 4, 5 und 3' vereinigt, in 300 ccm Wasser von 80° gelöst und der fraktionierten Kristallisation unterworfen. Dabei wurden folgende Unterfraktionen gewonnen.

1. $\alpha_D = +0.49^\circ$; $[\alpha]_D = +98^\circ$
2. $\alpha_D = +0.32^\circ$; $[\alpha]_D = +64^\circ$
3. $\alpha_D = +0.31^\circ$; $[\alpha]_D = +62^\circ$
4. $\alpha_D = +0.31^\circ$; $[\alpha]_D = +62^\circ$
5. $\alpha_D = +0.34^\circ$; $[\alpha]_D = +68^\circ$
6. $\alpha_D = +0.35^\circ$; $[\alpha]_D = +70^\circ$

Unterfraktion 1 bestand aus unreinem Salz A, $[\alpha]_D + 106^\circ$. Die Unterfraktionen 2, 3 und 4 wurden vereinigt, noch einmal aus Wasser umkrystallisiert, und ergaben ein in dunkelgelben Nadeln kristallisierendes Salz, welches das konstante Drehungsvermögen zeigte:

$$\text{Salz B } \alpha_D + 0.31^\circ ; [\alpha]_D = +62^\circ$$

Hauptfraktionen VI und VII.

Diese beiden Hauptfraktionen zeigten folgendes Drehungsvermögen:

$$\text{VI. } \alpha_D = +0.34^\circ ; [\alpha]_D = +68^\circ$$

$$\text{VII. } \alpha_D = +0.35^\circ ; [\alpha]_D = +70^\circ$$

Diese beiden Fraktionen wurden mit den Unterfraktionen 5 und 6 der Hauptfraktionen IV und V, welche etwa gleiches Drehungsvermögen zeigten, vereinigt, in 200 ccm Wasser von 80° aufgelöst und fraktioniert. Ausser einer kleinen Fraktion zu $[\alpha]_D = +64^\circ$, welche somit in der Hauptsache aus Salz B bestand, wurden drei völlig übereinstimmende, in feinen Nadeln kristallisierte Unterfraktionen erhalten, welche ergaben:

$$\text{Salz C. } \alpha_D = +0.35^\circ ; [\alpha]_D = +70^\circ .$$

Auch beim Umkrystallisieren trat eine Änderung dieses Wertes nicht ein.

Letzte Hauptfraktion.

Die letzte, wie schon erwähnt, sehr leicht lösliche Hauptfraktion stellte, soweit sie aus Wasser kristallisiert erhalten werden konnte, äusserst feine, zu kappenartigen Gebilden vereinigte Nadeln dar. Die $\frac{1}{2}$ %ige Lösung ergab in 10 cm Schichtlänge:

$$\text{Salz D. } \alpha_D = +0.65^\circ ; [\alpha]_D = +130^\circ$$

Das durch Fällen mit Alkohol gewonnene Salz zeigte:

$$\alpha_D = +0.64^\circ ; [\alpha]_D = +128^\circ$$

und war somit rein genug für die Darstellung anderer Salze. Es ist festgestellt worden, dass die Salze A und C, und B und D paarweise Antipoden in Bezug auf das Kobalt sind:

Prismenreihe		Nadelige Reihe.	
A.	$\alpha_D = +0.53^0$, $[\alpha]_D = +106^0$;	C.	$\alpha_D = +0.35^0$, $[\alpha]_D = +70^0$
	$\alpha_E = +0.05^0$, $[\alpha]_E = +10^0$;		$\alpha_E = +0.46^0$, $[\alpha]_E = +92^0$
B.	$\alpha_D = +0.31^0$, $[\alpha]_D = +62^0$;	D.	$\alpha_D = +0.65^0$, $[\alpha]_D = +130^0$
	$\alpha_E = +0.40^0$, $[\alpha]_E = +80^0$;		$\alpha_E = +0.07^0$, $[\alpha]_E = +14^0$

Beschreibung der Salze.

Bromide der d-pn-Reihe.

Bromide.

Aus den d-Bromkamphersulfonaten wurden die Bromide dargestellt. Hierzu wurden die d-Bromkamphersulfonate trocken in einer breiten Schale in dünner Schicht ausgebreitet und tropfenweise mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure durchtränkt. Man mischt rasch um, bis die Kristalle zu einem scheinbar amorphen Brei geworden sind, fügt dann noch einige Tropfen Bromwasserstoffsäure zu, rührt um und versetzt mit etwa der fünffachen Menge absolutem Alkohol. Die Masse wird gut durchgerieben und nach 10 Minuten von der Lauge, die nur sehr wenig gelb gefärbt ist, abgesaugt. Das abgezogene Salz wird nun mindestens fünfmal mit absolutem Alkohol säurefrei gewaschen, dann mit Äther gedeckt. Auf diese Weise wird das aktive Bromid als sattgelber, feinkristallinischer Niederschlag erhalten. Zur Reinigung wird das Salz in der fünffachen Menge Wasser von 80^0 aufgelöst, die filtrierte Lösung zur Hälfte eingedampft und zur Kristallisation gestellt. Nach zwölf Stunden ist der grösste Teil des Bromids auskristallisiert und den Rest gewinnt man durch Eindampfen der Mutterlauge auf etwa $\frac{1}{4}$ des ursprünglichen Volumens.

Salz A. Bromid aus d-Bromkamphersulfonat von $[\alpha]_D = +10^0$.

Dieses Bromid kristallisiert in rhombischen Prismen von gelbbraunlicher Farbe.

Drehungsvermögen.

$\frac{1}{2}$ %ige Lösung, Schichtlänge 20 cm

$$\alpha_D = -0.6^0 \quad , \quad [\alpha]_D = -60^0$$

0.0978 gr Substanz gaben 0.0414 gr CoSO_4 .

0.1019 gr Substanz gaben 0.0567 gr AgBr.

Berechnet		Gefunden	
Co	16.15		16.10
Br	21.89		21.57

Salz B. Bromid aus d-Bromkamphersulfonat von $[\alpha]_D = +60^\circ$.

Dieses Bromid kristallisiert ebenfalls in rhombischen Prismen von gelbbraunlicher Farbe.

Drehungsvermögen.

$\frac{1}{2}$ %ige Lösung, Schichtlänge 20 cm.

$$\alpha_D = -0.30 \quad , \quad [\alpha]_D = -30^\circ.$$

0.1152 gr Substanz gaben 0.0488 gr CoSO_4

	Berechnet	Gefunden
Co	16.15	16.12

Die Bromide A und B sind inbezug auf Kobalt Antipoden und enthalten natürlich beide d-Propylendiamin. Vereinigt man die beiden Salze, so erhält man prismatische Kristalle.

Salz C. Bromid aus d-Bromkamphersulfonat von $[\alpha]_D = +20^\circ$. Kristallisiert in braungelben Nadeln. Die Lösung zeigt starke Rotationsdispersion.

Drehungsvermögen.

$\frac{1}{2}$ %ige Lösung, 20 cm Schichtlänge.

$$\alpha_D = -0.06^\circ \quad ; \quad [\alpha]_D = -6^\circ$$

0.0982 gr Substanz gaben 0.0415 gr CoSO_4 .

	Berechnet	Gefunden
Co	16.15	16.08

Salz D. Bromid aus d-Bromkamphersulfonat von $[\alpha]_D = +0^\circ$. Kristallisiert in braungelben Nadeln.

Drehungsvermögen.

$\frac{1}{2}$ %ige Lösung, 20 cm Schichtlänge.

$$\alpha_D = -1.08^\circ \quad ; \quad [\alpha]_D = -108^\circ.$$

0.1099 gr Substanz gaben 0.0464 gr CoSO_4

	Berechnet	Gefunden
Co	16.15	16.06

Die Bromide 3. und 4. enthalten entgegengesetzt drehendes Kobalt. Die Salze der Nadelreihe sind schwerer löslich als diejenigen der Prismenreihe. Die Nadelreihe besitzt grösseres Kobaltdrehungsvermögen, weshalb die höchst- und niedrigstdrehenden Salze dieser Reihe angehören.

Übersicht über die Bromide der d-pn-Reihe.

	d - Co	l - Co
Prismenreihe	- 30° (B)	- 60° (A)
Nadelreihe	- 6° (C)	- 108° (D)

Bromide der l-pn-Reihe.

Salz A. 0.1034 gr Substanz gaben 0.0438 gr CoSO_4

Berechnet	Gefunden
Co 16.15	16.10

Salz B. 0.1028 gr Substanz gaben 0.0435 gr CoSO_4

Berechnet	Gefunden
Co 16.15	16.10

Salz C. 0.0964 gr Substanz gaben 0.0409 gr CoSO_4

Berechnet	Gefunden
Co 16.15	16.14

Drehungsvermögen der l-Salze.

A. Salz $\alpha_D = +0.6^\circ$; $[\alpha]_D = +60^\circ$

B. Salz $\alpha_D = +0.3^\circ$; $[\alpha]_D = +30^\circ$

C. Salz $\alpha_D = +0.06^\circ$; $[\alpha]_D = +6^\circ$

D. Salz $\alpha_D = +1.08^\circ$; $[\alpha]_D = +108^\circ$

Übersicht über die Bromide der l-pn-Reihe.

	l - Co	d - Co
Prismenreihe	+ 30° (B)	+ 60° (A)
Nadelreihe	+ 6° (C)	+ 108° (D)

Rhodate der d-pn-Reihe.

Zur Darstellung der Rhodate wird die abgekühlte Lösung des in Wasser von 80° aufgelösten Bromids mit der gleichen Gewichtsmenge Rhodannatrium verrieben. Es scheidet sich ein gelber Niederschlag aus, welcher scharf abgesaugt und mit 50%igem Alkohol gewaschen wird. Der Niederschlag wird nun in der fünffachen Menge Wasser von 80° aufgelöst, filtriert, auf die Hälfte eingengt und etwa zwei Tage ruhig stehen gelassen. Auch hier bestehen vier Rhodate der d-Reihe, wovon A und B in bezug auf Kobalt Antipoden sind und durch Vereinigung das Rhodanat der Prismenreihe geben. Die Rhodate A und B kristallisieren

in flachen, vielfach verwachsenen Prismen (jedoch nicht zu strahlenförmig vereinigten Gebilden des *Helberg'schen* Racemats).

Die Rhodanate C und D kristallisieren in feinen gelben Nadelchen, wobei das Rhodanat D bei langsamer Kristallisation in schönen „Kappen“ erhalten wird, recht ähnlich dem *Helberg'schen* Präparat. Das *Helberg'sche* Präparat scheint beim mehrfachen Umkristallisieren weitgehend gespalten zu werden. Daraus ist das unerklärlich hohe Drehungsvermögen $[\alpha] = +72.4^\circ$ bezw. -73.2° zu erklären. Für diese Annahme spricht auch die an einem Präparat festgestellte hohe Rotationsdispersion (verschiedene Farben bei weissem Licht, ein charakteristisches Merkmal für optisch-aktives Kobalt).

Die Rhodanate A und B, und C und D weisen keine grossen Löslichkeitsdifferenzen auf; die Salze der Nadelreihe scheinen auch hier etwas schwerer löslich zu sein, als die Salze der prismatischen Reihe.

Drehungsvermögen der Salze der d-pn-Reihe

$\frac{1}{2}$ oige Lösung, 20 cm Schichtlänge.

- A. $\alpha_D = -0.64^\circ$, $[\alpha]_D = -64^\circ$
 B. $\alpha_D = -0.32^\circ$, $[\alpha]_D = -32^\circ$
 C. $\alpha_D = -0.065^\circ$, $[\alpha]_D = -6.5^\circ$
 D. $\alpha_D = -1.09^\circ$, $[\alpha]_D = -109^\circ$

Analysen.

A.	0.1160 gr Substanz gaben 0.0522 gr CoSO_4	
	Berechnet	Gefunden
	Co 17.18	17.15
B.	0.0815 gr Substanz gaben 0.0366 gr CoSO_4	
	Berechnet	Gefunden
	Co 17.18	17.10
C.	0.1103 gr Substanz gaben 0.0497 gr CoSO_4	
	Berechnet	Gefunden
	Co 17.18	17.14
D.	0.0947 gr Substanz gaben 0.0426 gr CoSO_4	
	Berechnet	Gefunden
	Co 17.18	17.11

Drehungsvermögen der Salze der l-pn-Reihe.

- A. $\alpha_D = +0.64^\circ$, $[\alpha]_D = +64^\circ$
 B. $\alpha_D = +0.32^\circ$, $[\alpha]_D = +32^\circ$
 C. $\alpha_D = +0.065^\circ$, $[\alpha]_D = +6.5^\circ$
 D. $\alpha_D = +1.09^\circ$, $[\alpha]_D = +109^\circ$

Sulfate.

Salze der d-pn-Reihe.

Zur Darstellung der Sulfate geht man von den Bromiden aus. Diese werden in der zehnfachen Menge Wasser von 80° gelöst, und die abfiltrierte erkaltete Lösung mit festem, grobkörnigem Ammonsulfat verrieben. Die Sulfate fallen sofort in feinen Nadelchen aus, die einen dicken Niederschlag darstellen, sodass die Lösung fast vollständig erstarrt. Die Salze werden abgesaugt, mit kaltem Wasser und dann mit Alkohol und Äther gewaschen. Aus viel siedendem Wasser können die Sulfate auch umkristallisiert werden, doch erhält man auch in diesem Fall nur kleine gelbe Nadelchen. Die Sulfate aus den Bromiden A und B sind bedeutend schwerer löslich als diejenigen aus C und D. Durch aequimolekulare Vereinigung von A und B entstehen Prismen, durch Vereinigung von C und D dagegen Nadeln. Die Drehungsbestimmungen wurden in $\frac{1}{2}$ %igen Lösungen und bei 20 cm Schichtlänge ausgeführt.

$\alpha_D = -0.63^0$	(A)	$[\alpha]_D = -63^0$
$\alpha_D = -0.32^0$	(B)	$[\alpha]_D = -32^0$
$\alpha_D = -0.07^0$	(C)	$[\alpha]_D = -7^0$
$\alpha_D = -1.12^0$	(D)	$[\alpha]_D = -112^0$

Analysenresultate.

Salz A.	0.1094 gr Substanz gaben 0.0495 gr CoSO ₄	
	0.1464 gr Substanz verloren bei 105° 0.0037 gr H ₂ O.	
	Berechnet für $[(O_2N)_2Co_{pn}^{en}]_2 SO_4 + 1 H_2O$	Gefunden
	Co 17.25	17.21
	H ₂ O 2.56	2.51
Salz B.	0.1123 gr Substanz gaben 0.0522 gr CoSO ₄	
	Berechnet für $[(O_2N)_2Co_{pn}^{en}]_2 SO_4$	Gefunden
	Co 17.72	17.68
Salz C.	0.0996 gr Substanz gaben 0.0462 gr CoSO ₄	
	Berechnet für $[(O_2N)_2Co_{pn}^{en}]_2 SO_4$	Gefunden
	Co 17.72	17.65
Salz D.	0.1051 gr Substanz gaben 0.0488 gr CoSO ₄	
	Berechnet für $[(O_2N)_2Co_{pn}^{en}]_2 SO_4$	Gefunden
	Co 17.72	17.62

Salze der l-pn-Reihe.

Die Darstellung dieser l-Salze und die Untersuchung deckt sich vollständig mit denen der entsprechenden Salze der d-Reihe.

Drehungsbestimmungen.

Salz A : $\alpha_D = + 0.63^0$; $[\alpha]_D = + 63^0$

Salz B : $\alpha_D = + 0.32^0$; $[\alpha]_D = + 32^0$

Salz C : $\alpha_D = + 0.07^0$; $[\alpha]_D = + 7^0$

Salz D : $\alpha_D = + 1.12^0$; $[\alpha]_D = + 112^0$

Analysen.

Salz A. 0.2024 gr Substanz gaben 0.0690 gr BaSO₄

0.2196 gr Substanz verloren bei 105° 0.0055 gr H₂O.

Berechnet für $\left[(O_2N)_2Co_{pn}^{en} \right]_2 SO_4 + 1 H_2O$ Gefunden

SO₄ 14.04 14.03

H₂O 2.56 2.50

Salz B. 0.0995 gr Substanz gaben 0.0461 gr CoSO₄

Berechnet für $\left[(O_2N)_2Co_{pn}^{en} \right] SO_4$ Gefunden

Co 17.72 17.62

Partiell-racemische Reihen.

Co-racemisch-Kohlenstoff-aktiv.

Synthetisch dargestellt.

Um die Co-racemischen Verbindungen zu erhalten, wurden die doppeltaktiven Bromide paarweise wie folgt vereinigt. Die Salze wurden zu je 0.5 gr vereinigt, in je 10 ccm Wasser von 80° aufgelöst und langsam kristallisiert. Die polarimetrischen Bestimmungen wurden in $\frac{1}{2}$ %igen Lösungen bei 10 cm Schichtlänge durchgeführt.

d - pn - Reihe.

Verbindung A.

Verbindung B.

$[\alpha]_D = - 60^0$

$[\alpha]_D = - 30^0$

Prismenreihe.

$\alpha_D = - 0.225^0$

;

$[\alpha]_D = - 45^0$

Das Salz stellt schöne, rhomboedrisch-prismatische Kristalle dar.

Verbindung C.

Verbindung D.

$[\alpha]_D = - 6$

$[\alpha]_D = - 108^0$

Nadelreihe.

$$\alpha_D = -0.285 \quad ; \quad [\alpha]_D = -57^\circ$$

Es zeigt das Nadelsalz somit etwas grösseres Drehungsvermögen als das von *Helberg* dargestellte (zirka 52°). Das synthetische Salz besteht aus dunkelgelben, glänzenden, zentrisch verbundenen Nadeln.

l-pn-Reihe.

Verbindung A.	Verbindung B.
$[\alpha]_D = +60^\circ$	$[\alpha]_D = +30^\circ$

Prismenreihe.

$$\alpha_D = +0.255 \quad ; \quad [\alpha]_D = +45^\circ$$

Schöne, rhomboëdrisch-prismatische Kristalle.

Verbindung C.	Verbindung D.
$[\alpha]_D = +6^\circ$	$[\alpha]_D = +108^\circ$

Nadelreihe.

$$\alpha_D = +0.285^\circ \quad ; \quad [\alpha]_D = +57^\circ$$

Dunkelgelbe, glänzende, zentrisch verbundene Nadeln. Die Lösungen dieser Salze zeigen keine anormale Rotationsdispersion; es ist dies ein gutes Mittel, um die partiellen Racemate aufzufinden, welche die entgegengesetzten Formen des Kobalts enthalten.

C-racemisch-Kobalt-aktive Verbindungen.

Um das Drehungsvermögen des Kobaltatoms der stereoisomeren Verbindungen festzustellen, wurden die doppeltaktiven Bromide folgendermassen paarweise vereinigt. Die Salze wurden zu je 0.5 gr vermischt, in je 10 cem H_2O von 80° aufgelöst und langsam kristallisiert.

d-pn-Salze.	l-pn-Salze.
1. Verbindung A.	Verbindung B.
$[\alpha]_D = -60^\circ$	$[\alpha]_D = +30^\circ$
Drehungsvermögen.	
$\alpha_D = -0.075$	$[\alpha]_D = -15^\circ$
	(entspricht dem l-Kobalt)
2. Verbindung B.	Verbindung A.
$[\alpha]_D = -30^\circ$	$[\alpha]_D = +60^\circ$
Drehungsvermögen.	
$\alpha_D = +0.075$	$[\alpha]_D = +15^\circ$
	(entspricht dem d-Kobalt)

3. Verbindung C.	Verbindung D.
$[\alpha]_D = -6^0$	$[\alpha]_D = +108^0$
Drehungsvermögen.	
$\alpha_D = +0.255$	$[\alpha]_D = +51^0$
	(entspricht dem d-Kobalt)
4. Verbindung D.	Verbindung C.
$[\alpha]_D = -108^0$	$[\alpha]_D = +6^0$
Drehungsvermögen.	
$\alpha_D = -0.255^0$	$[\alpha]_D = -51^0$
	(entspricht dem l-Kobalt)

Die Bestimmungen des Drehungsvermögens wurden in $1/2$ -prozentiger Lösung und 10 cm Schichtlänge durchgeführt. Die beiden ersten Verbindungen kristallisierten in schönen, braunen, rhomboedrisch-prismatischen Kristallen, die beiden anderen Verbindungen (3 und 4) in gelben Nadeln. Sowohl 1) und 2) als auch 3) und 4) sind untereinander Antipoden.

Bestimmung der Kurven des Drehungsvermögens.

Angewendet 0,1^o/ige Lösung bei 10 cm Schichtlänge.

I. Doppeltaktive Bromide.

Salze A. (Prismenreihe) punktierte Kurve.

$\mu\mu$	d-Co, l-pn $[\alpha]$	l-Co, d-pn $[\alpha]$
643.25	+ 11	- 12
626	+ 23	- 24
607.5	+ 38	- 38
590	+ 60	- 60
574	+ 100	- 98
560	+ 160	- 160
554	+ 240	- 240
548	+ 240	- 240
537	+ 70	- 72
530	0	0
527	- 60	+ 60
517	- 30	+ 30
507.5	0	0
499	+ 80	- 78
492	+ 160 (dunkel)	- 156 (dunkel)

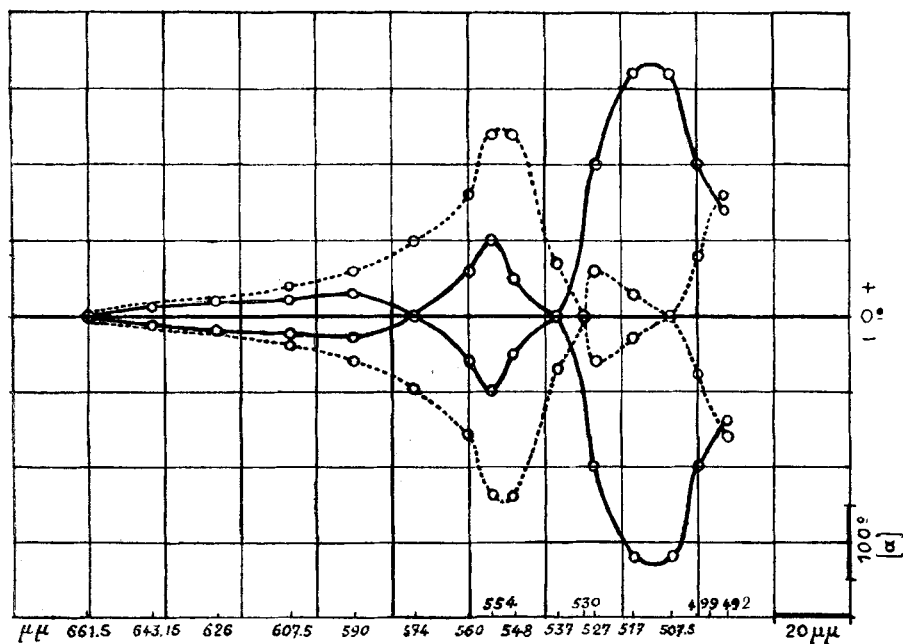
Salze B. (Prismenreihe) schwarze Kurve.

$\mu\mu$	l-Co, l-pn [α]	d-Co, d-pn [α]
643.25	+ 10	- 10
626	+ 20	- 20
607.5	+ 24	- 26
590	+ 30	- 30
574	0	0
560	- 60	+ 60
554	-100	+ 98
548	- 50	+ 48
537	0	0
527	+ 200	- 200
517	+ 320	- 316
507.5	+ 320	- 316
499	+ 200	- 200
492	+ 140 (dunkel)	- 136 (dunkel)

Tabelle 1.

Doppeltaktive Bromide der α -Reihe (Prismen).

— [1. NO₂ l-Co^{en}_{l-pn}]Br und [1. NO₂ d-Co^{en}_{d-pn}]Br
 [1. NO₂ d-Co^{en}_{l-pn}]Br und [1. NO₂ l-Co^{en}_{d-pn}]Br



Salze C. (Nadelreihe) schwarze Kurve.

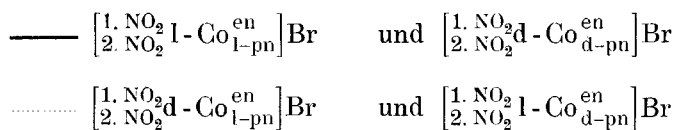
$\mu\mu$	l-Co, l-pn [α]	d-Co, d-pn [α]
643.25	0	0
626	0	0
607.5	+ 6	- 6
590	+ 6	- 6
574	0	0
560	- 70	+ 68
548	- 150	+ 150
537	- 72	+ 70
530	0	0
527	+ 320	- 320
517	+ 320	- 320
507.5	+ 270	- 266
499	+ 200	- 200
492	+ 150 (dunkel)	- 150 (dunkel)

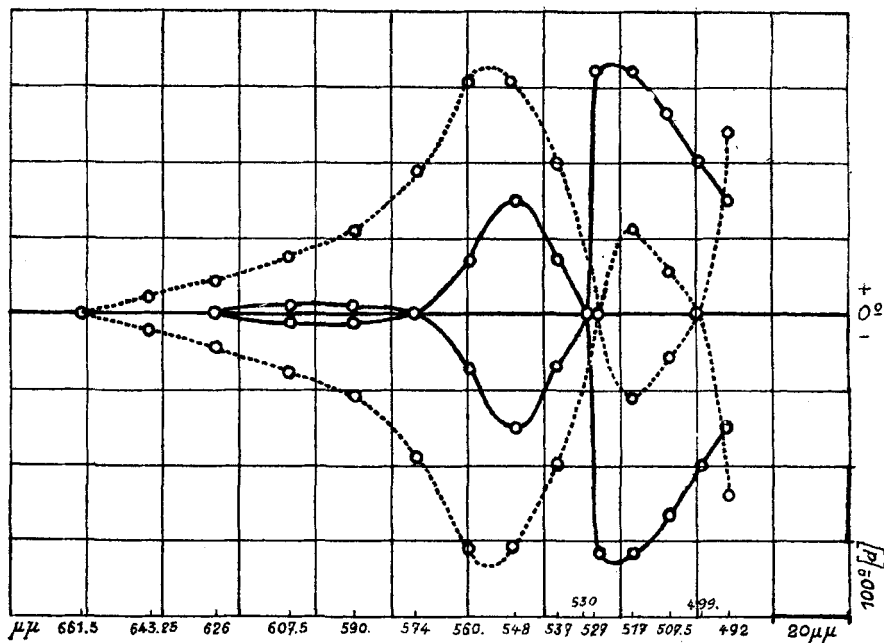
Salze D. (Nadelreihe) punktierte Kurve.

$\mu\mu$	d-Co, l-pn [α]	l-Co, d-pn [α]
643.25	+ 23	- 22
626	+ 49	- 48
607.5	+ 78	- 78
590	+ 108	- 108
574	+ 190	- 192
560	+ 310	- 312
548	+ 312	- 312
537	+ 200	- 200
527	0	0
517	- 110	+ 112
507.5	- 60	+ 60
499	0	0
492	+ 240	- 238

Tabelle 2.

Doppeltaktive Bromide der β -Reihe (Nadeln).





Partiell racemische Verbindungen.

Verbindungen, welche Racemate in Bezug auf Kohlenstoff sind.

1. Co-aktiv, C-racemisch.

α -Reihe (schwarze Kurve).

Kombination von α -Salzen zu $[\alpha]_D = \pm 60^\circ$ und $\pm 30^\circ$.

$\mu\mu$	d-Co $[\alpha]_D$	l-Co $[\alpha]_D$
643.25	0	0
626	0	0
607.5	+ 10	- 10
590	+ 15	- 14
574	+ 60	- 58
560	+ 120	- 120
554	+ 190	- 190
548	+ 190	- 190
537	0	0
527	- 150	+ 154
520	- 200	+ 200
517	- 200	+ 200
507.5	- 130	+ 128
499	- 70	+ 70
492	- 20 (dunkel)	+ 20 (dunkel)

β -Reihe (punktierter Kurve).

Kombination von Salzen zu $[\alpha]_D = \pm 108^\circ$ und $\pm 6^\circ$.

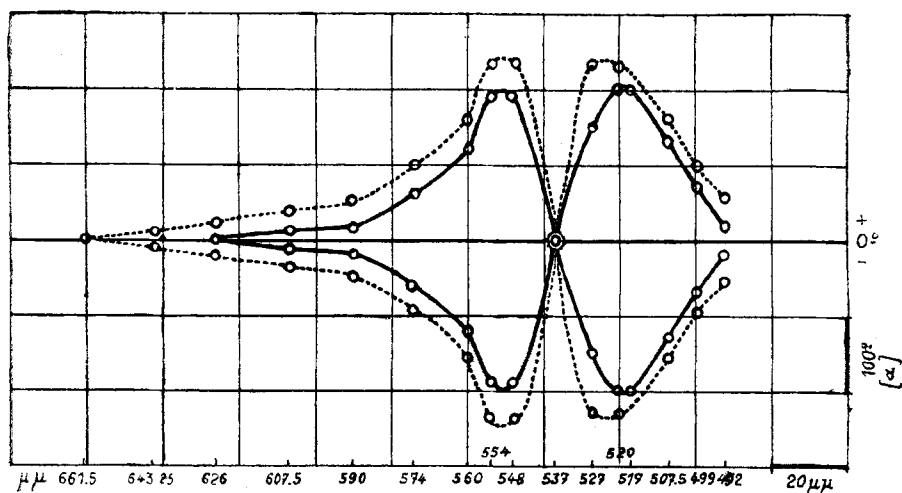
d-Co $\mu\mu$	$[\alpha]$	l-Co $[\alpha]$
643.25	+ 10	- 10
626	+ 22	- 24
607.5	+ 37	- 38
590	+ 51	- 51
574	+ 95	- 96
560	+ 160	- 160
554	+ 235	- 234
548	+ 235	- 234
537	0	0
527	- 232	+ 234
517	- 232	+ 234
507.5	- 160	+ 158
499	- 95	+ 92
492	- 55 (dunkel)	+ 55 (dunkel)

Tabelle 3.

Partiell - (Co) - aktive Bromide.

— $\left[\begin{smallmatrix} 1. \text{NO}_2\text{d} - \text{Co}^{\text{en}} \\ 2. \text{NO}_2 \end{smallmatrix} \right]_{\text{dl-pn}} \text{Br}$ und $\left[\begin{smallmatrix} 1. \text{NO}_2\text{l} - \text{Co}^{\text{en}} \\ 2. \text{NO}_2 \end{smallmatrix} \right]_{\text{dl-pn}} \text{Br}$
(α -Reihe, Prismen)

..... $\left[\begin{smallmatrix} 1. \text{NO}_2\text{d} - \text{Co}^{\text{en}} \\ 2. \text{NO}_2 \end{smallmatrix} \right]_{\text{dl-pn}} \text{Br}$ und $\left[\begin{smallmatrix} 1. \text{NO}_2\text{l} - \text{Co}^{\text{en}} \\ 2. \text{NO}_2 \end{smallmatrix} \right]_{\text{dl-pn}} \text{Br}$
(β -Reihe, Nadeln)



2. Co-racemische, C-aktive Bromide.

α -Reihe (punktierte Kurve).

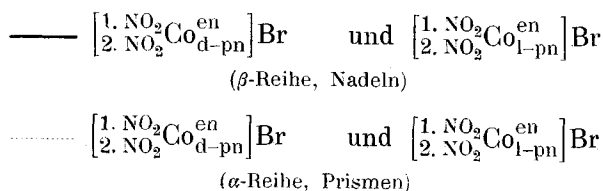
$\mu\mu$	d-pn [α]	l-pn [α]
643.25	- 12	+ 12
626	- 23	+ 22
607.5	- 34	+ 34
590	- 45	+ 45
574	- 58	+ 60
560	- 70	+ 70
548	- 81	+ 80
537	- 92	+ 90
527	- 102	+ 102
517	- 113	+ 114
507.5	- 123	+ 122
499	- 132	+ 130
492	- 144 (dunkel)	+ 144 (dunkel)

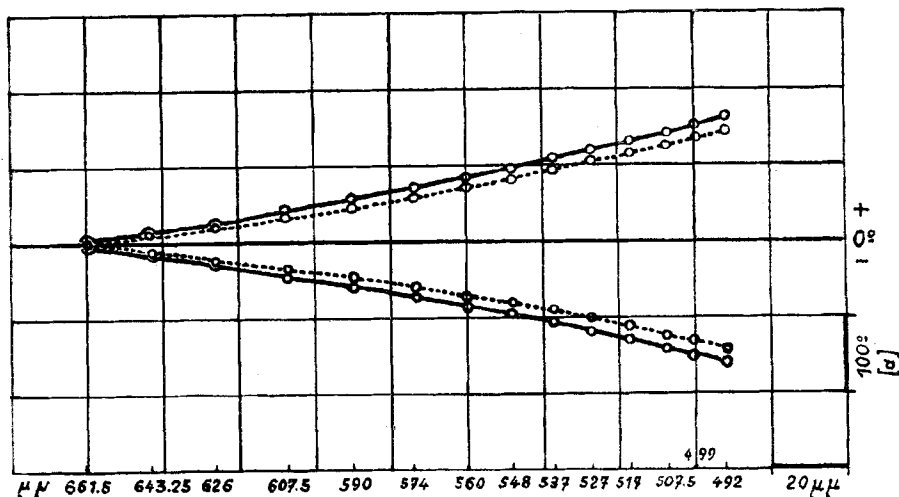
β -Reihe (schwarze Kurve).

$\mu\mu$	d-pn [α]	l-pn [α]
643.25	- 14	+ 14
626	- 26	+ 24
607.5	- 42	+ 42
590	- 57	+ 57
574	- 70	+ 70
560	- 82	+ 80
548	- 94	+ 92
537	- 106	+ 106
527	- 118	+ 118
517	- 130	+ 128
507.5	- 140	+ 138
499	- 150	+ 150
492	- 160 (dunkel)	+ 160 (dunkel)

Tabelle 4.

Partiell -(C) - aktive Bromide.





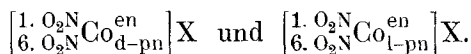
Vollständig racemische Verbindungen.

Zur Darstellung dieser Verbindungen wurden 0.3 gr der Bromide der C-racemischen Reihe paarweise mit ihren Co-Antipoden vereinigt, also z. B. 1 und 2, und 3 und 4.

Durch Kombination von 1 und 2 (Drehung $\mp 15^\circ$) wurden schöne Prismen erhalten, durch Kombination von 3 und 4 (Drehung $\pm 51^\circ$) entstanden gelbe Nadeln. Beide Salze sind natürlich inaktiv. Mit Salzsäure erhitzt gaben sie schöne Praseoreaktion.

Da beide Verbindungen aus reinen analysierten Bromiden dargestellt wurden, so wurde von einer Analyse abgesehen.

Optisch-aktive Croceosalze.



Nitrit.

Dieses Salz wird aus den alkoholischen Mutterlaugen, welche beim Fällen des Flavonitrits zurückbleiben, erhalten. Es kristallisiert in winzigen Nadelchen und hat, wenn das Propylendiamin etwas racemische Verbindung enthält, auch inaktives Croceosalz beigemischt.

Zur Reinigung löst man das Salz in der nötigen Menge Wasser von 80° auf (das Salz ist ausserordentlich leicht löslich) und lässt die filtrierte Lösung einige Tage stehen. Nach und nach kristallisiert das Salz in gelben Nadelchen aus, und zuletzt

erstarrt der ganze Inhalt zu einer fein verfilzten Masse, die man scharf absaugt und mit Alkohol und Äther gut auswascht. Sowohl das Salz mit d-Propylendiamin, als auch dasjenige mit l-Propylendiamin zeigen ganz gleiches Aussehen.

d-pn-Salz.	
l-pn-Salz	$\left\{ \begin{array}{l} 0.1138 \text{ gr Substanz gaben } 0.0530 \text{ gr CoSO}_4 \\ 0.1093 \text{ gr Substanz gaben } 0.0510 \text{ gr CoSO}_4 \end{array} \right.$

Berechnet für	$[(O_2N)_2Co_{pn}^{en}]NO_2$	Gefunden
	I.	II.
Co	17.80	17.73
		17.76

1%ige Lösungen der Salze in 10 cm Schicht polarisiert, ergaben folgende Werte:

d-pn-Reihe	$[\alpha]_D = -12^\circ$, $[\alpha]_E = -22^\circ$
l-pn-Reihe	$[\alpha]_D = +12^\circ$, $[\alpha]_E = +22^\circ$

Chloride, $[(O_2N)_2Co_{pn}^{en}]Cl$.

3 gr Nitrit werden in einer Schale in möglichst dünner Schicht ausgebreitet und dann mit gekühlter Salzsäure tropfenweise durchtränkt. Unter Entwicklung von salpetrigen Dämpfen färbt sich das Salz zunächst grün und dann wieder gelb. Man knetet nun tüchtig durch, vermischt dann mit Alkohol und saugt ab. Mit Alkohol und Äther wird das Salz zunächst säurefrei gewaschen und hierauf wird es aus heissem Wasser umkristallisiert. Beim Erkalten scheidet es sich in goldgelben Nadelchen aus. Die Ausbeute beträgt etwa $2\frac{1}{2}$ gr.

Das Chlorid ist das schwerstlösliche Salz der Reihe, denn weder Bromid noch Jodid können aus der Lösung ausgefällt werden. Schon bei gelindem Erwärmen mit Salzsäure verwandelt sich das Chlorid in das orangerote 1.6 Chloronitrochlorid. Die angeführten Eigenschaften gelten sowohl für das d- als auch das l-pn-Salz.

d-pn-Reihe	$\left\{ \begin{array}{l} 0.0891 \text{ gr Substanz gaben } 0.0428 \text{ gr CoSO}_4 \\ 0.0668 \text{ gr Substanz gaben } 16.1 \text{ ccm N bei } 23^\circ \text{ C und } 724 \text{ mm} \end{array} \right.$
------------	---

Berechnet	Gefunden
Co 18.44	18.27
N 26.25	26.47

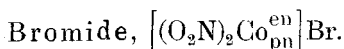
l-pn-Reihe	$\left\{ \begin{array}{l} 0.0945 \text{ gr Substanz gaben } 0.0456 \text{ gr CoSO}_4 \\ 0.0942 \text{ gr Substanz gaben } 0.0652 \text{ gr Co}_2 \text{ und } 0.0466 \text{ gr H}_2\text{O} \end{array} \right.$
------------	--

Berechnet für	$[(O_2N)_2Co_{pn}^{en}]Cl$	Gefunden
Co	18.44	18.35
C	18.75	18.88
H	5.62	5.53

Die beiden Chloride zeigten in 1%iger Lösung bei 10 cm Schichtlänge folgendes Drehungsvermögen.

$$\text{d-pn-Chlorid } \alpha_D = -0.11, [\alpha]_D = -11^\circ$$

$$\text{l-pn-Chlorid } \alpha_D = +0.12, [\alpha]_D = +12^\circ$$



Dieses Salz wird genau in derselben Weise dargestellt, wie das Chlorid, unter Verwendung von Bromwasserstoffsäure statt Salzsäure. Wegen der leichten Löslichkeit des Bromids muss man zur Fällung auf 3 gr Ausgangsmaterial 50 ccm Alkohol verwenden. Das ausgeschiedene Bromid wird abgesaugt und mit Alkohol und Äther säurefrei gewaschen; dann löst man es in 5 ccm Wasser von 80° auf. Die wässrige Lösung scheidet bei mehrtägigem Stehen pelzkappenartig angeordnete, braune Kristallaggregate verwachsener Prismen ab.

$$\text{d-pn-Bromid } 0.1118 \text{ gr Substanz } 0.0476 \text{ gr CoSO}_4$$

$$\text{l-pn-Bromid } 0.1104 \text{ gr Substanz } 0.0467 \text{ gr CoSO}_4$$

Berechnet für $\left[(\text{NO}_2)_2\text{Co}_{\text{pn}}^{\text{en}} \right] \text{Br.}$	Gefunden	
	I.	II.
Co 16.15 %	16.20	16.09

Drehungsvermögen der Bromide in 1%iger Lösung, Schichtlänge 10 cm.

$$\text{d-pn-Salz } \alpha_D = -0.1 : [\alpha]_D = -10^\circ$$

$$\text{l-pn-Salz } \alpha_D = +0.1 : [\alpha]_D = +10^\circ$$

Bei vorliegender Untersuchung wurde ich in vorzüglicher Weise von Herrn A. Smirnoff unterstützt, dem ich für seine emsige Mitarbeit meinen besten Dank ausspreche.

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

Réduction des oxydes d'azote en ammoniac; stabilité du bioxyde d'azote

par

Ph.-A. Guye et Fritz Schneider.

(8. XII. 17.)

Introduction.

Ainsi que l'un de nous l'a exposé récemment,¹⁾ le problème industriel de la production synthétique des composés azotés se présente sous deux aspects différents suivant que les conditions économiques d'un pays sont favorables à la synthèse de l'ammoniac ou à celle des oxydes d'azote. Dans le premier cas, ces procédés sont complétés par les méthodes d'oxydation catalytique de l'ammoniac qui permettent de fabriquer avantageusement l'acide nitrique. Dans le second cas — qui est celui dans lequel se trouve la Suisse — il conviendrait de pouvoir revenir économiquement des oxydes d'azote à l'ammoniac.

Ce côté de la question n'a pas encore fait l'objet d'études systématiques; c'est ce qui nous a engagés à entreprendre une première série d'expériences de laboratoire destinées à nous orienter dans le sujet.

La possibilité de réduire les oxydes d'azote par l'hydrogène en présence de corps catalytiques a déjà été signalée; en particulier *Sabatier* et *Senderens*,²⁾ puis *Néogi* et *Adhicary*,³⁾ ont reconnu que le nickel et le cuivre réduits peuvent être substitués avantageusement à la mousse de platine pour la réduction des oxydes d'azote; mais les résultats ainsi obtenus ne sont que d'ordre qualitatif. Il était donc utile de les reprendre, en opérant dans des conditions bien déterminées et en nous aidant des perfectionnements apportés à la technique moderne des manipulations et de l'analyse des corps gazeux au laboratoire.

Dès le début des présentes recherches, nous avons eu à examiner tout d'abord la question de la stabilité du bioxyde d'azote NO vis-à-vis de la chaleur, au sujet de laquelle les données sont contradictoires.

¹⁾ Ph.-A. Guye, Schw. Chem. Zeit. **2**, 2 (1918).

²⁾ *Sabatier*, conférence, B. **44**, 1984 (1911); *Sabatier* et *Senderens*, C. R. **145**, 278 (1902).

³⁾ *Néogi* et *Adhicary*, Z. an. Ch. **69**, 209 (1910).

C'est pourquoi, nous avons été amenés à consacrer un chapitre spécial aux expériences exécutées pour mettre cette question au clair; nous décrirons donc successivement la technique opératoire suivie et les appareils utilisés; les résultats des essais entrepris pour établir le mode de décomposition de l'oxyde NO par la chaleur; l'étude particulière de la réduction des oxydes NO, N_2O et NO_2 (N_2O_4).

I. Méthode expérimentale et appareil.

Il s'agit de faire passer un mélange de composition bien déterminée d'un des oxydes d'azote et d'hydrogène sur une masse catalytique maintenue à une température constante, et ensuite de déterminer par des procédés analytiques convenables le mécanisme et le rendement de la réduction.

Après plusieurs essais préliminaires, nous nous sommes arrêtés, pour l'hydrogénation du bioxyde et du protoxyde d'azote, à un mode opératoire qui nous a donné satisfaction et que nous allons décrire. Pour le peroxyde d'azote, nous avons apporté une modification qui sera indiquée dans le chapitre relatif à l'hydrogénation de ce gaz.

§ 1. Le nickel en poudre a été préparé selon les indications de *Sabatier*, c'est-à-dire par réduction, dans un courant d'hydrogène, d'un oxyde de nickel très pur, à une température voisine de 280° , en évitant soigneusement de dépasser cette température pour conserver au nickel son entière activité.

Au lieu de chauffer le tube contenant le catalyseur sur une rampe à gaz, qui ne donne pas une température assez constante et uniforme, nous avons employé un four électrique à résistance, constitué par un tube de fer de gros diamètre, recouvert extérieurement d'une mince feuille de papier d'amiante sur laquelle on enroule une vingtaine de mètres de fil de nickel; on entoure le tout d'une triple enveloppe de papier d'amiante. Ce modèle de four, en usage depuis plusieurs années dans notre laboratoire, permet d'obtenir facilement une température constante, aisément réglable au moyen d'un rhéostat.

§ 2. Pour déterminer exactement les rendements, il faut opérer sur un volume d'oxyde d'azote bien déterminé, le mélanger dans une proportion donnée à l'hydrogène, et faire circuler ce mélange avec une vitesse connue sur une masse catalytique définie, maintenue à une température constante.

Pour réaliser ces différentes conditions, nous avons construit l'appareil représenté par la fig. 1. Les deux gaz, hydrogène et oxyde d'azote, sont renfermés respectivement dans les gazomètres G 1 et G 2. Avant d'arriver au mélangeur M, l'hydrogène circule dans deux laveurs L 1 et L 2 (KOH et H_2SO_4) et sa vitesse est mesurée par un anémomètre très sensible construit de la façon suivante:

Aux deux extrémités d'un tube de faible diamètre, recourbé en forme d'U, on a soudé des ampoules de larges section N, terminées par des tubes plus minces; ceux-ci sont reliés transversalement par un tube capillaire dans lequel circule l'hydrogène. Les tubes en U sont remplis, jusqu'à mi-hauteur, de tétrachlorure de carbone; au-dessus de ce liquide, on ajoute de l'eau colorée par le sulfate de cuivre. Ces deux liquides non miscibles, de densité et de couleur différentes, donnent une surface de séparation très nette, permettant d'apprécier exactement la différence des niveaux dans les deux branches du tube U.

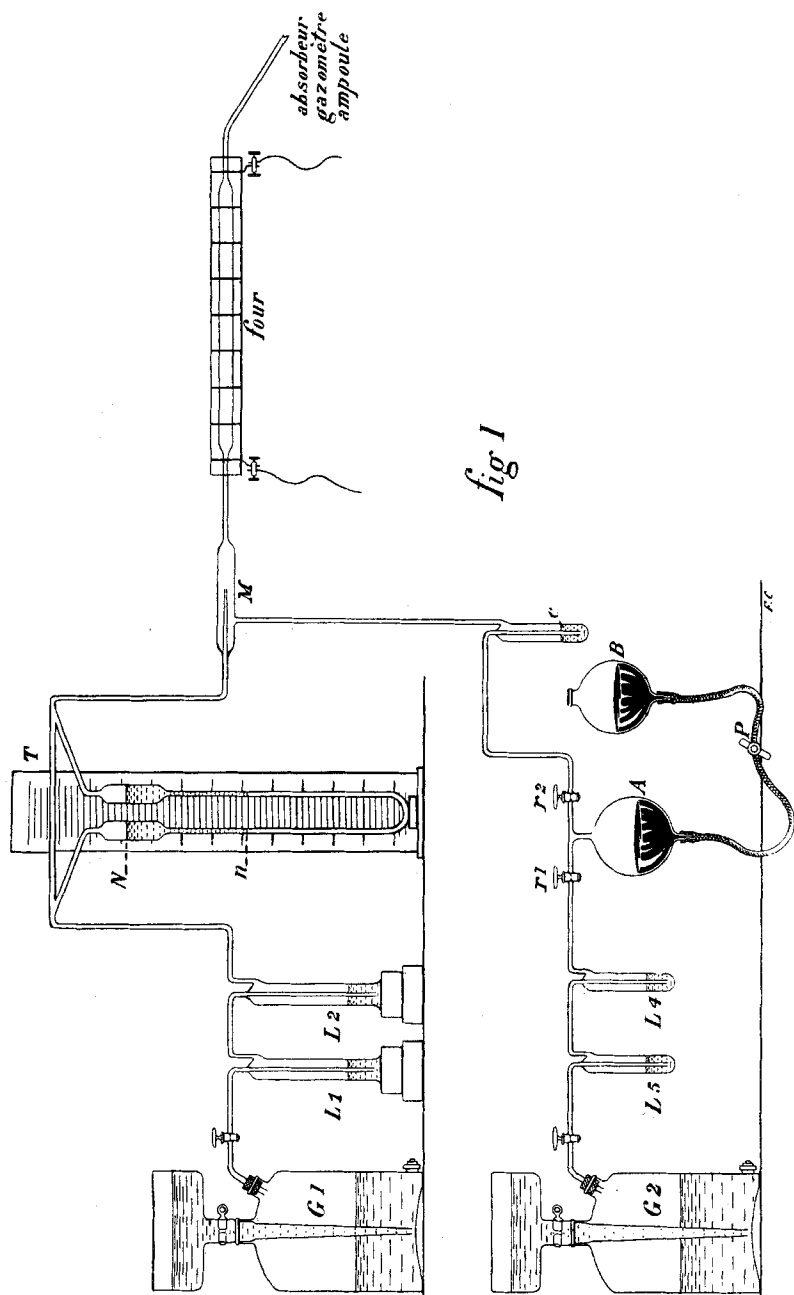
La sensibilité de cet appareil dépend de la différence de section des ampoules N et du tube n: ces sections étant à peu près dans le rapport de 1 à 100, une dénivellation de 1mm au niveau N de l'anémomètre correspond à 100 mm au niveau n.¹⁾

A la sortie du gazomètre G 2, l'oxyde d'azote barbote dans deux laveurs L 3 et L 4 avant d'être aspiré dans le ballon jaugé A (capacité: 962 cm³ entre les robinets R 1, R 2 et le trait de jauge placé à la naissance du caoutchouc) par abaissement du réservoir B, dans lequel coule le mercure, primitivement contenu dans le ballon A. Après avoir fermé R 1 et ouvert R 2, le gaz est refoulé vers le mélangeur, en passant par le compteur de bulles C destiné à apprécier approximativement la vitesse d'écoulement. On règle le débit de NO en soulevant le réservoir B et en serrant plus ou moins la pince de Mohr P, sur le tube de caoutchouc reliant A et B.

Le mélange de gaz, de composition connue, passe ensuite sur le nickel réduit²⁾ étendu en couche mince sur une longueur

¹⁾ Le principe de ces appareils est connu depuis longtemps; on les emploie depuis bien des années dans notre laboratoire, où ils ont été étudiés d'abord avec M. Scheuer (1906) et avec M. Muster (1907). Depuis on a reconnu qu'en allongeant la branche capillaire transversale on peut mesurer exactement des débits de l'ordre de 1 litre à l'heure (G).

²⁾ Dans chacun de nos essais nous avons utilisé à peu près la même quantité de nickel, soit 4,2 gr.



de 50 cm environ, dans un tube de verre de Bohême placé dans le four électrique.

Toutes les parties de l'appareil où circulent les gaz sont construites entièrement en verre et soudées les unes aux autres, de telle sorte qu'aucune fuite n'est possible.

Les catalyseurs en général, et en particulier le nickel, perdent, comme on sait, plus ou moins leur activité s'ils sont au contact de poussières ou de certaines substances (arsenic, etc.). Pour obvier à cet inconvénient, nous avons pris soin de faire circuler sur le nickel des gaz très purs, et d'éviter tout entraînement mécanique de substances étrangères.

§ 3. *Analyse des gaz.* — L'ammoniaque formée a été déterminée par absorption dans une liqueur titrée d'acide sulfurique. Dans plusieurs opérations, les chiffres ainsi obtenus ont été contrôlés par une nouvelle titration, faite en déplaçant à nouveau par la soude caustique l'ammoniaque absorbée dans la liqueur acide et recueillant à nouveau cette ammoniaque dans un liquide titré. Dans l'hydrogénation du peroxyde, qui peut fournir du nitrate au contact de l'ammoniaque, la dernière titration fournit seule la proportion de NH_3 réellement formée. A la sortie du tube à absorption, les gaz passent dans une ampoule plongée dans l'air liquide; l'azote et l'hydrogène seuls échappent à la condensation. En remplaçant alors l'air liquide par le mélange réfrigérant de neige carbonique et d'alcool (-80°), il ne reste à l'état condensé que les oxydes supérieurs d'azote et l'ammoniaque; les produits volatils sont condensés dans une deuxième ampoule immergée dans l'air liquide. Les traces d'ammoniaque qui auraient pu s'échapper dans cette distillation fractionnée, sont retenues dans un tube en U rempli de perles de verre humectées d'acide sulfurique pur.

Les gaz ainsi recueillis sont ensuite dirigés dans des burettes graduées, d'où ils sont extraits et analysés par les méthodes courantes: les oxydes supérieurs d'azote par absorption dans une liqueur alcaline, NO par addition d'oxygène et absorption dans la potasse, N_2O par addition d'hydrogène et explosion dans l'eudiomètre, NH_3 par titration. On a ainsi toutes les données pour déterminer les réactions qui interviennent dans la réduction.

II. Action de la température sur le bioxyde d'azote.

Avant de soumettre le bioxyde d'azote à l'hydrogénation catalytique, il convenait d'examiner quelle est la stabilité de ce gaz

à l'égard de la température. *Marcelin Berthelot*¹⁾ qui l'a étudié à ce point de vue en 1876, a obtenu les résultats suivants:

„Le bioxyde d'azote renfermé dans un tube de verre scellé et chauffé „au rouge sombre vers 520°, éprouve un commencement de décomposition. Au „bout d'une demi-heure, le volume du bioxyde décomposé s'élève à près du „quart du volume initial. La formation du protoxyde d'azote était prédominante. „Une autre expérience prolongée pendant six heures a fourni sensiblement les „mêmes résultats, la proportion du bioxyde détruit était la même et celle du „protoxyde un peu moindre, mais toujours très considérable. L'action de l'étin- „celle électrique confirme et étend ces résultats. Il y a lieu de distinguer encore „l'action calorifique de l'étincelle, laquelle donne lieu à la formation de prot- „oxyde (corps que l'étincelle n'engendre point en agissant sur les éléments) „ainsi qu'à une portion d'azote libre.“

*Jellinek*²⁾ a opéré à la pression ordinaire dans l'intervalle de température 650—1600° et a constaté que la décomposition a lieu suivant:



*Guye et Briner*³⁾ ont fait passer le bioxyde d'azote sur un fil de platine porté au rouge naissant, et n'ont pas constaté la présence de N_2O dans les produits de la décomposition; ils n'ont pas non plus observé la formation de protoxyde dans l'oxydation de l'azote atmosphérique, sous l'action de l'étincelle ou de l'arc électrique.

*Briner et Wroczynsky*⁴⁾ ont reconnu que, sous une pression de 250 atmosphères, le bioxyde se décompose déjà à la température ordinaire en donnant de l'anhydride nitreux. *Briner et Boubnoff*⁵⁾ concluent de leurs essais que la compression amène l'intervention simultanée des deux réactions primaires:



la deuxième étant de beaucoup prédominante; les oxydes supérieurs proviennent de l'action de l'oxygène sur le bioxyde non transformé; l'élévation de température favorise la décomposition du bioxyde en azote et oxygène.

En présence de ces données partiellement contradictoires, notamment en ce qui concerne la formation du protoxyde par

¹⁾ *Marcelin Berthelot*, A. ch. [5] **6**, 197 (1875). Nos résultats paraissant en désaccord avec ceux de *Berthelot*, nous croyons devoir citer „in extenso“, le passage de ce mémoire relatif à NO.

²⁾ *Jellinek*, Z. an. Ch. **49**, 229 (1906).

³⁾ *Guye et Briner*, Conférence sur la fixation de l'azote atmosphérique, Bl. [4] **5**, 411 (1909).

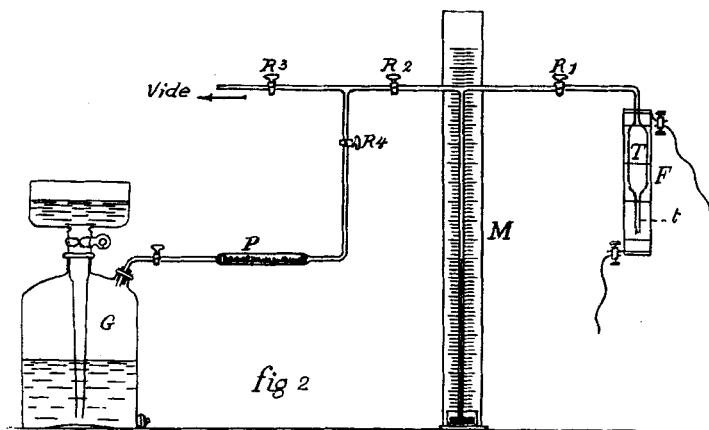
⁴⁾ J. Ch. phys. **9**, 105 (1911), et Arch. Gen. [4] **32**, 389 (1911).

⁵⁾ *Briner et Boubnoff*, C. R. **156**, 228 (1913) et J. Ch. phys. **11**, 597 (1913).

décomposition du bioxyde d'azote sous l'action de la température seule, il nous a paru nécessaire de reprendre l'étude de cette question en nous plaçant dans des conditions expérimentales bien déterminées et en partant d'un gaz NO pur.

Celui-ci a été préparé par réaction de l'acide sulfurique dilué sur une solution de nitrite de soude et recueilli dans un gazomètre; l'analyse a prouvé qu'il était très pur.¹⁾

L'appareil utilisé est représenté par la fig. 2. Au sortir du gazomètre G, le gaz passe dans le tube à pentoxyde de phosphore P, et de là il est dirigé dans l'ampoule T; à cette dernière, en verre d'Jéna, est soudé un petit tube t de verre ordinaire et d'un diamètre plus étroit, le tube M sert à la fois pour la mesure



de la pression et pour l'évacuation du gaz en excès dans l'ampoule lors de l'échauffement, le tube et le robinet R 3 conduisent à la pompe à vide. Les robinets R 1, R 2, R 3, R 4, permettent d'isoler les diverses parties de l'appareil.

L'opération a été conduite comme suit: après avoir rincé plusieurs fois la canalisation et l'ampoule avec du gaz NO pur, on a introduit finalement une certaine quantité de ce gaz dans l'ampoule; puis, le robinet R 1 est fermé, pour empêcher le contact

¹⁾ Cette méthode de préparation a été utilisée par *Guye* et *Davila* pour l'obtention d'un gaz très pur destiné aux mesures de densité pour le contrôle du poids atomique de l'azote. C. R. 141, 826 (1905), et Mém. Soc. Phys. et Hist. Nat. Genève. 35, 621 (1908); d'autres travaux exécutés au laboratoire sur le même objet ont confirmé que cette méthode est une des meilleures à recommander.

entre le peroxyde NO_2 formé et le mercure; l'ampoule a été maintenue à la température de $520^{\circ 1)}$ pendant 8 heures au moyen d'un four électrique à résistance faisant manchon. Après avoir enlevé le four et laissé refroidir, nous avons remarqué que le gaz contenu dans l'ampoule était faiblement coloré en jaune, ce qui indique la formation de peroxyde. Nous avons alors immergé le tube t dans l'air liquide; dans ces conditions, il s'est condensé, dans ce tube, un petit anneau bleu de N_2O_3 qui prouve, d'une façon encore plus nette, la décomposition de NO. Cela fait, le tube t étant toujours immergé dans l'air liquide, le robinet R 1 ouvert, le manomètre a indiqué une pression de 15 mm. Le peroxyde s'est donc décomposé sous l'action prolongée de la chaleur en donnant de l'azote (qui est gazeux à cette température, alors que la tension de tous les oxydes d'azote est négligeable) et de l'oxygène, fixé lors de la formation des oxydes supérieurs.

Pour déceler la présence de protoxyde nous avons séparé le tube t de l'ampoule, tandis qu'il plongeait encore dans l'air liquide, et, nous l'avons mis en relation, par l'intermédiaire d'un tube de caoutchouc, avec une burette graduée, dans laquelle nous avons recueilli les gaz provenant de la volatilisation des produits condensés. Après avoir additionné le mélange gazeux d'oxygène, absorbé les oxydes supérieurs dans la potasse, et l'excès d'oxygène dans le pyrogallate, il n'est resté qu'un très faible résidu gazeux (0.3 cm^3); mélangé, à volume égal, avec l'hydrogène et soumis à l'étincelle dans l'eudiomètre, ce résidu n'a pas réagi à l'explosion. Ce n'était donc pas du protoxyde, mais un peu d'azote qui se trouvait dans l'oxygène.

Dans un autre essai, effectué également à la pression atmosphérique, nous avons chauffé l'ampoule à 575° pendant trois périodes de 9 heures, afin d'obtenir une décomposition plus complète. La composition du mélange a été alors déduite comme suit d'une série de mesures manométriques: le tube t étant plongé dans l'air liquide, la pression dans l'ampoule (ramenée à 0°) était de 35 mm; cette pression est évidemment due à l'azote; le tube t ayant été porté ensuite dans le mélange réfrigérant de neige carbonique et d'alcool, la pression totale s'est élevée à 201 mm. En supposant que le gaz NO se décompose uniquement suivant: $\text{NO} = \frac{1}{2} \text{O}_2 + \frac{1}{2} \text{N}_2$, ces chiffres conduisent à la composition suivante:

¹⁾ La température a été mesurée à l'aide d'un couple *Le Châtelier*.

$$\begin{array}{r} \text{N}_2 = 13.6\% \\ \text{NO} = 64.8\% \\ \text{NO}_2(\text{N}_2\text{O}_4) = 21.6\% \\ \hline 100.0\% \end{array}$$

Ce résultat ne laisse pas de doute: Aucune réaction aboutissant à la formation de N_2O ne s'est produite.

Dans une autre série d'expériences, nous avons opéré la décomposition de l'oxyde d'azote en présence d'amiante platinée — contenue dans le tube t — dans le but d'accélérer la réaction.

Dans un premier essai, après une chauffe de 2 heures à la température de 280° , nous avons constaté seulement des traces de peroxyde. Dans l'essai suivant, d'une durée de 12 heures, effectué à volume constant, et à la température de 575° , la coloration jaune s'est manifestée après la quatrième heure, et s'est notablement accentuée durant les huit dernières heures; en plongeant le tube t dans l'air liquide, il s'est formé un anneau bleuâtre de N_2O_3 . L'analyse exacte des gaz, faite comme précédemment, a fourni des résultats identiques à ceux des essais antérieurs.

Ainsi donc, pour observer à la pression atmosphérique une décomposition appréciable du bioxyde d'azote par la chaleur, il faut élever la température jusqu'à 575° et la maintenir pendant plusieurs heures et cela même en présence de catalyseurs. Dans ces conditions on n'a pas constaté la formation de protoxyde; s'il s'en est formé, ce sont des quantités très faibles, puisque nous n'avons pu les déceler par les méthodes analytiques, pourtant très sensibles, que nous avons utilisées.

Nos résultats paraissent infirmer ceux obtenus par *Marcelin Berthelot* et mentionnés plus haut (décomposition de NO déjà à 520° , avec formation prédominante de protoxyde). Cette divergence s'explique peut-être par le fait que *Berthelot* a opéré en tube scellé et que la pression pouvait être ainsi notablement supérieure à la pression atmosphérique; or, ainsi qu'on l'a démontré,¹⁾ l'élévation de la pression contribue à accélérer la décomposition avec formation de protoxyde.

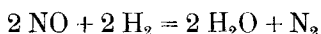
III. Hydrogénation du bioxyde d'azote.

§ 1. Il convient d'étudier d'abord la nature de la réduction subie par le bioxyde, et d'établir en particulier, si, à côté de l'azote et de l'ammoniaque qui sont les produits de l'hydrogénation trouvés

¹⁾ *Briner et Boubnoff*, loc. cit.

par les expérimentateurs précédents,¹⁾ il se forme aussi du protoxyde, premier terme possible de réduction du bioxyde d'azote. A cet effet, nous avons soumis à une analyse très minutieuse, par les méthodes précédemment décrites, le mélange gazeux sortant du tube à nickel, et nous n'y avons jamais trouvé le protoxyde en quantité appréciable. Nous en déduisons que les seuls produits de réduction sont l'azote et l'ammoniaque.

La présence de l'azote est attribuée par *Sabatier* et *Senderens* à la réduction de NO suivant:



mais on peut aussi supposer qu'elle est due à la décomposition de l'ammoniaque. Pour nous rendre compte de la part qui revient à cette dernière réaction dans la formation de l'azote, nous avons fait circuler l'ammoniaque pure sur le nickel, dans les mêmes conditions expérimentales que celles adoptées pour l'hydrogénation du bioxyde. Nous avons reconnu qu'à 280°, l'ammoniaque était décomposée à raison de 2 pour 1000, et à 400° à raison de 2 à 6 pour 100. C'est donc bien la réduction du gaz NO qui fournit la presque totalité de l'azote.

Ces points établis, nous nous sommes proposés d'étudier l'influence des trois facteurs: Vitesse de circulation du mélange gazeux, composition du mélange et température, sur le rendement en ammoniaque, rendement exprimé en % de l'oxyde d'azote transformé en ammoniaque.

§ 2. *Influence de la vitesse et de la composition.* — Le tableau suivant contient le résultat des essais effectués à 280°. Les chiffres de la colonne 1 indiquent la composition du mélange, ceux de la colonne 2 la durée de l'opération en heures (inverse de la vitesse de circulation du mélange); la colonne 3 les rendements en ammoniaque.

Il est à remarquer que les essais, effectués dans des conditions identiques, ont donné des résultats généralement assez concordants lorsque ces essais se sont succédé immédiatement; par contre nous avons observé une différence allant jusqu'à 3% lorsque les essais ont été effectués à de longs intervalles de temps, ce que l'on peut attribuer à une altération lente de la masse catalytique.

¹⁾ *Sabatier* et *Senderens*, *Néogi* et *Adhicary*, loc. cit.

1 Litres NO	Litres H ₂	2	3
1	5	1/2	73.5
		1	68.7
		2	63.0
1	10	1/2	77.4
		1	75.3
		2	72.7
1	20	1/2	—
		1	—
		2	70.6
1	40	1/2	—
		1	63.3

D'après ce tableau, on voit que l'on n'a pas intérêt à diminuer la vitesse et que la composition la plus avantageuse paraît être 1 volume de NO pour 10 volumes d'hydrogène.

Il convient plus particulièrement de noter que les variations de rendements dues aux deux facteurs, vitesse et composition, sont négligeables, en regard des variations provenant de l'état du nickel. En effet, dans d'autres expériences, faites dans des conditions aussi identiques que possible, mais en utilisant une même quantité d'un autre échantillon de nickel réduit (préparé cependant de la même façon) nous avons obtenu des rendements qui ont varié dans des limites encore plus étendues que celles que nous avons consignées dans le tableau précédent.

Il faut donc conclure que l'action de la vitesse et de la composition est masquée par celle, de beaucoup prédominante, de l'état du nickel. Comme il est très difficile, pour ne pas dire impossible, de préparer un nickel réduit toujours identique à lui-même, il nous a semblé inutile de chercher à établir, avec une précision plus grande, le rôle joué par la vitesse et la composition dans l'hydrogénation de l'oxyde d'azote. En prolongeant le contact entre le mélange gazeux et le nickel réduit, et en améliorant la qualité de celui-ci, il paraît possible d'élever encore les rendements en ammoniacque.

§ 3. *Influence de la température.* — Néogi et Adhicary ont cru pouvoir conclure de leurs travaux que la réduction se poursuit encore à 120°, si elle a été amorcée auparavant à 300°. Pour

examiner ce point, nous avons fait passer pendant une demi-heure le mélange $\text{NO} + \text{H}_2$ dans le tube à nickel maintenu à 280° ; dans ces conditions, le rendement en ammoniacque a été de 71,4%. Dans une seconde opération, faite sur le même mélange, le tube a été porté à 280° et au bout de 3 minutes nous avons abaissé graduellement la température jusqu'à 150° . L'opération, d'une durée d'une heure environ, a fourni un rendement moyen en ammoniacque de 53,1%. Ainsi donc, la réduction, si elle se poursuit lorsqu'on diminue la température, n'a plus lieu avec la même intensité.

En effectuant l'hydrogénation à la température constante de 200° , les rendements ont été, à peu de choses près, identiques à ceux obtenus à 280° . Pour apprécier l'effet d'une élévation de température, nous avons opéré en maintenant à 400° le tube qui avait déjà fonctionné à la température de 280° . Dans le premier essai, le rendement obtenu était supérieur à celui observé à 280° , mais, dans les essais suivants, effectués dans les mêmes conditions, le rendement a diminué continuellement d'une expérience à l'autre. Ce phénomène est attribuable à la modification subie par le catalyseur, lequel perd peu à peu son activité. En effet, en se servant à nouveau du même tube, chauffé à 280° , les rendements ont été très faibles (20%). Une réduction ultérieure du nickel dans un courant d'hydrogène ne lui a d'ailleurs pas rendu son activité primitive. Il ressort donc de ces faits qu'une température supérieure à 300° , si elle est favorable au début, à la production d'ammoniacque, affaiblit par la suite l'activité du nickel.

IV. Hydrogénation du protoxyde d'azote.

§ 1. *Action de la température sur le protoxyde seul.* — Marcelin Berthelot,¹⁾ en chauffant N_2O à 520° , a constaté après une demi-heure, une décomposition atteignant 1,5%. Dans les essais de Briner,²⁾ qui a opéré sur un gaz très pur, contenu dans une ampoule de porcelaine de Berlin, la décomposition s'est manifestée à la température de 470° , après plusieurs heures de chauffe; elle est caractérisée par une marche très irrégulière.

Quant aux produits de la décomposition du protoxyde par la chaleur seule, il importe de bien les connaître, si l'on veut établir avec précision le mécanisme de l'hydrogénation de ce corps. Or, sur ce point, les données bibliographiques sont loin d'être

¹⁾ M. Berthelot, C. R. **77**, 1448 (1873).

²⁾ Briner, J. Ch. phys. **10**, 129 (1912).

d'accord. *Marcelin Berthelot*¹⁾ indique que le protoxyde d'azote se décompose en azote et oxygène, sans formation d'oxyde supérieur. Il ajoute que, mêlé à l'oxygène et chauffé au rouge sombre, dans un tube scellé, N_2O ne fournit ni NO, ni vapeurs nitreuses. *Guye et Briner*²⁾ ont fait passer N_2O sur une spirale de platine portée successivement au rouge naissant, au rouge franc et au rouge vif. Ils ont constaté que le mélange gazeux, résultant de la décomposition, observé dans un tube spécial sur une épaisseur de 50 cm., ne présentait pas la plus légère coloration, ce qui exclut la formation du bioxyde et d'oxydes supérieurs. D'autres expérimentateurs³⁾ affirment par contre, que le protoxyde se décompose par la chaleur avec formation d'une certaine quantité de bioxyde et d'oxydes supérieurs.

D'après les chaleurs de formation des oxydes d'azote, nous croyons pouvoir conclure que la décomposition de N_2O se fait exclusivement en azote et oxygène, car la formation du bioxyde, à partir de N_2O , absorbe de la chaleur, et NO n'est stable, à des concentrations appréciables, qu'à des températures supérieures à 1000°. Il est fort probable que les auteurs, qui ont constaté la présence d'oxyde d'azote ou d'oxydes supérieurs, ont opéré sur un gaz N_2O impur, contenant du bioxyde; celui-ci a donné ensuite avec l'oxygène, provenant de la décomposition de N_2O , des oxydes supérieurs, d'où la coloration qui se manifeste après refroidissement.

§ 2. *Réduction du protoxyde.* — L'hydrogénation du protoxyde en présence de catalyseurs a fait l'objet de plusieurs recherches,⁴⁾ les dernières en date sont dues à *Sabatier et Senderens*.⁵⁾ Les résultats obtenus par ceux-ci étant en désaccord avec les nôtres, sur plus d'un point, nous croyons devoir citer in extenso le passage de leur mémoire, relatif à ce sujet:

„Le nickel réduit n'exerce à froid aucune action sur l'oxyde azoteux seul, „mais il réagit immédiatement avec échauffement intense, à la température ordinaire, s'il s'agit d'un mélange de N_2O et d'hydrogène. Si l'hydrogène est en „grande excès, tout le protoxyde disparaît avec formation exclusive d'eau et „d'azote, sans traces d'ammoniaque ou d'hydrazine (N_2H_4). Lorsque dans le „mélange on augmente la proportion de protoxyde, on détermine une vive in-

¹⁾ *M. Berthelot*, A. ch. [5], 6, 195 (1875).

²⁾ *Guye et Briner*, Recherches inédites.

³⁾ Entr'autres *Hunter*, Z. ph. Ch. 53, 441 (1905).

⁴⁾ Entr'autres *Kuhlmann*, A. 29, 272 (1839).

⁵⁾ *Sabatier et Senderens*, C. R. 135, 276 (1902), et A. ch. (7), 7, 348 (1896).

„candescence au début de la trainée du métal. Par suite de la haute température ainsi atteinte, l'oxyde azoteux subit en partie une décomposition complète, où apparaissent des vapeurs rutilantes. L'hydrogénation de ces dernières, effectuée par les portions voisines et très chaudes du métal fournit un peu d'ammoniaque.“

Ainsi, d'après ces auteurs, l'ammoniaque se formerait, non par l'hydrogénation directe du protoxyde, mais par celle de l'oxyde NO, produit intermédiaire de la décomposition du protoxyde. Nous avons déjà indiqué, dans le paragraphe précédent, les raisons qui militent en faveur d'une décomposition du protoxyde, sans formation de NO. En présence des résultats de *Sabatier* et *Senderens*, il nous a paru nécessaire d'établir avec certitude la nature des produits de la réduction du protoxyde sur le nickel.

Il convient tout d'abord de partir d'un gaz N_2O très pur. Pour la préparation, nous avons utilisé le procédé¹⁾ consistant à laisser tomber goutte à goutte une solution de nitrite de soude dans une solution de chlorhydrate d'hydroxylamine. En faisant bouillir au préalable l'eau destinée à la préparation de ces solutions, on obtient par cette méthode un gaz relativement pur. L'analyse de ce gaz a conduit à la composition: 98,7% N_2O , 0,61% NO et 0,6% N_2 ; le gaz NO doit provenir de traces de NO_3Na dans le NO_2Na . C'est ce gaz, mélangé à l'hydrogène dans les proportions de 5 à 20% que nous avons soumis à l'hydrogénation.

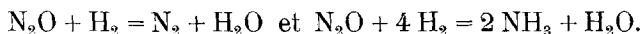
Après avoir circulé sur le nickel chauffé, le mélange traversait le tube spécial destiné à déceler colorimétriquement les vapeurs nitreuses, puis une ampoule plongée dans l'air liquide. En opérant la réduction aux températures de 200, 280 et 400°, nous n'avons jamais observé de coloration dans le tube colorimètre, ni de condensation de produit bleu dans l'ampoule, phénomènes qui auraient indiqué la présence d'oxydes supérieurs d'azote dans les produits de la réduction. D'autre part, la très faible quantité de bioxyde contenue dans le gaz traité a disparu, transformée en ammoniaque par la réduction.

Par contre, en faisant circuler sur le nickel chauffé à 200, 280 et 400° les mélanges de N_2O et de NO, nous avons reconnu la formation d'oxydes supérieurs (coloration jaune dans le tube colorimètre; formation d'un corps bleu à la température de l'air liquide), même lorsque le mélange ne renferme que 2,5% de bi-

¹⁾ Réaction proposé par *V. Meyer* et appliquée par *Ph. Guye* et *Bogdan*, J. Ch. phys. 3, 551 (1905), à la détermination du poids atomique de l'azote.

oxyde. Dans les mêmes conditions, nous avons fait passer sur le nickel le gaz N_2O , tel que nous l'avons préparé (0,6% NO) et nous n'avons pas observé de formation d'oxydes supérieurs; la petite quantité de bioxyde a donc été décomposée en azote et oxygène ou réduite par l'hydrogène occlus dans le nickel.

Il ressort à l'évidence de ces essais, qu'un gaz N_2O suffisamment pur, conduit sur du nickel, dans les conditions où nous avons opéré, ne donne jamais de bioxyde ou d'oxydes supérieurs. S'il y a formation d'ammoniaque dans l'hydrogénation, ce corps provient de la réduction de N_2O lui-même; la réduction se fait donc simultanément suivant les deux réactions:



Ajoutons encore qu'en faisant circuler un mélange d'hydrogène et de protoxyde à 10% de N_2O , à la vitesse de 10 litres à l'heure, sur le nickel chauffé à 280^0 , la totalité du protoxyde a été réduite; nous n'avons pas, en effet, retrouvé ce gaz dans les produits condensés dans l'ampoule immergée dans l'air liquide.

§ 3. *Influence, sur le rendement en ammoniaque, de la composition du mélange, de la vitesse de circulation et de la température.*

Nous avons procédé en utilisant le même mode opératoire que pour l'hydrogénation de l'oxyde NO, toutefois le tube renfermant le catalyseur a été changé et le nickel réduit avant chaque essai; la quantité de nickel mise en œuvre était toujours 4,2 gr.; l'ammoniaque formée a été absorbée dans une solution d'acide sulfurique titrée.

Les tableaux suivants contiennent les résultats obtenus: Dans la première colonne se trouvent la composition et le volume du mélange traité, dans la colonne 2 la durée de l'opération (inverse de la vitesse); dans la colonne 3 le rendement en ammoniaque par hydrogénation.

I^{re} SÉRIE. Essais opérés à 280^0 .

N_2O	1 H_2	2	3
1	5	1 h.	4.29%
1	10	1 h.	4.23%
1	20	1 h.	4.55%

Les rendements en ammoniacque sont calculés en déduisant la quantité d'ammoniacque provenant de la petite proportion de NO contenu dans le gaz traité.

Ces premières expériences nous indiquent que, toutes choses égales, et dans les limites de variations étudiées, la composition n'exerce pour ainsi dire aucune action.

II^{me} SÉRIE. Essais opérés à 280°.

N ₂ O	1		2	3
		H ₂		
1		5	1/4 h.	5.00 ⁰ / ₀
1		5	1/2 h.	6.52 ⁰ / ₀
1		5	1 h.	4.29 ⁰ / ₀
1		10	1/4 h.	5.06 ⁰ / ₀
1		10	1/2 h.	7.24 ⁰ / ₀
1		10	1 h.	4.23 ⁰ / ₀

Pour chaque composition, il y a une vitesse optima:

12 litres à l'heure pour la composition 1 lit. N₂O — 5 lit. H₂

22 " " " " " " " 1 " " — 10 " "

les vitesses supérieures ou inférieures conduisent à des rendements franchement moins bons.

III^{me} SÉRIE.

Températures	1		2	3
	N ₂ O	H ₂		
200°	1	5	1 h.	3.72 ⁰ / ₀
280°	1	5	1 h.	4.29 ⁰ / ₀
400°	1	5	1 h.	2.86 ⁰ / ₀

La réaction s'effectue déjà à 200°, mais la température de 280° est plus favorable à la production de l'ammoniacque que celle de 200 et 400°; il y a également un optimum de température.

Par analogie avec ce qui a lieu lors de l'hydrogénation du bioxyde, on est en droit de supposer que si les expériences avaient été continuées à 400°, avec le même catalyseur, le nickel réduit aurait perdu peu à peu son activité et le rendement en ammoniacque aurait diminué d'un essai à l'autre.

V. Hydrogénation du peroxyde d'azote.

*Kuhlmann*¹⁾ avait observé que le mélange de peroxyde d'azote et hydrogène, conduit sur la mousse de platine, provoquent l'incandescence de celle-ci avec formation d'ammoniaque, accompagnée fréquemment d'explosion. Au sujet de cette réaction effectuée en présence de nickel réduit, *Sabatier* et *Senderens*²⁾ disent:

„En dirigeant à froid, sur le nickel récemment réduit, de l'hydrogène „ayant barboté dans du peroxyde d'azote liquide, maintenu au-dessous de 0°, „on ne constate qu'un léger échauffement, dû à une formation de nickel nitré. „Mais si l'on élève vers 180° la température du métal, on constate une production abondante d'ammoniaque. En augmentant la proportion des vapeurs de „peroxyde, on voit apparaître des fumées blanches de nitrate et de nitrite d'ammonium; puis l'incandescence se manifeste au début de la trainée du métal „et elle est généralement suivie d'une violente explosion.“

Les expériences que nous venons de relater étant d'ordre plutôt qualitatif, nous avons repris l'étude de l'hydrogénation du peroxyde sur le nickel réduit en nous proposant surtout de déterminer, dans différentes conditions, les rendements en ammoniaque.

§ 1. *Mode opératoire.* — Nous avons préparé le peroxyde en traitant le gaz NO par un grand excès d'oxygène, ces deux gaz étant pris à l'état pur et sec, et recueillant les produits dans une ampoule immergée dans un mélange réfrigérant.³⁾ Le peroxyde qui se condense alors, renferme toujours un peu d'anhydride nitreux, ce qui lui donne une teinte bleuâtre. Pour obtenir la transformation complète de ce liquide en NO₂ on y fait barboter de l'oxygène jusqu'à disparition complète de la teinte bleue.

Pour réaliser un mélange de peroxyde et d'hydrogène de composition donnée, nous avons modifié le dispositif précédemment décrit, la quantité de peroxyde mise en œuvre ne pouvant être mesurée par un procédé volumétrique, comme nous l'avons fait pour NO et N₂O; nous avons opéré gravimétriquement, en pesant le peroxyde dans une petite ampoule A (fig. 3), soudée ensuite au corps de l'appareil.

Nous avons pris des quantités de peroxyde variant de 0,5 à 0,7 gr., correspondant à 250, 300 cm³ de peroxyde gazeux; la vitesse du courant d'hydrogène est toujours appréciée au moyen de l'anémomètre. Pour obtenir un bon réglage, on fait barboter

¹⁾ *Kuhlmann*, A. **29**, 272 (1839).

²⁾ *Sabatier* et *Senderens*, C. R. **135**, 280 (1902).

³⁾ Cf. *Guye* et *Drouguin*, J. Ch. phys. **8**, 489 (1910).

dans le peroxyde liquide un faible courant d'hydrogène, pendant qu'un courant plus fort de ce gaz passant par la branche R 3, entraîne le tout dans le mélangeur M. Grâce à ce dispositif, nous avons pu faire varier assez commodément la composition du mélange. L'ammoniaque est toujours absorbée dans l'acide sulfurique titré, mais comme une certaine quantité de peroxyde non transformé peut neutraliser partiellement l'ammoniaque, nous avons, après chaque opération, traité la solution sulfurique par la potasse et dosé l'ammoniaque dégagée; cette dernière quantité représente NH_3 réellement formée; la différence avec le premier chiffre obtenu donne la quantité de peroxyde non transformé.

§ 2. *Résultats.* — Nous nous sommes bornés à effectuer quelques essais en maintenant le tube à nickel à la température

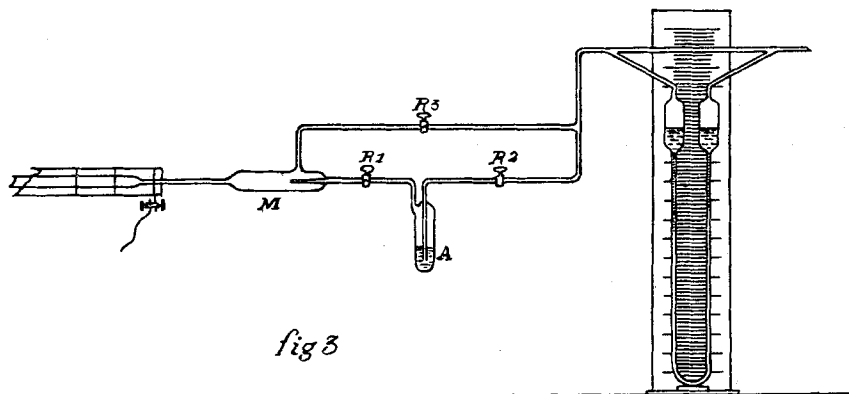


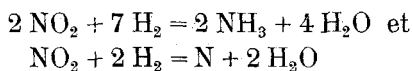
fig 3

constante de 280° et en faisant varier la vitesse du simple au double. Lorsque l'hydrogène est en léger excès, nous avons trouvé un rendement en ammoniaque de 25,8%; avec un très grand excès, le rendement s'élève à 39%. Ce dernier chiffre représente le rendement maximum observé; les autres résultats oscillent entre ces deux chiffres.

Quant à la quantité de peroxyde transformé, nous avons observé les faits suivants: Lorsque le courant d'hydrogène ou de peroxyde n'est pas très régulier, on retrouve en partie ce dernier dans les gaz, à la sortie du tube. Si, par contre, le courant d'hydrogène est rapide et régulier, le peroxyde est intégralement transformé.

Pour reconnaître la nature des produits de la réduction, autres que l'ammoniaque, nous avons fait passer le mélange gazeux

dans une ampoule plongée dans l'air liquide; dans ces conditions, il ne s'est condensé qu'un corps blanc, qui est de l'ammoniaque pure; en effet, en substituant à l'air liquide, le mélange neige carbonique-éther, il ne s'est dégagé aucun gaz condensable dans l'air liquide. Cet essai prouve donc que NO et N₂O ne figurent pas parmi les produits d'hydrogénation catalytique du peroxyde d'azote. D'autre part, dans l'un de nos essais, nous avons trouvé une assez grande proportion d'azote dans les gaz sortant du tube à nickel. La réduction du peroxyde d'azote se fait donc simultanément par les deux réactions:



avec des rendements en ammoniaque variant de 25 à 39%.

Résumé et conclusions.

1. Pour constater, à la pression atmosphérique, une décomposition appréciable de NO par la chaleur, il faut élever la température jusqu'à 575° et maintenir ce gaz à cette température pendant plusieurs heures, cela même en présence de catalyseurs (amiante platinée). Dans ces conditions, et contrairement à ce qui a lieu lorsqu'on opère sous pression, il ne s'est pas formé de quantité appréciable de protoxyde d'azote; les produits primaires de la décomposition sont constitués par de l'azote et de l'oxygène; par refroidissement, le dernier réagit sur le gaz NO non décomposé pour le transformer en NO₂.
2. La réduction des oxydes NO, N₂O, NO₂(N₂O₄) par l'hydrogène en présence de nickel s'opère simultanément par deux réactions: l'une aboutissant à l'ammoniaque, l'autre à l'azote.

Il est intéressant de constater que, pas plus dans l'hydrogénation de NO que dans celle de NO₂(N₂O₄), on n'a pu constater la présence de produits intermédiaires de réduction (N₂O, NO).

3. Dans toutes ces réactions, l'état du nickel joue un rôle important sur le rendement en ammoniaque. Nous avons reconnu cependant qu'il existe toujours un rendement optimum pour une certaine composition et une certaine vitesse de circulation du mélange gazeux sur le nickel.
4. Les températures de 250—300° paraissent être plus particulièrement favorables à la production d'ammoniaque. Au-dessous les réactions sont ralenties, au-dessus le nickel perd peu à peu

son activité et l'ammoniaque subit une décomposition sensible en ses éléments.

5. En comparant les différents oxydes au point de vue de leur réductibilité en ammoniaque, on constate que c'est l'oxyde NO qui fournit les meilleurs résultats (en moyenne 70% du gaz NO sont transformés en NH_3); le peroxyde donne 25 à 39%, et le protoxyde seulement 3 à 7%.
6. En raison de la formation, en proportions plus ou moins grandes, d'azote libre, laquelle constitue une perte en azote fixé, l'hydrogénation des oxydes d'azote, dans les conditions de nos expériences, n'est pas encore une opération bien avantageuse, sauf peut-être dans le cas de l'oxyde NO avec lequel les rendements en ammoniaque sont assez élevés et susceptibles certainement d'être encore améliorés par une étude plus systématique des conditions de réduction.

Ces recherches ont été effectuées au Laboratoire de Chimie technique de l'Université de Genève; nous tenons à remercier ici cordialement M. le Dr. *E. Briner* dont l'aimable collaboration a plus d'une fois abrégé notre travail.

Über das Vorkommen von Selenwasserstoff¹⁾ im Regen und im Schnee

von

Th. Gassmann.

(13. XII. 17.)

Selenwasserstoff kann an der durch Schwefeldioxyd bewirkten roten Fällung von Selen²⁾ erkannt werden. Mehr Beachtung verdient sein Entweichen als Gas, das durch Schwärzung von Bleiacetatpapier nachgewiesen werden kann. Beide Verfahren können zur Feststellung des Selenwasserstoffes im Regen- und Schneewasser in Anwendung gebracht werden. Höchst wahrscheinlich ist Selenwasserstoff nicht als solcher allein im Regen und Schnee vorhanden, sondern in Verbindung mit einer noch festzustellenden zweiten Komponente, über die ich in nächstfolgender Arbeit berichten werde.

¹⁾ Ist in gleicher Form ein Bestandteil des Eises.

²⁾ *Gmelin-Kraut's Handbuch der anorgan. Chemie.* 7. Aufl., 1, I, 756 (1907).

Experimenteller Teil.

Nachweis des Selenwasserstoffes im Regenwasser.

a) Durch Zersetzung mit Schwefeldioxyd.

1000 ccm in einer Kristallisierschale aufgefangenes und filtriertes Regenwasser werden in einem Becherglase auf dem Wasserbade auf 80 ccm eingengt und während 15 Minuten mit einem kräftigen Strom von Schwefeldioxyd behandelt. Nach einigen Stunden, insbesondere nach Stehenlassen über Nacht bemerkt man am Boden des Gefäßes einen rötlich-braunen, amorphen, in kleiner Menge auftretenden Niederschlag, der sich beim Abfiltrieren und Auswaschen mit Wasser flockenartig zusammenballt und analytisch bestimmt sich als Selen erweist. Hierfür eignet sich die von mir ausgearbeitete Methode¹⁾ zur qualitativen Bestimmung des Selen's: Oxydation des Selen's durch Königswasser zu seleniger Säure und Ausfällen desselben mittels Schwefelwasserstoff; Überführung dieses Niederschlages durch Behandeln mit rauchender Salpetersäure in Selensäure und Reduktion der letzteren mittels Chlorwasserstoffsäure zu seleniger Säure bzw. mittels Zinnchlorürlösung zu amorphem Selen.

Im Schneewasser lässt sich der Nachweis des Selenwasserstoffes in gleicher Weise ausführen.

b) Durch Schwarzfärbung von Bleiacetatpapier.

1000 ccm abfiltriertes Regenwasser werden in kleiner Kristallisierschale auf dem Wasserbade auf 100 ccm eingengt und *tropfenweise* mit einer konzentrierten, wässrigen Auflösung von Bariumchlorid versetzt. Der rasch sich einstellende graue amorphe Niederschlag wird über Nacht bis zum vollständigen Absetzen stehen gelassen, die Lösung alsdann abgegossen und der am Boden klebende Niederschlag durch Dekantation mittels Äther von anhaftendem Bariumchlorid befreit. Sobald vollständige Trocknung des Niederschlages im Exsikkator neben Natronkalk — Dauer 1 Stunde — eingetreten ist, wird derselbe mit etwas Wasser überschichtet, dieses mit konzentrierter Chlorwasserstoffsäure versetzt und das Gefäß mit einem mit Bleiacetatlösung befeuchteten Filtrierpapierstreifen bedeckt. Gewöhnlich tritt sofort Selenwasser-

¹⁾ Th. Gassmann, Die qualitat. und quantitat. Bestimmung des Selen's im Menschen- und Tierorganismus, im Harn und in Nahrungsmitteln Strassburg 1917.

stoffentwicklung ein, die nach vierundzwanzig Stunden dem Bleiacetatpapierstreifen eine schwarze Färbung verleiht.

Dasselbe Verfahren findet zum Nachweis des Selenwasserstoffes im Schneewasser statt.

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

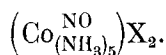
Über Nitroso-pentamminkobaltisalze

von

A. Werner und P. Karrer.

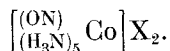
(15. XII. 17.)

J. Sand und *O. Genssler*¹⁾ haben vor einigen Jahren zwei Reihen von Salzen beschrieben, die bei der Einwirkung von Stickoxyd auf ammoniakalische Lösungen von Kobaltosalzen entstehen. Die eine Reihe ist schwarz, die andere rot, und beide entsprechen der einfachsten Verhältnisformel:



J. Sand und *O. Genssler* nehmen an, dass die beiden Reihen im Verhältnis von Valenzisomerie zueinander stehen. Um diese Annahme auf ihre Richtigkeit zu prüfen, resp. um festzustellen, welcher Art die beobachtete Isomerie ist, haben wir das Studium dieser Verbindungen wieder aufgenommen. Hierbei konnten wir die von *J. Sand* und *O. Genssler* in bezug auf die schwarze Reihe gemachten Angaben bestätigen, mussten dagegen feststellen, dass das über die rote Reihe Ausgesagte zum grössten Teile unrichtig ist.

Die schwarze Nitrosopentamminreihe entspricht der allgemeinen Formel:

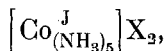


Das Chlorid, welches leicht rein erhalten wird, ist wasserfrei, und wenn es mit Alkohol und Äther gewaschen und verschlossen aufbewahrt wird, so ist es vollkommen beständig. Dagegen kann das Nitrat nicht rein erhalten werden; es zersetzt sich beim Aufbewahren, auch wenn es durch Waschen mit Alkohol und Äther von Ammoniak befreit worden ist. Das Sulfat ist noch viel unbeständiger und konnte nur mit dem roten Salz gemischt erhalten werden. Dagegen haben wir im Jodat ein sehr beständiges Salz

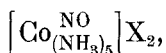
¹⁾ *J. Sand* und *O. Genssler*, A. 329, 196 (1903).

aufgefunden, welches infolge seiner Schwerlöslichkeit sehr leicht aus einer ammoniakalischen Lösung von Kobaltjodat zu gewinnen ist.

Über die Konstitution der schwarzen Nitrosopentamminkobaltreihe lässt sich folgendes aussagen. Aus ihrer Fähigkeit, mit Jod zu reagieren und dabei Jodopentamminkobaltisalze:



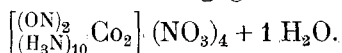
zu bilden, wie in einer früheren Untersuchung festgestellt worden ist, muss geschlossen werden, dass eine Verbindungsreihe:



vorliegt. Über die Bindungsweise der Gruppe: NO, kann auf Grund der zwischen den schwarzen Nitrosopentamminsalzen und den schwarzen Oxykobaltiaken bestehenden Analogie nur ausgesagt werden, dass sich die Nitrosogruppe in ähnlicher Bindung befindet, wie der Sauerstoff in den Oxykobaltiaken. Dadurch wird erklärt, warum die NO-Gruppe leicht unter Rückbildung von Verbindungen des zweiwertigen Kobalts abgegeben wird. Für die aus der Analogie der Nitrosopentamminkobaltsalze mit den Oxykobaltiaken abgeleitete Annahme, dass die Nitrosopentamminsalze bimolekular seien, liegt aber kein experimenteller Grund vor. Die Analogie in der Formulierung ist auch dann vorhanden, wenn man eine einfache Nitrosogruppe durch eine Nebenvalenzbindung an das Kobaltatom kettet.

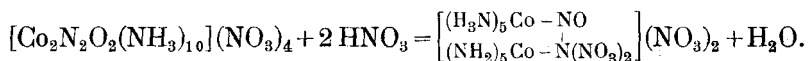
Wir haben auch versucht, durch Oxydationsmittel, z. B. durch Ozon, die Nitrosopentamminkobaltsalze in Nitrosopentamminkobaltisalze, die auch beim Stehen einer NO-gesättigten ammoniakalischen Lösung von Kobaltosalz entstehen, überzuführen, dabei aber festgestellt, dass die Nitrosopentamminkobaltsalze ganz unverändert bleiben. Ein tieferes Eindringen in das Wesen der Verbindungen war deshalb nicht möglich, und die einfache Formel entspricht somit vorläufig den experimentellen Tatsachen am besten. Die Verbindungen sind daher als Nitrosopentamminkobaltsalze zu bezeichnen.

Die roten Nitrosopentamminkobaltisalze zeigen folgendes Verhalten. Das leicht rein darzustellende Nitrat entspricht der von *J. Sand* und *O. Gensler* angegebenen Zusammensetzung:

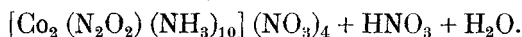


Dagegen sind die Angaben über das Verhalten dieser Verbindung, im besonderen diejenigen über die Einwirkung von Säuren, un-

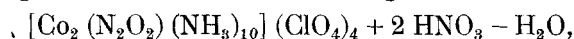
richtig. Die Autoren geben an, dass ein Molekül des Nitrats beim Behandeln mit 20⁰/oiger Salpetersäure mit 2 Molekülen Salpetersäure unter Abgabe von Wasser nach folgender Gleichung reagiere:



Diese Angabe ist vollständig unrichtig. Versetzt man die wässrige Lösung des Nitrats mit 20⁰/oiger Salpetersäure, so scheidet sich eine orangefarbige Verbindung aus, welche in der Farbe wesentlich heller ist, als das gewöhnliche Nitrat. Es hat sich gezeigt, dass ein saures Nitrat vorliegt, dem folgende Zusammensetzung zukommt:



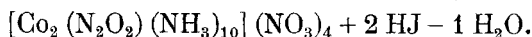
Das Wasser wird beim Stehen über Chlorcalcium rasch abgegeben. Bei der Einwirkung von Überchlorsäure auf rotes Nitrosopentamminkobaltnitrat wollen *J. Sand* und *O. Genssler* eine Verbindung erhalten haben, welche folgender Formel entspricht:



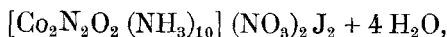
also auch wieder durch Wasserabspaltung entstanden sein soll. Beim Fällen der wässrigen Lösung des Nitrats mit 30⁰/oiger Überchlorsäure haben wir ein rotbraunes Salz erhalten, welches nach dreimaligem Umfällen mit Überchlorsäure rein war. Das Salz ist das dem sauren Nitrat entsprechende saure Perchlorat und entspricht der Formel:



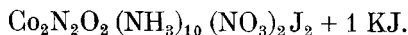
Aus einer Lösung des Nitrats mit Jodkalium und Salpetersäure soll eine Verbindung entstehen, welche folgende Formel hat:



Wir haben festgestellt, dass dabei keine einheitliche Verbindung entsteht, indem der Jodgehalt zwischen 22 und 38⁰/o schwankt. Beim Umfällen mit Jodkalium erhält man häufig Produkte, die etwa 31⁰/o Jod enthalten und die in ihrer Zusammensetzung etwa der Formel:

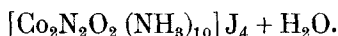


entsprechen. Es ist aber nicht sicher, ob hier ein einheitliches Nitratjodid oder ein Gemenge vorliegt. Mit Jodkalium entsteht aus dem neutralen Nitrat nach *J. Sand* eine Verbindung:

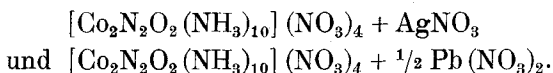


Wir haben in dem gefällten Produkt, welches erst nach mehrmaligem Umfällen rein war, kein Kalium finden können.

Beim Umfällen nimmt der Jodgehalt der Verbindung zu, bis er bei etwa 54,5% das Maximum erreicht. Das so gewonnene Salz entspricht der Formel:

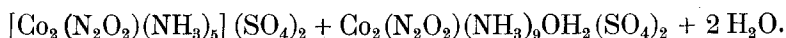


Die Angaben von *J. Sand* und *O. Genssler* sind somit falsch. Auch die Angaben über Additionsverbindungen des Nitrats mit Silbernitrat und Bleinitrat konnten wir nicht bestätigen. Diese Additionsverbindungen sollen folgenden Formeln entsprechen:



Wir erhielten zwar beim Fällen mit Silbernitrat resp. mit Bleinitrat Niederschläge, welche Silbernitrat resp. Bleinitrat enthielten, aber die Zusammensetzung variierte in weiten Grenzen. Die Silberverbindung enthielt 5,50—14,88% Silber und die Bleiverbindung 10,76—16,55% Blei. *J. Sand* und *O. Genssler* haben 14,33% Silber und in der Bleiverbindung 14,03% Blei gefunden, während sich für die aufgestellten Formeln 14,1% Silber und 13,59% Blei berechnen. Wir wollen nicht bestreiten, dass solche Verbindungen bestehen können, jedenfalls ist uns aber die Gewinnung von reinen Verbindungen dieser Art nicht möglich gewesen.

Sehr verwickelte Verhältnisse zeigt das rote Nitrosopentamminkobaltsulfat. Wie schon *J. Sand* und *O. Genssler* hervorgehoben haben, ist das aus ammoniakalischer Kobaltsulfatlösung und Stickoxyd entstehende rote Salz kein reines rotes Nitrosopentamminkobaltsulfat. Sie nehmen an, dass dabei eine Doppelverbindung von folgender Zusammensetzung entstehe:



Für das Salz fanden diese Autoren:

Co 21,15; N 28,65; S 11,68%

Wir haben gefunden: Co 20,62; N 26,40; S 11,52

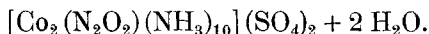
Ein umkristallisiertes Produkt

ergab folgende Werte: Co 20,59; N 26,53;
26,56.

Unsere Analysen stimmen somit mit denjenigen von *J. Sand* und *O. Genssler* nicht überein.

Wir haben uns nicht weiter damit beschäftigt, die Natur des dem roten Nitrosopentamminkobaltsulfat beigemischten Produktes festzustellen, sondern haben nur die Reindarstellung des Sulfates

versucht. Diese gelingt durch Umsatz des Nitrats mit Nitronsulfat. Das reine Sulfat entspricht folgender Zusammensetzung:



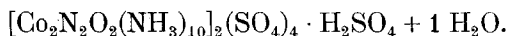
Das Sulfat ist recht unbeständig, denn beim Stehen der wässrigen Lösung scheidet sich Kobaltoxyd ab.

Aus dem Sulfat soll beim Behandeln seiner Lösung in 20%iger Schwefelsäure mit 20%iger Salpetersäure ein Kondensationsprodukt entstehen, dem folgende Formel zugeschrieben wird:

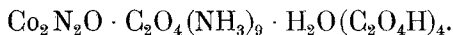


Wir haben gefunden, dass man durch einmaliges Fällern nach der gegebenen Vorschrift Fällungen erhält, die einen wechselnden Schwefelsäuregehalt zeigen (1.81—4.03% S). Wird aber das Salz aus kalter wässriger Lösung mit Salpetersäure umgefällt, so entsteht das saure Nitrat der roten Reihe. Die erste Fällung ist somit einfach nicht rein, was ja häufig bei solchen Fällungsreaktionen zu beobachten ist.

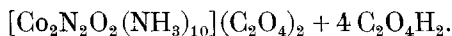
Ein saures Sulfat der roten Nitrosoreihe wird erhalten, wenn man das saure Nitrat mit Nitronsulfat umsetzt und die entstandene dunkelrote Lösung mit Alkohol und Äther versetzt. Das saure Sulfat entspricht der Zusammensetzung:



Aus dem Sulfat soll beim Übergießen mit Oxalsäure ein kompliziertes saures Oxalat einer kondensierten Oxalreihe entstehen:



Wir haben festgestellt, dass aus dem Nitrat und dem Sulfat mit Oxalsäure dieselbe Verbindung entsteht. Es ist ein übersaures Oxalat, dem folgende Zusammensetzung zukommt:



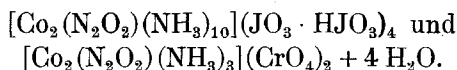
Aus dem sauren Oxalat kann man durch Neutralisieren mit Ammoniak das neutrale Oxalat:



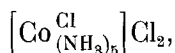
darstellen.

Überblicken wir nun die von *J. Sand* und *O. Genssler* gemachten Angaben, die sich, was die roten Nitrosopentamminsalze betrifft, in der grossen Mehrzahl als falsch erwiesen haben, so kann man nur bedauern, dass solche unfertige Arbeiten veröffentlicht werden können.

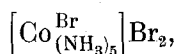
Inbezug auf die rote Nitrosopentamminkobaltreihe sei erwähnt, dass wir noch ein saures Jodat, welches sich durch grosse Beständigkeit auszeichnet, und ein Chromat haben darstellen können. Die Salze entsprechen folgenden Formeln:



Inbezug auf das chemische Verhalten der roten Reihe ist folgendes hervorzuheben. Wird das Nitrat in konzentrierter Salzsäure aufgelöst, so kristallisiert, wie schon *J. Sand* mitgeteilt hat, ein violettes Pulver von Chloropentamminkobaltchlorid:



aus. Ähnlich erhält man Bromopentamminkobaltbromid:

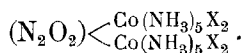


beim Auflösen des Nitrats in konzentrierter Bromwasserstoffsäure, und in gleicher Weise entsteht Nitratopentamminkobaltsalz, wenn man das Nitrat mit 80%iger Salpetersäure behandelt. Auch Nitropentamminkobaltnitrat kann man erhalten, wie *J. Sand* beobachtet hat und wir bestätigen können, wenn man eine mit Stickoxyd gesättigte ammoniakalische Lösung von Kobaltnitratlösung stehen lässt. Aus den entsprechenden Lösungen von Kobaltsulfat resp. Kobaltchlorid erhält man Xanthosulfat und Chlorid.

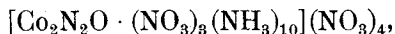
Nach diesen Resultaten kann es keinem Zweifel unterliegen, dass in den roten Nitrosopentamminkobaltsalzen eine Verbindungsreihe vorliegt, welche den Acidopentamminsalzen zuzurechnen ist. Da sich allgemein saure Salze der Formel:



bilden, so ist die Molekularformel zu verdoppeln. Die Verbindungen sind somit im Sinne von folgender Formel aufzufassen:



Wir haben uns bemüht, in das Wesen des noch unbekannten Radikals N_2O_2 tiefer einzudringen, bis jetzt aber ohne grossen Erfolg. Durch Säuren wird das Radikal N_2O_2 jedenfalls als $\text{N}_2\text{O}_2\text{H}_2$ ausgespalten. Diese Verbindung ist aber so unbeständig, dass sie sofort unter Wasserabspaltung in N_2O zerfällt. Die Angabe von *J. Sand*: „Übergiesst man das rote Pentamminnitrosokobaltnitrat mit 68%iger kalter Salpetersäure, so entstehen zunächst die glänzenden Blättchen der Säureverbindung

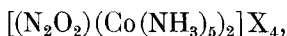


die sich nach kurzer Zeit in ein violett-hochrotes Pulver von Pentamminnitrato-kobaltnitrat verändern. Es entweicht dabei kein NO-Gas. Das salpetersaure Filtrat enthält also die den beiden Komplexen zugrunde liegende Säure $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$ “, ist unrichtig. Wir haben folgendes festgestellt. Übergiesst man das rote Nitrat mit Salpetersäure, so entsteht das saure Nitrat:



welches durch zu schwache Salpetersäure (60—70%) nicht weiter verändert wird. Verwendet man dagegen stärkere Salpetersäure, so wird das saure Nitrat in Nitratopentamminkobaltnitrat übergeführt. Dabei tritt aber N_2O -Entwicklung ein, so dass sich die Verbindung $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$ nicht unverändert in der Lösung befindet. Wir haben uns in der Tat, sowohl durch Spaltung mit Säuren als auch mit Alkali vergebens bemüht, die Verbindung $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$ zu isolieren. Da diese Verbindung untersalpetrige Säure sein konnte, so haben wir auch versucht, durch Einwirkung von Silberhyponitrit auf Chloropentamminkobaltnitrat die Reihe synthetisch darzustellen, aber ohne Erfolg. Es konnte dabei nur Aquopentamminkobaltsalz isoliert werden.

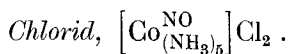
Wir können somit über die Konstitution der Komponente N_2O_2 nichts Bestimmtes aussagen und wir müssen uns damit begnügen, die rote Verbindungsreihe als:



zu formulieren und sie als Dinitrosopentamminkobaltisalze zu bezeichnen.

Experimenteller Teil.

I. Schwarze Nitrosopentamminkobaltsalze.



Nach der Vorschrift von *Sand* wurden 17 gr kristallisiertes Kobaltchlorid in 25 gr Wasser aufgelöst und die heisse Lösung in 85 gr konzentriertes Ammoniak gegossen. Die filtrierte Lösung wurde bei gewöhnlicher Temperatur unter Luftabschluss mit Stickoxydgas gesättigt, und die nach wenigen Minuten abgeschiedenen schwarzen Kristalle abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen. Die Analyse des im Vacuumexsikkator getrockneten Salzes ergab:

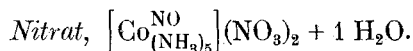
0.1048 gr Substanz gaben 0.0664 gr CoSO_4 .		
Berechnet für $[\text{Co}_2\text{N}_2\text{O}_2(\text{NH}_3)_{10}]\text{Cl}_4$.		
Co	24.08	Gefunden. 24.11

Das mit Alkohol und Äther gewaschene, in verkorkten Flaschen aufbewahrte Präparat ist vollkommen beständig; auch nach mehreren Monaten konnte keine Spur von beginnender Rotfärbung, d. h. von Umwandlung in die isomere rote Form beobachtet werden. Eine zweite Probe, die nicht mit Alkohol und Äther, sondern mit konzentriertem Ammoniak gewaschen und auf einem Tonteller mit Uhrglas bedeckt, aufbewahrt wurde, zeigte schon nach 24 Stunden Spuren von Rotfärbung, und nach ca. 3 Wochen war sie vollständig in ein rotes Pulver verwandelt. Die Substanz roch während dieser Zeit beständig nach Ammoniak, sodass mit dem Umwandlungsprozess der schwarzen in die rote Form eine partielle Zersetzung des Chlorids stattfindet. Dies wurde bestätigt durch eine Analyse des nach 3 Wochen entstandenen roten Pulvers:

0.0734 gr Substanz gaben 0.0644 gr CoSO_4 .	
Somit gefunden Co 33.38%.	

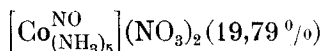
Da das unzersetzte schwarze Chlorid 24.08% und Kobaltchlorid ca. 45% Co enthalten, so muss sich etwa die Hälfte des Pentamminnitrososalzes zersetzt haben.

Um festzustellen, ob das Licht einen Einfluss auf die Umwandlung der schwarzen in die rote Farbe ausübt, wurden verschiedene Proben in Präparatengläschen, mit Watte lose verstopft, rotem, gelbem, grünem, und blauem Licht ausgesetzt. Am dritten Tage zeigte sich bei allen Proben beginnende Rotfärbung, und zwar ganz oben am Wattedropfen. Das Licht spielt somit beim Übergang des schwarzen in das rote Isomere keine Rolle, sondern der Grund ist in der Feuchtigkeit zu suchen. Dies stimmt damit überein, dass die schwarze Reihe der Nitrosopentamminkobaltsalze gegen Wasser, Säuren und Basen ausserordentlich unbeständig ist, indem die Salze sofort unter Bildung von Ammoniak, Stickoxyd und Kobaltosalzen zersetzt werden.



Das schwarze Nitrat kann, was schon *Sand* angegeben hat, nicht rein erhalten werden. Die braunschwarzen Kristalle zersetzten sich, auch wenn sie mit Alkohol und Äther gewaschen sind, sehr rasch, was am Ammoniakgeruch erkennbar ist. Eine Kobaltanalyse, die eine Stunde nach dem Absaugen der schwarzen

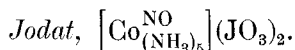
Kristalle ausgeführt wurde, ergab 20.68% Co, also schon ca. 1% mehr, als der Formel:



entspricht.

Sulfat.

Das Sulfat ist noch viel unbeständiger als das Nitrat und konnte nur im Gemenge mit dem roten Isomeren erhalten werden.



Das durch Auflösen von Kobaltkarbonat in einer warmen Lösung von Jodsäure erhaltene Kobaltjodat ist ziemlich leicht löslich in konzentriertem Ammoniak. Sorgfalt ist darauf zu verwenden, dass die ammoniakalische Lösung mit der Luft möglichst wenig in Berührung kommt, weil sonst sofort Oxydation eintritt und die Lösung gelbbraun wird.

Die hellrote, ammoniakalische Lösung von Kobaltjodat wurde hierauf nach der üblichen Methode unter Luftabschluss mit Stickoxyd gesättigt. Fast sofort beginnt die Ausscheidung eines schwarzbraunen, kristallinischen Pulvers. Nach etwa 10 Minuten wird es abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und im Vacuum-exsikkator getrocknet. Die Analyse ergab:

	0.1176 gr Substanz	— 0.0346 gr CoSO ₄ .	
	0.1152 gr Substanz	0.1028 gr AgJ.	
Berechnet für	$\left[\text{Co}_{(\text{NH}_3)_5}^{\text{NO}} \right] (\text{JO}_3)_2.$		Gefunden.
Co	11.24		11.18
J	48.47		48.22.

Das Jodat ist vollkommen beständig, wenn es unter Abschluss von Feuchtigkeit aufbewahrt wird, und gleicht in seinen Eigenschaften durchaus dem schwarzen Chlorid.

Versuche zur Darstellung von schwarzem Bromid, Jodid, Cyanid und Chlorat.

Gibt man eine Lösung von Kobaltbromid in überschüssiges Ammoniak, so fällt augenblicklich ein hellroter Niederschlag aus. Er besteht aus



und löst sich im überschüssigen Ammoniak erst auf, wenn längere Zeit Luft durch die Flüssigkeit geleitet wird. Die Lösung ist dann

braun. Wird sie aber mit Stickoxydgas gesättigt, so fällt kein Pentamminnitrososalz aus.

Kobaltjodid gibt mit Ammoniak einen roten Niederschlag, der sich beim Aufkochen in überschüssigem Ammoniak auflöst. Auch aus dieser braunen Lösung konnte kein Nitrosopentamminsalz gewonnen werden.

Kobaltchlorat ist in überschüssigem wässrigem Ammoniak leicht löslich. Beim Einleiten von Stickoxydgas scheidet sich aber kein Nitrosopentamminsalz aus. Auch Kobaltcyanid ist in überschüssigem Ammoniak mit gelber Farbe löslich. Allein auch aus dieser Lösung konnte kein schwarzes Salz isoliert werden.

II. Dinitrosodekammindikobaltreihe, $[\text{Co}_2(\text{N}_2\text{O}_2)(\text{NH}_3)_{10}]\text{X}_4$.

Nitrat, $[\text{Co}_2(\text{N}_2\text{O}_2)(\text{NH}_3)_{10}](\text{NO}_3)_4$.

175 gr Kobaltnitrat werden nach *J. Sand* in 220 gr siedendem Wasser aufgelöst und die in 750 ccm konzentriertes Ammoniak eingegossene heisse Lösung gut verschlossen stehen gelassen. Nach 12 Stunden wird unter vollständigem Luftabschluss ca. $1\frac{1}{2}$ bis 2 Stunden Stickoxydgas in die Lösung eingeleitet und dann das ausgefallene rote, kristallinische Pulver abgesaugt. Es wird aus heissem Wasser umkristallisiert, wobei sich ein Teil unter Abscheidung von Kobaltoxyd zersetzt. Beim Umkristallisieren aus nicht zu heisser Lösung ist die Zersetzung geringer.

Die Ausbeute war bei verschiedenen Darstellungen sehr ungleich und scheint wesentlich von der Reinheit des Stickoxydgases und von der Dauer der Einwirkung dieses Gases auf die ammoniakalische Kobaltnitratlösung abzuhängen. Oft war das rote Salz auch stark verunreinigt mit schwarzem Salz, wodurch die Ausbeute sehr schlecht wurde.

0.2308 gr Substanz (lufttrocken) gaben 0.1164 gr CoSO_4 .

Berechnet für $[\text{Co}_2(\text{N}_2\text{O}_2)(\text{NH}_3)_{10}](\text{NO}_3)_4$.	Gefunden
Co 19.22	19.18.

Das rote Nitrat lässt sich aus der wässrigen Lösung durch Natriumnitrat umfällen.

Analyse des umgefällten Salzes:

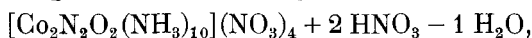
0.1300 gr Substanz gaben 0.0660 gr CoSO_4 .

0.1142 gr Substanz gaben bei 85° getrocknet (3 Std.) 0.0035 gr H_2O .

Berechnet für $[\text{Co}_2(\text{N}_2\text{O}_2)(\text{NH}_3)_{10}](\text{NO}_3)_4$.	Gefunden
Co 19.22	19.31
H_2O 2.93	3.06

Saures Nitrat.

Aus der wässrigen Lösung des roten Nitrats fällt 20—25%ige Salpetersäure eine orangefarbige Substanz aus, deren Farbe heller ist als diejenige des gewöhnlichen Nitrats. Nach *Sand* sollte diese Verbindung folgender Formel entsprechen:



was unrichtig ist.

0.2546 gr lufttrockene Substanz gaben 0.1158 gr CoSO_4 .

0.0733 gr lufttrockene Substanz gaben 23.8 ccm Stickgas bei 719 mm Dr. und 19° C.

Berechnet für $[\text{Co}_2(\text{NO})_2(\text{NH}_3)_{10}](\text{NO}_3)_4 + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$.		Gefunden
Co	17.41	17.32
N	35.14	35.07

Das saure Nitrat verliert schon innerhalb weniger Stunden beim Stehen über Chlorcalcium im Exsikkator das Hydratwasser, wobei die Farbe des Salzes etwas dunkler wird.

0.2220 gr Substanz (getrocknet) gaben 0.1052 gr CoSO_4 .

0.1556 gr Substanz gaben 0.0730 gr CoSO_4 .

0.1708 gr verloren über Chlorcalcium 0.0046 gr Wasser.

Berechnet		Gefunden	
Co	17.89	18.00,	17.86
H ₂ O	2.66	2.69.	

Wird das Salz im Exsikkator über Phosphorpentoxyd stehen gelassen, so zeigt sich eine viel grössere Gewichtsabnahme:

0.1706 gr Substanz verloren an Gewicht nach 12 Stunden 0.0076 gr
nach 36 Stunden 0.0086 gr;

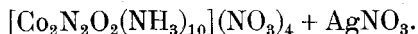
nachher war das Salz konstant.

Gewichtsabnahme somit 5.04%.

Es ist wahrscheinlich, dass hierbei nicht nur das Kristallwasser, sondern auch HNO_3 abgegeben wird.

Additionsprodukt von rotem Nitrat mit Silbernitrat.

Beim Vermischen einer wässrigen Lösung des roten Nitrats mit Silbernitratlösung kristallisiert ein braungelber Körper aus, dem nach *J. Sand* folgende Formel zukommt:



Viele Analysen ergaben, dass eine solche Verbindung nicht rein erhalten werden kann. Die Substanz ist in Wasser ziemlich leicht löslich und kann mit Silbernitrat umgefällt werden. Die Versuche, durch wiederholtes Umfällen ein einheitliches Produkt zu erhalten, blieben ohne Erfolg, denn bei jeder neuen Umfällung wurden andere Resultate erhalten:

I. Darstellung.

0.1538 gr Substanz gaben 0.0268 gr AgCl = 13.11 % Ag.
0.0884 gr Substanz gaben 0.0153 gr AgCl = 13.00 % Ag.

II. Darstellung.

0.2036 gr Substanz gaben 0.1226 gr AgCl = 14.88 % Ag.
0.1010 gr Substanz gaben 0.0608 gr AgCl = 14.87 % Ag.

III. Darstellung, 2. Umfällung.

0.1544 gr Substanz gaben 0.0276 gr AgCl = 13.63 % Ag.

IV. Darstellung, 2. Umfällung.

0.0763 gr Substanz gaben 0.0056 gr AgCl = 5.50 % Ag.

V. Darstellung, 1. Umfällung.

0.2643 gr Substanz gaben 0.0336 gr AgCl = 9.59 % Ag.

V. Darstellung, 2. Umfällung.

0.1522 gr Substanz gaben 0.0152 gr AgCl = 7.58 % Ag.

V. Darstellung, 3. Umfällung.

0.1410 gr Substanz gaben 0.0238 gr AgCl = 12.66 % Ag.
0.1337 gr Substanz gaben 0.0214 gr AgCl = 12.02 % Ag.

Die braunen Nadeln sind somit keine einheitliche Verbindung, sondern wahrscheinlich ein Gemenge von verschiedenen Additionsprodukten.

Additionsprodukt von rotem Nitrat und Bleinitrat.

Auch mit Bleinitrat erhält man aus der Lösung des roten Nitrats eine Fällung, doch konnte trotz wiederholtem Umfällen keine einheitliche Verbindung isoliert werden.

- I. 0.1686 gr Substanz gaben 0.0388 gr PbSO₄ = 15.71 % Pb.
- II. 0.3200 gr Substanz gaben 0.0785 gr PbSO₄ = 16.55 % Pb.
0.3200 gr Substanz gaben 0.1177 gr CoSO₄ = 14.11 % Co.
- III. 0.1950 gr Substanz gaben 0.0316 gr PbSO₄ = 11.09 % Pb.
0.2220 gr Substanz gaben 0.0350 gr PbSO₄ = 10.76 % Pb.
- IV. 0.1694 gr Substanz gaben 0.0360 gr PbSO₄ = 14.56 % Pb.
0.1694 gr Substanz gaben 0.0666 gr CoSO₄ = 14.96 % Co.

Saures Perchlorat, [Co₂N₂O₂(NH₃)₁₀](ClO₄)₄ · HClO₄ + 1 H₂O.

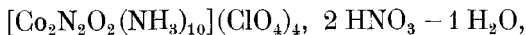
30%ige Überchlorsäurelösung fällt aus einer kalten konzentrierten Lösung des roten Nitrats ein rotbraunes Pulver, das aber erst nach dreimaligem Umfällen mit Überchlorsäure rein erhalten wird. Es hat dann folgende Zusammensetzung:

0.9260 gr Substanz gaben 0.0338 gr CoSO_4 .

0.1850 gr Substanz gaben 0.1530 gr AgCl .

Berechnet für $[\text{Co}_2(\text{NO})_2(\text{NH}_3)_{10}](\text{ClO}_4)_4 \text{HClO}_4 + 1 \text{H}_2\text{O}$			Gefunden
Co	13.65		13.87
Cl	20.51		20.45

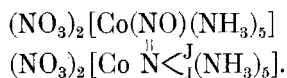
Die Angabe von *J. Sand*, dass dabei eine Verbindung:



entstehe, ist somit unrichtig.

Über die Einwirkung von Jodkalium und Salpetersäure auf das Nitrat.

Aus den wässrigen Lösungen des Nitrats wird je nach den Bedingungen durch Jodkalium und Salpetersäure eine braungelbe oder eine hell- bis dunkelgrüne Substanz ausgefällt. Die braungelbe Verbindung entsteht, wenn man verdünnte, ca. 20%ige Salpetersäure anwendet; die grüne Verbindung wird erhalten, wenn die Säure konzentriert ist. *J. Sand* hat die braungelbe Verbindung untersucht und ihr folgende Formel zugewiesen:



Wir konnten keine einheitliche Verbindung isolieren, denn die Zusammensetzung der Niederschläge wechselte bei den verschiedenen Darstellungen und Umfällungen in weiten Grenzen, wie folgende Zusammenstellung zeigt.

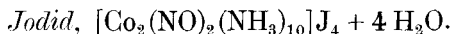
Fällungen:		1.	2.	3.	4.	5.
I. Versuch	J	24.71% 24.65%	38.0%	31.40%		
	Co			14.64%		
	N			24.70%		
II. Versuch	J	22.8%	29.7%	38.7%	31.74%	34.9%
	Co				14.87%	
III. Versuch	J	30.38%	23.33%			
	Co	14.6%				

Beim Ausfällen mit Jodkalium und starker Salpetersäure entsteht eine grüne Substanz, die unzweifelhaft ein Perjodid ist, wie schon die tiefe Farbe erkennen lässt. Dieses Perjodid ist sehr unbeständig und gibt sehr leicht Jod ab. Eine genaue Analyse war nicht möglich, doch konnte der Jodgehalt zu etwa 47% festgestellt werden.

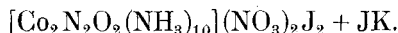
Da das umgefällte, orangegelbe Salz wiederholt einen Jodgehalt von ca. 31% ergab, so wurde eine Probe durchanalysiert.

Berechnet für	$\text{Co}_2(\text{NO})_2(\text{NH}_3)_{10}(\text{NO}_3)_2\text{J}_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$	Gefunden
Co	14.75	14.64
J	31.80	31.40
N	24.53	24.70

Es ist möglich, dass das analysierte Produkt zufällig ein bestimmtes Nitratjodid ist, es kann aber auch hier ein Gemenge vorliegen.



Für die aus einer wässrigen Lösung des Nitrats mit Jodkalium ausgefällte Verbindung hat *J. Sand* folgende Formel aufgestellt:



Diese Formel ist unrichtig; denn die Verbindung enthält kein Kalium. Sie wird erst nach mehrmaligem Umfällen mit Jodkalium rein erhalten, wobei die Lösung ganz konzentriert sein muss. Am besten verfährt man so, dass man die konzentrierte Lösung des Salzes auf Jodkaliumkristalle giesst. Es scheidet sich dann beinahe die ganze Menge der Verbindung als braungelber, flockiger Niederschlag ab.

Nach dem 1. Umfällen wurden gefunden 40.02% J.

Nach dem 2. Umfällen wurden gefunden 50.92% J.

Nach dem 3. Umfällen wurden gefunden 54.39% J.

Nach dem 4. Umfällen wurden gefunden 54.50% J.

Nachdem Konstanz im Jodgehalt eingetreten war, wurde das Salz analysiert. Es ergab folgende Resultate:

0.0742 gr Substanz gaben 0.0730 gr AgJ.

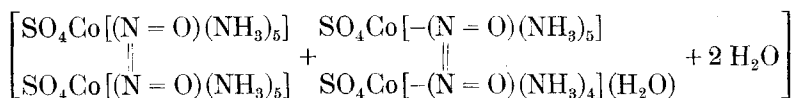
0.0641 gr Substanz gaben 10.8 ccm N bei 719 mm und 21°.

0.0674 gr Substanz gaben 0.0266 gr CoSO_4 .

Berechnet für	$[\text{Co}_2(\text{NO})_2(\text{NH}_3)_{10}]\text{J}_4 + 4 \text{H}_2\text{O}.$	Gefunden
N	18.11	18.04
J	54.71	54.51
Co	12.71	12.76.



100 gr kristallisiertes Kobaltsulfat wurden in 125 gr siedendem Wasser aufgelöst und die heisse Lösung in 450 gr konzentriertes Ammoniak gegossen. Nach 12 Stunden wurde in die filtrierte Lösung während etwa einer Stunde Stickoxyd eingeleitet. Es schied sich ein rotes, kristallinisches Pulver ab, das abgesaugt und mit konzentriertem Ammoniak gewaschen wurde. Unsere Analysen stimmen nicht mit denjenigen von *J. Sand* und *O. Genssler*, welche zu folgender Formel geführt haben:



überein. Die Analysen unserer mit Alkohol und Äther gewaschenen, lufttrockenen Substanz ergaben:

0.0702 gr Substanz gaben 0.0376 gr CoSO_4 .
 0.0658 gr Substanz gaben 16 ccm N bei 722 mm und 19°.
 0.1306 gr Substanz gaben 0.1098 gr BaSO_4 .

Daraus ergibt sich:

Co = 20.62	Analysen von <i>J. Sand</i> und <i>O. Genssler</i> :	Co 21 15
N = 26.40		N 28.65
S = 11.52		S 11.68.

Beim Versuch, das Salz durch Umkristallisieren aus heissem Wasser zu reinigen, zersetzte es sich zum grössten Teil. Das umkristallisierte Produkt gab folgende Analysenresultate:

0.0730 gr Substanz gaben 0.0400 gr CoSO_4 .
 0.0976 gr Substanz gaben 24 ccm N bei 20° und 721 mm.
 Co = 20.59
 N = 26.53.

Diese Zahlen stimmen mit denjenigen des nicht umkristallisierten Salzes überein.

Der Versuch, das Sulfat aus der gesättigten, wässrigen Lösung durch Ammonsulfat auszufällen, hatte keinen Erfolg. Es entstand keine Fällung, wohl aber vertiefte sich die Farbe der Lösung, was vielleicht darauf hindeutet, dass das Sulfat mit Ammonsulfat eine sehr leicht lösliche Additionsverbindung bildet. Dagegen gelang es, reines Sulfat durch Umsatz des Nitrats mit Nitronsulfat darzustellen.

5 gr Nitron wurden in der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure aufgelöst (16 ccm n/10 H_2SO_4) und die filtrierte Lösung von Nitronsulfat hierauf mit einer Lösung von

2.5 gr $[\text{Co}_2\text{N}_2\text{O}_2(\text{NH}_3)_{10}](\text{NO}_3)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

vermischt, worauf sich sofort schwerlösliches Nitronnitrat ausschied. Dieses wurde abfiltriert und das klare, dunkelrote Filtrat mit Alkohol und Äther versetzt, worauf ein kristallinisches Pulver des Sulfats ausfiel. Dieses wurde abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und lufttrocken analysiert. Analysen:

I. Darstellung.

0.1220 gr Substanz gaben 0.0666 gr CoSO_4 .
 0.0844 gr Substanz gaben 0.0458 gr CoSO_4 .
 0.1632 gr Substanz gaben 0.1308 gr BaSO_4 .
 0.0932 gr Substanz gaben 24 ccm N bei 18°C und 728 mm Dr.

II. Darstellung.

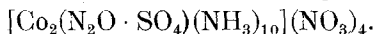
0.1024 gr Substanz gaben 0.0550 gr CoSO_4 .
 0.1682 gr Substanz gaben 0.1354 gr BaSO_4 .
 0.0952 gr Substanz gaben 25 ccm N bei 18°C und 732 mm Dr.

Berechnet für $[\text{Co}_2(\text{NO})_2(\text{NH}_3)_{10}](\text{SO}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.		Gefunden	
		I. Darstellung.	II. Darstellung.
Co	20.48	20.77	20.44
N	29.21	28.83	29.00
S	11.10	10.99	11.05

Das Sulfat ist in Wasser schwer löslich; 1 gr löst sich in ca. 220 ccm Wasser. Durch Verdunsten der wässrigen Lösung kann es nicht umkristallisiert werden, weil es sich beim Stehen der Lösung unter Abscheidung von Kobaltoxyd zersetzt.

Über die Einwirkung von Salpetersäure auf die schwefelsaure Lösung von rotem Sulfat.

J. Sand und *O. Genssler* geben an, dass bei der Einwirkung von 20%iger Salpetersäure auf die 20%ige schwefelsaure Lösung von rotem Pentamminnitrosokobaltsulfat ein „Kondensationsprodukt“ von nachstehender Zusammensetzung entstehe:



Bei wiederholten nach dieser Vorschrift ausgeführten Versuchen konnte kein einheitliches Produkt erhalten werden. Zwei Analysen ergaben:

I. 0.1210 gr Substanz gaben 0.0540 gr CoSO_4 .
 0.1166 gr Substanz gaben 29 ccm N bei 20° und 726 mm Druck.
 0.1402 gr Substanz gaben 0.0186 gr BaSO_4 .
 II. 0.0930 gr Substanz gaben 0.0420 gr CoSO_4 .
 0.1452 gr Substanz gaben 0.0426 gr BaSO_4 .
 0.0832 gr Substanz gaben 23 ccm N bei 734 mm Dr. und 22°C .

I.		II.	
Co	16.98%	Co	17.04%
N	27.51	N	30.47
S	1.81	S	4.03

Das Atomverhältnis ergab, dass die Fällungen nicht einheitlich waren. Wurden aber die Niederschläge in Wasser gelöst und abermals mit verdünnter Salpetersäure ausgefällt, so gelangte man zu einem schwefelsäurefreien Produkt, das sich durch seine Eigenschaften als saures Nitrat erwies.

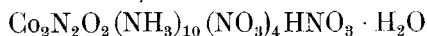
Daraus ist zu schliessen, dass bei der ersten Fällung nicht alle SO_4 -Ionen durch NO_3 -Ionen ersetzt werden.

Auch aus reinem Sulfat erhält man mit Salpetersäure saures Nitrat. Löst man nämlich reines Sulfat in 10%iger Schwefelsäure und gibt zur klaren Lösung 20%ige Salpetersäure, so entsteht sofort ein flockiger, orangeroter Niederschlag, der schon nach der ersten Fällung keinen Schwefel mehr enthält und reines, saures Nitrat ist.

0.0894 gr Substanz gaben 0.0408 gr CoSO_4 .		
0.0750 gr Substanz gaben 0.0344 gr CoSO_4 .		
0.0716 gr Substanz gaben 23 ccm N bei 22° und 735 mm Druck.		
Berechnet für $[\text{Co}_2\text{N}_2\text{O}_2(\text{NH}_3)_{10}](\text{NO}_3)_4 \cdot \text{HNO}_3, \text{H}_2\text{O}$.		Gefunden
Co	17.41	17.36, 17.45
N	35.15	35.15.

Saures Sulfat, $[\text{Co}_2\text{N}_2\text{O}_2(\text{NH}_3)_{10}]_2(\text{SO}_4)_4, \text{H}_2\text{SO}_4, 4 \text{H}_2\text{O}$.

Um dieses saure Sulfat darzustellen, wird eine konzentrierte Lösung des sauren Nitrats,

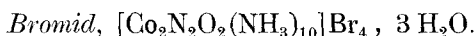


mit Nitronsulfatlösung umgesetzt. Das vom Nitronnitrat abgesaugte Filtrat hat dunkelrote Farbe, und gibt beim Versetzen mit dem gleichen Volumen Alkohol und Äther einen rotbraunen Niederschlag. Dieser gab, lufttrocken, folgende Analysendaten:

0.0882 gr Substanz gaben 0.0434 gr CoSO_4 .		
0.0904 gr Substanz gaben 0.0446 gr CoSO_4 .		
0.0856 gr Substanz gaben 20.6 ccm N bei 15° C und 738 mm Druck.		
0.1000 gr Substanz gaben 0.0920 gr BaSO_4 (nach Carius).		
Berechnet für $[\text{Co}_2\text{N}_2\text{O}_2(\text{NH}_3)_{10}]_2(\text{SO}_4)_4, \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.		Gefunden
Co	18.84	18.73
N	27.15	27.26
S	12.78	12.61

Die Schwefelbestimmung ist nach der Methode von Carius ausgeführt worden. Vom sauren Nitrat, Bromid etc. unterscheidet sich das saure Sulfat durch seine Schwerlöslichkeit.

J. Sand gibt an, dass aus der wässrigen Lösung von neutralem Nitrat mit verdünnter Schwefelsäure gelbe Blättchen ausfallen, die analog dem sauren Nitrat ein saures Sulfat seien. Diese Angabe ist aber unrichtig, denn bei vielen Versuchen, die in allen möglichen Konzentrationsverhältnissen vorgenommen wurden, konnte eine solche Fällung nicht erhalten werden.



Das Bromid kann in ähnlicher Weise erhalten werden wie das Jodid. Gibt man zu einer Lösung des Nitrats Kalium- oder Natriumbromid, so kristallisiert nach kurzer Zeit ein braungelbes Salz aus, das mehrmals umgefällt werden muss, wenn sämtliche Nitratreste durch Brom ersetzt werden sollen. Das Umfällen wird in ganz konzentrierter Lösung vorgenommen, am besten in der Weise, dass die gesättigte kalte Lösung auf Bromkaliumkristalle gegossen wird.

Nach der 1. Fällung ergab die Analyse Br 40.61, Co 16.9

Nach der 2. Fällung ergab die Analyse Br 42.58, Co 16.8

Nach der 3. Fällung ergab die Analyse Br 42.94, Co 16.8

Nach der 4. Fällung ergab die Analyse Br 43.82, Co 16.34

Nach der 5. Fällung ergab die Analyse Br 44.21, Co 16.38.

Berechnet für $[\text{Co}_2\text{N}_2\text{O}_2(\text{NH}_3)_{10}]\text{Br}_4, 3 \text{ H}_2\text{O}$. Gefunden

Br	44.32	44.21
----	-------	-------

Co	16.34	16.38
----	-------	-------

0.1126 gr Substanz zeigten bei 80° getrocknet eine Gewichtsabnahme von 0.0084 gr.

Berechnet für $3 \text{ H}_2\text{O} = 7.49\%$, gefunden 7.46 H_2O .

In Wasser ist das Bromid leicht löslich und die wässrige Lösung zeigt folgende Fällungsreaktionen:

mit $[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{K}_4$ braune amorphe Fällung,

mit $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ gelbe amorphe Fällung,

mit CuCl_2 keine Fällung,

mit HNO_3 gelbrote Blättchen,

mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$ keine Fällung,

mit H_2SO_4 keine Fällung,

mit $[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{K}_3$ keine Fällung,

mit H_2CrO_4 gelbbraune, amorphe Fällung,

mit AuCl_3 in einem Fall schwarze, in einem andern rote, nadelige Kristalle,

mit KCNS keine Fällung,

mit H_2SiFl_6 amorphe, hellrote Fällung.

Saures Bromid, $[\text{Co}_2\text{N}_2\text{O}_2(\text{NH}_3)_{10}]\text{Br}_4 \cdot \text{HBr} , \text{H}_2\text{O}$.

Rohes Sulfat wird in wenig Wasser aufgeschlämmt und mit rauchender Bromwasserstoffsäure vom spezifischen Gewicht 1.78 versetzt. Die rote Farbe schlägt sofort nach gelbbraun um. Das kristallinische Pulver wird abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen. Das gewonnene Produkt ist noch nicht rein; erst nach mehrmaligem Umfällen konnte ein reines Produkt erhalten werden. Beim Umfällen muss sehr vorsichtig verfahren werden, weil sehr leicht Bromopentamminkobaltbromid entsteht; es wird deshalb beim Umfällen mit Eis gekühlt.

1 Mal umgefällt	Br 51.2	Co 15.75
2 Mal umgefällt	Br 51.35	Co 15.37
3 Mal umgefällt	Br 51.62	Co 15.38
4 Mal umgefällt	Br 52.34	Co 15.33
Berechnet für $[\text{Co}_2\text{N}_2\text{O}_2(\text{NH}_3)_{10}]\text{Br}_4 \cdot \text{HBr} \cdot \text{H}_2\text{O}$.		Gefunden
Br	52.21	52.34
Co	15.40	15.33

Das rote Nitrat ist gegenüber Bromwasserstoffsäure viel empfindlicher als das Sulfat. Wird nämlich eine wässrige Aufschlämmung desselben mit Bromwasserstoffsäure vom spezifischen Gewicht 1.78 versetzt, so entsteht neben saurem Bromid immer reichlich Bromopentamminkobaltbromid, und lässt man das Nitrat mit Bromwasserstoffsäure vom spezifischen Gewicht 1.78 einige Minuten stehen, so wird die gesamte Menge des Nitrososalzes in Bromopentamminsalz übergeführt. Schwächere Bromwasserstoffsäure (spezifisches Gewicht 1.49) vermag das rote Salz nicht in Bromopentamminsalz überzuführen, denn selbst bei dreistündiger Einwirkung in der Kälte entsteht kein Bromopentamminbromid. Aber mit dieser schwächern Bromwasserstoffsäure lässt sich auch kein reines saures Bromid gewinnen, denn der Bromgehalt bleibt immer beträchtlich unter dem berechneten. Auch wiederholtes Umfällen ergibt keine besseren Resultate, worüber folgende Analysenresultate Aufschluss geben. Mit Bromwasserstoffsäure (spezifisches Gewicht 1.78) aus der wässrigen Lösung des Nitrats gefällte Produkte:

1.	Br	45.29	Co	15.71
2.	Br	47.79	Co	15.50
3.	Br	45.40	Co	14.80

Nitrat mit Bromwasserstoffsäure vom spezifischen Gewicht 1.49 verrieben:

Br	46.8	Co	15.08
----	------	----	-------

Nitrat während drei Stunden mit Bromwasserstoffsäure vom spezifischen Gewicht 1.49 stehen gelassen:

Br 47.98

Co 15.10

Versuche zur Darstellung des Chlorids.

Wird Bromid mit frisch gefälltem Chlorsilber in wässriger Lösung geschüttelt, so entsteht eine Lösung des Chlorids. Alle Versuche, das Chlorid aus der Lösung zu isolieren, waren ohne Erfolg, denn die Produkte, die erhalten wurden, erwiesen sich als unrein. Beim Verdunsten der Lösung bei gewöhnlicher Temperatur trat nach verhältnismässig kurzer Zeit weitgehende Zersetzung ein, und auch als die Lösung mit Essigsäure schwach angesäuert wurde, ergaben sich keine bessern Resultate. Um das Verdunsten zu beschleunigen, wurde die Lösung bei 50—80° eingedampft, aber auch hier zersetzte sich die Verbindung zum grössten Teil.

Beim Versuch, das Chlorid mit Alkohol und Äther auszufällen, wurden verschiedene Fällungen erhalten, die auch in der Farbe grosse Verschiedenheit von weiss bis rot zeigten. Die Zusammensetzung war sehr verschieden, immer aber enthielten die Proben viel zu wenig Chlor, wie sich aus folgendem ergibt:

Cl 18.2

Cl 17.3

Cl 20.71

Co 19.1

Co 19.45

Co 23.0

Die Formel



erfordert Cl = 28.9% und Co = 24.1%.

Die Lösung des Chlorids gab mit Goldchlorid, Platinchlorwasserstoff etc. Fällungen, die auch nicht einheitlich waren. Mit Goldchlorid wurden einmal ganz goldgelbe, ein anderes Mal merkwürdigerweise schwarze Kristalle erhalten.

Es wurde auch versucht, aus dem sauren Bromid durch Umsetzung mit Silberchlorid ein saures Chlorid zu erhalten, aber die Analyse der mit Alkohol gefällten Substanz gab:

Cl 26.6

Co 20.6

Atomverhältnis: Cl : Co = 0.749 : 0.349.

Saures Oxalat, $[\text{Co}_2\text{N}_2\text{O}_2(\text{NH}_3)_{10}](\text{C}_2\text{O}_4)_2$, $4 \text{H}_3\text{C}_2\text{O}_4$, $3 \text{H}_2\text{O}$.

J. Sand gibt an, dass beim Übergiessen des roten Sulfats, dem er die Formel:



gibt, mit Oxalsäure das oxalsaure Salz:



entstehe.

Da beim Übergießen des roten Nitrats mit Oxalsäurelösung die gleiche Verbindung entsteht, wie aus dem Sulfat, und das Nitrat leichter zugänglich ist, als das Sulfat, so wurde dieses zur Darstellung des oxalsauren Salzes benutzt.

Rotes Nitrat wurde mit einer wässrigen Lösung von Oxalsäure übergossen und das Ungelöste schnell abfiltriert. Aus dem klaren, dunkelroten Filtrat schieden sich sofort gelbbraune Nadelchen ab, und nach kurzer Zeit war der Inhalt des Becherglases kristallinisch erstarrt. Die nadeligen Kristalle wurden abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen.

0.0786 gr Substanz gaben 0.0292 gr CoSO_4 .

0.1482 gr Substanz gaben 0.0492 gr CoSO_4 .

0.0892 gr Substanz gaben 14.4 ccm N bei 15.5° C und 732 mm Druck.

0.1368 gr Substanz gaben 0.0785 gr Co_2 .

0.1038 gr Substanz gaben 0.0580 gr Co_2 .

0.1000 gr Substanz brauchten 8.1 ccm n/10 NaOH zur Neutralisation.

Berechnet für $[\text{Co}_2\text{N}_2\text{O}_2(\text{NH}_3)_{10}](\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4, 3 \text{H}_2\text{O}$.			Gefunden
Co	12.58		12.69, 12.63.
N	17.91		18.16.
C	15.35		15.63, 15.23.



Verreibt man saures Nitrat mit konzentriertem Ammoniak, so schlägt die helle Farbe in dunkelrot um und es bildet sich gewöhnliches Nitrat.

0.0770 gr Substanz gaben 0.0392 gr CoSO_4 .

0.0679 gr Substanz gaben 22.8 ccm N bei 20° C und 722 mm Druck.

Berechnet für $[\text{Co}_2\text{N}_2\text{O}_2(\text{NH}_3)_{10}](\text{NO}_3)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.			Gefunden
Co	19.22		19.38
N	36.48		36.25

Diese Methode wurde auch beim sauren Oxalat benutzt. Beim Verreiben desselben mit Ammoniak entsteht unter Farbumschlag von gelb nach rot ein kristallinisches Pulver, dem noch weisse Ammonoxalatkristalle beigemengt sind. Um die rote Verbindung von Ammonoxalat zu befreien, wird das unreine Produkt abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und dann mit ganz wenig Wasser behandelt. Die rote Verbindung ist in Wasser ausserordentlich leicht löslich und geht deshalb fast allein in Lösung. Die dunkelrote Lösung wird mit dem gleichen Volumen Alkohol und etwas Äther versetzt, worauf das Salz sofort als dunkelrotes, kristalli-

nisches Pulver oder in langen, schönen Nadeln ausfällt. Es wird abgesaugt und noch zwei- bis dreimal in der gleichen Weise, aus verdünnterer Lösung, umgefällt. Es wurde lufttrocken analysiert.

0.0816 gr Substanz gaben 0.0458 gr CoSO_4 .

0.0806 gr Substanz gaben 21.6 ccm N bei 15°C und 736 mm Druck.

Berechnet für $[\text{Co}_2\text{N}_2\text{O}_2(\text{NH}_3)_{10}](\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

	Berechnet	Gefunden
Co	21.22	21.38
N	30.21	30.38

Saures Jodat, $[\text{Co}_2\text{N}_2\text{O}_2(\text{NH}_3)_{10}](\text{JO}_3)_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.

Gibt man zu der Lösung von Pentamminnitrosokobaltnitrat eine warme Lösung von Jodsäure, so fällt ein amorpher, hellroter Niederschlag aus. Er kann ohne Zersetzung aus heissem jodsäurehaltigem Wasser umkristallisiert werden; beim Erkalten scheidet sich ein dunkelrotes, kristallinisches Pulver aus. Die Analysen, die mit verschiedenen Proben vorgenommen wurden, ergaben stets das gleiche Resultat.

0.1544 gr Substanz gaben 0.0274 gr CoSO_4 .

0.1246 gr Substanz gaben 0.0214 gr CoSO_4 .

0.1100 gr Substanz gaben 0.1180 gr AgJ .

0.1140 gr Substanz gaben 0.1230 gr AgJ .

Berechnet für $[\text{Co}_2\text{N}_2\text{O}_2(\text{NH}_3)_{10}](\text{JO}_3)_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.

	Berechnet	Gefunden
Co	6.75	6.75, 6.78
J	57.98	57.97, 58.29

Chromat, $[\text{Co}_2\text{N}_2\text{O}_2(\text{NH}_3)_{10}](\text{CrO}_4)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.

Vereinigt man eine wässrige Lösung von Nitrat mit einer Lösung von Kaliumchromat, so fällt augenblicklich ein amorphes gelbbraunes Salz aus, das in Wasser sehr schwer löslich ist und deshalb nicht umgefällt werden kann. Wenn es etwa $\frac{1}{2}$ Stunde in der Chromatlösung belassen und nachher gut ausgewaschen wird, so ist es rein.

0.1262 gr Substanz gaben 0.1000 gr BaCrO_4 .

0.1538 gr Substanz gaben 0.0355 gr Cr_2O_3 .

0.1406 gr Substanz gaben 33.2 ccm N bei 17°C und 717 mm Druck.

0.0860 gr Substanz gaben 19.4 ccm N bei 17°C und 717 mm Druck.

Berechnet für $[\text{Co}_2\text{N}_2\text{O}_2(\text{NH}_3)_{10}](\text{CrO}_4)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.

	Berechnet	Gefunden
Cr	15.96	16.28, 15.77
N	25.74	25.73, 25.51

Spaltungsversuche mit den Dinitrosopentamminkobaltisalzen.

Löst man das rote Nitrat oder das entsprechende Sulfat in konzentrierter Salzsäure auf, so kristallisiert, wie *J. Sand* richtig

angegeben hat, nach kurzer Zeit rotvioletttes Chloropentammin-kobaltchlorid aus.

0.0834 gr Substanz gaben 0.0516 gr CoSO_4 .

0.0703 gr Substanz gaben 17.8 ccm N bei 20° und 730 mm.

0.1050 gr Substanz gaben 0.1220 gr AgCl in der Kälte gefällt.

Berechnet für $\left[\begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{Co}(\text{NH}_3)_5 \end{smallmatrix} \right] \text{Cl}_2$		Gefunden
Co	23.55	23.53
N	27.96	27.74
Cl	28.04	28.70 (kalt gefällt).

Bromopentamminkobaltbromid entsteht in analoger Weise, wenn man das rote Nitrat mit rauchender Bromwasserstoffsäure einige Zeit stehen lässt.

Auch Nitratopentamminkobaltnitrat,



kann man aus dem roten Nitrat leicht gewinnen, wenn man es mit ca. 80%iger Salpetersäure behandelt.

Die Angabe von *Sand*, dass sich beim Stehen einer mit Stickoxydgas gesättigten ammoniakalischen Kobaltnitratlösung nach einiger Zeit ein gelber Niederschlag von Nitropentamminkobaltnitrat bildet, ist richtig. Das umkristallisierte Produkt ergab:

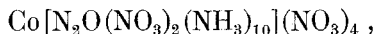
0.1912 gr Substanz gaben 0.0940 gr CoSO_4 .

Berechnet für $\left[\begin{smallmatrix} \text{Co} & \text{NO}_2 \\ (\text{NH}_3)_5 \end{smallmatrix} \right] (\text{NO}_3)_2$		Gefunden
Co	18.77	18.63

Ferner scheiden sich aus ammoniakalischen, mit Stickoxydgas gesättigten Kobaltsulfat- und Kobaltchloridlösungen nach einiger Zeit Nitropentamminkobaltisulfat resp. -chlorid aus. Aus diesen Umsetzungen ergibt sich, dass Dinitropentamminkobaltisalze den andern Acidopentamminkobaltisalzen sehr nahe stehen.

Da die nichtionogen gebundene Säurekomponente der Dinitrosopentamminkobaltisalze durch konzentrierte Säuren aus dem komplexen Radikal ausgespalten wird, so wurde versucht, die Säure zu isolieren. Es zeigte sich aber, dass sie immer in Stickoxyd und Wasser zerfällt, sodass die Versuche, sie zu gewinnen, erfolglos blieben.

J. Sand und *O. Genssler* machen zwar folgende Angaben: „Übergiesst man das rote Pentamminnitrosokobaltnitrat mit 68%iger kalter Salpetersäure, so entstehen zunächst die glänzenden Blättchen der Säureverbindung:



die sich nach kurzer Zeit in ein violettthochrotes Pulver von Pentamminnitratkobaltnitrat verwandeln. Es entweicht dabei kein Stickoxydgas. Das salpetersaure Filtrat von Purpureosalz enthält also die den beiden Komplexen zugrunde liegende Säure $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$.“

Diese Angaben konnten aber nicht bestätigt werden; wir haben folgendes beobachtet:

Übergießt man das Nitrat mit Salpetersäure, so entsteht das saure Nitrat:



welches durch zu schwache Salpetersäure (60—70%ig) nicht weiter verändert wird. Verwendet man stärkere Salpetersäure, so wird das saure Nitrat in Nitratopentamminkobaltnitrat übergeführt, wobei Gasentwicklung auftritt; es entweicht Stickoxyd und die Lösung enthält somit die Säure $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$ nicht mehr. Die unrichtige Beobachtung von *J. Sand* und *O. Genssler* ist wohl darauf zurückzuführen, dass die Zersetzung der Verbindung erst nach einiger Zeit erfolgt.

Es wurde auch versucht, durch Kochen des Dinitrosonitrats mit Alkali das Natriumsalz der Säure $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$ zu gewinnen. Es gelang aber nicht, die Säure in dem mit Essigsäure neutralisierten Filtrat nachzuweisen; wahrscheinlich wird sie beim Kochen mit der Lauge zerstört. Als bei einem Versuch das Kochen nicht bis zur völligen Entfärbung der Flüssigkeit fortgesetzt worden war, kristallisierte aus dem Filtrat beim Abkühlen orangefarbiges Nitrosopentamminkobaltsalz aus. Auch der Versuch, das Alkalisalz der Säure $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$ durch Einwirkung von Alkali, bei gewöhnlicher Temperatur, auf Dinitrosonitrat zu erhalten, war ohne Erfolg, denn selbst nach mehrmonatlicher Einwirkung des Alkalis hatte sich nur ein kleiner Teil des Dinitrososalzes zersetzt.

Beim Übergießen des Dinitrosonitrats mit flüssigem Ammoniak trat nach dem Verdunsten des Ammoniaks eine Aufhellung der Farbe ein. Eine Spaltung des Salzes war aber nicht eingetreten.

Versuche, das Silbersalz der Säure durch Kochen des Dinitrosonitrats mit Silberacetat und Essigsäure zu gewinnen, waren ebenfalls erfolglos.

Versuch zur Synthese von Dinitrososalzen.

Da die Säure $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$ untersalpetrige Säure sein konnte, so wurde versucht, durch Einwirkung von Silberhyponitrit auf Chloropentamminsalze zu Hyponitritopentamminkobaltsalzen zu gelangen.

Eine wässrige Aufschlammung von Chloropentamminkobaltnitrat und Silberhyponitrit wurde mit Essigsäure angesäuert, einige Minuten auf 80—90° erwärmt und das Ungelöste dann abfiltriert. Aus dem Filtrat kristallisierte beim Erkalten ein dunkelrotes Pulver aus, welches aus Aquopentamminkobaltnitrat bestand.

0.0950 gr Substanz gaben 0.0520 gr CoSO_4 .

Berechnet für $\left[\text{Co} \begin{smallmatrix} (\text{NH}_3)_5 \\ \text{OH}_2 \end{smallmatrix}\right] (\text{NO}_3)_3$		Gefunden
Co	20.63	20.83

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität,
Dezember 1917.

Zur Konstitution der inneren Metallkomplexsalze

von

A. Werner und Soph. Matissen.

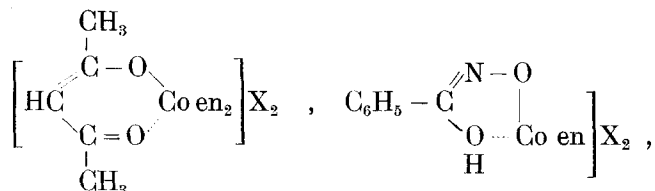
(15. XII. 17.)

Auf die anomalen Eigenschaften und das Verhalten der inneren Metallkomplexsalze ist in den letzten Jahren oft hingewiesen worden, und zahlreiche Untersuchungen beschäftigen sich mit diesen Verbindungen.

Inbezug auf die Konstitution der inneren Metallkomplexsalze nimmt man allgemein an, dass das Metallatom gleichzeitig durch Haupt- und Nebervalenzbindung an den Säurerest gekettet sei, wodurch ringförmig gebaute Moleküle entstehen. Hierfür spricht einerseits das allgemeine Verhalten der inneren Komplexsalze und andererseits der von *L. Tschugaeff* durch Einführung von Dioximen in Metallammoniake erbrachte Nachweis, dass ein Dioximido- rest stets zwei Koordinationsstellen besetzt, trotzdem er valenzchemisch nur einwertig ist. Es erschien nun wichtig, auch für andere zur Bildung von inneren Komplexsalzen befähigte Verbindungen nachzuweisen, dass sie stets zwei Koordinationsstellen des Metallatoms besetzen.

Zu diesem Zwecke haben wir Acetylaceton und Benzhydroxamsäure, welche ausgesprochene innere Metallkomplexsalze bilden, in Kobaltammoniake eingeführt und dabei festgestellt, dass zwei Koordinationsstellen des Kobalts besetzt werden. Bei der Einwirkung von Acetylaceton resp. Benzhydroxamsäure auf Hydroxo-aquo-diaethylendiaminkobaltisalze entstehen Acetylacetonato- resp. Benzhydroxamato-diaethylendiaminkobaltisalze.

Die neuen Verbindungsreihen entsprechen folgenden Formeln:



d. h. der Acetylacetonrest und der Benzhydroxamsäurerest besetzen je zwei Koordinationsstellen, denn koordinativ ungesättigte Kobaltiakverbindungen mit dreiwertigem Kobalt sind nicht bekannt. Von der ersten Reihe sind das Nitrat und das Perchlorat wasserfrei, und die anderen Salze geben das Kristallwasser sehr leicht und ohne Veränderung ab. Von der zweiten Reihe sind Bromid, Perchlorat und Rhodanat wasserfrei.

Experimenteller Teil.

Darstellung von Hydroxo-aquo-diaethylendiaminkobaltibromid.

30 gr Karbonato-diaethylendiaminkobaltibromid werden mit 120 ccm kaltem Wasser versetzt; hierauf werden unter Umrühren langsam 15 ccm konzentrierte Salpetersäure hinzugegeben, wobei Kohlendioxyd entweicht und sich das Salz vollständig auflöst. Die Lösung wird dann mit etwas mehr als der zur Neutralisation nötigen Menge Kalilauge (1:5) und dann mit festem Bromnatrium versetzt, worauf das Salz beim Reiben mit einem Glasstab als rotes Pulver ausfällt. Ausbeute 19 gr.

I. Acetylacetonato-diaethylendiaminkobaltisalze, $[\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{Co en}_2]\text{X}_3$.

Bromid, $[\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{Co en}_2]\text{Br}_2 + 1 \text{ H}_2\text{O}$.

1 gr Hydroxo-aquo-diaethylendiaminkobaltibromid wird in einem kleinen Kölbchen in 10 ccm Wasser aufgelöst und die mit 0.6 gr Acetylaceton vermischte dunkelrote Lösung auf dem Wasserbade am Rückflusskühler etwa eine halbe Stunde lang erhitzt und dann auf die Hälfte konzentriert. Wird die eingedunstete Lösung mit Natrium- oder Kaliumbromid versetzt, so scheidet sich ein Niederschlag von leuchtend roter Farbe aus. Er wird abgesaugt, auf der Tonplatte getrocknet und aus wenig Wasser umkristallisiert. Es werden dabei schöne, granatrote, grosse Kristalle erhalten.

0.1242 gr Substanz gaben 0.1026 gr AgBr.
 0.1246 gr Substanz gaben 0.0423 gr CoSO_4 .
 0.2056 gr Substanz gaben 0.0086 gr H_2O .

Berechnet für $[\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{Co en}_2]\text{Br} + 1 \text{ H}_2\text{O}$.		Gefunden
Br	35.09	35.16
Co	12.94	12.92
H_2O	3.95	4.18

Jodid, $[\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{Co en}_2]\text{J}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Die Lösung von 1 gr Bromid wird unter beständigem Reiben mit festem, pulverisiertem Kaliumjodid versetzt. Das Jodid fällt als hellrotes, kristallinisches Pulver aus, das abgesaugt und aus warmem Wasser umkristallisiert wird. Man erhält lange, granatrote Prismen, welche an der Luft, infolge des Verlustes von Kristallwasser, matt werden und eine hellere Farbe annehmen.

0.1230 gr Substanz gaben 0.0351 gr CoSO_4 .
 0.1620 gr Substanz gaben 0.1373 gr AgJ.
 0.1262 gr Substanz gaben 0.0040 gr H_2O .

Berechnet für $[\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{Co en}_2]\text{J}_2 + 1 \text{ H}_2\text{O}$.		Gefunden
Co	10.73	10.85
J	46.18	45.82
H_2O	3.27	3.17

Chlorid, $[\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{Co en}_2]\text{Cl}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O}$.

Zu einer Lösung von 5 gr Bromid in wenig warmem Wasser fügt man frisch gefälltes, gut ausgewaschenes Silberchlorid hinzu und schüttelt das Gemisch während etwa $\frac{1}{2}$ Stunde tüchtig durch. Die rote Lösung wird abgesaugt und das ausgefallene Silberhalogenid mit etwas warmem Wasser so lange ausgezogen, bis das Filtrat nicht mehr stark rot gefärbt ist. Beide Filtrate werden zusammen auf dem Wasserbade eingedunstet, bis die Flüssigkeit sirupartige Konsistenz angenommen hat. Nach längerem Stehen scheidet sich das Chlorid in grossen, dunkelroten Kristallen aus, die an der Luft ihr Kristallwasser verlieren und deshalb eine hellere, feuerrote Farbe annehmen.

0.1478 gr Substanz gaben 0.0599 gr CoSO_4 .
 0.0987 gr Substanz gaben 0.0402 gr CoSO_4 .
 0.1360 gr Substanz gaben 0.0546 gr CoSO_4 .
 0.3480 gr Substanz gaben 0.0320 gr H_2O .

Berechnet für $[\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{Co en}_2]\text{Cl}_2 + 2 \text{ aq}$.		Gefunden
Co	15.36	15.42, 15.50, 15.27
H_2O	9.37	9.19

Stickstoffbestimmung der entwässerten Substanz:

0.1245 gr Substanz gaben 18.9 ccm N bei 19° C und 722 mm Druck.

Berechnet für $[\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{Co en}_2]\text{Cl}_2$.

Gefunden

N

16.09

16.48

Nitrat, $[\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{Co en}_2](\text{NO}_3)_2$.

Eine konzentrierte Lösung von 5 gr Bromid wird mit einer Lösung von 4 gr Silbernitrat versetzt und das ausgefallene Silberbromid abfiltriert und mit wenig Wasser ausgewaschen, bis das Filtrat nicht mehr stark rot ist. Da die im roten Filtrat möglicherweise noch vorhandenen Spuren von Silbernitrat die Reindarstellung des Salzes stören können, weil sich metallisches Silber als schwarzer Anflug ausscheidet, so setzt man zur Lösung Kochsalz hinzu, bis kein Silberchlorid mehr ausfällt, und filtriert dann letzteres ab. Die Lösung wird auf dem Wasserbade konzentriert und dann zur Kristallisation gestellt. Nach wiederholtem Umkristallisieren erhält man das Nitrat in Form von schön ausgebildeten, granatroten, grossen Kristallen.

0.1273 gr Substanz gaben 0.0499 gr CoSO_4 .

0.1223 gr Substanz gaben 0.0474 gr CoSO_4 .

0.1259 gr Substanz gaben 0.0491 gr CoSO_4 .

0.1335 gr Substanz gaben 25.2 ccm N bei 17° C und 730 mm Druck.

Berechnet für $[\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{Co en}_2](\text{NO}_3)_2$.

Gefunden

Co

14.68

14.91, 14.75, 14.71

N

20.89

20.91

Sulfat, $[\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{Co en}_2]\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$.

2 gr Bromid werden in wenig Wasser aufgelöst und in einer dunklen Flasche mit frischgefälltem Silbersulfat während $\frac{1}{2}$ Stunde gut durchgeschüttelt.

Das ausgefallene Silberbromid wird abgesaugt, mit wenig Wasser ausgewaschen, und die in der Lösung noch vorhandenen Spuren von Silbersulfat mit etwas Chlornatrium entfernt. Die bis zur Dickflüssigkeit eingedunstete Lösung scheidet beim längeren Stehen lange, rote Nadeln aus, die beim Aufbewahren an der Luft Wasser abgeben und eine hellere Farbe annehmen.

0.1387 gr Substanz gaben 17.6 ccm N bei 19° C und 724 mm Druck.

Berechnet für $[\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{Co en}_2]\text{SO}_4 + 2\text{aq}$.

Gefunden

N

13.65

13.81

Analyse der wasserfreien Substanz:

0.1414 gr Substanz gaben 0.0581 gr CoSO_4 .

0.1246 gr Substanz gaben 16.8 ccm N bei 18° C und 722 mm Druck.

Berechnet für $[\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{Co en}_2]\text{SO}_4$.

Gefunden

Co

15.78

15.63

N

14.97

14.71

Perchlorat, $[\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{Co en}_2](\text{ClO}_4)_2$.

2 gr Bromid werden in konzentrierter wässriger Lösung mit festem pulverisiertem Natriumperchlorat oder mit konzentrierter Perchlorsäure versetzt. Nach kurzer Zeit fällt das Perchlorat als fein kristallinisches Pulver aus. Nach zweimaligem Umkristallisieren erhält man das Salz in schönen, grossen, rubinroten Säulen.

0.1210 gr Substanz gaben 0.0398 gr CoSO_4 .

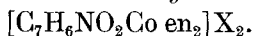
0.1169 gr Substanz gaben 12.6 ccm N bei 18°C und 726 mm Druck.

Berechnet für $[\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{Co en}_2](\text{ClO}_4)_2$. Gefunden

Co 12.39 12.51

N 11.76 11.82

II. *Benzhydroxamato-diaethylendiaminkobaltisalze*,



Bromid, $[\text{C}_7\text{H}_6\text{NO}_2\text{Co en}_2]\text{Br}_2$.

1 gr Hydroxoquobromid wird auf dem Wasserbad in 10 ccm Wasser aufgelöst, mit 1 Molekül fester Benzhydroxamsäure versetzt und das Gemisch dann am Rückflusskühler während etwa einer halben Stunde unter häufigem Umschütteln erhitzt. Die entstandene dunkelweinrote Lösung, vom hellen Nebenprodukt abfiltriert, wird mit festem, pulverisiertem Kaliumbromid oder Natriumbromid versetzt, worauf beim Reiben mit dem Platinspatel ein violetter, kristallinischer Niederschlag ausfällt, der abgenutscht, getrocknet und aus warmem Wasser umkristallisiert wird. Man erhält grosse, fast schwarze, metallisch glänzende, schöne Kristalle.

0.1699 gr Substanz gaben 0.1730 gr Co_2 .

0.1830 gr Substanz gaben 0.1838 gr Co_2 .

0.1699 gr Substanz gaben 0.0698 gr H_2O .

0.1830 gr Substanz gaben 0.0791 gr H_2O .

0.1508 gr Substanz gaben 0.0500 gr CoSO_4 .

0.1275 gr Substanz gaben 0.0421 gr CoSO_4 .

Berechnet für $[\text{C}_7\text{H}_6\text{NO}_2\text{Co en}_2]\text{Br}_2$. Gefunden

C 27.79 27.39, 27.77

H 4.63 4.59, 4.83

Co 12.42 12.62, 12.52

Zuweilen scheidet sich beim Zusatz von Bromnatrium kein Kristallpulver ab, sondern es entsteht eine dunkle, ölige Masse. In diesem Falle lässt man die Flüssigkeit mit der öligen Ausscheidung einige Tage stehen, wobei letztere fest wird und sich mit dem Glasstab leicht zerdrücken lässt. Sie wird dann abfiltriert und kann in derselben Weise, wie das Kristallpulver, aus warmem Wasser umkristallisiert werden.

Perchlorat, $[\text{C}_7\text{H}_6\text{NO}_2\text{Co en}_2](\text{ClO}_4)_2$.

Zur Darstellung des Perchlorates wird die bei der Einwirkung von Benzhydroxamsäure auf Hydroxo-aquokobaltbromid entstandene Lösung zur Hälfte eingedampft und dann unter Reiben mit Natriumperchlorat und konzentrierter Perchlorsäure versetzt. Das Perchlorat entsteht auch aus dem Bromid und konzentrierter Perchlorsäure. Es fällt als violettes Kristallpulver aus, welches, aus Wasser umkristallisiert, grosse metallisch glänzende Kristalle darstellt.

0.1254 gr Substanz gaben 0.0380 gr CoSO_4 .

0.1261 gr Substanz gaben 15.4 ccm N bei 17°C und 730 mm Druck.

Berechnet für $[\text{C}_7\text{H}_6\text{NO}_2\text{Co en}_2](\text{ClO}_4)_2$.		Gefunden
Co	11.50	11.53
N	13.64	13.52

Dithionat, $[\text{C}_7\text{H}_6\text{NO}_2\text{Co en}_2]\text{S}_2\text{O}_6 + 2 \text{H}_2\text{O}$.

2 gr Bromid werden in wenig Wasser aufgelöst und unter Verreiben mit festem Natriumdithionat versetzt. Es fallen feine Nadeln aus, die sich bald so vermehren, dass schliesslich die ganze Flüssigkeit zu einem Kristallbrei erstarrt. Man filtriert ab und versetzt das Filtrat noch einmal mit Natriumdithionat, bis nichts mehr ausgefällt wird. Das Salz wird auf einer Tonplatte getrocknet und aus warmem Wasser umkristallisiert.

0.1358 gr Substanz gaben 0.0414 gr CoSO_4 .

0.1402 gr Substanz gaben 17.6 ccm N bei 22°C und 722 mm Druck.

0.2209 gr Substanz gaben 0.0151 gr H_2O .

Berechnet für $[\text{C}_7\text{H}_6\text{NO}_2\text{Co en}_2]\text{S}_2\text{O}_6 + 2 \text{aq}$.		Gefunden
Co	11.54	11.60
N	13.69	13.42
H_2O	7.04	6.83

Co-Analyse der wasserfreien Substanz:

0.1291 gr Substanz gaben 0.0430 gr CoSO_4 .

Berechnet für $[\text{C}_7\text{H}_6\text{NO}_2\text{Co en}_2]\text{S}_2\text{O}_6$.		Gefunden
Co	12.42	12.67

Rhodanat, $[\text{C}_7\text{H}_6\text{NO}_2\text{Co en}_2](\text{SCN})_2$.

Versetzt man eine konzentrierte wässrige Lösung von Bromid mit festem Ammonrhodanat, so fällt nach kurzer Zeit eine amorphe, dunkelviolette, klebrige Masse aus, die man mit der Mutterlauge längere Zeit stehen lässt. Es bilden sich dann schwarze, kleine, körnige Kristalle, welche man absaugt und umkristallisiert. Auf diese Weise erhält man prachtvoll ausgebildete, grosse, metallisch

glänzende Oktaeder. Manchmal entsteht bei der Behandlung mit Ammonrhodanat direkt ein violettes Kristallpulver, welches umkristallisiert werden kann.

0.1399 gr Substanz gaben 0.0470 gr CoSO_4 .

0.1253 gr Substanz gaben 0.0444 gr CoSO_4 .

0.1456 gr Substanz gaben 28.3 ccm N bei 20°C und 723 mm Druck.

Berechnet für $[\text{C}_7\text{H}_6\text{NO}_2\text{Co en}_2](\text{SCN})_2$.

Co	13.68
N	22.73

Gefunden

13.35,	13.48
22.41	

Sulfat, $[\text{C}_7\text{H}_6\text{NO}_2\text{Co en}_2]\text{SO}_4 + 3 \text{H}_2\text{O}$.

Das Bromid wird in wenig Wasser aufgelöst und die konzentrierte Lösung solange unter Verreiben mit dem Platinspatel mit festem, pulverisiertem Ammonsulfat versetzt, bis die Ausscheidung des Sulfats beginnt. Die Flüssigkeit erstarrt zum Schluss zu einem Kristallbrei, der aus langen, haarförmigen, rosafarbenen Nadeln besteht. Aus der Mutterlauge kann bei weiterem Zusatz von Ammonsulfat noch mehr von dem Salz erhalten werden. Die abgesaugte Kristallmasse wird aus warmem Wasser umkristallisiert.

0.1290 gr Substanz gaben 0.0434 gr CoSO_4 .

0.1351 gr Substanz gaben 18.8 ccm N bei 24°C und 724 mm Druck.

0.1342 gr Substanz gaben 18.2 ccm N bei 19°C und 722 mm Druck.

0.1384 gr Substanz gaben 0.0155 gr H_2O .

Berechnet für $[\text{C}_7\text{H}_6\text{NO}_2\text{Co en}_2]\text{SO}_4 + 3 \text{H}_2\text{O}$.

Co	12.69
N	15.05
H_2O	11.61

Gefunden

12.80	
14.76,	14.73
11.26	

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

Détermination de la tension superficielle et de la densité critique de l'ammoniaque

par

Alfred Berthoud.

(18. I. 18.)

A l'occasion de recherches sur les constantes critiques des amines,¹⁾ j'ai été amené à constater que certaines propriétés de l'ammoniaque semblent indiquer que cette substance présente un notable degré d'association moléculaire à l'état liquide et jusqu'au

¹⁾ A. Berthoud. J. ch. phys. 15, 3 (1917).

point critique. Les arguments donnés à l'appui de cette opinion sont les suivants: 1) le quotient $v_m : b$ du volume moléculaire au point d'ébullition par la constante b de *van der Waals* est plus élevé que dans le cas des liquides normaux; 2) le point d'ébullition est anormal comparé à ceux de SbH_3 , AsH_3 et PH_3 ; 3) le quotient $a : M$ de la constante a de *van der Waals* par le poids moléculaire est plus grand que pour la méthylamine.

La valeur du rapport de *Trouton* 23,8, notablement supérieure à la valeur normale, indique aussi, comme l'a fait remarquer M. R. de Forcrand¹⁾ que l'ammoniaque est un liquide associé.

Il m'a paru intéressant, pour contrôler cette conclusion et en même temps combler une lacune dans la connaissance des propriétés de l'ammoniaque, d'appliquer à ce liquide la méthode des ascensions capillaires et d'en déterminer la densité critique.

L'ammoniaque employée dans l'une et dans l'autre de ces opérations a été préparée par action de l'hydrate de sodium finement concassé sur du chlorhydrate d'ammonium pur, en fine poudre. La préparation du gaz et le remplissage des tubes, refroidis au moyen du mélange de neige carbonique et d'éther, ont été effectués dans un appareil complètement en verre soudé. Avant d'être amenée dans les tubes, l'ammoniaque a été purifiée par distillation, desséchée avec toutes les précautions nécessaires (sur du sodium métallique) en même temps que l'air était éliminé aussi complètement que possible.

Densité critique. La méthode employée pour déterminer la densité critique est celle de *Young* modifiée par *Ter Gazarian*.²⁾ On sait qu'elle consiste à remplir d'une manière convenable deux tubes gradués, soigneusement calibrés, puis à mesurer, dans chacun d'eux, le volume de liquide et celui de la vapeur à des températures égales et rigoureusement constantes. Ces mesures ont été faites en plaçant les tubes successivement dans la vapeur du sulfure de carbone, du benzène, de l'eau et du toluène purifiés par distillations et bouillant à la pression ordinaire. Pour les températures voisines du point critique (entre 116,4° et 129,6°) les tubes étaient maintenus dans la vapeur du chlorobenzène en ébullition sous pression réduite exactement mesurée. La température d'ébullition sous une pression donnée se déduit de la courbe des tensions qui

¹⁾ R. de Forcrand. A. ch. [8] 5, 289 (1905) et J. ch. phys. 15, 516 (1917).

²⁾ Ter Gazarian. J. ch. phys. 4, 140 (1906).

a été déterminée par *Young*. Connaissant le poids de l'ammoniaque contenue dans chacun des tubes, on peut calculer la densité du liquide et celle de la vapeur à chacune des températures considérées.

Les résultats de ces mesures sont rassemblés dans le tableau suivant:

Températures	Densités du liquide	Densités de la vapeur
0°	0,6389	0,0034
45°,0	0,5696	0,0150
78°,7	0,5120	0,0322
98°,75	0,4640	0,0533
109°,25	0,4339	0,0691
116°,4	0,4056	0,0873
121°,3	0,3831	0,1024
123°,2	0,3750	0,1085
125°,45	0,3584	0,1220
129°,6	0,3246	0,1509
$t_c = 132°,3$	$d_c = \underline{0,2362}$	$\underline{0,2362}$

Si on porte les températures en abscisses et les densités du liquide et de la vapeur en ordonnées, on obtient une courbe dont les deux branches se rejoignent au point critique. Le diamètre de cette courbe est sensiblement rectiligne (Règle de *Caillietet* et *Mathias*). Ce diamètre rencontre la courbe en un point dont l'abscisse est la température critique et dont l'ordonnée représente la densité critique. On trouve ainsi pour cette constante la valeur:

$$d_c = \underline{0,2362}$$

La densité critique théorique, calculée en supposant que les lois des gaz parfaits restent applicables jusqu'au point critique, est égale à 0,05609. Le rapport $d_c : d_{th}$ qui pour les substances normales est voisin de 3,6 prend dans le cas de l'ammoniaque la valeur notablement plus élevée de 4,211, indiquant que cette substance est polymérisée jusqu'au point critique.

Tension superficielle. La tension superficielle de l'ammoniaque a été mesurée par ascension capillaire dans un tube dont le rayon était de 0^{cm},03241. Nous donnons dans le tableau suivant les températures auxquelles les mesures se rapportent, la hauteur de l'ascension capillaire h , la tension superficielle γ exprimée en dynes/cm., l'énergie superficielle moléculaire $\gamma(Mv)^{2/3}$ et la constante K de la formule d'*Eötvös-Ramsay*.

Temp.	h	γ	$\gamma(Mv)^{2/3}$	K
11°,10	2,374	23,38	213,5	1,80
34°,05	1,978	18,05	172,25	
58°,98	1,529	12,95	127,7	1,79

On voit que K est sensiblement inférieur à la valeur normale 2,12, ce qui indique une association moléculaire appréciable. Le coefficient d'association calculé d'après la relation

$$x = (2,12 : K)^{3/2}$$

est égal, entre 11° et 59°, à 1,27.

Ces résultats confirment donc que l'ammoniaque présente à l'état liquide et jusqu'au point critique un certain degré d'association moléculaire.

Neuchâtel, Laboratoire de chimie physique
de l'Université.

Sur la distillation de la cellulose et de l'amidon sous pression réduite

par

Amé Pictet et Jean Sarasin.

(27. II. 18.)

Les recherches qui ont été faites dans ces dernières années sur la distillation de la houille dans le vide¹⁾ ont montré que l'on obtient par ce procédé une série de composés nouveaux, qui doivent être considérés comme autant de produits intermédiaires dans la formation du goudron ordinaire. L'étude de ces produits a contribué à accroître quelque peu nos connaissances sur le mécanisme des réactions qui ont lieu dans les cornues à gaz, ainsi que sur la nature chimique de la houille.

Nous avons pensé que cette méthode de distillation dans le vide pourrait rendre des services semblables dans d'autres cas, et nous avons entrepris de l'appliquer, soit à d'autres produits naturels complexes (bois, matières animales) que l'industrie soumet, comme la houille, à la distillation sèche, soit aux divers composés définis (cellulose, gélatine, albumines) qui forment la partie essentielle de ces matériaux.

¹⁾ Pictet et Bouvier. C. R. 157, 779, 1436 (1913); 160, 629 (1915). B. 46, 3342 (1914). — Pictet, Kaiser et Labouchère. C. R. 165, 113 (1917).

Les essais commencés dans ces diverses directions ont déjà fourni quelques résultats encourageants. Nous résumerons ici ceux qui ont trait à la cellulose et à l'amidon.

Distillation de la cellulose.

Nous avons procédé comme suit: La cellulose (coton purifié et desséché) est introduite dans une cornue en verre peu fusible, qui est reliée à une série de récipients. Le premier de ces récipients plonge dans de l'eau maintenue à la température de 50°, les autres sont refroidis par un mélange de glace et de sel. On chauffe graduellement, dans un bain de sable, après avoir fait dans les appareils un vide de 12—15 mm. L'opération doit être conduite rapidement et ne pas durer plus d'une heure.

La distillation commence vers 210°. Il passe d'abord un liquide aqueux, qui se condense dans les récipients refroidis, puis une huile de couleur jaune; celle-ci se prend dans le premier récipient en une masse pâteuse, qui ne tarde pas à cristalliser en partie. Il reste dans la cornue un peu de charbon.

Les proportions pondérales moyennes de ces divers produits, par rapport à la cellulose employée, sont les suivantes:

Masse pâteuse	45%
Liquide aqueux	32 „
Gaz et pertes	13 „
Résidu	10 „

Le liquide aqueux ne contient que peu de matière organique en dissolution. Nous y avons constaté la présence d'une petite quantité de furfural et d'acides de la série grasse; mais nous ne nous sommes pas attardés à son étude, notre intérêt allant surtout au produit principal de l'opération, qui est la masse pâteuse et semi-cristalline. Nous avons cherché à la purifier de différentes manières. La plus rapide consiste à la dissoudre dans l'eau, où elle est extrêmement soluble, à faire bouillir la solution avec du noir animal, puis à la concentrer jusqu'à cristallisation et à faire sécher le dépôt sur de la porcelaine poreuse. Une nouvelle cristallisation dans une petite quantité d'eau chaude, ou mieux encore dans l'alcool amylique bouillant, fournit enfin la substance à l'état de pureté. Son poids représente les 70% de la masse pâteuse, ce qui correspond à environ 30% de la cellulose. Ce rendement pourra sans aucun doute être notablement élevé lorsqu'on opérera sur une plus grande échelle et que l'on tirera parti des eaux-mères.

Le composé ainsi obtenu forme des tables ou de larges aiguilles plates, parfaitement incolores, stables à l'air humide, et fusibles à 179,5—180°. Chauffé plus haut, il se décompose vers 270°; il passe d'abord un liquide aqueux, puis, à plus haute température, un peu de goudron. Le liquide aqueux tient en dissolution une forte quantité d'acides formique et acétique, et des traces d'acétone; le goudron est constitué presque entièrement par des phénols. Ce sont là les produits principaux de la distillation sèche de la cellulose à la pression atmosphérique. On doit donc considérer, ici aussi, le produit de la distillation sous pression réduite comme représentant un stade intermédiaire de la décomposition pyrogénée de la cellulose.

Avant de passer à l'étude du nouveau composé, il nous a paru intéressant de soumettre l'*amidon* à la même expérience.

Distillation de l'amidon.

Nous avons chauffé l'amidon (commercial) dans le même appareil et dans des conditions en tout point semblables à celles qui viennent d'être décrites. Il se comporte exactement comme la cellulose; nous n'avons pu constater aucune différence, ni dans la marche de la distillation, ni dans la nature de ses produits. Quant aux proportions relatives de ceux-ci, elles sont également, à peu de chose près, les mêmes :

Masse pâteuse	45 %
Liquide aqueux	39 „
Gaz et pertes	6 „
Résidu	10 „

La masse pâteuse a un aspect identique au précédent et se laisse purifier de la même manière. Le corps pur fond à la même température que celui de la cellulose, et leur mélange ne provoque aucun abaissement du point de fusion. Une concordance parfaite existe dans toutes les autres propriétés, ainsi qu'une comparaison minutieuse nous l'a démontré. Les deux hydrates de carbone fournissent donc, comme premier produit de leur décomposition pyrogénée, un seul et même corps.

Composition du produit de distillation.

L'analyse élémentaire nous a donné les résultats suivants:

- I. Corps retiré de la cellulose
0,1977 gr. subst. — 0,3200 gr. CO₂ — 0,1102 gr. H₂O
- II. Corps retiré de l'amidon
0,2595 gr. subst. — 0,4204 gr. CO₂ — 0,1450 gr. H₂O
- III. Corps retiré de l'amidon
0,2209 gr. subst. — 0,3576 gr. CO₂ — 0,1211 gr. H₂O

	Trouvé		Calculé pour
	I	II	$C_6H_{10}O_5$
C	44,14	44,18	44,15%
H	6,24	6,25	6,22%

La détermination du poids moléculaire a été faite par cryoscopie et par ébullioscopie dans l'eau.

- I. Cryoscopie. Corps retiré de la cellulose.
 15,26 gr. H_2O — 0,4792 gr. subst. — Abaissement $0,28^{\circ}$
 II. Ébullioscopie. Corps retiré de l'amidon.
 8,79 gr. H_2O — 1,0834 gr. subst. — Élévation $0,38^{\circ}$

	Trouvé		Calculé pour
	I	II	$C_6H_{10}O_5$
Poids moléculaire	153	169	162

Le produit de distillation a donc la même composition centésimale que la cellulose et l'amidon $(C_6H_{10}O_5)_n$, mais un poids moléculaire correspondant à la formule simple $C_6H_{10}O_5$.

Propriétés du corps $C_6H_{10}O_5$.

Il est très soluble dans l'eau, l'alcool et l'acétone, un peu moins dans l'acide acétique et dans la pyridine, et presque insoluble à froid dans l'éther, le chloroforme, l'alcool amylique, l'éther de pétrole et le benzène. Sa solution aqueuse est neutre au tournesol et douée d'une saveur à la fois sucrée et amère.

Cette solution est *lévogyre*:

- I. Corps retiré de la cellulose.
 $c = 2,826$ — $l = 1$ dm — $\alpha = -1,87^{\circ}$
 II. Corps retiré de l'amidon.
 $c = 4,136$ — $l = 1$ dm — $\alpha = -2,74^{\circ}$

	I	II
$[\alpha]_D$	- 66,17 $^{\circ}$	- 66,24 $^{\circ}$

Le composé $C_6H_{10}O_5$ n'est pas coloré par l'iode; il ne réduit pas la liqueur de Fehling, même à chaud; il ne réagit pas avec la phénylhydrazine; il n'est pas oxydé à froid par le permanganate, ni à chaud par l'eau de brome. L'acide nitrique dilué l'attaque à l'ébullition, en donnant de l'acide oxalique.

Il ne fermente pas avec la levure de bière et n'est aucunement modifié par un séjour de plusieurs semaines en présence d'émulsine, d'amylase ou de maltase.

Lorsqu'on fait bouillir sa solution aqueuse après l'avoir additionnée d'un peu d'acide sulfurique, elle devient dextrogyre et fermentescible. Il y a alors transformation du corps $C_6H_{10}O_5$ en *d-glucose* (point de fusion de l'osazone $204,5^{\circ}$). L'hydratation, rapide au début, se ralentit ensuite et exige plusieurs heures pour devenir complète, ainsi que le montrent les chiffres suivants:

Pouvoir rotatoire initial . . .	— 66,24°
Après 2 heures d'ébullition . .	+ 28,5
" 3 " " . .	+ 48,2
" 5 " " . .	+ 51,3
" 7 " " . .	+ 52,4
Glucose	+ 52,5

Le chlorure d'acétyle réagit énergiquement avec le corps $C_6H_{10}O_5$, en donnant un dérivé qui cristallise dans l'alcool en jolies aiguilles, fusibles à 110°.

Le chlorure de benzoyle fournit de même, en présence de soude diluée, un composé insoluble. Purifié par cristallisation dans l'acide acétique, celui-ci forme de beaux cristaux compacts, d'apparence cubique, dont le point de fusion est situé à 199,5—200°. Leur analyse conduit à la formule d'un *dérivé tribenzoylé*:

I. Corps retiré de la cellulose		
0,1875 gr. subst. — 0,4682 gr. CO_2 — 0,0786 gr. H_2O		
II. Corps retiré de l'amidon		
0,2026 gr. subst. — 0,5071 gr. CO_2 — 0,0856 gr. H_2O		
	Trouvé	Calculé pour
		$C_6H_7O_5(C_7H_5O)_3$
C	68,10	68,26%
H	4,69	4,73%
		68,33%
		4,68%

Les propriétés que nous venons de décrire concordent exactement avec celles d'un corps dont on trouve deux fois mention dans la littérature chimique comme produit de l'hydrolyse de certains glucosides. *Tanret*¹⁾ l'a obtenu le premier, en 1894, en faisant agir l'eau de baryte à 100° sur la *picéine*, glucoside retiré par lui des feuilles du *Pinus picea*. Il reconnut que le même corps se forme aussi, quoique en quantités plus faibles, lorsqu'on soumet la *coniférine* et la *salicine* au même traitement. Il lui donna le nom de *lévoglucothane*, pour le distinguer de la *glucothane* (dextrogyre), obtenue par *Gélis*²⁾ en chauffant le glucose à 170°.

Vongerichten et *Müller*³⁾ trouvèrent plus tard le même composé parmi les produits de l'hydrolyse du glucoside du persil, l'*apiine*, au moyen de l'action successive de l'acide chlorhydrique et de la soude; ces auteurs le nommèrent *β-glycothane*.

L'identité de ces deux composés avec notre produit de distillation de la cellulose et de l'amidon ressort de la comparaison de toutes leurs propriétés, et en particulier des chiffres suivants:

¹⁾ *Tanret*. Bl. [3] 11, 949 (1894).

²⁾ *Gélis*. C. R. 51, 331 (1860).

³⁾ *Vongerichten* et *Müller*. B. 39, 241 (1906).

	Lévoglucosane de <i>Tanret</i>	β -Glycosane de <i>Vongerichten</i> et <i>Müller</i>	Produit de la distillation de la cellulose et de l'amidon
Point de fusion. .	178°	177—178°	179,5—180°
Pouvoir rotatoire en solution aqueuse	- 66° (c = 2,273)	- 67,13° (c = 5,213)	- 66,24° (c = 4,136)
Point de fusion du dérivé acétylé .	107—108°	110°	110°
Point de fusion du dérivé benzoylé .	194°	199—200°	199,5—200°

Grâce à sa facile préparation à partir de l'amidon et de la cellulose, la *lévoglucosane* (nous lui conservons le nom qu'elle a reçu en premier lieu) devient un corps qu'il est désormais possible de se procurer en grandes quantités. Nous nous proposons d'en faire une étude plus approfondie. Sans parler de l'intérêt que cette substance présente en vue de l'obtention de sucre et d'alcool à l'aide des matières cellulosiques (des recherches d'ordre technique sont en cours à ce sujet), il nous semble que l'étude purement chimique de ce composé pourra contribuer à jeter quelque lumière sur la constitution, encore si mystérieuse, de la cellulose et de l'amidon.

A ce dernier propos, deux questions se posent dès l'abord:

1° Le groupement d'atomes qui caractérise la lévoglucosane préexiste-t-il dans la molécule de la cellulose et de l'amidon, ou ne prend-il naissance que lors de leur distillation?

2° Quelle est la structure de ce groupement?

Pour répondre à la première question, nous avons soumis à la distillation dans le vide les produits successifs de l'hydrolyse de l'amidon (dextrine, maltose et glucose), afin de voir s'il existe une relation entre cette hydrolyse et l'obtention de la lévoglucosane.

Distillation des produits d'hydrolyse de l'amidon.

La *dextrine*, chauffée dans le vide, se boursouffle beaucoup plus que les deux hydrates de carbone précédents. Il passe un produit pâteux de couleur brune. Celui-ci, après un séjour de plusieurs semaines sur l'acide sulfurique, ne montre aucune tendance à la cristallisation, même après introduction d'un petit frag-

ment de lévoglucosane. Sorti du dessiccateur, il attire l'humidité de l'air et se liquéfie. Ces propriétés sont fort différentes de celles du produit brut obtenu avec la cellulose ou l'amidon; elles rappellent celles de la glucosane de *Gélis*. Toutefois, lorsqu'on agite cette substance avec de la soude et du chlorure de benzoyle, on obtient une très faible quantité d'un dérivé qui, après cristallisation dans l'acide acétique, fond, comme le benzoate de lévoglucosane, à 200°. Le mélange des deux corps présente le même point de fusion.

Le *maltose* fournit aussi un produit pâteux, et celui-ci cristallise en partie au bout de quelques jours. Les cristaux formés sont stables à l'air humide. Purifiés dans l'alcool amylique, ils présentent l'apparence et le point de fusion de la lévoglucosane. Mais leur quantité est très faible (environ 30 fois moindre que celle que fournit la distillation de l'amidon).

Le *glucose*, ainsi que l'a observé *Gélis*, perd de l'eau dès 170°, en se convertissant en glucosane incristallisable et dextrogyre. Si l'on continue à chauffer sous pression réduite, cette glucosane semble distiller sans nouvelle transformation, et l'on obtient un produit qui ressemble en tout point aux deux précédents. Il contient cependant, lui aussi, un peu de lévoglucosane, car en le traitant par le chlorure de benzoyle et la soude on parvient à isoler une très petite quantité d'un dérivé dont le point de fusion coïncide avec celui du benzoate décrit plus haut.

Il nous paraît ressortir de ces trois expériences que les produits successifs de l'hydrolyse de l'amidon donnent bien, par décomposition pyrogénée à basse température, une certaine quantité de lévoglucosane, mais que cette quantité n'est en aucune façon comparable à celles que fournissent l'amidon lui-même et la cellulose. Le produit principal semble être, dans le premier cas, la glucosane de *Gélis*; dans le second, il est son isomère, la lévoglucosane. Nous croyons donc être en droit d'admettre que le groupement d'atomes de la lévoglucosane (ou un groupement de structure très voisine) préexiste dans la molécule de l'amidon et de la cellulose, tandis qu'il fait défaut à celles de la dextrine, du maltose et du glucose. S'il prend naissance, en très faible proportion, dans la distillation de ces derniers composés, ce ne peut être que par suite d'une réaction secondaire (isomérisation ou déshydratation), dont on n'a pas à tenir compte dans des considérations relatives à la constitution de ces corps.

En revanche, la connaissance de la structure moléculaire de la lévoglucosane a une grande importance pour celle de la cellulose et de l'amidon.

Constitution de la lévoglucosane.

Les points qui semblent acquis à cet égard sont les suivants:

1° La lévoglucosane possède 3 hydroxyles alcooliques.

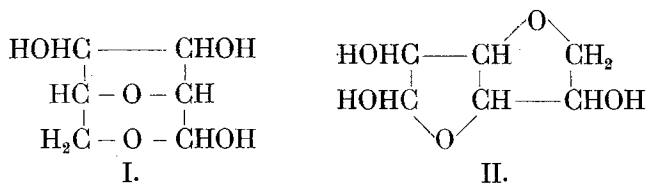
2° Sa molécule ne contient ni groupe aldéhydique, ni groupe cétonique.

3° C'est un corps saturé et doué d'une grande stabilité vis-à-vis de la chaleur et des agents chimiques.

4° La lévoglucosane est un anhydride interne du dextrose puisqu'elle fournit exclusivement ce sucre par hydratation. Sa formule développée doit donc dériver de celle du glucose par élimination des atomes d'hydrogène et d'oxygène nécessaires pour faire disparaître deux fonctions alcooliques et la fonction aldéhydique.

5° Cette élimination ne peut se faire (dans une seule molécule) sans qu'il y ait formation de deux chaînes fermées. La structure bicyclique de la lévoglucosane est, du reste, en parfaite harmonie avec son pouvoir rotatoire. On a, en effet, de nombreux exemples de composés optiquement actifs (acides diacétyl- et dibenzoyltartriques, acides xylonique, gluconique, saccharique et iso-saccharique, glycol propylénique, etc.) chez lesquels la déshydratation avec cyclisation (formation de lactones ou d'anhydrides) entraîne un changement de signe du pouvoir rotatoire.

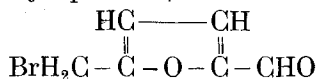
Si l'on tient compte de toutes ces conditions, on ne peut arriver, croyons-nous, pour la lévoglucosane, qu'à deux formules constitutionnelles plausibles, qui sont les suivantes:



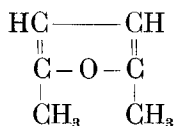
Les réactions auxquelles nous avons soumis la lévoglucosane ne nous permettent pas encore de faire un choix définitif entre ces deux formules. Nous poursuivons nos essais à ce sujet. Qu'il nous soit cependant permis de dire dès maintenant que la formule II (qui a été déjà mise en avant par *Vongerichten* et *Müller*) nous semble la moins vraisemblable. Elle n'explique pas, en effet,

aussi bien que l'autre, certains faits qui se rattachent, non pas, il est vrai, à la lévoglucosane elle-même, mais à l'amidon et à la cellulose. Ces faits sont les suivants:

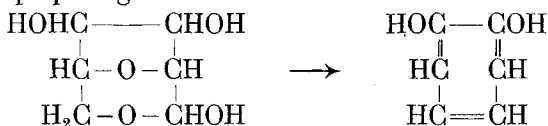
1° Selon *Fenton et Gostling*¹⁾, la cellulose et l'amidon, chauffés pendant 2 heures à 100° avec du chloroforme saturé de gaz bromhydrique, fournissent jusqu'à 30% de *bromométhylfurfurol*



2° La cellulose et l'amidon, distillés à la pression ordinaire avec de la poudre de zinc, donnent une certaine quantité de *diméthylfurfurane*²⁾



3° Enfin la formation de *pyrocatéchine*, observée dans plusieurs décompositions de la cellulose (par exemple sous l'action de l'eau à 200°) s'explique également mieux avec la formule I:



Nous nous sentons donc portés à attribuer à la lévoglucosane la formule I. Si cette manière de voir ne se trouve pas infirmée par des recherches ultérieures, quelles déductions en pourrait-on tirer au sujet de la constitution de l'amidon et de la cellulose? On nous permettra encore à ce sujet les remarques qui suivent.

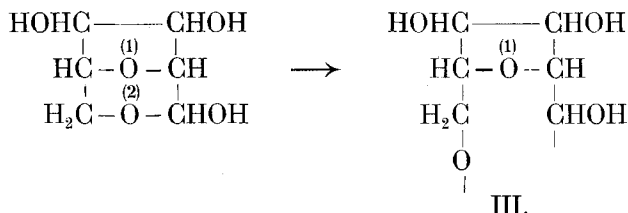
Constitution de l'amidon et de la cellulose.

Etant donné que la composition de ces deux hydrates de carbone en fait des polymères de la lévoglucosane, on doit se demander de quelle manière les molécules de cette dernière se réunissent pour former une molécule unique des premiers. Le caractère saturé de la lévoglucosane, sa formation sous la simple action de la chaleur, ainsi que la présence de trois hydroxyles dans sa molécule, empêchent d'admettre que cette union se fasse par des liaisons de carbone à carbone, ou par l'intermédiaire des oxygènes hydroxyliques. Il ne reste donc plus qu'une rupture de l'un ou de l'autre des noyaux oxygénés qui puisse libérer les valences

¹⁾ *Fenton et Gostling*. Soc. **79**, 361 (1901).

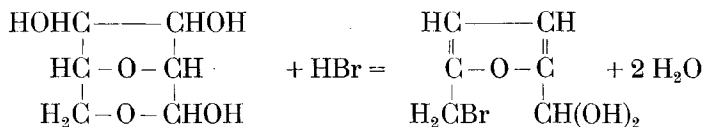
²⁾ *P. et S.*, expériences inédites.

nécessaires pour relier entre elles les molécules de la lévoglucosane. Nous estimons que cette rupture affecte celui de ces deux noyaux qui est désigné par le chiffre 2 dans le schéma suivant:



Cette supposition se base sur l'expérience que voici:

La réaction de *Fenton* et *Gostling*, dont il a été fait mention plus haut, nous a paru être une des plus propres à dévoiler la constitution de la lévoglucosane. Si celle-ci devait réagir avec l'acide bromhydrique en se convertissant en bromométhylfurfurol, selon l'équation:



nous aurions eu une preuve décisive de la formule que nous proposons. Nous avons donc traité la lévoglucosane par le chloroforme saturé de gaz bromhydrique, en suivant exactement les indications de *Fenton* et *Gostling*. Mais, à notre surprise, la réaction, qui paraît si facile avec la cellulose et l'amidon, ne s'est pas produite; la lévoglucosane n'est pas attaquée, dans les conditions données, par l'acide bromhydrique. Comment expliquer cette différence, si ce n'est par le fait qu'il existe dans la lévoglucosane une chaîne fermée que cet acide ne peut rompre, tandis que cette rupture est déjà effectuée chez l'amidon et la cellulose?

Nous croyons donc que les faits acquis jusqu'ici autorisent à admettre, dans la molécule de l'amidon et de la cellulose, l'existence de groupements atomiques constitués selon le schéma III. Ces groupements seraient réunis, en nombre différent, et sans doute aussi suivant une disposition différente, chez chacun des deux hydrates de carbone; ils se sépareraient sous l'action de la chaleur, en donnant autant de molécules de lévoglucosane.

Genève, Laboratoire de Chimie organique
de l'Université, février 1918.

Zur Berechnung der Lage des Minimums der Leitfähigkeit bei der Neutralisation

von

W. D. Treadwell.

(3. III. 18.)

Bei der Neutralisation einer Säure oder Base ändert sich, wie bekannt, die elektrolytische Leitfähigkeit der Lösung beträchtlich und zeigt gewöhnlich in der Nähe des Neutralpunktes ein Minimum, welches mehrfach als besonders scharfer und richtiger Indikator des Neutralpunktes empfohlen worden ist¹⁾.

Wird ferner ein verdünntes Gemisch einer starken und schwachen Säure mit Lauge neutralisiert, so zeigt sich in der Nähe des Neutralpunktes der starken Säure ein Minimum oder doch ein Knickpunkt in der Kurve der Leitfähigkeit. Sofern ein hinreichender Unterschied in der Stärke der angewandten Säuren besteht und überdies die schwache Säure in nicht allzumächtigem Überschuss erscheint, fällt der erwähnte Knickpunkt in der Leitfähigkeitskurve mit dem Neutralisationspunkt der starken Säure nahe zusammen. Sind aber die erwähnten Bedingungen nicht erfüllt, so gibt, wie der Versuch lehrt, die Lage des Leitminimums keinen direkten Aufschluss mehr über die Zusammensetzung der Säuremischung.

Thiel und *Roemer*²⁾ fanden z. B. bei der Neutralisation von je ein Millimol Essigsäure und Monochloressigsäure; gelöst in 80 ccm Wasser bei der Neutralisation mit 0,1 - n karbonatfreier Natronlauge das Leitminimum zwischen 7 und 8 ccm, statt bei 10 ccm.

Auch der Charakter des Leitminimums kann bekanntlich recht verschieden sein, wie in neuester Zeit besonders von *Dutoit*³⁾ und *Duboux*⁴⁾ gezeigt worden ist.

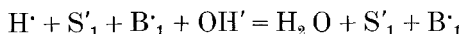
Handelt es sich um die Neutralisation einer verdünnten, starken, einwertigen Säure mit einer ebensolchen Base, ein Vorgang, den die Gleichung

¹⁾ Vergl. z. B. *Küster* und *Grüters*, Z. an. Ch. **35**, 454 (1903).

²⁾ Z. ph. Ch. **61**, 114 (1907).

³⁾ Bl. [4] **7**, Conférence 12, III (1910); J. Ch. phys. **8**, 12 und 27 (1910).

⁴⁾ Thèse, Lausanne (1908).



schematisch darstellt, so wird offenbar das Leitminimum bestimmt durch die gegen den Neutralpunkt hin rasch abnehmenden H-Ionen und die unmittelbar nach dem Neutralpunkt rasch zunehmenden OH-Ionen. Das gebildete Salz S_1B_1 liegt praktisch vollständig in seine Ionen gespalten vor. Wenn der Neutralpunkt durchschritten wird, ändert das Salz seine Konzentration nicht merklich und beeinflusst daher auch die Lage des Minimums nicht.

Wesentlich anders liegen die Verhältnisse bei der Neutralisation einer schwachen Säure mit einer verdünnten starken Base. Hierbei ist meist der Einfluss der H- und OH-Ionen auf die Leitfähigkeit in der Nähe des Neutralpunktes recht unbedeutend. In unmittelbarer Nähe des Neutralpunktes entsteht ein mehr oder minder deutlicher Knick in der Kurve der Leitfähigkeit. Zur Ausbildung eines Minimums kommt es bei den schwachen Säuren nicht. Es tritt dasselbe erst zutage, wenn man an der beobachteten Kurve die Leitfähigkeit des Salzes in Abzug bringt.

Ehe man indessen zu dem eben besprochenen Minimum gelangt, kann zuvor noch ein anderes in Erscheinung treten. Die abnehmenden H-Ionen der Säure erzeugen seinen absteigenden, die entstehenden Salz-Ionen seinen aufsteigenden Ast. Im Gegensatz zum ersteren verschiebt sich dieses zweite Minimum sehr merklich mit der Konzentration der Lösung, wie weiter unten gezeigt werden soll. Diejenigen Ionengattungen, welche sich in der Nähe des Neutralpunktes rasch ändern, sind also nicht immer allein bestimmend für die Lage des Minimums.

Selbst bei einer durch die obige Gleichung charakterisierten Neutralisation erscheint das Leitminimum nicht ganz exakt beim Neutralpunkt, wie gewöhnlich angenommen wird. Der Fehler bleibt allerdings unmessbar klein. Er kann aber bei der Neutralisation einer schwachen Säure recht merklich werden.

In der Literatur scheinen über die Lagebestimmung des Leitminimums nach den Methoden der Differentialrechnung keine Angaben vorzuliegen. Eine derartige Berechnung bringt indessen bei vereinfachenden Annahmen den Einfluss der massgeblichen Faktoren für die Lage des Minimums sehr übersichtlich zum Ausdruck. Die Berücksichtigung des Dissoziationsgrades der in Lösung befindlichen Stoffe nach Massgabe des Massenwirkungsgesetzes macht die Rechnungen sofort langwierig und unübersichtlich. Im

Folgenden sollen daher nur einige der einfachsten Fälle behandelt werden.

Die Formeln sind nur für den Fall der Neutralisation von Säuren oder Säuremischungen gegeben; sie lassen sich aber sehr leicht an Hand der Entwicklungen für den umgekehrten Prozess abändern. Mehrwertige Säuren oder Basen sind nach *Miolati* aufzufassen als äquimolare Säure- oder Basenmischungen.

A. Neutralisation einer verdünnten starken Säure mit einer verdünnten starken Base.

Gegeben sei HCl von der Konzentration c_1 und KOH von der Konzentration c_2 . Wir nehmen an, dass die beiden Stoffe praktisch vollkommen in ihre Ionen gespalten seien.

Fügen wir nun zu 1 ccm der Säure x ccm der Lauge, so bedingt das eine Verdünnung der ursprünglichen Konzentration der Kaliumionen im Verhältnis $\left[\frac{x}{1+x}\right]$ und eine entsprechende Verdünnung der Chlorionen im Verhältnis $\left[\frac{1}{1+x}\right]$. Ein Ion trägt zu der Leitfähigkeit seiner Lösung proportional seiner Konzentration und Wanderungsgeschwindigkeit bei. Bedeuten l_K , l_{Cl} , l_H , l_{OH} die als konstant angenommenen Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen unserer Lösung, so wird ihre Leitfähigkeit L nach dem Gesagten gemessen durch die Summe

$$L = \frac{x}{1+x} c_2 \cdot l_K + \frac{1}{1+x} c_1 \cdot l_{Cl} + \frac{c_1 - c_2 \cdot x}{1+x} l_H + y \cdot l_{OH} \quad 1)$$

Hierin ist y die zunächst noch unbekannte Konzentration der OH-Ionen. In nächster Nähe des Neutralpunktes wird

$$c_1 - x \cdot c_2 = 0 \quad \text{oder} \quad x = \frac{c_1}{c_2} \quad . \quad . \quad . \quad 2)$$

und dementsprechend wird der Anteil L_{K+Cl} , welchen die K- und Cl-Ionen zur Leitfähigkeit beitragen

$$L_{K+Cl} = \frac{1}{1+x} c_1 (l_K + l_{Cl}) \quad . \quad . \quad . \quad 3)$$

Betrachten wir nun den Einfluss, den eine Änderung Δx , welche vom sauern bis zum deutlich alkalischen Zustand der Lösung

reicht (etwa Zusatz von einem Tropfen Lauge) auf den Wert von L_{K+Cl} ausübt. Nach Gleichung 3) kann eine Änderung von x auf $x + \Delta x$ nur eine ganz unmerkliche Verminderung von L_{K+Cl} zur Folge haben.

Ganz anders verhält es sich dagegen mit dem Leitfähigkeitsanteil L_{H+OH} der Ionen des Wassers in dem betrachteten Intervall von x . Das Ionenprodukt des Wassers ist für jede gegebene Temperatur eine konstante Grösse. Für Zimmertemperatur gilt¹⁾

$$(H)(OH) = K = 1,14 \cdot 10^{-14} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 4)$$

Daraus folgt die Leitfähigkeit L_{H+OH} der Ionen des Wassers

$$L_{H+OH} = (H) \cdot l_H + \frac{K}{(H)} \cdot l_{OH} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 5)$$

Um daraus $(H)_{\text{Min}}$, die H-Ionenkonzentration beim Minimum der Leitfähigkeit zu finden, differenzieren wir Gleichung 5) nach (H) und setzen $= 0$

$$\frac{dL}{d(H)} = l_H - \frac{K}{(H)^2} \cdot l_{OH} = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 6)$$

Daraus folgt

$$(H)_{\text{Min}} = \sqrt{K \frac{l_{OH}}{l_H}} = 0,79 \cdot 10^{-7} \quad ^2) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 7a)$$

und mit Rücksicht auf Gleichung 4)

$$(OH)_{\text{Min}} = \sqrt{K \frac{l_H}{l_{OH}}} = 1,44 \cdot 10^{-7} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 7b)$$

Am theoretischen Neutralpunkt ist $(H) = \sqrt{K}$.

Da nun

$$\sqrt{K} > \sqrt{K \frac{l_{OH}}{l_H}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 8)$$

so liegt das Minimum der Leitfähigkeit ganz wenig auf der alkalischen Seite.

Indem wir nun $(H)_{\text{Min}}$ dem Ausdruck für die H-Ionenkonzentration in 1) gleichsetzen und berücksichtigen, dass der Bruch

¹⁾ K steigt sehr rasch mit der Temperatur an. Es ist schon $K_{70^\circ} = 100 \cdot K_{18^\circ}$.

²⁾ $l_H = 315$; $l_{OH} = 174$ bei 18°C .

in äquivalenten Mengen vorhanden sind. Daher ist der Wert der H-Ionenkonzentration in Gleichung 14) mit positivem Vorzeichen zu nehmen:

$$\frac{c_1 - x \cdot c_2}{x \cdot c_2} K_1 = \sqrt{K \frac{l_{OH}}{l_H}} \text{ und daraus } x = \frac{c_1}{c_2} \cdot \frac{K_1}{K_1 + \sqrt{K \frac{l_{OH}}{l_H}}} \quad 15)$$

oder in erster Annäherung

$$x = \frac{c_1}{c_2} \left(1 - \frac{0,79 \cdot 10^{-7}}{K_1} \right) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 16)$$

In praxi bedingt die Mitwirkung der gebildeten Salzionen, dass sich statt des Minimums nur ein Knickpunkt in der Leitfähigkeitskurve bemerkbar macht. Das Minimum tritt erst zutage bei Abzug der Leitfähigkeit der Salzionen. Wenn die Säure nicht allzuschwach ist (also K_1 viel grösser als K), dann weicht x nicht weit von $\frac{c_1}{c_2}$ ab. Nur in solchem Fall kann das Leitminimum als Indikator zur Titration der Säure dienen. Für Essigsäure wird z. B. nach 16)

$$x = \frac{c_1}{c_2} \left(1 - \frac{0,79 \cdot 10^{-7}}{1,8 \cdot 10^{-5}} \right) = \frac{c_1}{c_2} (1 - 0,44 \cdot 10^{-2})$$

Es ergibt sich daraus, dass bei gleicher Konzentration von Säure und Base ein Überschuss von 0,4 % Säure bei dem oben besprochenen Leitminimum zugegen ist.

B₂. Leitminimum, herrührend vom abnehmenden Säuregehalt und zunehmenden Salzgehalt der Lösung.

Die beiden ersten Glieder in Gleichung 14) ändern sich im entgegengesetzten Sinn zu einander und können somit ein Minimum der Leitfähigkeit erzeugen. Es genügt, die x -führenden Glieder zu berücksichtigen. Also

$$\frac{x}{1+x} \cdot c_2 (l_M + l_S) + \frac{c_1}{c_2} \cdot K_1 \cdot l_H \cdot \frac{1}{x} = L' \quad . \quad . \quad . \quad 17)$$

Durch Differentiation nach x und Nullsetzen des Wertes findet man

$$\left(\frac{x}{1+x} \right)^2 = \frac{K_1 \cdot c_1}{c_2^2} \cdot \frac{l_H}{l_M + l_S}; \quad \frac{x}{1+x} = \frac{c_1}{c_2} \sqrt{\frac{K_1}{c_1} \frac{l_H}{l_M + l_S}} = \frac{c_1}{c_2} W \quad . \quad 18)$$

zu den Leitminima führenden Laugemengen lassen sich ziemlich genau aus den Diagrammen ablesen. Sie verhalten sich zu einander wie $4,5 : 1,6 = 2,8$, während

$$\frac{x}{x'} = \sqrt{\frac{960}{119}} = 2,84 \text{ ergibt.}$$

Aus den Angaben von *Duboux* lässt sich freilich nicht mit Sicherheit entnehmen, ob das Verhältnis von Säure- zu Laugestärke für die beiden Leitfähigkeitskurven genau dasselbe war.

C₁. Neutralisation eines Gemisches von zwei schwachen einwertigen Säuren verschiedener Stärke mit einer einwertigen starken Base.

Entsprechend zu B₂ soll zunächst das Minimum aufgesucht werden, welches die abnehmenden H-Ionen und die Ionen des entstehenden Salzes erzeugen. Als besondere Vereinfachung seien die beiden Säuren S₁ und S₂ mit den resp. Gleichgewichtskonstanten K₁ und K₂ in äquivalentem Mengenverhältnis angenommen.

Ferner soll zur bequemerer Rechnung angenommen werden, dass die Anionen der beiden Säuren praktisch gleich schnell wandern, nämlich mit der Geschwindigkeit l_s. Zu 1 cem des Säuregemisches, welches die beiden Säuren in der Konzentration c₁ enthält, sollen x cem Lauge der Konzentration c₂ zugesetzt werden. Diese denken wir uns im Verhältnis $\frac{r}{1-r}$ auf die starke und schwache Säure verteilt. Die von den H-Ionen und den Ionen des gebildeten Salzes herrührende Leitfähigkeit L' lässt sich nun ohne merklichen Fehler analog zu 17) schreiben

$$L = \frac{x}{1+x} c_2 (l_M + l_S) + \frac{c_1}{c_2} \cdot K_1 \cdot l_H \cdot \frac{1}{r \cdot x} \quad . \quad . \quad . \quad 22)$$

solange die starke Säure noch nicht weitgehend neutralisiert ist. Nur unter dieser Bedingung dürfen die H-Ionen der schwächern Säure neben denen der stärkern vernachlässigt werden, wie das in Gleichung 22) geschehen ist.

Das Verhältnis, in welchem die unzureichende Menge Lauge $x \cdot c_1$ auf die beiden Säuren verteilt ist, wird sich bei einer mässigen Änderung von x nicht merklich verschieben. Wir dürfen daher in erster Annäherung die Grösse r als eine Konstante betrachten und können nun die Gleichung 20) ohne weiteres zum

Danach erhält man das Leitminimum zwischen 7,4 und 8,1 ccm Lauge und zwar näher an der ersten Zahl, während 7,5 ccm beobachtet wurde. Es zeigte sich dann erst wieder bei der völligen Neutralisation der beiden Säuren ein Knick in der Leitfähigkeitskurve. Der bei ziemlich genau hälftiger Neutralisation des Säuregemisches zu erwartende Knick nach den Betrachtungen unter B_1 erfordert offenbar zu seiner Wahrnehmung wesentlich höhere Messschärfe, als sie von *Thiel* und *Roemer* angewandt wurde.

In Gleichung 22) nähert sich r umsomehr der Eins, je grösser der Unterschied in den Säurestärken ist und je mehr die stärkere Säure ihrer Menge nach überwiegt. Wie weit indessen ein Überwiegen der schwächeren Säure die Grösse des Verteilungsfaktors r beeinflusst, stellt man am einfachsten durch besondere Überschlagsrechnung fest.

In der nachfolgenden Tabelle sind einige weitere Leitminima nach Gleichung 19) berechnet und den von *Thiel* und *Roemer* ¹⁾ beobachteten Werten gegenübergestellt. Es wurde jeweilen ein Millimol Säure, gelöst in 75 ccm ²⁾, mit 0,1 - n NaOH titriert.

Zur Berechnung der vierten Spalte der Tabelle wurde zunächst aus der Gleichgewichtskonstanten der angeführten Säuren und ihrer anfänglichen Konzentration nach dem *Ostwald'schen* Verdünnungsgesetz der zugehörige Dissoziationsgrad $\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}}$ berechnet. λ_{∞} stellt die Summe der Beweglichkeiten $l_H + l_S$ von Wasserstoff- und Säure-Ion dar, wobei für den ersten Summanden 318 reziproke Ohm zu setzen sind, sodass $l_S = \frac{1}{\alpha} (\lambda - 318 \cdot \alpha)$. Die molekulare Leitfähigkeit λ bei der anfänglichen Konzentration ist aus den Tabellen von *Kohlrausch* und *Holborn* ³⁾ entnommen. Die so berechneten Werte von l_S machen indessen keinen Anspruch auf Genauigkeit. Der angegebene Rechnungsweg wurde trotzdem aufgenommen, um mit möglichst wenig Versuchsdaten auszukommen und da sich andererseits selbst eine beträchtliche Unsicherheit von l_S nur recht wenig in der Lage des Leitminimums bemerkbar macht ⁴⁾.

¹⁾ Z. ph. Ch. **63**, 758 (1908).

²⁾ Bei der Monochloressigsäure betrug das Anfangsvolumen 80 ccm.

³⁾ Leitvermögen der Elektrolyte.

⁴⁾ Vergl. z. B. die Lage der Minima bei Monochloressigsäure und Essigsäure mit den weiter oben gegebenen Daten, welchen die wahrscheinlichsten Werte von l_S zugrunde liegen. Die Grösse der Gleichgewichtskonstante der Säure bestimmt in erster Linie die Lage des Minimums.

№	Säure	$K \cdot 10^4$	Dissociations- grad α	$\frac{l_H}{l_{Na} + l_S}$	Leitminimum	
					beob.	ber.
1	Monochloressigsäure . . .	15,5	0,295	3,37	7,4	7,5
2	Fumarsäure	9,3	0,232	3,09	4,7	4,9
3	Salicylsäure	10,2	0,244	3,30	4,5	5,3
4	α -Resorcylsäure (1:2:4) .	5,15	0,178	3,22	3,0	3,7
5	m-Oxybenzoësäure	0,87	0,078	3,10	1,9	1,5
6	2-Amidophenol-4-Sulfosäure	0,941	0,081	3,21	1,6	1,5
7	Bernsteinsäure	0,66	0,068	3,12	1,2	1,4
8	p-Oxybenzoësäure	0,286	0,045	3,18	1,0	0,8
9	Protokatechusäure	0,33	0,049	3,13	1,0	0,9
10	Gallussäure	0,40	0,053	3,65	1,0	1,1
11	o-Cumarsäure	0,214	0,039	3,10	0,7	0,8
12	Essigsäure	0,18	0,036	3,00	0,7	0,6

Legt man dagegen der Berechnung die Wanderungsgeschwindigkeiten der Säureionen zugrunde, welche aus Ostwald's¹⁾ Leitfähigkeitsbeobachtungen zu entnehmen, bzw. zu schätzen sind, so wird man für l_S und daraus dann für das Leitminimum die folgenden Werte erhalten:

№	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
l_S	37	31	31	29	31	30	31	30	29	28	32	38
Leitminimum ber.	7,4	5,7	6,0	4,2	2,3	1,7	1,4	0,9	1,0	1,5	0,8	0,7
Leitminimum beob.	7,4	4,7	4,5	3,0	1,9	1,6	1,2	1,0	1,0	1,0	0,7	0,7

C₂. Neutralisation eines Gemisches aus einer einwertigen starken und schwachen Säure mit einer einwertigen starken Base.

Die hier obwaltenden Verhältnisse lassen sich etwa in folgender Weise charakterisieren: Die zugesetzte Lauge wird anfangs praktisch nur die starke Säure neutralisieren. Das Leitminimum, herrührend von der Abnahme der H-Ionen der starken Säure und auftretenden OH-Ionen, kommt indessen nicht zur Ausbildung

¹⁾ Allgemeine Chemie II, 1.

tretenden Minima möglichst deutlich hervorzuheben, waren die gewöhnlichen vereinfachenden Annahmen über den Dissoziationsgrad der vorhandenen Elektrolyte erforderlich.

Die Verschiebung des Leitminimums mit der Verdünnung, welche bei der Neutralisation von schwachen Säuren charakteristisch ist, wurde an einem Beispiel, übereinstimmend mit diesbezüglichen Beobachtungen von *Duboux*, berechnet.

Das charakteristische Leitminimum, welches bei der Neutralisation von mittelstarken Säuren auftritt, wurde in zahlreichen Fällen berechnet und mit den experimentellen Befunden von *Thiel* und *Roemer* verglichen.

Zürich, Physikalisches Institut der Eidg. Techn. Hochschule.

Zur Kenntnis der Wagnerschen Umlagerung

von

L. Ruzicka.

(16. III. 18.)

Einleitung und Zusammenfassung.

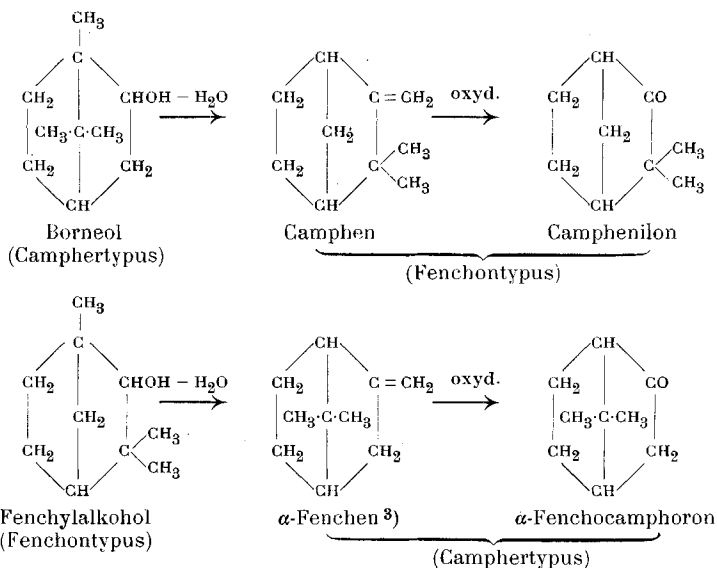
Für die im Pentoceansystem stattfindenden Ringumlagerungen bei der Wasser- sowie Salzsäureabspaltung möchte ich die Bezeichnung „Wagnersche Umlagerung“ vorschlagen, da *Wagner*¹⁾ als erster den allgemein bekannten Fall dieser Ringumlagerungen — die Umwandlung des Borneols in Camphen (also die sogenannten Camphenumlagerung) — richtig interpretiert hat. Die Camphenumlagerung wäre also ein Spezialfall der *Wagnerschen* Umlagerung.

Es ist bekannt, dass man durch diese Umlagerung sowohl vom Campher- zum Fenchontypus²⁾, wie auch umgekehrt vom Fenchon- zum Camphertypus gelangen kann. Die diesbezüglichen Reaktionen sind alle durch Abbau und Synthese der beteiligten

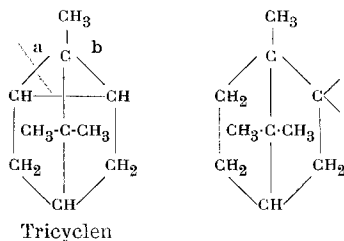
¹⁾ *Ж* 31, 680 (1899).

²⁾ Die beiden Typen des Pentoceansystems

Körper sichergestellt. Zum besseren Verständnis des Folgenden möchte ich sie hier durch Formeln andeuten:



Um die so merkwürdige *Wagnersche* Umlagerung zu erklären, wurden hauptsächlich zwei Annahmen gemacht, und demgemäss als erstes (unbeständiges) Produkt bei der Wasserabspaltung aus Borneol einmal ein Tricyclen⁴⁾, das anderemal ein Körper mit einem zweiwertigen Kohlenstoffatome⁵⁾ angenommen. Das



Tricyclen sollte dann durch Öffnung einer Bindung des Dreiringes direkt ins Camphen übergehen, während bei dem Körper mit zweiwertigem Kohlenstoffatome vorher eine Bindungsverschiebung statt-

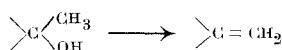
³⁾ Nomenklatur nach *Komppa* und *Roschier*, C. **1917**, I. 407.

⁴⁾ Z. B. *Semmler*, Äther. Öle, Leipzig 1906, III. 111.

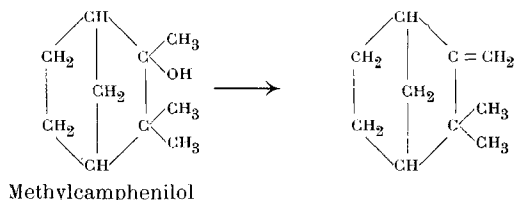
⁵⁾ *Meerwein*, A. **405**, 133 ff. (1914).

finden müsste. Die Frage, welche der beiden Erklärungen zutreffend sei, wäre nun einfach zugunsten des Tricyclens zu entscheiden, wenn es gelänge, bei einem tertiären Alkohol die Wagnersche Umlagerung nachzuweisen, da bei einem solchen das Auftreten eines zweiwertigen Kohlenstoffs nicht möglich ist.

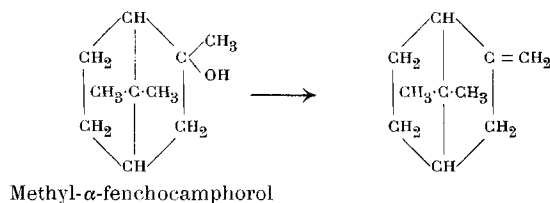
Allerdings wurde eine solche Ringumlagerung bei den bisher untersuchten tertiären Alkoholen des Pentoceansystems noch nicht beobachtet. Die erhaltenen Resultate liessen sich immer deuten durch die Annahme einer einfachen Wasserabspaltung im Sinne



So bildet das Methylcamphenilol beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Camphen⁶⁾



und das Methyl- α -fenchocamphor⁷⁾ spaltet so leicht

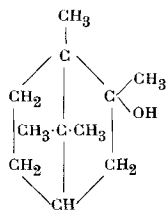


Wasser ab, dass es schon beim Destillieren in α -Fenchen übergeht; es ist aber gegenüber sauren Wasserabspaltungsmitteln noch nicht untersucht (s. auch den Nachtrag auf S. 127).

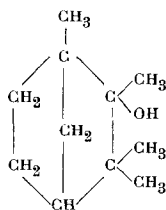
Ich habe mich der Prüfung der obigen Frage zugewandt, und dabei die zwei am leichtesten zugänglichen tertiären Alkohole des Pentoceansystems gewählt, das Methylborneol und den Methyl-

⁶⁾ Moycho und Zienkowsky, A. 340, 61 (1905).

⁷⁾ Komppa und Roschier, C. 1917, I. 751.



Methylborneol



Methylfenchylalkohol

fenchylalkohol, die schon von *Zelinsky*⁸⁾ durch Behandeln des Camphers bzw. Fenchons mit Methylmagnesiumjodid hergestellt wurden. Es ist mir in der Tat gelungen nachzuweisen, dass die Wasserabspaltung bei diesen beiden Alkoholen mit der *Wagnerschen* Umlagerung verknüpft ist, dass also mit anderen Worten ein Tricyclen bei der Umlagerung als Zwischenprodukt auftreten muss.

Dieser Verlauf der Wasserabspaltung bei Methylborneol und Methylfenchylalkohol ist noch aus zwei anderen Gründen von Interesse.

1. Mit dem Auftreten der *Wagnerschen* Umlagerung bei diesen beiden Alkoholen ist auch eine gegenseitige Umwandlung von Campher und Fenchon ineinander bewirkt, die bisher noch nicht beobachtet wurde (worüber im Kapitel 1 im Zusammenhange mit der Beschreibung der Wasserabspaltung bei Methylborneol und Methylfenchylalkohol berichtet wird).

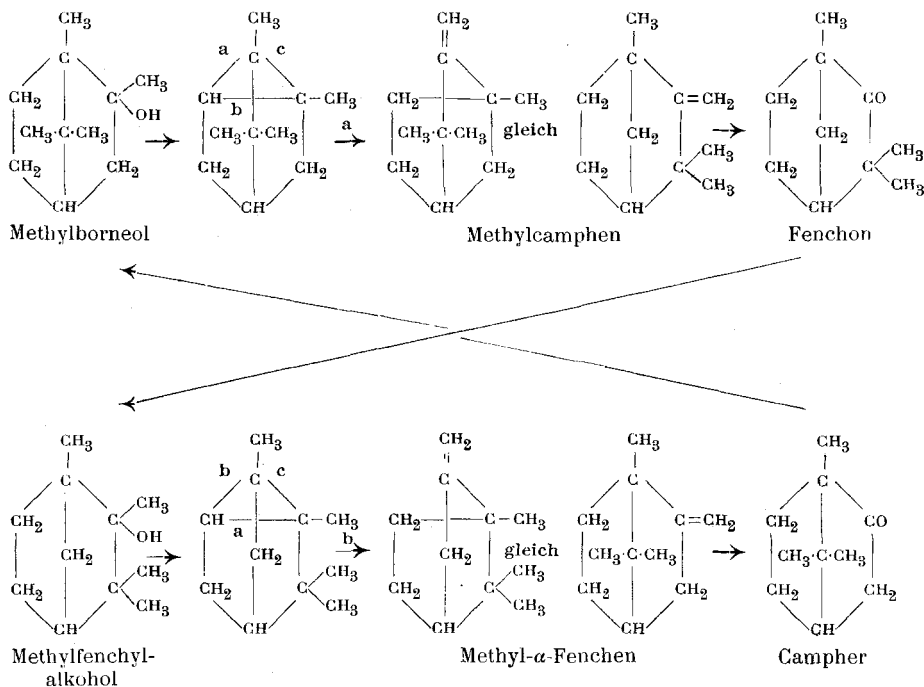
2. Vergleicht man den Verlauf der Wasserabspaltung bei den bisher angeführten sechs Alkoholen des Pentoceansystems, so drängt sich die Frage auf: Warum zeigen die beiden Methyl- α -fenchocamphorol und Methylcamphenilol (die doch dem Methylborneol und Methylfenchylalkohol in ihrem Bau als tertiäre Alkohole noch näher stehen als die sekundären Borneol und Fenchylalkohol) im Gegensatz zu den anderen keine *Wagnersche* Umlagerung? Die Beantwortung dieser Frage und eine damit zusammenhängende Systematik der *Wagnerschen* Umlagerung ist im Kapitel 2 gegeben.

Schliesslich wird im 3. Kapitel nachgewiesen, dass die gegen die Annahme der Tricyclenzwischenbildung bei der *Wagnerschen* Umlagerung gemachten Einwände unbegründet sind.

⁸⁾ B. 34, 2877 und 2883 (1901).

1. Über die Wasserabspaltung bei Methylborneol und Methylfenchylalkohol (gegenseitige Umwandlung von Campher und Fenchon).

Wendet man die aus dem Verlaufe der Wasserabspaltung bei Borneol und Fenchylalkohol gefolgerten Prinzipien (siehe S. 111) der *Wagnerschen* Umlagerung zunächst rein formelmässig auf die Homologen Methylborneol und Methylfenchylalkohol an, so sollte man von Methylborneol ausgehend zum Methylcamphenilone (= Fenchon) gelangen und umgekehrt vom Methylfenchylalkohol



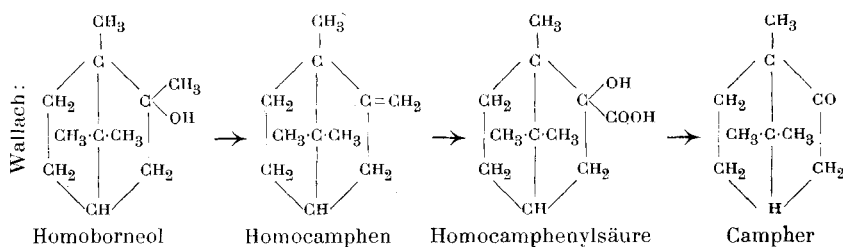
zum Campher, oder mit anderen Worten: Campher und Fenchon müssten sich ineinander umwandeln lassen.

Die in der Überschrift des Kapitels bezeichnete Reaktion wurde schon von *Wallach*⁹⁾ näher untersucht, wobei er zum Schlusse kam: „.... dass beim Übergange vom Homoborneol in Homo-camphen¹⁰⁾ eine Atomverschiebung, derart, wie man sie beim

⁹⁾ A. 353, 210 ff. (1907).

¹⁰⁾ *Wallach* nennt den Kohlenwasserstoff, der bei der Oxydation Campher liefert, „Homocamphen“; da man jedoch mit Camphen einen Kohlenwasserstoff bezeichnet, der einem ganz anderen Typus angehört, so ist, um Verwechslungen zu vermeiden, dieses „Homocamphen“ besser als Methyl- α -fenchon aufzufassen, da es das Homologe des α -Fenchens darstellt. Dasselbe gilt mutatis mutandis für das *Wallachsche* „Homofenchon“, das als Methylcamphen zu bezeichnen ist.

„Übergang von Borneol in Camphen jetzt annimmt, nicht statt-
„findet; andernfalls hätte man aus der Homocamphenylsäure nicht
„Campher zurück erhalten können, sondern müsste die Entstehung
„eines damit isomeren Homocamphenilons¹¹⁾ erwarten.“



Wallach hatte nämlich aus Methylborneol und Methylfenchyl-
alkohol durch Erhitzen mit Kaliumbisulfat die Kohlenwasserstoffe
hergestellt, und daraus durch Oxydation mit Permanganat in beiden
Fällen die „Homocamphenylsäure“ isoliert, wobei er im Falle des
Fenchons als Ausgangsmaterial offen lässt, ob die Homocam-
phenylsäure nicht aus dem im Handelsfenchon enthaltenen Campher
herrühre. Da er jedoch sonst hauptsächlich bei dem aus Methyl-
fenchylalkohol dargestellten, von ihm Homofenchon¹⁰⁾ genannten
Kohlenwasserstoff wenig durchsichtige Resultate erhielt, habe ich
die Untersuchung der beiden Kohlenwasserstoffe den oben ange-
führten Gesichtspunkten folgend von neuem aufgenommen und
mich dabei der Ozonisation bedient, die sich auch bei der Unter-
suchung des Camphens¹²⁾, sowie neuerdings des α -Fenchens¹³⁾ als
brauchbar erwiesen hat. Es ist zu bemerken, dass bei den beiden
letzten Kohlenwasserstoffen auch die Oxydation durch Permanganat
für sich allein zur Konstitutionsaufklärung genügte (hauptsächlich
beim α -Fenchon)¹⁴⁾.

¹¹⁾ Dieses Homocamphenilon müsste nach den obigen Ausführungen das Fenchon sein.

¹²⁾ Semmler, B. **42**, 246 (1909); Harries und Palmén, B. **43**, 1432 (1910).

¹³⁾ Komppa, B. **47**, 934, 1550 (1914).

¹⁴⁾ Wallach, A. **300**, 315 (1898). Beim Camphen verläuft die Oxydation mit Permanganat allerdings etwas weniger eindeutig als die Ozonisation. Der Grund, warum die Wallachsche Untersuchung des Methylcamphens und Methyl- α -fenchens zu keinem klaren Resultate führte, ist darin zu suchen, dass sich das — nach meinem Befunde immer als Hauptprodukt auftretende — Methylcamphen bei der Oxydation mit Permanganat wohl noch weniger normal verhält, als das Camphen selbst und so dem Nachweise sich entzieht.

Die von mir durch Erhitzen mit Natriumbisulfat aus Methylborneol und Methylfenchylalkohol (aus campherfreiem Fenchon!) dargestellten Kohlenwasserstoffe, die, um den Verlauf der Wasserabspaltung genau verfolgen zu können, zusammen mit den beigemengten flüssigen Anteilen untersucht wurden, erwiesen sich durch die Ergebnisse der Ozonisation (soweit diese bisher aufgeklärt sind) als identisch. Der zum Keton abgebaute Anteil der Kohlenwasserstoffe beträgt jeweils, wie auch bei der Ozonisation des Camphens¹²⁾ und α -Fenchens¹³⁾ etwa 20% und davon bestanden in beiden Fällen $\frac{4}{5}$ aus d-Fenchon und $\frac{1}{5}$ aus d-Campher¹⁵⁾.

Das so gewonnene d-Fenchon war bis auf die Höhe der Drehung mit dem d-Fenchon des Fenchelöls identisch. Die geringere Aktivität kann in beiden Fällen (Ausgangssubstanz Methylborneol sowie Methylfenchylalkohol) auf den racemisierenden Einfluss des Natriumbisulfats bei der Umlagerung zurückgeführt werden. Bei Methylborneol als Ausgangskörper stammt überdies das eine asymmetrische Kohlenstoffatom des Endprodukt-Fenchons aus der Carbonylgruppe des Ausgangs-Camphers, wobei dann anzunehmen ist, dass dessen Reaktion mit Methylmagnesiumjodid nur teilweise asymmetrisch verläuft.

Da der d-Campher in beiden Fällen in relativ geringer Menge in den Ozonisationsprodukten vorhanden ist (etwa 5% des ozonisierten Kohlenwasserstoffs), so wurde (schon um dem Einwande zu entgehen, dass bei Methylborneol als Ausgangssubstanz der Endprodukt-Campher eventuell von einer ungenügenden Befreiung der Zwischenprodukte vom Ausgangs-Campher herrühre), das dem Campher zugrunde liegende Methyl- α -fenchon noch durch Überführung in den Camphanaldehyd nachgewiesen.

Dadurch wäre nun die gegenseitige Umwandlung von Campher und Fenchon durchgeführt; merkwürdig ist nur der Umstand, dass zwei so verschiedene Alkohole wie Methylborneol und Methylfenchylalkohol dieselben Reaktionsprodukte ergeben. Die Lösung dieser Frage wirft ein neues Licht auf die Beurteilung des Mechanismus der *Wagnerschen* Umlagerung und soll daher in diesem Zusammenhange im Kapitel 2 behandelt werden.

¹⁵⁾ Die restlichen 80% der Ozonisationsprodukte bestehen aus unscharf siedenden sauren und neutralen Gemischen, worüber — der besseren Übersichtlichkeit halber — im experimentellen Teile referiert wird. Ähnliches ist auch beim Camphen und α -Fenchon beobachtet. (S. Anm. 12.)

Experimenteller Teil (zu Kapitel 1).

Darstellung des Gemisches von Methylcamphen und Methyl- α -fenchon aus Campher.

Zur *Grignardschen* Lösung aus 470 gr Methyljodid¹⁶⁾ und 85 gr Magnesium in 1½ l Äther werden 500 gr Campher in 750 ccm Äther unter Eiskühlung langsam zulaufen gelassen und, nach 4stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur, 3½ Stunden gekocht. Das nach der üblichen Aufarbeitung erhaltene Gemisch von Campher und Methylborneol wurde mit 1½ kg gepulvertem Natriumbisulfat (das noch etwas Wasser enthielt) gemischt und in 6 Portionen aus einem Destillierkolben in ziemlich raschem Kohlensäurestrom bei einer Ölbadtemperatur von 150—160° destilliert, wobei der Kohlenwasserstoff sofort mit dem Wasser übergeht. Zum Schluss wird die Temperatur bis gegen 200° gesteigert, und, sobald reiner Campher zu sublimieren beginnt, die Reaktion abgebrochen. Das übergehende Öl (= 150 gr), das fast ganz erstarrt, wurde mit Wasserdampf destilliert, wobei wieder abgebrochen wird, wenn reiner Campher überzugehen beginnt. Das getrocknete Destillat wurde mit hohem Siedeaufsatz fraktioniert und das von 167—175° (kein Vorlauf!) Siedende 2 Stunden im Wasserstoffstrom mit Natrium gekocht, um die letzten Campherreste zu entfernen, und dann nochmals mit hohem Siedeaufsatz destilliert, wobei fast alles bei 167—170° (abgekürzter Normalthermometer) übergeht, und fast ganz erstarrt (= 100 gr). Für die Untersuchung wurde der Kohlenwasserstoff, ohne die flüssigen Anteile zu entfernen, direkt verwendet. Nach dem Abpressen auf Ton zeigt er den Schmelzpunkt von etwa 37—41° und besitzt vollkommen das Aussehen und den Geruch von Camphen.

Darstellung des Kohlenwasserstoffgemisches aus Fenchon.

Das wie oben aus 95 gr Fenchon¹⁶⁾ gewonnene Rohmethylcamphen- und Methyl- α -fenchengemisch wurde fünfmal über Natrium

¹⁶⁾ Das Handelsfenchon wurde nach *Wallach*, A. **353**, 210 (1907), durch zweimaliges Stehenlassen mit Semicarbazid (beim zweiten Mal 150 gr Fenchon mit 70 gr Semicarbazidchlorhydrat drei Wochen lang, wobei 100 gr Fenchon unverändert blieben) von Campher befreit und das nicht in Semicarbazon verwandelte, mit Wasserdampf überdestillierte Fenchon zur Reaktion verwendet.

destilliert, und dazwischen jeweils stundenlang mit Natrium gekocht. Das anfangs flüssige Gemisch wird durch die Entfernung des Fenchons, das nur schwer abzutrennen ist, schliesslich zum grössten Teile fest. Es wurde dann noch in alkoholischer Lösung mit Hydroxylamin 12 Stunden gekocht, und nochmals über Natrium destilliert. Ausbeute: 40 gr eines fast ganz erstarrenden Kohlenwasserstoffs, der unter denselben Bedingungen wie oben angegeben, bei 167—170° siedet. Auch dieses Produkt wurde direkt zur Untersuchung angewendet. Es zeigt nach Abpressen auf Ton den Schmelzpunkt von etwa 40—43°. Gemischt mit dem festen Kohlenwasserstoff aus Campher schmilzt es bei ca. 40°.

Die Ausbeute an Kohlenwasserstoff bei Fenchon ist, wie schon *Wallach* bemerkte, besser als die bei Campher.

Ozonisation des Kohlenwasserstoffgemisches aus Campher.

30 gr des Kohlenwasserstoffs wurden in 100 ccm Tetrachlorkohlenstoff 45 Stunden ozonisiert (Eiskühlung), mit Wasser versetzt und eine halbe Stunde am Rückflusskühler gekocht. Das erhaltene Öl gibt, bei 12 mm destilliert, folgende Fraktionen:

1. 60—75° (4 gr), erstarrt z. T., unveränderter Kohlenwasserstoff und etwas Fenchon.
2. 75—90° (4,3 gr), flüssig, Fenchon gemischt mit wenig Campher.
3. 90 bis über 200° (16 gr), flüssig, siedet fast kontinuierlich, die Hauptmenge bei 140—150° (9 gr).
4. Der Rest bleibt als Destillationsrückstand, ferner sind ca. 2 gr Öl im Wasser von der Zersetzung des Ozonids gelöst. Das Letztere ist ein unbeständiges Öl, das beim Versetzen mit Semicarbazid keine Kristallabscheidung gibt und sich auch nicht destillieren lässt.

Auch beim Destillieren im absoluten Vakuum ändert sich das Ergebnis nicht, ebenso nicht beim Ozonisieren in Eisessiglösung und Zersetzung durch direkte Destillation derselben. Höchstens sind in letzterem Falle bei der Fraktion 3 einzelne Unterfraktionen schärfer ausgeprägt.

Untersuchung der Fraktion 2. Das Öl wurde zur Abtrennung des Camphers nach dem Wallachschen Verfahren zwei Tage mit 5 gr Semicarbazidacetat stehen gelassen und das Fenchon mit Wasserdampf abdestilliert. Das im Rückstand verbleibende Semicarbazon (roh = $\frac{3}{4}$ gr) schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 236°, es ist linksdrehend und nach der Mischprobe mit dem gleich schmelzenden Semicarbazon des d-Camphers identisch.

Das Wasserdampfdestillat siedet bei 80—85° (14 mm), ist dünnflüssig und zeigt den Geruch des Fenchons. $[\alpha]_D = +40,5^\circ$ (in 15-prozentiger ätherischer Lösung). Das Handelsfenchon zeigt unter denselben Bedingungen $[\alpha]_D = +62,2^\circ$.

0,1140 gr Substanz:	0,3305 gr CO ₂ ,	0,1109 gr H ₂ O
C ₁₀ H ₁₆ O	Ber.: C 78,96	H 10,53
	Gef.: „ 79,09	„ 10,87

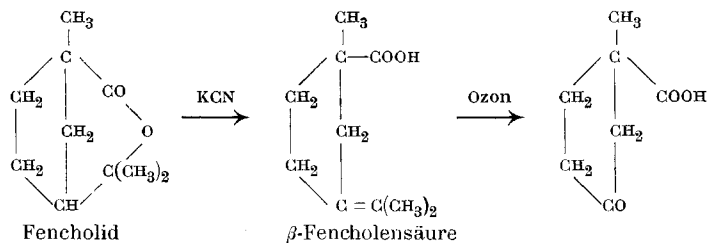
Das Keton wurde nach *Wallach* ins Oxim verwandelt. Das rohe Oxim schmilzt über 150° und nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 161° und ist nach der Mischprobe mit dem gleich schmelzenden d-Fenchonoxim identisch. Es kristallisiert wie dieses in schönen Nadeln. $[\alpha]_D = 41,8^\circ$ (in 1-prozentiger Lösung in Essigester)¹⁷⁾.

Untersuchung der Fraktion 3. Durch Aufnehmen in Äther und Schütteln mit Sodalösung wurde dieselbe in saure und neutrale Bestandteile zerlegt. Die sauren Bestandteile (= ca. 4 gr) zeigen einen unscharfen Siedepunkt (130—200° bei 13 mm), die einzelnen Fraktionen erstarren nicht, und durch Semicarbazid liess sich auch keine Keton- oder Aldehydsäure nachweisen, woraus auf das Nichtvorhandensein von im Ring ungesättigten Kohlenwasserstoffen zu schliessen ist.

Vom neutralen Anteil siedet die Hauptmenge bei 130—150°. Nach Analogie mit dem bei der Ozonisation des Camphens entstehendem Apofencholid vom Schmelzpunkt 95°¹²⁾ sollte dabei als Hauptbestandteil das Fencholid¹⁸⁾ vorliegen, das durch Erhitzen mit Cyankalium wie das ähnlich gebaute Dimethylcampholid in die entsprechende ungesättigte Säure (hier die β -Fencholensäure) übergehen müsste.

¹⁷⁾ *Wallach*, A. **276**, 317 (1893) gibt für d-Fenchonoxim $[\alpha]_D = +52,4^\circ$ an.

¹⁸⁾ Ein von *Semmler* aus β -Fencholensäure dargestelltes Fencholid schmilzt bei 68°. B. **39**, 3961 (1906).



Die Analysen dieses Öls, aus dem keine Kristalle abzuschneiden waren, stimmen nur ungefähr auf die Formel des Fencholids: $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$. Dasselbe wurde mit 2 Mol. gepulvertem Cyankalium im Ölbad 7 Stunden auf $220-230^\circ$ erhitzt. Beim Aufarbeiten wurden 5 gr einer bei $152-156^\circ$ (16 mm) siedenden dickflüssigen Säure: $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$ erhalten. $[\alpha]_D = +8,3^\circ$ (in 25-prozentiger alkoholischer Lösung¹⁹); gegen Brom ungesättigt.

0,1005 gr Substanz:	0,2642 gr CO_2 ;	0,0887 gr H_2O
0,0886 gr Substanz:	0,2321 gr CO_2 ;	0,0776 gr H_2O
$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$	Ber.: C 71,44	H 9,52
	Gef.: „ 71,73	„ 9,87
	„ 71,48	„ 9,80

Beim Ozonisieren der Säure konnte nur Aceton als p-Nitrophenylhydrazon nachgewiesen werden (Schmelzpunkt und Mischprobe 148°). Die nebenbei entstehende Säure ist ein nichtkristallisierendes Gemisch vom Siedepunkt $160-170^\circ$ (13 mm), aus dem kein kristallisiertes Semicarbazon entsteht. Die bei der Ozonisation der β -Fencholensäure von *Semmler*¹⁸) erhaltene Methylcyclopentanone-carbonsäure liefert dagegen ein bei 198° schmelzendes Semicarbazon.

Die Ozonisation des Methylcamphens verläuft anscheinend noch weniger glatt als die des Camphens, was ja auch bei der Oxydation mit Permanganat der Fall ist.

Ozonisation des Kohlenwasserstoffgemisches aus Fenchon.

Dieselbe verlief ähnlich wie die eben beschriebene des Kohlenwasserstoffes aus Campher und soll daher nur kurz beschrieben werden. Die Aufarbeitung war die gleiche.

Aus 15 gr Kohlenwasserstoff wurden bei der Destillation der Ozonidspaltungsprodukte erhalten:

¹⁹) *Cockburn*, Soc. **75**, 501 (1898). Schmelzpunkt 72° , Sdp. $140-141^\circ$ (12 mm), $[\alpha]_D = +19,64^\circ$ (in Alkohol).

1. 60—75° (1,5 gr), zum Teil kristallisiert, unveränderter Kohlenwasserstoff und etwas Fenchon.
2. 75—90° (2,5 gr), flüssig, Fenchon und etwas Campher.
3. 100—200° (5,5 gr), flüssig. Siehe das bei Campher Gesagte.

Untersuchung der Fraktion 2. Der Campher wurde wie oben durch Semicarbazid abgeschieden. Es entsteht ein linksdrehendes Semicarbazon (roh = 0,5 gr vom Schmelzpunkt 235°, aus Alkohol), das mit dem Semicarbazon von d-Campher nach der Mischprobe identisch ist. Das nicht in Semicarbazon übergehende Öl (= 2 gr) siedet bei 79—82° (12 mm). $[\alpha]_D = + 29^\circ$ (in 10-prozentiger ätherischer Lösung). Geruch nach Fenchon.

0,1042 gr Substanz:	0,2999 gr CO ₂ ;	0,1004 gr H ₂ O
C ₁₀ H ₁₆ O	Ber.: C 78,96 ;	H 10,53
	Gef.: „ 78,54 ;	„ 10,76

Das Öl liefert ein Oxim vom Schmelzpunkt 160—161°, das mit dem d-Fenchonoxim gemischt keine Depression gibt.

Untersuchung der Fraktion 3. Durch Erhitzen des bei 120—150° siedenden neutralen Anteils mit Cyankalium wurde die ungesättigte Säure C₁₀H₁₆O₂ hergestellt. Siedepunkt 148—153° (12 mm), dickflüssig; ungesättigt.

0,0974 gr Substanz:	0,2534 gr CO ₂ ;	0,0817 gr H ₂ O
C ₁₀ H ₁₆ O ₂	Ber.: C 71,44 ;	H 9,52
	Gef.: „ 70,98 ;	„ 9,38

Auch hier konnten beim Ozonisieren keine durchsichtigen Resultate erhalten werden.

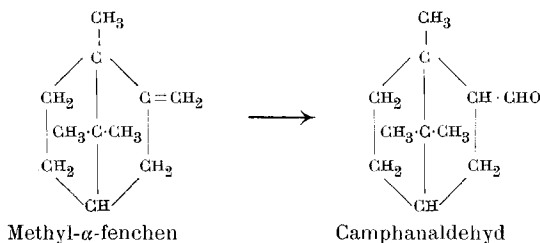
Darstellung von Camphanaldehyd aus den Kohlenwasserstoffgemischen.

Das sowohl von Methylborneol wie von Methylfenchylalkohol ausgehend das gleiche Kohlenwasserstoffgemisch entsteht und bei dessen Überführung in Camphanaldehyd in der Tat auch die gleichen Resultate erhalten wurden, so möchte ich, um Wiederholungen zu vermeiden, nur eine gemeinsame Beschreibung der Versuche geben.

Gearbeitet wurde nach dem Verfahren von *Etard*²⁰⁾, das auch *Bredt* und *Jagelky*²¹⁾ bei der Herstellung von Camphenilanaldehyd aus Camphen diente.

²⁰⁾ A. Ch. [5] **22**, 252.

²¹⁾ A. **310**, 112, 129 (1899).



35 gr des Gemisches von Methylcamphen und Methyl- α -fenchen wurden in 250 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst und dazu unter Kühlung mit Kältemischung und häufigem Umschütteln eine Lösung von 70 gr Chromylchlorid in 500 ccm Schwefelkohlenstoff im Laufe von 3 Stunden unter Feuchtigkeitsausschluss langsam zugetropft. Nach eintägigem Stehen wurde der Niederschlag abfiltriert und mit Schwefelkohlenstoff gut gewaschen (in der Mutterlauge bleibt beim Verdampfen des Schwefelkohlenstoffs fast kein Rückstand). Nach dem Trocknen des Niederschlags im Vakuum bei 30° erhält man so die theoretische Menge (= 105 gr) des Anlagerungsproduktes von 2 Mol. Chromylchlorid an 1 Mol. Kohlenwasserstoff, welches, wie auch beim Camphen, ein stark hygroskopisches schokoladeartiges Pulver darstellt. Zur Überführung in den Aldehyd wurde es in kleinen Portionen in ein durch Eis gekühltes und mit schwefliger Säure gesättigtes Gemisch von Wasser und Äther (um den Aldehyd von vornherein vor der oxydierenden Wirkung des Chromsäure zu schützen) unter Durchleiten von schwefliger Säure eingetragen. Die weiteren Operationen mit dem Aldehyd wurden zur Verhinderung der Autoxydation soweit als möglich in Kohlensäureatmosphäre ausgeführt. Das in Äther gelöste Öl wurde der Destillation mit Wasserdampf unterworfen und das Destillat mit gesättigter Natriumbisulfidlösung (die noch mit etwas überschüssigem festem Salz versetzt war) einige Stunden geschüttelt, wobei sich reichliche Mengen des Aldehydanlagerungsproduktes bilden. Aus dem abfiltrierten, mit Alkohol und Äther gut gewaschenen Salz wurde nach dem Versetzen mit verdünntem Alkali durch Wasserdampf der Camphanaldehyd abgetrieben, in Äther aufgenommen und im Vakuum destilliert. Es werden so 4 gr eines bei 100—110° (ca. 12 mm) siedenden, sofort erstarrenden Körpers erhalten. Schmelzpunkt im Capillarrohr (zugeschmolzen): 127°. Der Aldehyd gibt fast momentan ein nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 220° schmelzendes Semi-

carbazon. *Houben* und *Doescher*²²⁾ geben für den inaktiven Camphanaldehyd aus Pinenchlorhydrat den Schmelzpunkt 131° und für das Semicarbazon 220° an. Beide Semicarbazone gemischt geben keine Depression.

Analyse des Camphanaldehyds:

0,0806 gr Substanz:	0,2339 gr CO ₂ ;	0,0807 gr H ₂ O
0,0734 gr Substanz:	0,2133 gr CO ₂ ;	0,0737 gr H ₂ O
C ₁₁ H ₁₈ O	Ber.: C 79,52 ;	H 10,84
	Gef.: „ 79,20 ;	„ 11,20
	„ 79,29 ;	„ 11,23

In den Anteilen, die nicht mit Natriumbisulfit reagieren, ist der bisher unbekannte Fenchanaldehyd enthalten. Derselbe ist flüssig und konnte noch nicht in reiner Form erhalten werden.

2. Über eine Systematik der Wagnerschen Umlagerung.

Bei unseren bisherigen Betrachtungen sind wir auf zwei überraschende Tatsachen gestossen; einmal auf den Umstand, dass Methyl- α -fenchocamphorol und Methylcamphenilol scheinbar keine *Wagnersche* Umlagerung zeigen (siehe Seite 112), und auf das merkwürdige Verhalten von Methylborneol und Methylfenchylalkohol, die trotz ihrer Verschiedenheit bei der Wasserabspaltung dieselben Reaktionsprodukte ergeben. Diese letztere Erscheinung führte uns aus schon angeführten Gründen zur Folgerung, dass von den zwei bisherigen Erklärungsmöglichkeiten für die *Wagnersche* Umlagerung die Annahme der Zwischenbildung eines Tricyclens die richtige ist. Unter Zugrundelegung dieser Annahme können die obigen scheinbaren Widersprüche leicht aufgeklärt werden, und bilden so einen weiteren Beweis für die Tricyclentheorie.

Während die von Borneol und Fenchylalkohol ableitbaren Tricyclene (siehe Tabelle Seite 129) zwei verschiedene Körper sind, erweisen sich die Tricyclene aus den Homologen Methylborneol und Methylfenchylalkohol (siehe Tabelle Seite 129, sowie besonders Seite 114) bei näherer Betrachtung als identisch. Es ist daher klar, dass in diesem Falle auch die weiteren Reaktionsprodukte identisch sein müssen. Die Entstehung sowohl von Verbindungen des Campher- wie des Fenchontypus bei der Aufspaltung dieses gemeinsamen Tricyclens ist nun darauf zurückzuführen, dass die einzelnen Bindungen des Tricyclendreirings

²²⁾ B. 40, 4576 (1908).

gegenüber Natriumbisulfat ungleiche Beständigkeit aufweisen, es wird vornehmlich die zum Fenchontypus führende Bindung *a* geöffnet, wogegen sich die campherbildende Bindung *b* als stabiler erweist. Eine Öffnung der Bindung *c* — die zu anderen noch unbekannten Typen führen würde — tritt nicht ein²³⁾.

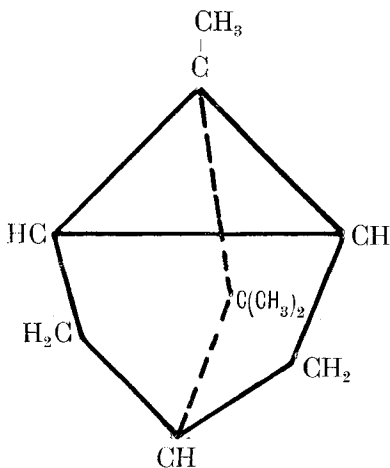
Bei Borneol liegen die Verhältnisse einfacher, da bei dessen Tricyclen die Bindungen *a* und *b* gleichwertig sind, was dann auch einheitliche weitere Reaktionsprodukte zur Folge hat. Dagegen ist das Tricyclen aus Fenchylalkohol asymmetrisch gebaut (siehe Tabelle) und je nachdem man sich die Bindungen *a* oder *b* geöffnet denkt, kommt man zu zwei verschiedenen Fenchenen. *Wallach*²⁴⁾ hat bei verschiedenen Darstellungsarten der Fenchene immer ein Kohlenwasserstoffgemisch erhalten, von denen nur die Konstitution des α -Fenchens³⁾ sicher aufgeklärt ist, welches der Öffnung der Bindung *b* des Tricyclens seine Entstehung verdankt. Das bei der Öffnung der Bindung *a* resultierende Fenchene liegt wahrscheinlich vor in dem von *Komppa* und *Roschier*⁷⁾ bei der Wasserabspaltung aus Fenchylalkohol durch Natriumbisulfat in ziemlich reiner Form erhaltenen β -Fenchene. Die Gründe für meine Annahme dieser bestimmten Konstitution für das β -Fenchene werden sich aus der weiteren Erörterung ergeben.

Vergleicht man die von den übrigen Alkoholen des Pent-oceansystems ableitbaren Tricyclene²⁵⁾, so ergibt sich, dass auch

²³⁾ Der strenge Beweis dafür ist durch meine Totalsynthese des Fenchons [B. 50, 1362 (1917)] gegeben, wodurch die Konstitution desselben endgültig festgelegt ist.

²⁴⁾ Terpene und Campher, S. 549 ff.

²⁵⁾ Man stellt sich dabei die Tricyclene am besten in ihrer Raumformel vor, wozu ich folgendes Schema empfehlen möchte, das einem Tetraëder mit drei geknickten Kanten entspricht:



Tricyclen aus Borneol und
Methylcamphenitol.

sonst ganz verschiedenen isomeren Alkoholen gruppenweise ein gemeinsames Tricyclen entspricht. Es ist klar, dass solche Gruppen von Alkoholen bei der Wasserabspaltung dasselbe Ergebnis liefern müssen, was, soweit die bisherigen Untersuchungen reichen, auch der Fall ist. So ist es auch leicht erklärlich, warum Methylcamphenilol scheinbar keine Umlagerung bei der Wasserabspaltung zeigt: sein Tricyclen (siehe Tabelle) ist identisch mit dem aus Borneol, es kann also nur Camphen als Reaktionsprodukt liefern. Eine Umlagerung wird dannach immer ausbleiben, wenn sich das Tricyclen im Sinne des Ausgangsmaterials spaltet.

Dadurch wäre die Wasserabspaltung im Pentoceansystem insofern auf einen einheitlichen Gesichtspunkt zurückgeführt, als jeweils als erstes Reaktionsprodukt ein Tricyclen anzunehmen ist. Der weitere Verlauf der Reaktion hängt dann ab von den Stabilitätsverhältnissen der einzelnen Bindungen der Tricyclendreiringe. Durch Vergleich der bisherigen experimentellen Ergebnisse beim Studium der Wasserabspaltungsreaktionen bei Pentoceanalkoholen konnte ich für den Verlauf der Aufspaltung der Bindungen der Tricyclene folgende Regel aufstellen, wobei als Hauptstütze das Verhalten des Methylborneols und Methylfenchylalkohols zu betrachten ist.

Von den Bindungen des Dreiringes der Tricyclene sind gegenüber sauren Agentien die zwischen den zwei Kohlenstoffatomen am unbeständigsten, deren direkt gebundene Zahl von Wasserstoffatomen am meisten voneinander differiert²⁶⁾. Gibt es mehrere in dieser Beziehung gleichwertige Bindungen im Dreiringe, so wird bei asymmetrischer Konstituierung des Tricyclens hauptsächlich jene angegriffen, die zugleich den Fünfring mit den meisten quaternären Kohlenstoffatomen öffnet²⁷⁾.

Diese bei den schon untersuchten Alkoholen gewonnenen Gesichtspunkte habe ich auf die noch nicht aufgeklärten Fälle

²⁶⁾ Es sind dies immer Bindungen zwischen einem quaternären und einem tertiären Kohlenstoffatome (in den Formeln mit *a* und *b* bezeichnet), während Bindungen zwischen zwei quaternären oder zwei tertiären Kohlenstoffatomen beständig sind (in den Formeln mit *c* bezeichnet).

²⁷⁾ Es sind also für die Aufspaltung der Tricyclene in erster Linie die Verhältnisse bei den allgemein weniger beständigen Dreiringen und in zweiter Linie die der stabileren Fünfringe massgebend. In Fällen, wo alle drei Bindungen des Dreiringes gleichwertig sind (s. Tabelle Alkohole $C_9H_{16}O$), wären dann für die Aufspaltung nur die Verhältnisse der Fünfringe massgebend.

übertragen, um so eine Arbeitshypothese zu gewinnen und die weitere Untersuchung in diesem komplizierten Gebiete zu erleichtern. Es wird sich dann auch zeigen, ob obige Regeln für die *Wagnersche* Umlagerung von allgemeiner Gültigkeit sind. Zur besseren Übersicht sind die Ergebnisse dieser Übertragung in einer Tabelle²⁸⁾ eingeordnet, die den ersten Versuch einer Systematik der *Wagnerschen* Umlagerung darstellt.

Vorausgesetzt sei dabei noch folgendes. Im Pentoceansystem sind bisher zwei Typen ihrer Konstitution nach aufgeklärt, der Campher- und der Fenchontypus. Als dritten Typus möchte ich den Isofenchontypus bezeichnen und ihm die *Semmlersche* Formel des Isofenchons (XXVI)²⁹⁾, sowie die des β -Fenchocamphorons (XXX) — das als Apo-isofenchon zu betrachten wäre — zugrunde legen. Man kommt vom Tricyclen (XVI) des Fenchylalkohols ausgehend nach zwei verschiedenen Überlegungen

²⁸⁾ In den Tabellen auf S. 128 und 129 habe ich darnach 12 Alkohole der drei Typen des Pentoceansystems zusammengestellt (die Alkohole I, VIII und XII sind noch unbekannt, jedoch leicht herstellbar), wobei sich je zwei Alkohole von einem der Pentoceanketone $C_{10}H_{16}O$ (Campher, Fenchon, Isofenchon) und der entsprechenden Apo-Ketone $C_9H_{14}O$ (α -Fenchocamphoron, Camphenilon, β -Fenchocamphoron) durch Reduktion (zu $C_{10}H_{18}O$ und $C_9H_{16}O$), sowie durch Behandeln mit Methylmagnesiumjodid (zu $C_{11}H_{20}O$ und $C_{10}H_{18}O$) ableiten. Die das gleiche Tricyclen liefernden Alkohole sind in der ersten Tabelle (S. 128) in horizontalen Reihen eingeordnet und bilden so fünf Gruppen von 1–4 Gliedern. In der zweiten Tabelle (S. 129) sind immer in derselben horizontalen Reihe die Reaktionsprodukte bei der nach den gegebenen Regeln erfolgenden Aufspaltung des gemeinsamen Tricyclens aufgeführt, wobei in der ersten vertikalen Reihe die fünf verschiedenen Tricyclene, in der zweiten und dritten die entstehenden ungesättigten Kohlenwasserstoffe und die Ketone eingereiht wurden. Die Bindungen der Dreiringe der Tricyclene sind mit *a*, *b* und *c* bezeichnet; ebenso die entsprechenden Bindungen bei den Ausgangsalkoholen. Die Formel des Tricyclens ist jeweils in die Form des daraus vorzugsweise entstehenden Kohlenwasserstoffs gebracht. Die Bindungen, die sich hauptsächlich öffnen sollen, sind mit *a* bezeichnet und die Bindungen stabilerer Natur mit *b*. Die Tricyclene sind in drei Fällen (XIII, XV, XVII) symmetrische Körper, wobei also die Bindungen *a* und *b* identisch sind und danach nur ein Kohlenwasserstoff zu erwarten ist. In den Fällen XIV und XVI der asymmetrischen Tricyclene sind die aus der Öffnung der Bindungen *a* und *b* entstandenen Kohlenwasserstoffe besonders registriert, ebenso die resultierenden Ketone, wobei unter *a* die Hauptreaktion und unter *b* die Nebenreaktion angenommen wurde. Die schon untersuchten Alkohole und die beobachteten, ihrer Konstitution nach aufgeklärten Kohlenwasserstoffe und Ketone sind fett gedruckt.

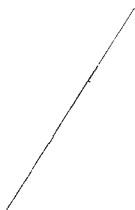
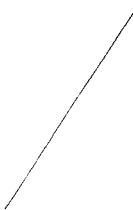
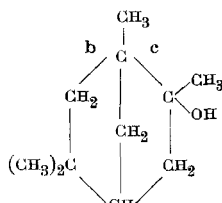
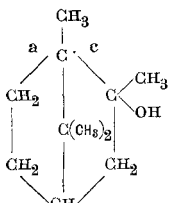
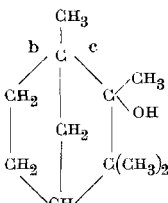
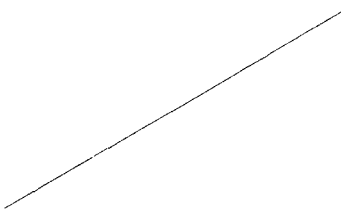
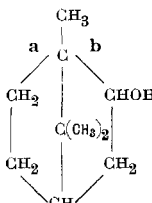
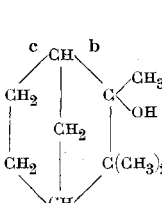
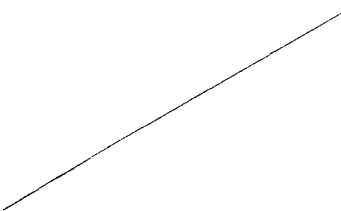
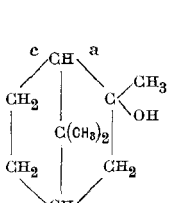
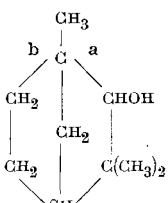
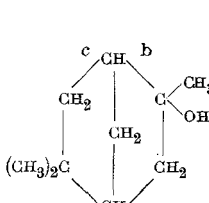
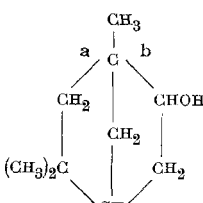
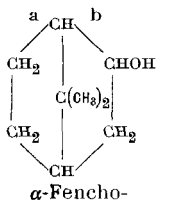
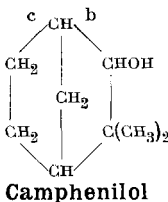
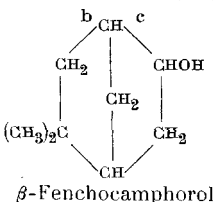
²⁹⁾ Aether. Öle, Bd. III, 549 ff.

zu der Annahme dieser Konstitution für den Isofenchontypus. Die eine Überlegung betrifft die Wasseranlagerungen an dieses asymmetrische Tricyclen (nach *Semmler*²⁹), die nicht mehr wie beim symmetrischen Tricyclen des Borneols zum gleichen Typus zurückführt, sondern zu einem neuen Typus, da sich hierbei die Hydroxylgruppe nicht mehr an das ursprüngliche Hydroxylkohlenstoffatom des Fenchylalkohols anlagert²⁹). Die andere Überlegung, die zum Isofenchontypus (β -Fenchocamphoron) führt, beruht auf der Übertragung der obigen Regeln für den Verlauf der *Wagnerschen* Umlagerung auf das Tricyclen des Fenchylalkohols³⁰).

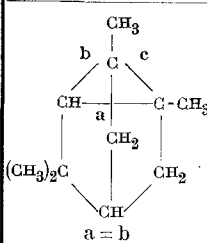
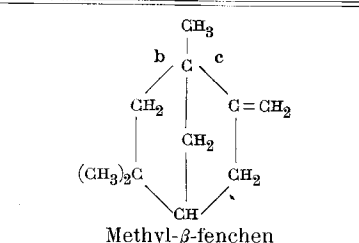
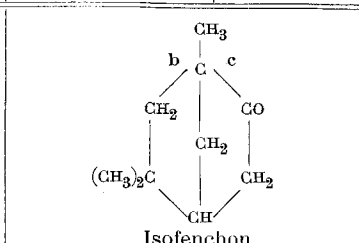
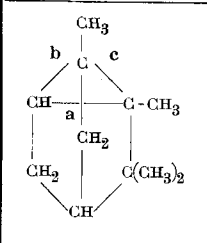
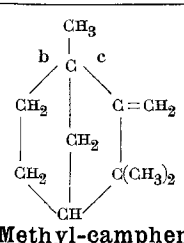
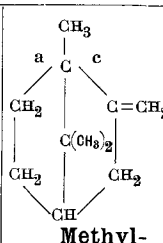
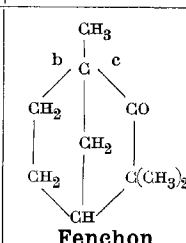
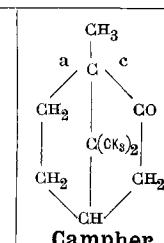
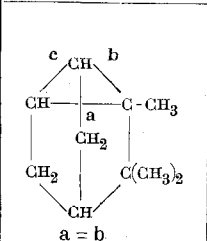
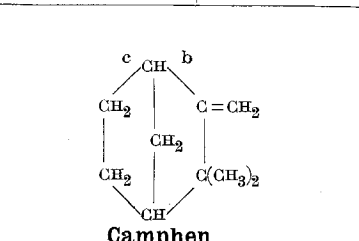
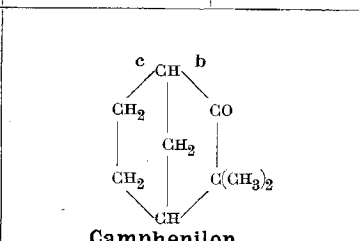
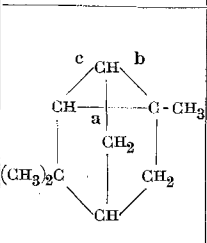
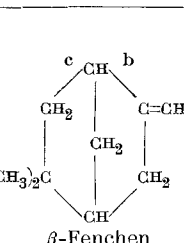
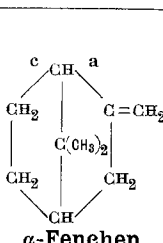
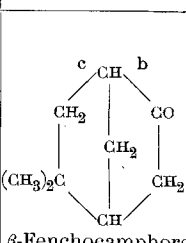
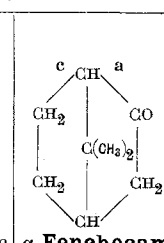
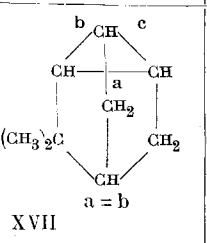
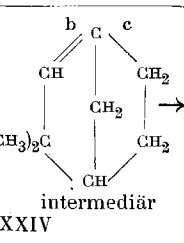
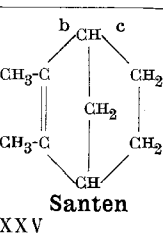
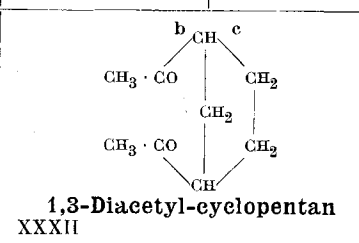
Es fragt sich noch: wie verläuft der Übergang von den Tricyclenen zu den ungesättigten Kohlenwasserstoffen? Solange man bei den tertiären Alkoholen noch keine Tricyclenbildung annehmen musste, konnte man sich die Aufspaltung der Tricyclene unter Wasseranlagerung zu tertiären Alkoholen vorstellen und dann Wasserabspaltung aus den letzteren gegen die Methylgruppe unter Bildung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Jetzt ist allerdings die Annahme berechtigter, dass sich die Tricyclene durch Öffnung einer Bindung direkt zu den ungesättigten Kohlenwasserstoffen aufspalten, denn man müsste sonst im Falle der analog gebauten Methylfenchylalkohol und Methylborneol beim ersteren hauptsächlich Wasserabspaltung in der Richtung der Methylgruppe und beim letzteren Tricyclenbildung annehmen.

Nachtrag: Während der Drucklegung dieser Abhandlung erschien eine Arbeit von *Komppa* und *Roschier* (C. 1918, I. 622), in der die Wasserabspaltung aus Methyl- β -Fenchocamphorol beschrieben wird. In Übereinstimmung mit der obigen Regel entstehen hiebei als Hauptprodukt das β -Fenchon sowie ein neues — das γ -Fenchon, welches sich vom β -Fenchon nur durch die Verschiebung der Doppelbindung in den Ring unterscheidet, also auch dem Isofenchontypus angehört.

³⁰) Die auf diese Weise sehr wahrscheinlich gemachte Konstitution des Isofenchontypus gedenke ich auch durch eine Totalsynthese des Isofenchons nachzuprüfen. Siehe B. 50, 1366 (1917).

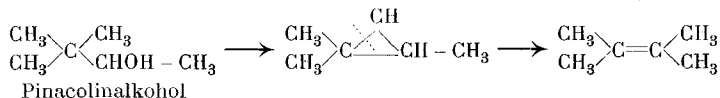
Bruttoformel	Alkohole des		
	Camphertypus	Fenchontypus	Isofenchontypus
$C_{11}H_{20}O$			 <p>Methyl-isofenchyl-alkohol I</p>
	 <p>Methyl-borneol II</p>	 <p>Methyl-fenchyl-alkohol III</p>	
$C_{10}H_{18}O$	 <p>Borneol IV</p>	 <p>Methyl-camphenilol V</p>	
	 <p>Methyl-α-fenchocamphorol VI</p>	 <p>Fenchyl-alkohol VII</p>	 <p>Methyl-β-fenchocamphorol VIII</p>  <p>Isofenchylalkohol IX</p>
$C_9H_{16}O$	 <p>α-Fenchocamphorol X</p>	 <p>Camphenilol XI</p>	 <p>β-Fenchocamphorol XII</p>

Reaktionsprodukte

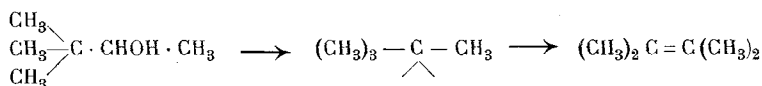
Tricyclene	Ungesättigte Kohlenwasserstoffe		Ketone	
	a	b	a	b
 <p>XIII</p>	 <p>Methyl-β-fenchene XVIII</p>	 <p>Isofenchone XXVI</p>		
 <p>XIV</p>	 <p>Methyl-camphen XIX</p>	 <p>Methyl-α-fenchene XX</p>	 <p>Fenchone XXVII</p>	 <p>Campher XXVIII</p>
 <p>XV</p>	 <p>Camphen XXI</p>	 <p>Camphenilon XXIX</p>		
 <p>XVI</p>	 <p>β-Fenchene XXII</p>	 <p>α-Fenchene XXIII</p>	 <p>β-Fenchocamphorone XXX</p>	 <p>α-Fenchocamphorone XXXI</p>
 <p>XVII</p>	 <p>intermediär XXIV</p>	 <p>Santen XXV</p>	 <p>1,3-Diacetyl-cyclopentan XXXII</p>	

3. Diskussion über die Tricyclenbildung bei der Wagnerschen Umlagerung.

Wie im Vorhergehenden ausgeführt wurde, lassen sich alle untersuchten Wasserabspaltungsreaktionen der Alkohole des Pentoceansystems auf die gemeinsame Bildung eines Dreiringes zurückführen, wie sie von *Zelinsky* und *Zelikow*³¹⁾ für die Umkehrung der Pinacolinumlagerung angenommen wurde. Die Pentoceanalkohole sind ja ihrer Struktur nach auch Pinacolinalkohole.



Meerwein hat allerdings einige Einwände gegen die Annahme eines Dreiringes bei diesen Reaktionen zusammengestellt³²⁾ und hält die Wasserabspaltung an einem Kohlenstoffatom für die wahrscheinlichere Erklärungsweise (nach *Tieffeneau*³³⁾).



Aber abgesehen davon, dass gerade das Verhalten des Methylborneols und Methylfenchylalkohols zur Annahme eines Tricyclens zwingt und ausserdem bei tertiären Alkoholen eine Wasserabspaltung an einem Kohlenstoffatom nicht möglich ist, sind die *Meerweinschen* Einwände nicht stichhaltig.

Den ersten Einwand stützt *Meerwein* auf eine Abhandlung *Semmlers*³⁴⁾, worin erwähnt wird, dass, im Falle das symmetrische Tricyclen aus Borneol das Zwischenprodukt bei der Wasserabspaltung wäre, ein optisch inaktives Camphen resultieren müsste, was aber nicht der Fall ist. Es wurde dabei von *Semmler* damals (1902) als selbstverständlich angenommen, dass bei der Reduktion des Camphers zu Borneol ein optisch inaktives Hydroxylkohlenstoffatom entsteht. Dem gegenüber ist zu bemerken, dass das zwischen zwei optisch aktiven Kohlenstoffatomen liegende Carbonyl des Camphers wohl ziemlich weitgehend asymmetrisch

³¹⁾ B. 34, 3251 (1901).

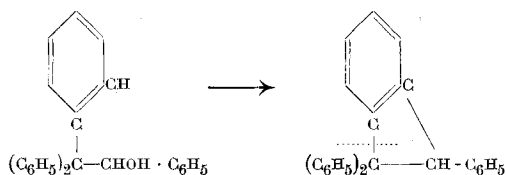
³²⁾ A. 405, 103 ff. (1914).

³³⁾ Rev. 18, 583 (1907).

³⁴⁾ B. 35, 1018 (1902).

reduziert wird, Borneol also ein weiteres optisch aktives Kohlenstoffatom besitzt und danach auch sein Tricyclen als optisch aktiver Körper zu betrachten ist. Als *Semmler* den obigen Einwand machte, war auch die asymmetrische Synthese noch nicht bekannt. In seinem bekannten Werke über die ätherischen Öle (von 1906) hält *Semmler* diesen Einwand übrigens nicht aufrecht, er erklärt im Gegenteil alle diesbezüglichen Reaktionen unter Zuhilfenahme eines Tricyclens.

Der zweite Einwand *Meerweins* betrifft Widersprüche gegen die intermediäre Ringbildung bei halogenierten aromatischen Pinacolinalkoholen nach den Untersuchungen von *Montagne*³⁵⁾. Dieser hatte nämlich nachgewiesen, dass auch der vierfach p-halogenierte Tetraphenylpinacolinalkohol beim Erhitzen mit Jodwasserstoff in das entsprechende Tetraphenylaethan übergeht und daraus geschlossen, dass hier kein Vierring als Zwischenprodukt auftreten kann, wie früher angenommen wurde, da sonst das Halogen in dem wandernden Benzolringe seine Stellung ändern müsste (von para in meta).



Für diese Reaktion ist allerdings die Annahme eines zweiwertigen Kohlenstoffatoms beim Zwischenprodukt die beste Erklärung. Aber abgesehen davon, dass uns die bei rein aromatischen Verbindungen vorliegenden Verhältnisse im allgemeinen nicht zwingen können, eine sonst gut begründete Annahme bei Verbindungen aliphatischer Natur aufzugeben, lassen sich speziell die von *Montagne* gemachten Beobachtungen schon deshalb nicht auf die gewöhnliche Umkehrung der Pinacolinumlagerung anwenden, weil sich bei aromatischen Pinacolinalkoholen im Verlaufe dieser Reaktion überhaupt kein Dreiring³⁶⁾ bilden kann

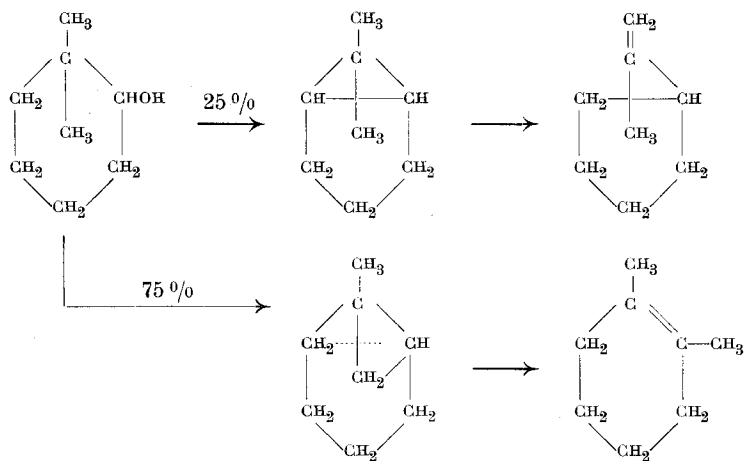
³⁵⁾ R. 25, 376 (1906).

³⁶⁾ Dass man aus der Entstehung eines Dreiringes unter bestimmten Bedingungen nicht unbedingt auf die eines Vierringes unter ganz analogen Verhältnissen schließen darf, ergibt sich auch aus dem negativ verlaufenen Versuch *Perkins*, auf eine der *Baeyer*'schen Carondarstellung (Dreiring) ähnliche Art die Synthese einer Verbindung vom Pinentypus (Vierring) zu verwirklichen. (C. 1907, II, 1914.)

(ein solcher könnte sich nur in der Richtung der einzelnen Phenylgruppe bilden, würde dann aber zu einer ganz anderen Reaktion führen).

Schliesslich bezüglich der dritten Bemerkung *Meerweins*, dass die Umlagerung der Ketochloride des Camphenilons und Camphers unbedingt ohne Annahme eines Dreiringes zu erklären sind, genügt der Hinweis auf die Formulierung von *Komppa* und *Hintikka*³⁷⁾, um darzutun, dass hier ein Tricyclen ebenso möglich ist wie bei den Alkoholen:

Auf Grund der von *Meerwein*³²⁾ erhaltenen Resultate bei der Wasserabspaltung aus α,α -Dimethylcyclohexanol liesse sich noch ein weiterer Einwand gegen die bisher angenommene Art der Tricyclenbildung konstruieren. Die Bedenken verschwinden aber, wenn man annimmt, dass in diesem Falle bei der Dreiringbildung das Wasserstoffatom nicht nur aus dem Ring, sondern auch von einer der Methylgruppen entnommen werden kann; da dieses auch einem zweitnächsten Kohlenstoffatome angehört, wird dadurch an dem Prinzip der Reaktion nichts geändert³⁸⁾.

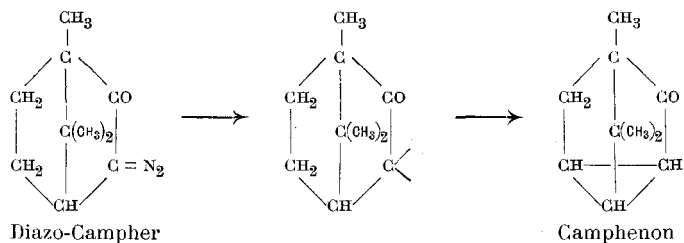


Für die Dreiringbildung und -spaltung nach der gegebenen Regel liessen sich verschiedene Beispiele aus der Terpenchemie anführen; ich möchte nur auf die Umwandlung des Thujons in Isothujon und die von Carylamin in Vestrylamin hinweisen. Eine

³⁷⁾ A. 387, 296 (1912).

³⁸⁾ Ein ähnliches Tricyclen wäre auch beim Camphenilol möglich.

besondere Stütze der Tricyclentheorie bildet die Isolierung eines Tricyclens in einem Falle, wo primär als Zwischenprodukt ein Körper mit zweiwertigem Kohlenstoff angenommen werden muss, von der Art wie sie *Meerwein* bei der Camphenumlagerung in Betracht gezogen hat.



Bredt und *Holz*³⁹⁾ haben nämlich nachgewiesen, dass die Annahme von *Angel*⁴⁰⁾ über die ungesättigte Natur des Campheons — das bei der Stickstoffabspaltung aus Diazocampher entsteht — unrichtig ist, und dass ihm die Struktur eines Tricyclens zukommt.

Gerade dieses Beispiel zeigt, dass, im Falle bei der Wasserabspaltung aus den sekundären Pentoceanalkoholen intermediär eine Verbindung mit zweiwertigem Kohlenstoffatom entstünde, sich diese trotzdem weiter in das Tricyclen umlagern könnte und man so zur selben Reaktionsart käme, wie bei der sofortigen Tricyclenbildung.

Da aber durch meinen Nachweis, dass die Wagnersche Umlagerung auch bei tertiären Alkoholen auftritt, die Annahme des zweiwertigen Kohlenstoffs bei dieser Reaktion unbedingt zu verwerfen ist, so bleibt auch für die einfache Umkehrung der Pinacolinumlagerung — wenn man für alle diese analog verlaufenden Reaktionen, die schon *Wagner*¹⁾ miteinander verglichen hat, eine gemeinsame Erklärung geben will — die Bildung eines Dreiringes beim Zwischenprodukt die plausibelste Erklärung.

Zürich, Chemisches Institut der Eidgenössischen
Technischen Hochschule.

³⁹⁾ J. pr. [2] **95**, 133 (1917).

⁴⁰⁾ G. **23**, II, 351 (1893); **24**, II, 44, 317 (1894).

Couleurs de second ordre

par

Jean Piccard.

(20. III. 18.)

Après les premiers travaux sur les sels méridionaux les plus simples qui avaient fait en 1910 l'objet d'une communication orale devant la Société suisse de chimie¹⁾, la continuation de recherches du même genre sur des corps à poids moléculaires graduellement élevés avait conduit à des produits présentant toute la gamme des couleurs de jaune à orange, rouge, violet, bleu et vert. En augmentant encore le poids moléculaire pour voir ce que serait la couleur d'un corps chimique dont le poids moléculaire serait supérieur à celui qui correspond au vert, on retrouve du jaune que j'ai appelé pour ces raisons: *jaune de second ordre*. Ce jaune a été observé d'abord sur un sel de méritétraphényldiphénoquinonedimmonium²⁾ obtenu par oxydation de tétraphénylbenzidine.

Le présent travail cherche à généraliser la théorie des couleurs de second ordre par l'examen d'une classe chimique différente; nous avons choisi pour cela, M. *Morris Karash* et moi, les nitrosodérivés de l'aniline dont les plus simples comme la nitrosodiméthylaniline bien connue sont déjà verts. La nitrosodiphénylamine est, en solution benzénique, d'un jaune légèrement verdâtre et, en solution alcoolique, d'un jaune légèrement orange. *Straus* et *Zeime*³⁾ qui avaient fait cette observation ont déjà qualifié cette nuance, en s'appuyant sur ma théorie, de *jaune de second ordre*. Que peut être la couleur de la nitrosotriphénylamine?

Il est surprenant que ce corps n'ait pas encore été préparé, vu l'importance scientifique et technique de la p-nitrosodiméthylaniline et de la p-nitrosodiphénylamine. Un rapide examen de la littérature montre du reste que les tentatives n'ont pas manqué, mais l'azote de la triphénylamine semble avoir perdu toute in-

¹⁾ Verh. Schw. Nat. Ges. 1910, 314. A. **381**, 351 (1911).

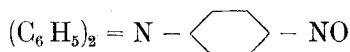
²⁾ B. **46**, 1843 (1913).

³⁾ B. **46**, 2267 (1913).

fluence sur le reste de la molécule; le corps se laisse nitrer, mais non nitroser; l'acide azoteux l'oxyde en un dérivé de la tétra-phénylbenzidine ou, par une réaction compliquée, le transforme en p-nitrotriphénylamine.

La p-nitrosodiphénylamine s'obtient facilement à partir de la nitrosamine de la diphénylamine par la réaction de *Fischer-Hepp* en solution alcoolique absolue en présence de beaucoup d'acide chlorhydrique: le groupe NO émigre et substitue en para. Cette voie nous est ici fermée. Nous avons cependant cherché à utiliser la réaction de *Fischer-Hepp* en effectuant la nitrosation dans les conditions où s'effectue la migration, c'est-à-dire en introduisant du nitrite d'amyle dans une suspension de triphénylamine dans de l'acide chlorhydrique alcoolique. Si l'on maintient la température à -5° , ce qui est capital pour la réussite de l'opération, il se précipite alors un corps qui n'est autre chose que le chlorhydrate de la p-nitrosotriphénylamine ou chlorure de diphényl-quinonemonoiminoxime.

L'acide peut être éliminé de ce sel par traitement avec de l'eau à température ordinaire et l'on obtient ainsi le corps cherché, la p-nitrosotriphénylamine, en rendement presque quantitatif:



Pour prouver sa constitution, nous avons préparé les trois nitrotriphénylamines en phénylant les trois nitranilines. (L'un seulement de ces trois corps était connu.) Nous avons ensuite préparé les trois aminotriphénylamines et leurs dérivés acétylés. Le produit de réduction de notre nitrosotriphénylamine est identique avec le corps obtenu en partant de la p-nitraniline.

Nous avons donc bien ici la p-nitrosotriphénylamine.

Le corps est orange en solution benzénique et rouge-orange en solution alcoolique. Si l'on dissout 50 mg dans 500 cc d'alcool et que l'on ajoute 500 cc d'eau, on obtient une solution rouge brique (sensiblement plus rouge qu'une solution saturée de bichromate de potasse).

Nous avons ainsi obtenu dans la série des couleurs de second ordre la teinte la plus profonde qui ait été réalisée jusqu'à présent.

Université de Chicago.

Détermination de la densité normale du gaz éthylène

par

T. Batuecas.

(25. IV. 1918.)

Les données concernant la densité exacte du gaz éthylène sont très rares. Quelques déterminations anciennes, entachées de toutes les causes d'erreur de l'époque antérieure à *Regnault*, n'ont qu'une valeur historique; depuis lors, la densité de l'éthylène a été déterminée par *Bretschger*¹⁾ sur un gaz provenant de la réduction du bromure d'éthylène par le zinc, préalablement soumis à une simple purification chimique, et par *Stahrfoß*²⁾ à Genève, avec un gaz purifié par distillation fractionnée suivant la technique moderne. De tous ces résultats, ceux de *Stahrfoß* sont seuls à retenir; cependant les mesures de cet observateur sont peu nombreuses et ont été exécutées avec du gaz éthylène d'une seule provenance; elles paraissent affectées d'une petite erreur systématique du fait du baromètre utilisé, question qui doit être encore examinée à Genève.

En raison de ces considérations, et sur le conseil de M. le Prof. *Ph.-A. Guye*, nous avons entrepris la révision de la densité du gaz éthylène. La marche suivie pour ces recherches a été celle mise au point à Genève depuis quelques années, avec les perfectionnements apportés par *E. Moles* dans un travail récent sur la densité du gaz bromhydrique³⁾.

Préparation du gaz éthylène. Presque toutes les méthodes pratiques de préparation sont basées sur la déshydratation de l'alcool par les acides, certains sels et oxydes. Nous avons obtenu ce gaz par les méthodes suivantes :

- I. Déshydratation par l'acide phosphorique sirupeux
- II. Déshydratation par l'acide borique anhydre
- III. Déshydratation par l'acide sulfurique concentré
- IV. Déshydratation catalytique par l'action de l'alumine.

¹⁾ *Bretschger*, Dissert. Zurich, 1911.

²⁾ *Stahrfoß*, Thèse, Genève, 1914.

³⁾ *E. Moles*, Thèse, Genève 1916, J. Ch. phys. 14, 389 (1916).

La *première* méthode a déjà été mise au point par *Stahrfoss*. Nous nous bornerons à indiquer qu'avec l'emploi de l'acide sirupeux, il suffit de chauffer le mélange dans un bain de limaille de fer un moment à 200° et ensuite à $150-160^{\circ}$ (*Stahrfoss* indique $220-230^{\circ}$). Le dégagement est assez régulier; nous avons remarqué qu'à une température plus haute, il se produit un boursofflement de la masse qui devient brunâtre et que l'acide cesse d'agir au bout d'un certain temps. Les gaz traversent une solution de potasse caustique (1 : 1), un condenseur (à -80°) pour retenir l'excès d'alcool et l'éther, un tube contenant de la potasse caustique solide, un laveur à acide sulfurique et un tube à anhydride phosphorique, après quoi il est condensé et fractionné, avec *barbotage* dans le gaz liquéfié.

La *seconde* méthode que l'on considère généralement comme donnant un gaz très pur, présente des difficultés pratiques très grandes. Il se produit dans la réaction entre l'alcool et l'acide borique anhydre de l'éther éthylborique qui, décomposé par la chaleur, donne de l'éthylène et de l'acide borique hydraté. Ce dernier forme des dépôts très consistants sur les parois de l'appareil à dégagement, dont l'orifice de sortie est facilement obstrué. D'autre part, le rendement très médiocre oblige à chauffer vers 300° , ce qui cause des accidents dûs à l'attaque rapide des ballons de verre par l'acide borique. Le gaz ainsi produit a été lavé à l'eau et avec une solution de potasse caustique; il passe ensuite sur de la potasse caustique solide et de l'anhydride phosphorique; il a été employé directement, étant donné que le faible volume obtenu ne permettait pas le fractionnement.

La *troisième* méthode a été pratiquée suivant la variante indiquée par *Cardoso* et *Arni*¹⁾. On chauffe un mélange d'alcool et d'acide sulfurique (1 : 2) additionné d'un peu de sable lavé et calciné. Le dégagement a été abondant et très régulier vers 140 à 150° ; il ne se forme pas de mousse. Le gaz purifié par son passage dans la potasse caustique (solution), l'acide sulfurique concentré et l'anhydride phosphorique est ensuite condensé avec l'air liquide et fractionné avec *barbotage*.

La *quatrième* méthode a exigé quelques essais préalables. La variante adoptée définitivement consiste à faire passer la vapeur d'alcool dans un tube de verre de Bohême contenant de l'alumine

¹⁾ *Cardoso* et *Arni*, J. Ch. phys. **10**, 504 (1912).

commerciale (préalablement calcinée deux fois au rouge sombre), et chauffée à 350—370° dans une gouttière garnie de limaille de fer. Le dégagement est très régulier et très rapide et le gaz débarrassé d'eau et de l'excès d'alcool dans deux condenseurs refroidis par le mélange carbonique (— 80°) a été liquéfié et fractionné *avec barbotage* sans subir aucune autre purification chimique.

D'après *Senderens*¹⁾, l'action catalytique de l'alumine est très différente suivant la nature du produit et le mode de calcination, tandis que le sulfate d'aluminium agit beaucoup plus sûrement et donne 99,5 % d'éthylène. Nous avons donc rempli notre tube à moitié avec du sulfate d'aluminium (*Kahlbaum*) calciné suivant *Senderens*, et l'autre moitié avec de l'alumine qui devait agir comme substance desséchante²⁾. Le dégagement gazeux a été considérable, mais la partie de gaz condensée était inférieure à 50 %, le reste étant sûrement de l'hydrogène. En outre, une grande quantité d'alcool, qui n'avait pas réagi, s'est condensée dans les canalisations. Nous avons attribué l'insuccès à la présence de l'alumine et avons rempli le tube une seconde fois entièrement avec le sulfate d'aluminium calciné. A notre étonnement, la quantité de gaz produit était presque nulle; l'alcool se condensait sans avoir réagi durant son passage sur le sulfate d'aluminium. Finalement, nous avons répété l'essai dans des conditions identiques, mais en employant de l'alumine calcinée exclusivement. Le succès a été complet, le gaz dégagé a été presque totalement condensé par l'air liquide, tandis que le liquide retenu dans les condenseurs refroidis à la neige carbonique était de l'eau presque pure.

La seule différence entre notre mode expérimental et celui décrit par *Senderens* réside probablement dans le fait que nous avons opéré en faisant le vide dans l'appareil entièrement construit en verre soudé, et en maintenant, du fait de la condensation du gaz éthylène par le froid, une forte dépression dans cet appareil.

Le gaz destiné aux mesures a été purifié par fractionnement accompagné de barbotage dans l'éthylène liquide. Le barbotage a été répété deux ou trois fois. L'efficacité de ce mode de purification a été de nouveau constatée très nettement.

¹⁾ *Senderens*, A. Ch. [8] **25**, 449 (1912).

²⁾ Voir *Johnson*, Am. Soc. **34**, 911 (1912).

Il a déjà été indiqué ailleurs que la valeur de la densité du gaz éthylène est peu influencée par la présence de traces d'air comme impureté. D'après les méthodes de préparation adoptées, l'éthylène se dégage avec d'autres gaz, bioxyde de soufre, bioxyde de carbone, hydrogène et des vapeurs d'alcool, d'éther, d'eau, etc. Les impuretés produites par la déshydratation avec les acides tendraient, en général, à augmenter la densité du gaz éthylène, tandis que l'hydrogène qui se produit toujours par déshydratation catalytique influencerait la densité en sens contraire. Un coup d'œil sur le tableau des résultats montre que le mode de purification a été très efficace.

La densité a été déterminée par la méthode des ballons, telle qu'on la pratique au Laboratoire de Chimie théorique de l'Université de Genève; elle a été décrite à plusieurs reprises et nous nous bornerons à relever ici que les lectures de pression et le dispositif manométrique étaient les mêmes que ceux employés par *E. Moles* (Loc. cit.). Quoique l'éthylène n'attaque pas le mercure, on a jugé très pratique l'emploi d'un manomètre compensateur à huile de paraffine qui sert comme indicateur d'équilibre de pression, surtout pendant les remplissages; les dénivellations du compensateur étant 15,5 fois plus grandes que celles du baromètre à mercure, on observe ainsi très rapidement les plus petites variations de pression.

Les ballons employés au nombre de trois avaient les capacités suivantes:

Ballon RT	0,61523 litres
Ballon 3	0,60270 „
Ballon 4	0,79370 „

On a procédé par double pesée par substitution. La sensibilité de la balance était de $\frac{1}{20}$ mg par la méthode des oscillations.

Dans le calcul du poids du litre normal L_0 par la formule des gaz parfaits

$$L = \frac{S}{C} \cdot \frac{760}{P_0}$$

il a été tenu compte des corrections provenant de la poussée de l'air sur les poids marqués, de la contraction des ballons, de la latitude et de l'altitude et de la compressibilité (coefficient de *Leduc* = 103×10^{-8}).

Série	Méthode de préparation	Ballon	Pr	Pf	t	P _o	S	L _{brut}	L _o	Moyenne
I	première . . .	R T 3	0,2	766,6	17,05	764,1	0,77940 0,76380	1,26003 1,26051	1,25985 1,26033	1,26009
II	première . . .	R T 3 4	0,3	753,2	19,4	750,4	0,76572 0,74983 0,98778	1,26051 1,26003 1,26046	1,26047 1,25999 1,26041	1,26029
III	première . . .	R T 3 4	1,4	765,3	24,2	760,7	0,77602 0,76032 1,00152	1,26017 1,26037 1,26068	1,26002 1,26022 1,26052	1,26025 1,26045
IV	seconde . . .	3	0,4	700,3	23,4	697,1	0,69652	1,25994	1,26045	1,26045
V	troisième . . .	R T 3 4	0,8	761,0	22,7	757,2	0,77268 0,75667 0,99672	1,26040 1,26014 1,26043	1,26029 1,26003 1,26031	1,26021
VI	troisième . . .	R T 3 4	1,1	740,6	25,80	736,2	0,75115 0,73589 0,96908	1,26037 1,26040 1,26043	1,26047 1,26050 1,26052	1,26050
VII	quatrième . . .	R T 3 4	0,2	763,6	23,9	760,4	0,77577 0,76010 1,00108	1,26026 1,26051 1,26062	1,26012 1,26037 1,26047	1,26032
VIII	quatrième . . .	R T 3 4	2,3	795,4	23,5	789,9	0,80618 0,78985 1,04010	1,26074 1,26091 1,26077	1,26029 1,26046 1,26031	1,26035
Moyenne générale									1,26030 ₆	1,26030 ₆

Dans le tableau suivant, on indique la pression résiduelle P_r , la pression de fermeture P_f , celle de remplissage corrigée P_o , le poids de substance S , le poids du litre brut L_{brut} et celui corrigé L_o .

Si l'on groupe les résultats par ballon, les moyennes sont:

Ballon	Moyenne
R T	1,26021
3	1,26024
4	1,26042
	<hr/> 1,26030 ₆

L'écart extrême pour les moyennes par série est de $\frac{3,1}{10,000}$ et de $\frac{1,6}{10,000}$ pour les moyennes par ballon. L'écart maximum sur la moyenne est de $\frac{3,6}{10,000}$ pour les déterminations isolées, $\frac{1,6}{10,000}$ pour les moyennes par série, $\frac{0,95}{10,000}$ pour les moyennes par ballon.

Le poids du litre normal de gaz éthylène, arrondi à la quatrième décimale, est donc:

$$L_o = 1,2603.$$

Genève, Laboratoire de Chimie théorique de l'Université,
juillet 1917.

Les expériences résumées dans la présente note feront l'objet d'un mémoire détaillé dans le Journal de Chimie physique.

Sur l'ionisation des gaz pendant les réactions chimiques

par

Alexandre Pinkus.

(25. IV. 18.)

L'ionisation des gaz par réaction chimique a été pendant longtemps considérée par la plupart des physiciens comme un fait démontré, pouvant d'ailleurs trouver une explication dans la théorie électronique de la matière¹⁾. Cette manière de voir a suscité ces

¹⁾ *Beattie*. Ph. Mag. [5] **48**, 97 (1899); [6] **1**, 442 (1901). — *G. Lebon*. C. R. **130**, 895 (1900). — *Garret et Willows*. Ph. Mag. [6] **8**, 437 (1904). — *J. Cunningham et C. Mukerji*. Jahrb. Elektr. **4**, 370 (1908). — *G. Réboul*. C. R. **149**, 112 (1909). — *Haber et Just*. W. [4] **30**, 411 (1909) et Z. El. Ch. **16**, 275 (1910); **17**, 592 (1911); **20**, 483 (1914). — *Tanatar et Bursker*. ZK **45**, 1 (1913); **47**, 956 (1915) etc.

derniers temps de nombreuses critiques et un grand nombre d'auteurs attribuent aujourd'hui l'émission de centres chargés que l'on observe pendant certaines réactions chimiques non pas à la réaction elle-même, mais à des phénomènes d'ordre purement physique qui l'accompagnent, tels que l'incandescence, la luminescence, le barbotage, le clivage, etc.¹⁾. A vrai dire, les deux hypothèses peuvent se justifier, et il est possible que la cause chimique et la cause physique jouent toutes les deux un rôle dans le phénomène. Mais tandis qu'il existe des preuves expérimentales nombreuses et bien établies de l'ionisation par incandescence, luminescence, barbotage, etc., il n'en est pas de même de l'ionisation par voie chimique. En effet, parmi toutes les réactions étudiées au point de vue qui nous occupe et ayant donné des résultats positifs, il n'en est pas une seule qui soit complètement à l'abri des phénomènes physiques accessoires dont nous venons de parler. Cela paraît dû principalement au fait que presque toutes les réactions étudiées font intervenir soit parmi les corps réagissants, soit parmi les produits de la réaction, des solides ou liquides à côté des gaz dont on étudie l'ionisation. Or, dans toute réaction de ce genre, il est impossible d'éviter d'une manière certaine les phénomènes de barbotage et de variations superficielles au contact de la phase gazeuse et des phases solides ou liquides. On introduit ainsi des causes d'ionisation indépendantes de la rupture de l'équilibre chimique, et l'interprétation exacte de l'origine du phénomène devient de ce chef extrêmement difficile et toujours plus ou moins arbitraire.

Ces considérations nous ont amené à entreprendre une série de recherches sur l'ionisation qui accompagne les réactions chimiques, en limitant le champ expérimental à des réactions purement gazeuses et en opérant dans des conditions rendant impossible toute cause perturbatrice d'origine physique. On trouvera dans la présente note un bref exposé de la méthode suivie et les résultats des premières expériences ayant porté sur les systèmes bioxyde d'azote-oxygène et bioxyde d'azote-chlore.

La méthode employée consiste, en principe, à faire réagir les deux gaz dans un ballon en verre muni d'une électrode en platine iridié, reliée à un électromètre chargé. Cette électrode

¹⁾ *L. Bloch.* A. Ch. [8] **22**, 370 et 441 (1911). — *De Broglie et Brizard.* A. Ch. [8] **16**, 6 (1909) et C. R. **149**, 924 (1909); **150**, 699 et 916 (1910); **152**, 136 (1911) etc.

est soudée directement aux parois du ballon, sans interposition d'un isolant autre que le verre. On évite ainsi les causes d'erreurs pouvant provenir de l'attaque d'isolants tels que la paraffine, l'ambre jaune, le soufre, la diélectrine, qui ne résistent pas toujours à une action prolongée de réactifs gazeux énergiques. Mais la constante diélectrique du verre étant relativement élevée, la décharge spontanée de l'électromètre est assez rapide dans ces conditions, et sa vitesse varie de plus dans d'assez larges limites avec les conditions atmosphériques, l'état hygroscopique en particulier, même si on a eu soin de paraffiner extérieurement les parois du ballon afin de les préserver du dépôt d'humidité. Il n'est donc pas possible avec ce dispositif de se limiter à une simple mesure de la vitesse de déperdition de l'électromètre, cette vitesse pouvant varier d'une expérience à l'autre, indépendamment de toute ionisation. Il nous a fallu par conséquent recourir à une méthode de mesure consistant à observer non pas le temps que met le fil de l'électromètre à parcourir un intervalle déterminé de l'échelle, mais *la variation de la vitesse de ce déplacement au moment où commence à agir l'agent ionisant*, soit, dans le cas qui nous occupe, au moment où commence la réaction chimique. Cette méthode nous a donné entière satisfaction. Nous l'avons vérifiée au point de vue de l'exactitude et de la sensibilité par des expériences à blanc, avec différents gaz soigneusement privés d'ions, et par des essais avec de l'air faiblement ionisé par barbotage dans de l'eau distillée.

Les appareils pour la préparation et la purification des gaz ainsi que l'appareil de mesure étaient entièrement construits en verre soudé¹⁾. L'électromètre employé était l'électromètre bifilaire de *Woulf*. La charge de l'électrode destinée à capter les ions libérés dans le gaz était de ± 165 volts. Une division de l'échelle cor-

¹⁾ L'oxyde d'azote a été préparé par décomposition d'une solution diluée de nitrite de soude par l'acide sulfurique dilué; l'oxygène, par décomposition par la chaleur du permanganate de potassium pur cristallisé; le chlore, par l'action de l'acide chlorhydrique sur le permanganate de potassium. La purification des gaz par voie chimique et par distillation fractionnée a été effectuée par les méthodes bien connues, depuis longtemps en usage au laboratoire de Chimie physique de l'Université de Genève. (On trouvera les détails de ces manipulations dans les nombreux travaux effectués dans ce laboratoire sur les densités des gaz et les révisions des poids atomiques, publiés dans le Journal de Chimie physique.)

respondait à 2,8 volts; on appréciait à l'œil le $\frac{1}{4}$ de division, soit une perte de charge de 0,7 volts. Après chaque expérience on traçait la courbe représentative de la vitesse de décharge de l'électromètre en portant en abscisses les temps et en ordonnées les divisions de l'échelle, soit les potentiels. En l'absence d'ionisation, cette courbe était toujours parfaitement régulière et continue, sans aucun point anguleux ou d'inflexion. Dans le cas, au contraire, d'une production de centres chargés dans le gaz baignant l'électrode, la courbe présentait un point anguleux très net marquant le début de l'ionisation et l'accélération de la décharge de l'électroscope qui en résulte. L'angle que forment les deux branches de la courbe en ce point est évidemment d'autant plus aigu que le nombre d'ions présents dans le gaz est plus grand, ce qui permet de se rendre compte de l'intensité de l'ionisation observée.

Résultats:

I. *Réaction: $2 NO + O_2 = 2 NO_2$.* Les proportions des deux gaz ont varié dans nos expériences de 0.5 à 8 volumes d'oxyde d'azote pour un volume d'oxygène. La pression du mélange dans le ballon à électrode était comprise entre $\frac{1}{4}$ et $\frac{1}{2}$ atmosphère. Toutes les expériences ont donné des résultats entièrement négatifs: le ralentissement de la décharge de l'électromètre à mesure que le potentiel diminue n'est pas influencé par la réaction, quels que soient le signe de la charge et les proportions des deux gaz, et toutes les courbes de la vitesse de décharge sont parfaitement régulières, sans aucun point anguleux. La réaction entre le bioxyde d'azote et l'oxygène n'est donc pas accompagnée d'une ionisation sensible. Ce résultat est d'ailleurs conforme avec ceux trouvés précédemment par *de Broglie et Brizard*¹⁾ et *L. Bloch*²⁾.

II. *Réaction: $2 NO + Cl_2 = 2 NOCl$.* Les expériences avec le système chlore-bioxyde d'azote ont donné des résultats tantôt négatifs, tantôt positifs, suivant la proportion des deux gaz. Toutes les fois qu'on opérait avec un grand excès de chlore

$$\left(\frac{Cl_2}{NO} \geq \frac{2}{1} \text{ en volume} \right),$$

1) *De Broglie et Brizard. C. R. 149, 923 (1909).*

2) *L. Bloch. A. Ch. [8] 23, 43 (1911).*

on observait une ionisation notable du gaz pendant la réaction: la vitesse de décharge de l'électromètre augmentait brusquement au moment où la réaction commençait et gardait pendant quelques minutes une valeur anormale; toutes les courbes représentatives de cette vitesse présentaient des points anguleux très marqués correspondant au début de la réaction. Par contre, dans les expériences avec un excès de bioxyde d'azote ou même avec un faible excès de chlore, aucune ionisation n'a pu être décelée. Ce résultat pourrait peut-être s'expliquer par la formation d'un composé intermédiaire instable tel qu'un acide chlorhypoazotique NOCl_2 , qui ne prendrait naissance qu'en présence d'un excès notable de chlore et dont la formation ou la destruction serait accompagnée de l'émission de centres chargés. Quoi qu'il en soit, l'ionisation que nous avons observée semble bien avoir pour origine une réaction chimique se passant en milieu gazeux et à froid, donc dans des conditions qui excluent toute cause perturbatrice. On aurait dans ce cas une preuve expérimentale directe de la possibilité de l'ionisation par voie purement chimique. Mais, vu l'importance de la question, il nous paraît nécessaire, avant d'émettre un jugement définitif sur la portée de ces expériences, d'étendre nos recherches en faisant varier dans de larges limites les proportions des deux gaz et en cherchant à caractériser, si possible, les produits intermédiaires qui pourraient prendre naissance pendant la réaction.

Genève, Laboratoire de Chimie physique
de l'Université, août 1917.

Un mémoire détaillé sur le sujet traité dans la présente note paraîtra dans le Journal de Chimie physique.

Das Wesen der elektrochemischen Kohlenwasserstoffsynthese von Hermann Kolbe

von

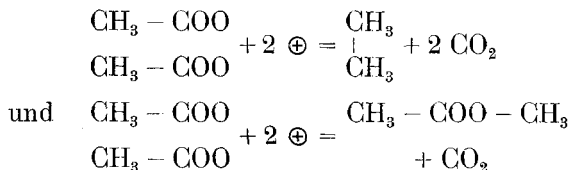
Fr. Fichter und Eduard Krummenacher.

(21. II. 1918.)

1. Das Problem.

Für die berühmte, von *Hermann Kolbe*¹⁾ im Jahre 1849 entdeckte Synthese des Aethans und seiner Homologen bei der Elektrolyse der Alkalisalze der Essigsäurereihe sind bisher zwei Erklärungsversuche diskutiert worden.

A. Crum Brown und *J. Walker*²⁾ stellen sich vollständig auf den Boden der elektrolytischen Dissoziationshypothese, und sehen das Wesen der Reaktion in der Beteiligung der Ionen. In einer verdünnten Kaliumacetatlösung wird an der Anode nur Sauerstoff entwickelt, in einer konzentrierten dagegen ein Gemisch von Kohlendioxyd und Aethan: dies wird so aufgefasst, dass in der verdünnten Lösung die entladenen Acetatanionen mit dem Lösungswasser reagieren, während in der konzentrierten Lösung die notwendige Vorbedingung zur Reaktion zweier gleichzeitig entladener Acetatanionen vorhanden ist, sodass die *Kolbe*'schen Reaktionen



verlaufen können.

Diese Vorstellung ist äusserst einfach und anschaulich (fast zu mechanisch-anschaulich, weil sie vom engen Zusammendrängen der entladenen Anionen an der kleinen Fläche der Anode Gebrauch macht), und hat sich auch auf viele andere, der *Kolbe*'schen Reaktion verwandte Fälle übertragen lassen. Darum kam sie mehr und mehr zur allgemeinen Anerkennung, und *Fr. Foerster*³⁾

¹⁾ A. 69, 257 (1849).

²⁾ A. 261, 107 (1891).

³⁾ In der zweiten Auflage seiner klassischen „Elektrochemie wässriger Lösungen“, 767–768 (Leipzig 1915).

nennt sie die zur Zeit zweckmässigste Annahme zur Deutung der *Kolbe'schen* Reaktion.

Der zweite Erklärungsversuch ist viel chemischer, und macht gar keinen Gebrauch von der Ionenhypothese; er ist ja auch viel älter, und geht im Grundgedanken direkt auf den Entdecker der Reaktion selbst zurück. *H. Kolbe* hatte die ausserordentliche Oxydationskraft einer glatten Platinanode schon vorher erkannt¹⁾, indem er die gegen die üblichen chemischen Oxydationsmittel durchaus beständige Trichlormethansulfonsäure durch elektrochemische Oxydation völlig aboxydieren konnte. Er fasste darum auch die Aethansynthese als einen Oxydationsvorgang auf.

Die Vorstellung wurde weiter entwickelt durch *E. Bourgoin*²⁾; an der Anode soll das Säureanhydrid entstehen, und durch den anodischen Sauerstoff zu Aethan und Kohlendioxyd oxydiert werden, genau so wie *P. Schutzenberger*³⁾ aus dem Essigsäureanhydrid durch Oxydation mit Baryumsuperoxyd Aethan und Kohlendioxyd erhalten hatte.

Der Vorgang liess sich indes noch mehr ins einzelne verfolgen; denn durch die Entdeckung des Acetylperoxyds bei der Einwirkung von Baryumsuperoxyd auf eine ätherische Lösung von Essigsäureanhydrid hatte *J. Brodie*⁴⁾ schon 5 Jahre früher den Schlüssel zu dem Versuch von *Schutzenberger* geboten. Die Bildung von Aethan und Kohlendioxyd erscheint demnach als eine Reaktion des Acetylperoxyds, und bei der Elektrolyse der Acetate müsste an der Anode vorübergehend Acetylperoxyd entstehen.

Die letzte Hypothese ist von *W. Loeb*⁵⁾ und von *C. Schall*⁶⁾ klar ausgesprochen worden; *C. Schall* wies auf die Analogie mit dem Verhalten der Salze von Dithiocarbonsäure hin, welche an der Anode in Supersulfide übergehen. Auch *Fr. Foerster* und *A. Piguet*⁷⁾ haben die Möglichkeit der vorübergehenden Abscheidung von Zwischenprodukten, wie Acetylperoxyd, an der Anode in Betracht gezogen, um die beobachteten Übergangswiderstände

¹⁾ A. **64**, 236 (1847); J. pr. **41**, 138 (1847).

²⁾ C. R. **65**, 892, 998 (1867); A. Ch. [4] **14**, 162 (1868).

³⁾ C. R. **61**, 487 (1868).

⁴⁾ J. **1863**, 317.

⁵⁾ Z. El. Ch. **3**, 42 (1896).

⁶⁾ Z. El. Ch. **3**, 83 (1896).

⁷⁾ Z. El. Ch. **10**, 727 (1904).

zu erklären. In ähnlichem Sinne äusserten sich *G. Preuner* und *E. B. Ludlam*¹⁾ auf Grund ihrer sorgfältigen Messungen über die Zersetzungsspannung der Essigsäure und Propionsäure.

2. Kritik der Erklärung durch Anionenentladung.

Wir bezeichneten oben die Deutung der *Kolbe*'schen Kohlenwasserstoffsynthese durch die Entladung der Anionen als besonders einfach und anschaulich. Es ist darum nötig, dass wir auch die Mängel der Anschauung prüfen.

Die experimentellen Bedingungen, unter denen die *Kolbe*'sche Kohlenwasserstoffsynthese verwirklicht wird, sind gleichzeitig diejenigen, welche die elektrochemische Oxydation besonders begünstigen. Nur glatte Platinanoden und glatte Iridiumanoden, also Anoden, an denen eine bedeutende Überspannung für die Sauerstoffentwicklung nötig ist, eignen sich, und auch an ihnen muss hohe Stromdichte herrschen; ferner ist niedrige Temperatur aufrecht zu erhalten. Es ist nun nicht verwunderlich, dass unter diesen Umständen stets ein nicht unbeträchtlicher Stromanteil zur zerstörenden Oxydation der sonst so beständigen Essigsäure verwandt wird, unter Bildung von Kohlendioxyd und Wasser. *H. Jahn*, der am nachdrücklichsten auf die unauflösliche Verknüpfung der vollständigen Oxydation der Essigsäure mit der Kohlenwasserstoffsynthese hinwies, konnte sogar die Verbrennungswärme der Essigsäure²⁾, und daneben die Wärmetönung der Aethanbildung aus elektrochemischen Versuchen im Calorimeter ermitteln.

Aus eigenen Erfahrungen in dieser Richtung sei hervorgehoben, dass die oxydationsbeständige Sulfoessigsäure, $\text{HOOC} - \text{CH}_2 - \text{SO}_3\text{H}$, bei der Elektrolyse ihrer Alkalisalze an der Anode nur etwa zu 1 % die typische *Kolbe*'sche Synthese unter Bildung von Aethylendisulfosäure $\text{HO}_3\text{S} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{SO}_3\text{H}$ erfährt, während alles übrige dem zerstörenden Abbau anheimfällt³⁾.

Die ionentheoretische Erklärung der *Kolbe*'schen Synthese trägt diesem engen Zusammenhang mit der Oxydation keine Rechnung; im Gegenteil wird in den Lehrbüchern der Elektrochemie häufig der Aethansynthese und den verwandten Reaktionen ein besonderes Kapitel vorbehalten, als „Elektrolyse ioni-

¹⁾ Z. ph. Ch. **59**, 689 (1907).

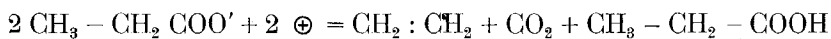
²⁾ W. **37**, 408 (1889).

³⁾ *Fr. Fichter* und *Th. Lichtenhahn*, B. **48**, 1949 (1915).

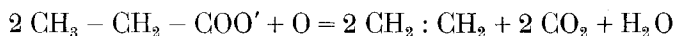
sierter organischer Verbindungen“, und dadurch eine künstliche Scheidewand gegen die elektrochemische Oxydation errichtet.

Ein schweres Bedenken gegen die Erklärung durch Ionenentladung bietet ferner das unerwartete, abweichende Verhalten der aromatischen Säuren. Eine Kaliumbenzoatlösung enthält doch genau so gut Benzoatanionen, wie eine Kaliumazetat-lösung Acetatanionen; trotzdem hat keiner der so oft wiederholten Versuche in wässriger Lösung die erwartete Diphenylsynthese ergeben, und die untergeordneten Mengen des Kohlenwasserstoffs, die *C. Schall*¹⁾ bei der Elektrolyse einer schlecht leitenden geschmolzenen Mischung von Benzoësäure und Natriumbenzoat mit hoher Klemmenspannung erhielt, dürfen kaum als überzeugender Beweis für die Durchführbarkeit der *Kolbe*'schen Reaktion gelten²⁾, umsoweniger, als die geschmolzenen Salze der Fettsäuren sich fast genau wie die gelösten Salze verhalten³⁾.

Eine besondere Schwierigkeit, auf die bisher kaum hingewiesen wurde, bietet der Fall der Propionsäure, der Buttersäure, und vieler höherer Homologen mit verzweigter Kette, durch die Bildung ungesättigter Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe. Stellt man sich auf den Standpunkt der Hypothese von *A. Crum Brown* und *J. Walker*, so ist diese Reaktion kaum zu verstehen; denn aus den entladenen Anionen wird nicht nur ein Kohlenwasserstoff, sondern auch Wasserstoff abgespalten, ohne dass er an der Anode nachweisbar wäre. Die gelegentlich in der Literatur⁴⁾ vorgeschlagene Gleichung



ist nur ein formaler Ausweg; *J. Petersen*⁵⁾ fasst darum die Aethylenbildung als richtige Oxydation des Anions auf:



Das Besondere an dieser Reaktion (II) ist der Umstand, dass sie auf eine gegebene Menge Propionsäure doppelt so viel Strom bzw. doppelt so viel Sauerstoff verbraucht als die Butanbildung (I):

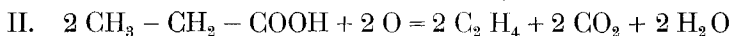
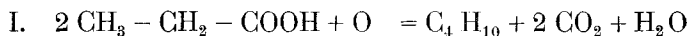
¹⁾ Z. El. Ch. **6**, 102 (1899).

²⁾ E. Berl, B. **37**, 331 (1904).

³⁾ J. Petersen, Z. El. Ch. **20**, 328 (1914).

⁴⁾ K. Elbs, Übungsbeispiele für die elektrolyt. Darst. chem. Präparate, I. Aufl., S. 49 (1902); A. Moser, Die elektrolytischen Prozesse der org. Chemie, S. 25 (1910); Fr. Foerster, Elektrochemie wässriger Lösungen, II. Aufl., S. 722 (1915).

⁵⁾ Z. ph. Ch. **33**, 99 (1900).



Die Hypothese von der Entladung der Anionen gibt gar keinen Anhaltspunkt dafür, warum im einen Fall auf 1 Anion-Äquivalent 1 Farad, im anderen 2 Farad zugeführt werden müssen.

Unbefriedigend ist endlich der Schein des Geheimnisvollen und Unnahbaren, mit dem die Hypothese von der Anionenentladung die *Kolbe'sche* Reaktion umgibt. Zweifellos sind reversible Vorgänge an den Elektroden echte elektrochemische Reaktionen, bei denen die Ionen die Hauptrolle spielen; selbst sie sind indes mit den bekannten chemischen Reaktionen der Oxydation und Reduktion vergleichbar. Eine Platinanode in der Lösung eines Acetats ist nun aber gewiss keine umkehrbare Elektrode, auch nicht, wenn an ihr Acetatanionen entladen werden, was noch gar nicht als ausgemacht gelten darf. Der Knickpunkt bei 2,54 Volt, den *Preuner*¹⁾ in der Stromspannungskurve der Essigsäure fand, kann als Beweis für die Entladung von Acetationen aufgefasst werden; aber dabei ist die Warnung von *M. Le Blanc*²⁾ wohl zu beachten: „Allerdings wird man nicht so weit gehen dürfen, jeden Knickpunkt in der Stromspannungskurve eo ipso als Beweis für die nun eintretende Teilnahme einer neuen Ionenart anzusehen; auch andere neu eintretende Vorgänge, eventuell auch Änderungen der Elektrodenoberfläche können die Ursache dafür sein.“

Ein einheitliches Bild und ein volles Verständnis des Verhaltens organischer Körper an den Elektroden ist nur möglich, wenn man die Forderung aufstellt, dass jede elektrochemische Reaktion mit rein chemischen Hilfsmitteln nachgeahmt werden kann, und dass umgekehrt jede chemische Reaktion auch elektrochemisch zu erzwingen ist. Natürlich heisst das nicht, die Reaktionen verlaufen mit beiden Hilfsmitteln ebenso glatt und mit derselben Ausbeute. Aber das Wesen der Vorgänge muss dasselbe sein, ob wir sie an einer mehr oder weniger unangreifbaren Elektrode oder mit Hilfe eines chemischen Reagens hervorrufen.

Im Lichte dieses Grundsatzes wird man die Analogie der *Kolbe'schen* Reaktion mit derjenigen von *Schutzenberger* nicht verkennen, sondern ihr im Gegenteil nachgehen, und den Zusammenhang zwischen beiden suchen.

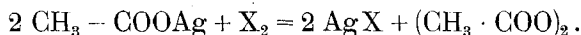
¹⁾ Z. ph. Ch. **59**, 670, 682 (1907).

²⁾ Lehrbuch der Elektrochem., 6. Aufl., S. 327–328 (1914).

3. Der Zerfall der Peroxyde.

In der älteren Literatur finden wir mehrere Hinweise auf die Kohlenwasserstoffspaltung der Peroxyde. *Schutzenberger* glaubte bei seinem oben erwähnten Versuch der Oxydation von Essigsäureanhydrid mit Baryumperoxyd nur Aethan und Kohlendioxyd erhalten zu haben. Aber schon *Darling*¹⁾ wies ihm nach, dass das Aethan stark verunreinigt sei, und alle seitherigen Experimentatoren haben die Gegenwart von Methan in dem Gasgemisch bestätigt²⁾.

Bei der Einwirkung von freiem Halogen auf Silberacetat ist die Zwischenbildung von Acetylperoxyd sehr wahrscheinlich:



*Borodin*³⁾ hat aus Silberacetat und Brom neben Kohlendioxyd Methylbromid erhalten, während *K. Birnbaum*⁴⁾ mit Jod Kohlendioxyd, Methylacetat und Acetylen gewann; bei der Nachprüfung dieser Versuche durch *A. Simonini*⁵⁾ ergab sich als Hauptprodukt Methylacetat (Acetylen wurde nicht mehr gefunden), und zwar zu 50% der nach der Gleichung



berechneten Menge, während bei der Behandlung von Silbercapronat mit Jod das normale Amylcapronat gar in einer Ausbeute von 70% entstand.

Die Kenntnis der Peroxyde ist nun aber seither wesentlich vertieft worden, und wir besitzen heute präparative Methoden zur Gewinnung dieser Körper, die es gestatten, die Zersetzung ganz direkt zu prüfen.

a) Acetylperoxyd.

Das beste Verfahren zur Darstellung von Acetylperoxyd ist nach unserer Erfahrung dasjenige von *A. M. Clover* und *C. F. Richmond*⁶⁾. Der Körper ist ausserordentlich labil und explodiert mit grosser Gewalt: Explosion heisst aber nichts anderes als Zer-

¹⁾ A. **150**, 210 (1869).

²⁾ *Fr. Fichter*, Z. El. Ch. **20**, 473 (1914).

³⁾ A. **119**, 123 (1861).

⁴⁾ A. **152**, 111 (1869).

⁵⁾ M. **13**, 320 (1892).

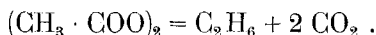
⁶⁾ Am. **29**, 179 (1903).

setzung unter Gasentwicklung. *J. U. Nef*¹⁾ glaubte, die Zersetzung als Zerfall in Essigsäureanhydrid und Sauerstoff auffassen zu sollen; das ist unrichtig und auch von vornherein unwahrscheinlich, die Gewalt der Explosion wäre bei der vergleichsweise geringen Menge des entstehenden Gases unverständlich.

Es ist uns einmal gelungen²⁾, das Acetylperoxyd in einer Stahlbombe von 20 mm Wandstärke, 20 mm Durchmesser der Bohrung, und 12 cm Länge durch äussere Erwärmung zur Explosion zu bringen. Die Gase werden durch ein Reduzierventil abgelassen, und nach Entfernung des Kohlendioxyds hinterblieb ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen, das folgende Zahlen lieferte:

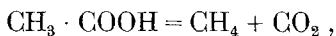
Zur Analyse	6.3 cm ³
Kontraktion	17.0 cm ³
Kohlendioxyd	10.0 cm ³
Verbrauchter Sauerstoff . .	19.8 cm ³ .

Daraus ergibt sich eine Zusammensetzung aus 3.7 cm³ (59%) Methan und 2.6 cm³ (41%) Aethan; das Ergebnis bestätigt die früheren Beobachtungen über die Reaktion von *Schutzenberger*. Der Zerfall des Acetylperoxyds vollzieht sich zum Teil nach der Gleichung



Zu einem anderen Teil entsteht Methan, dessen Bildung nur bei gleichzeitiger Erzeugung wasserstoffärmerer Produkte verständlich wird.

Die Explosionsversuche werden in hübscher Weise bekräftigt durch einen neueren, ebenfalls rein chemischen Oxydationsversuch mit Essigsäure. *M. A. Gordon*³⁾ erhielt mit Natriumper-sulfat aus Essigsäure oder Natriumacetat ein Gemisch von Kohlendioxyd und Kohlenwasserstoffen, unter denen Aethan, Methan und Olefine nachgewiesen wurden. Er fasst die Methanbildung als eine katalytische Zersetzung der Essigsäure nach



die Aethanbildung als Oxydation der Essigsäure auf. Wir sehen auch hier die einfachste Erklärung in einer intermediären Bildung

¹⁾ Am. **298**, 288 (1897).

²⁾ Nachdem wir zuerst durch mehrere kleine Unfälle in drastischer Weise über die Gefährlichkeit des Acetylperoxyds belehrt worden waren.

³⁾ J. ph. Ch. **18**, 55 (1914).

von Acetylperoxyd, und die Entstehung von Methan ist lediglich der hohen Temperatur der Explosion oder Zersetzung zuzuschreiben, welche pyrogene Zersplitterungen wie in vielen ähnlichen Fällen begünstigt.

b) Propionylperoxyd.

Die schwierige Handhabung des Acetylperoxyds veranlasste uns, zur Fortsetzung der Untersuchung das Propionylperoxyd zu verwenden: denn von ihm sagt *A. M. Clover*¹⁾: „When heated to 80°, a slow effervescence sets in, which continues, until the decomposition is complete. Hydrocarbons and carbon dioxide are evolved, and the residue is a gum, which dissolves completely in sodium carbonate, and is again precipitated on acidifying.“

Das nach *A. M. Clover* und *G. F. Richmond* dargestellte Propionylperoxyd ist eine leicht bewegliche Flüssigkeit von stechendem Geruch. Erhitzt man es rasch auf 80°, so explodiert es; aber durch langsame Temperatursteigerung im Wasserbad lässt sich die Zersetzung bei vorsichtigem Arbeiten gegen 60° einleiten und dann so ruhig weiter führen, dass man die entwickelten Gase über Quecksilber auffangen kann. Als Zersetzungsgefäß diente uns ein kleines Fraktionierkölbchen von 2—3 cm³ Inhalt, sodass die Luft bald durch das entwickelte Gas verdrängt wurde. Nach beendeter Zersetzung bleibt immer ein dickflüssiger Rückstand.

Die qualitative Untersuchung des entstandenen Gasgemisches ergab die Gegenwart von Kohlendioxyd, normal-Butan, Methan, und Propionsäureaethylester.

Zum Nachweis des Butans wurde eine grössere Menge (ca. 1.5 Liter) des mit Lauge gewaschenen Gases durch ein mit Kohlendioxydschnee-Äther-Mischung gekühltes Kugelhörnchen hin- und hergeleitet, in welchem sich bald 1.5 cm³ flüssiges Butan verdichtet hatten. Dieses Kondensat brachten wir zum Sieden mit der Vorsicht, das entweichende Gas wieder aufzufangen: so ergab sich der Siedepunkt zu + 1°, während *J. Timmermans*²⁾ als Kochpunkt des normal-Butans + 0.6° angibt. Durch die Verbrennungsanalyse wurde im Gas das Verhältnis zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff zu 1 : 2.7 gefunden; die Formel C₄H₁₀ verlangt das Verhältnis 1 : 2.5. Der Überschuss an Wasserstoff rührt von

1) Thesis, Univ. of Michigan, Ann. Arbor 1914, p. 40.

2) Bl. Belg. **25**, 300 (1911).

etwas Methan her, das sich in dem kalten verflüssigten Butan gelöst hatte.

Zum Nachweis des Methans wurde das nicht kondensierbare Gas zusammen mit ozonisiertem Sauerstoff durch ein Glasrohr geleitet, das etwas befeuchtete Gaswolle enthielt; der nach *O. Hauser* und *H. Herzfeld*¹⁾ dabei entstehende Formaldehyd war mit Hilfe von fuchsin-schwefliger Säure bei Gegenwart von viel Salzsäure²⁾ schön nachzuweisen.

Der Propionsäureaethylester ist nur in untergeordneten Mengen vorhanden, verrät sich aber sofort durch seinen Geruch. Auf folgende Weise gelang es schliesslich, auch ihn in Substanz zu fassen.

Etwa 5 gr Propionylperoxyd wurden im Kölbchen im Verlauf von 36 Stunden zersetzt, und die Gase in eine kleine Vorlage geleitet, auf der ein leistungsfähiger Rückflusskühler sass. Vorlage und Kühler werden mit Hilfe einer kleinen Eismaschine dauernd auf -10° bis -15° abgekühlt.

Von dem angenehm riechenden, nur einige Tröpfchen betragenden Kondensat wurde nach der Methode von *A. Schleiermacher*³⁾ der Siedepunkt bestimmt und zu 98° gefunden; Propionsäureaethylester $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ siedet nach *R. Schiff*⁴⁾ bei $98.8-99^{\circ}$ unter 756.9 mm. Von einer Analyse musste in an-betracht der kleinen Menge abgesehen werden.

Das quantitative Verhältnis zwischen Methan und Butan wurde durch Explosionsanalyse mit dem von Kohlendioxyd befreiten Kohlenwasserstoffgemisch ermittelt:

Zur Analyse	29.5 cm ³ Kohlenwasserstoffgemisch
Kontraktion	74.0 cm ³
Kohlendioxyd	65.5 cm ³
Verbrauchter Sauerstoff . .	110.0 cm ³

woraus sich berechnet

12.0 cm ³ Butan	40.6 % CH_4
17.5 cm ³ Methan	59.4 % C_4H_{10}
29.5 cm ³	100.0 %

1) B. **45**, 3515 (1912).

2) *H. Finckhe*, Z. f. Unters. v. Nahrsg.- u. Genussmitteln **27**, 246 (1914).

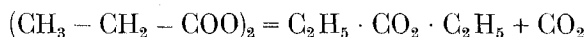
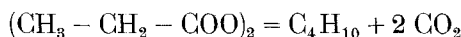
3) B. **24**, 944 (1891).

4) A. **220**, 110 (1883).

So kann schliesslich die Zusammensetzung des aus Propionylperoxyd entwickelten Gasgemisches (abgesehen vom Ester) ermittelt werden zu

CO ₂	58.4 0/0	
C ₄ H ₁₀	16.9 0/0	} 41.6 0/0
CH ₄	24.7 0/0	
	<hr/> 100.0 0/0	

Die Gleichungen für die Bildung des Butans und für die Bildung des Esters aus Propionylperoxyd lauten:



Bezüglich der Entstehung des Methans sind einstweilen nur Vermutungen möglich; es ist das Produkt der hohen Zersetzungstemperatur, die in jedem zerfallenden Partikelchen des Propionylperoxyds erreicht wird, und seine Bildung setzt die gleichzeitige Bildung eines Stoffes voraus, der weniger Wasserstoff oder mehr Wasserstoff enthält als der Propionsäurerest. Die Hypothese, dass etwa Brenztraubensäure dieser Stoff sei, würde eine Gleichung für den Reaktionsverlauf



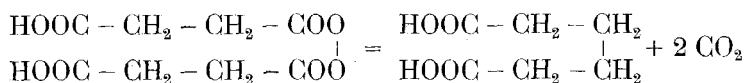
und, infolge der grossen Veränderlichkeit der Brenztraubensäure, gleichzeitig eine Erklärung für die amorphe Beschaffenheit und den Mangel an charakteristischen Eigenschaften bei dem stets zurückbleibenden dickflüssigen sauren Syrup liefern.

So lange diese Fragen nicht aufgeklärt sind, ist es unmöglich, den Anteil des Propionylperoxyds, der jeder der mindestens 3 Zersetzungsreaktionen zufällt, zu berechnen. Dem entstandenen Butan entspricht das doppelte Volumen Kohlendioxyd, und daraus lässt sich angeben, dass ziemlich genau die Hälfte des entwickelten Gesamtgases der wichtigsten Reaktion, der Butansynthese, entstammt.

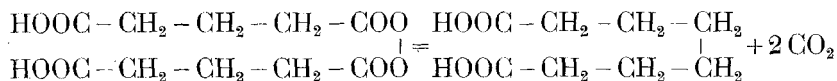
Wir kommen durch die Untersuchung des Propionylperoxyds also zum Schluss, dass, wie im Falle der Essigsäure, der normale Verlauf der *Kolbe'schen* Kohlenwasserstoffsynthese durch thermische Zersetzung des Peroxyds ziemlich genau nachgeahmt werden kann.

Der Schluss wird wesentlich unterstützt durch Untersuchungen über die Zersetzung komplizierterer Peroxyde, welche *A. M. Clover*

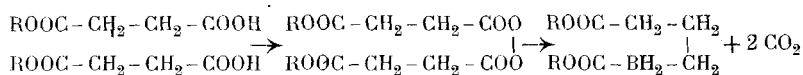
und *A. C. Houghton*¹⁾ durchgeführt haben. Das halbseitige Succinperoxyd wird durch Erhitzen in siedendem Xylol zersetzt, und ergibt dabei Kohlendioxyd und eine kleine Menge Adipinsäure



In genau derselben Weise liefert das halbseitige Glutarperoxyd in siedendem Xylol etwas Korksäure

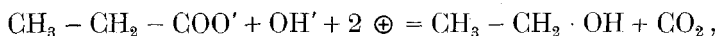


Die beiden Synthesen sind ein getreues Abbild der Elektrothesen von *A. Crum Brown* und *J. Walker*; die der Einwirkung der Anode ausgesetzten Salze der halbseitigen Ester zweibasischer Säuren würden demnach intermediär in Esterperoxyde umgewandelt und dann zersetzt



4. Die Bildung von Aethylen aus Propionsäure.

Schon weiter oben wurde darauf hingewiesen, dass für die Bildung von Aethylen eine doppelt so grosse Strommenge auf eine gegebene Menge von Propionsäure aufgewandt werden muss, als für die Bildung von Butan. Eine ganz ähnliche Überlegung gilt für die Reaktion von *H. Hofer* und *M. Moest*²⁾, die Bildung der um ein Kohlenstoffatom ärmeren Alkohole aus den Alkalisalzen der Fettsäuren bei der Elektrolyse in alkalischer Lösung; für den Fall der Propionsäure würde die Gleichung nach der Auffassung jener Autoren lauten



indem die Mitentladung des Hydroxylions in der alkalischen Lösung als Kennzeichen der Reaktion angesehen wird. Veranlasst durch eine Bemerkung von *Fr. Foerster* und *A. Piguet*³⁾ über die Zulässigkeit der Annahme von Peroxyden als Zwischen-

¹⁾ Am. **32**, 43 (1904).

²⁾ A. **323**, 284 (1902).

³⁾ Z. El. Ch. **10**, 727 (1904).

produkte haben *H. Hofer* und *M. Moest*¹⁾ noch besonders betont, dass die elektrochemische Alkoholbildung vernünftigerweise nur als Reaktion zwischen entladene Anionen aufgefasst werden könne, und niemals auf Grund einer Oxydation der Fettsäure.

Ganz abgesehen von der Frage, ob die gleichzeitige Entladung von Anionen verschiedener Natur gerade im gewünschten Verhältnis möglich sei, wird man unwillkürlich dazu gedrängt, den grösseren Stromverbrauch bei der Alkoholbildung mit demjenigen bei der Aethylenbildung in Zusammenhang zu bringen; und wenn der Anodenvorgang als Oxydation zu deuten ist, so ist hier ein Körper als Zwischenprodukt anzunehmen, der noch mehr Sauerstoff enthält, als das Säureperoxyd.

Diese Überlegung führte uns zur Beschäftigung mit den erst in neuerer Zeit²⁾ näher bekannt gewordenen organischen Persäuren, von denen wir einstweilen die Perpropionsäure untersucht haben; wir stellten sie aus Propionsäureanhydrid durch Einwirkung von 100%igem Hydroperoxyd dar, das seinerseits nach den Angaben von *H. Ahrlé*³⁾ bereitet wurde. Während Peressigsäure äusserst explosiv ist, verpufft die Perpropionsäure bei Überhitzung ohne allzu heftige Erscheinungen.

Wir benützen wieder die oben beschriebene Stahlbombe, brachten die Perpropionsäure in einem kleinen Reagenzglas hinein, veranlassten die Verpuffung durch Erhitzen im Ölbad auf etwa 110°, und untersuchten dann die Zersetzungsprodukte durch Herauslassen der Gase aus der noch heissen Bombe. Das Gasgemisch durchstrich zuerst ein ganz kleines Waschfläschchen mit etwa 1 cm³ Wasser, und wurde dann über Quecksilber aufgefangen. Je nach der Güte des Perpropionsäurepräparates verlief die Zersetzung unter hörbarem dumpfem Knall, oder ohne solchen, und die Zusammensetzung des entweichenden Gasgemisches ist ebenfalls verschieden. Niedrigprozentige Perpropionsäure lieferte ohne Knall ein Gas, das zu $\frac{9}{10}$ aus Kohlendioxyd bestand und nur $\frac{1}{10}$ gesättigte Kohlenwasserstoffe enthielt. Der Inhalt des kleinen Waschfläschchens roch alkoholartig, gab sehr stark die Jodoform-

¹⁾ Z. El. Ch. **10**, 833 (1904).

²⁾ Benzopersäure *A. v. Baeyer* und *V. Villiger*, B. **33**, 858, 1569 (1900); fette Persäuren *J. D'Ans* und *W. Frey*, B. **45**, 1845 (1912); Z. an. Ch. **84**, 145 (1914); *J. D'Ans* und *A. Kneip*, B. **48**, 1136 (1915).

³⁾ J. pr. [2] **79**, 129 (1909).

reaktion, und eine schwache Reaktion mit fuchsinschwefliger Säure; es handelt sich also augenscheinlich um ein Gemisch von Aethylalkohol und etwas Acetaldehyd.

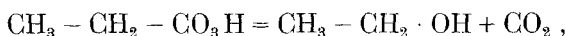
Aus hochprozentiger Perpropionsäure entstand ein Gasgemisch, das beispielsweise in einem Versuch

58.6 % Kohlendioxyd
 7.5 % Aethylen
 21.2 % Aethan
 11.0 % Methan
 1.3 % Luft

enthielt, während Alkohol nicht sicher nachzuweisen war. Um bezüglich des Aethylens keinen Irrtum zu begehen, wurde das Bromwasser, das zur Absorption gedient hatte, mit rotem Phosphor entfärbt und mit Bicarbonat neutralisiert, worauf die farblosen Öltröpfchen und der charakteristische Geruch des Aethylenbromids sofort erkennbar wurden. Bei anderen Versuchen konnten durch geeignete Anordnung die Öltröpfchen auch in der Absorptionspipette sichtbar gemacht werden.

Ausser den durch Analyse nachgewiesenen Zersetzungsprodukten wurde noch durch den Geruch die Gegenwart von Propionsäureaethylester im Rückstand wahrscheinlich gemacht.

Der explosive Zerfall der Perpropionsäure vollzieht sich diesen Erfahrungen nach auf folgendem Wege. Bei mässig hoher Zersetzungstemperatur entsteht im wesentlichen Alkohol und Kohlendioxyd



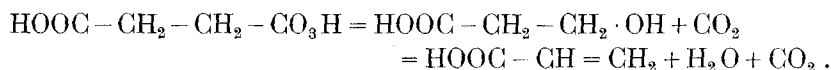
bei der höheren Temperatur einer energischeren Zersetzung aber bildet sich aus dem Alkohol Aethylen



Die beiden Reaktionen verlaufen nicht rein wegen der zerstörenden Wirkung der Explosionstemperatur auf die primären Produkte: es bilden sich, ähnlich wie bei der Zersetzung des Propionylperoxyds, Methan und Aethan, d. h. gesättigte Kohlenwasserstoffe, denen wasserstoffärmere oder sauerstoffreichere andere Produkte (Aldehyde?) entsprechen müssen.

Unsere Schlussfolgerung bezüglich der Rolle der organischen Persäuren als Zwischenprodukte bei der Bildung ungesättigter

Kohlenwasserstoffe, oder bei der Bildung von Alkohol nach *H. Hofer* und *M. Moest* wird wieder gestützt durch eine Beobachtung von *A. M. Clover* und *A. C. Houghton*: die halbseitige Succinpersäure wird durch höhere Temperatur in Kohlendioxyd, Wasser und Acrylsäure zerlegt, wobei die Autoren eine intermediäre Bildung von β -Oxypropionsäure annehmen:



Das elektrochemische Gegenstück dazu bildet die von *A. Crum Brown* und *J. Walker*¹⁾ beobachtete Entstehung von Estern der Acrylsäurereihe bei der Elektrolyse der Bernsteinsäureester-salze, und die von *Bouveault*²⁾ und von *Crichton*³⁾ näher untersuchte Bildung von Oxysäureestern als Nebenprodukten derselben Reaktion.

5. Theorie der Kolbe'schen Kohlenwasserstoffsynthese und der verwandten Reaktionen.

Wir fassen die bisher besprochenen Ergebnisse älterer und neuerer Versuche in einigen Sätzen zusammen.

I. Durch elektrochemische Oxydation an Platinanoden bei hoher Stromdichte entstehen aus Lösungen gesättigter Fettsäuren und ihrer Salze Peroxyde; dabei wird auf ein Äquivalent Fettsäure 1 Farad verbraucht.

II. Die Peroxyde der organischen Säuren sind rein chemisch bisher bereitete worden aus Säureanhydriden mit Wasserstoffperoxyd (wenn wir von der Möglichkeit der Darstellung mittels der Chloride absehen). Man muss also annehmen, dass an der Anode vorübergehend das Anhydrid der Säure zur Abscheidung kommt⁴⁾.

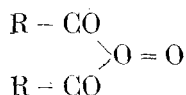
¹⁾ A. **274**, 55 (1893).

²⁾ Bl. [3] **29**, 1043 (1903).

³⁾ Soc. **89**, 929 (1906).

⁴⁾ Wasserabspaltung an arbeitenden Anoden ist schon häufig beobachtet worden, z. B. Bildung von Methylal bei der elektrochem. Oxydation des Methylalkohols, *Renard*, A. Ch. [5] **17**, 290, 303 (1879); *O. Dony-Hénault*, Z. El. Ch. **6**, 541 (1900); Synthese des Acetamidins b. d. elektrochem. Oxydation des Aethylalkohols in ammoniakalischer Lösung, Z. El. Ch. **18**, 647 (1912); Verh. d. Naturf. Ges. Basel **23**, 253 (1912); Synthese des o-Oxy-phenyläthers b. d. elektrochem. Oxydation v. Phenol, Bl. [4] **19**, 281 (1916); Bildung von Harnstoff b. d. elektrochem. Oxydation einer Lösung von Ammoniak und Ammoniumcarbonat, Verh. der Naturf. Ges. Basel **28**, II. 66 (1917); Z. El. Ch. **24**, 41 (1918).

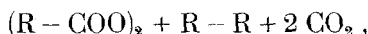
III. Der anodische Sauerstoff wirkt auf dieses Anhydrid ein wie das Wasserstoffperoxyd; das ist ein weiteres Beispiel für die schon früher¹⁾ festgestellte weitgehende Analogie zwischen anodischer Oxydation und Oxydation durch Wasserstoffperoxyd. Wenn nur das Anhydrid, nicht aber die freie Säure in das Peroxyd umgewandelt werden kann, so wird dadurch eine unsymmetrische Struktur der Peroxyde nach



nahegelegt, deren Berechtigung freilich noch anderer Stützen bedarf²⁾.

IV. Nur solche Säuren können zu Peroxyden oxydiert werden, die Anhydride zu bilden vermögen, und deren Kohlenwasserstoffrest der Wirkung des anodischen Sauerstoffs widersteht: das erklärt die Beschränkung der *Kolbe'schen* Synthese auf die gesättigten Fettsäuren. Benzoësäure wird an der Anode weitgehend zerstört³⁾ und kann deshalb nicht die *Kolbe'sche* Synthese geben.

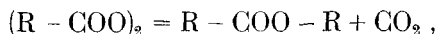
V. Die Peroxyde werden bei der Elektrolyse nach Massgabe ihrer Bildung wieder zersetzt; denn an der Oberfläche der arbeitenden Anode herrscht eine höhere Temperatur infolge der Erzeugung von Wärme durch die stets nebenher laufende völlige Verbrennung der organischen Säure (*Jahn*). Der Zerfall der Peroxyde verläuft nach dem Schema



wobei R ein einfacher Kohlenwasserstoffrest (*Kolbe*) oder der Rest eines Esters (*Crum Brown* und *Walker*) sein kann.

Auch das auf rein chemischem Wege darstellbare Benzoylperoxyd zerfällt übrigens beim Erhitzen in Kohlendioxyd und Diphenyl⁴⁾.

Neben der Kohlenwasserstoffsynthese verläuft die Esterbildung



die in einzelnen Fällen zur Hauptreaktion wird.

¹⁾ *Fr. Fichter* und *R. Stocker*, B. **47**, 2006 (1914).

²⁾ Vergl. dagegen *A. v. Baejer* und *V. Villiger*, B. **33**, 3387 (1900).

³⁾ *W. Loeb*, Z. El. Ch. **2**, 663 (1896); **3**, 3 (1896).

⁴⁾ *E. Lippmann*, M. **7**, 521 (1886).

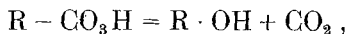
Bei der explosionsartigen direkten Zersetzung der fetten Peroxyde tritt eine Zersplitterung der Kohlenwasserstoffe unter Methanbildung ein, die bei dem langsamen und sozusagen Molekel für Molekel angreifenden Zerfall an der Anode ausbleibt.

Sowohl beim Zerfall der Peroxyde an der Anode als durch Erwärmen ist das vorübergehende Auftreten freier Alkylgruppen¹⁾ möglich, wodurch sich einige Nebenreaktionen (Esterbildung, Bildung von Alkylhalogeniden bei Gegenwart von freiem Halogen (*Borodin*)) erklären lassen.

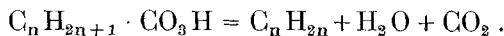
VI. Die organischen Persäuren lassen sich durch die Einwirkung von Wasserstoffperoxyd sowohl auf die Anhydride als auf die Säuren bereiten; demgemäss verlangt ihre elektrochemische Bildung an einer Anode nicht unbedingt die Annahme der intermediären Entstehung von Anhydriden. Auch Peroxyde lassen sich zu Persäuren verseifen, wodurch eine dritte Möglichkeit der Bildung geboten ist.

VII. Unter Bedingungen, welche die Verseifung erleichtern, werden die Anhydride und die Peroxyde gar nicht entstehen, oder sofort wieder gespalten: die alkalische Reaktion bei der anodischen Alkoholbildung von *H. Hofer* und *M. Moest* begünstigt darum die Entstehung der Persäuren²⁾. Bei der Bildung der Persäure werden auf 1 Äquivalent Fettsäure 2 Farad verbraucht.

VIII. Die Persäuren zerfallen noch an der Oberfläche der Anode nach Massgabe ihrer Bildung in Kohlendioxyd und die um ein Kohlenstoffatom ärmeren Alkohole



oder in Kohlendioxyd, Wasser und ungesättigte Kohlenwasserstoffe



Bei der explosionsartigen direkten Zersetzung der Persäuren bilden sich dieselben ungesättigten Kohlenwasserstoffe, neben ge-

¹⁾ Eine derartige Annahme ist nicht an sich mit der Entladung von Anionen verknüpft, wie *F. Kaufler* und *C. Herzog*, B. **42**, 3858 (1909) meinen.

²⁾ Die rätselhafte und bisher unerklärte Wirkung der Neutralsalze von Sauerstoffsäuren ist vielleicht auch im Sinne einer Verseifungswirkung aufzufassen.

sättigten, durch pyrogene Reaktion entstandenen. Durch Herabsetzen der Heftigkeit der Zersetzung lassen sich die Alkohole fassen.

IX. Im Falle der Propionsäure ist die Wirkung verseifender Faktoren auf den Verlauf der Reaktion sehr hübsch zu zeigen. Elektrolysiert man ein Propionat ohne besondere Vorsichtsmassregeln, so erhält man im wesentlichen Aethylen, und nur wenig Butan, und zwar umso weniger, je verdünnter die Lösung ist¹⁾. Wählt man dagegen eine hochkonzentrierte, mit Propionsäure angesäuerte Lösung²⁾, so überwiegt der zur Butanbildung dienende Anteil den anderen; offenbar ist unter diesen Umständen die Bildung des Propionsäureanhydrids, und damit des Propionylperoxyds erleichtert, und das letztere weniger der Verseifung zu Perpropionsäure unterworfen. Reines Propionylperoxyd gibt bei der Zersetzung durch Erwärmen überhaupt kein Aethylen.

X. Im Fall der Propionsäure liegen auch elektrochemische Messungen vor, die das Auftreten der beiden Zwischenprodukte wahrscheinlich machen. *G. Preuner* und *E. R. Ludlam*³⁾ fanden in einer Lösung von Propionsäure und Kaliumpropionat vom Anodenpotential + 2.58 Volt aufwärts Wachsen der Aethylenausbeute entsprechend der Gegenwart von Perpropionsäure, und vom Anodenpotential + 2.7 Volt ab Butanbildung, entsprechend der Gegenwart von Propionylperoxyd. Die Bildung der Peroxyde und die echte *Kolbe'sche* Kohlenwasserstoffsynthese ist also schwieriger zu verwirklichen, als die Bildung der Persäuren mit ihren Zerfallprodukten, den Aethylenkohlenwasserstoffen und den Alkoholen, ein Ergebnis, das vollkommen mit allen chemischen und elektrochemischen Erfahrungen übereinstimmt.

6. Versuche mit der Sulfondiessigsäure.

Wenn die Entladung der Anionen die einzige Vorbedingung zum Zustandekommen *Kolbe'scher* Elektrosynthesen wäre, so müssten die verschiedenartigsten Abkömmlinge der Essigsäure sich zur Durchführung der Reaktion eignen. Von diesem Gesichtspunkt aus wurden seinerzeit die obenerwähnten Versuche mit

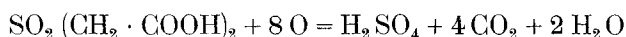
¹⁾ Z. ph. Ch. **33**, 99 (1900).

²⁾ *Zimmermann*, Diss. Giessen 1899; *A. Moser*, Elektrolyt. Prozesse der organ. Chemie S. 25 (1910).

³⁾ Z. ph. Ch. **59**, 683 (1907).

Sulfoessigsäure und Sulfopropionsäure angestellt, die aber im wesentlichen nur zur oxydativen Zerstörung der Molekeln führten ¹⁾. Wir haben nun noch ein anderes, sonst recht beständiges Substitutionsprodukt der Essigsäure in derselben Richtung untersucht, die von *J. M. Lovén* ²⁾ entdeckte Sulfondiessigsäure $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$, von der wir das Kaliumsalz und das Ammoniumsalz ³⁾ zur Elektrolyse verwendeten.

An Platinanoden mit hoher Stromdichte wird das Kaliumsalz in fünffachnormaler Lösung durch Oxydation völlig zerstört, und die einzigen gut charakterisierten Produkte sind Kohlendioxyd und Schwefelsäure. Vergleicht man aber die im Verlauf der Elektrolyse entstehenden Stoffe miteinander, so ergibt sich ein Missverhältnis in dem Sinne, dass die Kohlendioxydmenge namentlich bei kurz dauernden Elektrolysen weit über die Menge der Schwefelsäure hinausgeht, die auf Grund der Oxydationsgleichung



zu erwarten wäre; das Verhältnis $\text{CO}_2 : \text{H}_2\text{SO}_4$ kann bis zum Wert 8 : 1 steigen. Gleichzeitig ist eine Zunahme der titrierbaren Alkalinität des (von Haus aus schwach alkalisch reagierenden) Elektrolyten bis zu einem gewissen Maximum zu beobachten. Setzt man die Elektrolyse fort, so nimmt die Alkalinität wieder ab, und schlägt bald in saure Reaktion um, und damit zusammen fällt eine Änderung des Verhältnisses von $\text{CO}_2 : \text{H}_2\text{SO}_4$, das sich immer mehr dem berechneten Wert 4 : 1 nähert.

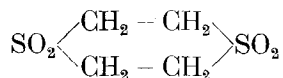
¹⁾ *Fr. Fichter*, Z. El. Ch. **20**, 471 (1914); *Fr. Fichter* und *Th. Lichtenhahn*, B. **48**, 1949 (1915).

²⁾ B. **17**, 2817 (1884).

³⁾ Die beiden bisher nicht beschriebenen Salze wurden aus dem wohl krystallisierten Baryumsulfondiacetat durch Umsetzung mit Kaliumsulfat bezw. Ammoniumsulfat gewonnen; sie sind sehr leicht löslich, und empfindlich gegen höhere Temperatur, indem sie in CO_2 und Dimethylsulfon zerfallen, d. h. in derselben Richtung wie die freie Säure. Ihre Lösungen dürfen deshalb nur im Luftstrom oder im Vakuum eingedampft werden (bei 30–50°). Die Salze hinterbleiben dabei als hübsche, weisse Krystallmassen. Das Ammoniumsalz ist zerfliesslich.

$\text{SO}_2 (\text{CH}_2 \cdot \text{COOK})_2$	Ber. K	30.21 %
	Gef. K	30.27 %
$\text{SO}_2 (\text{CH}_2 \cdot \text{COO} \cdot \text{NH}_4)_2$	Ber. NH_4	15.63 %
	Gef. NH_4	15.74 %

Das erwartete synthetische Produkt, das Diaethylendisulfon



war nicht in nachweisbarer Menge entstanden; unbedeutende amorphe unlösliche Ausscheidungen konnten nicht identifiziert werden.

Der Verlauf des Versuches war beim Ammoniumsalz ungefähr derselbe; doch gelang es hier, nach Zufuhr von etwa $\frac{2}{3}$ der zur völligen Zerstörung erforderlichen Strommenge, durch Vertreiben des Ammoniaks mit Hilfe von Baryumhydroxyd die unangegriffene Sulfondiessigsäure zu entfernen, und als Produkt einen leicht löslichen zähen Syrup indifferenten Natur zu isolieren, aus dem sich indes bis jetzt kein chemisches Individuum herauspräparieren liess.

Die Sulfondiessigsäure ist offenbar nicht imstande, eine synthetische Reaktion analog der *Kolbe'schen* zu geben; man kann sie in dieser Richtung mit der Benzoësäure vergleichen, bei der vermutlich die Empfindlichkeit des Kohlenwasserstoffrestes gegen Oxydation das zur Peroxydbildung nötige hohe Anodenpotential nicht aufkommen lässt. In der Sulfondiessigsäure bieten die reaktiven CH_2 -Gruppen eine Angriffsstelle für den Sauerstoff.

Aber aus unseren fruchtlosen elektrochemischen Versuchen geht noch eine andere Erklärungsweise hervor, indem in allererster Linie eine starke Kohlendioxydentwicklung und eine Abnahme der Säureäquivalente stattfindet. Genau dasselbe Bild bot seinerzeit die Elektrolyse der Sulfoessigsäure. Man muss daraus den Schluss ziehen, dass der anodische Sauerstoff zuerst die Carboxylgruppen anpackt; im Sinne der Anschauungen des fünften Abschnittes ist dies am einfachsten zu deuten durch die intermediäre Bildung einer Persäure. Für das Zustandkommen dieser Reaktion sind die Bedingungen lange nicht so eng umschrieben, als für die Bildung eines Peroxyds, und die Zerstörung der Sulfondiessigsäure kann sehr wohl auf diesem Wege eingeleitet werden, denn das erste Zerfallsprodukt der Persäure, ein Alkohol oder eine Alkoholsäure, trägt den Keim weiterer Zerstörung in sich.

7. Weitere Folgerungen aus der Peroxyd-Persäure-Hypothese.

Die Brauchbarkeit einer neuen Hypothese bewährt sich am besten dadurch, dass sie imstande ist, ein neues Licht auf bisher

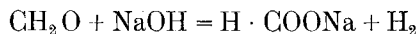
Unerklärtes zu werfen. Das möchten wir nun zu zeigen versuchen für die merkwürdige, von *Erich Müller* und *F. Hochstetter*¹⁾ beobachtete Bildung von Wasserstoff an der Anode, bei der elektrochemischen Oxydation des Methylalkohols.

Dabei sind zwei ganz verschiedene Versuche streng auseinander zu halten:

1. Es entsteht Wasserstoff an einer Platinanode, in einer Mischung von Methylalkohol und 4n-Natronlauge, neben Formaldehyd und Ameisensäure, bei einem hohen Anodenpotential, das der Entwicklung von reinem Sauerstoff entspricht.

2. Es entsteht Wasserstoff an einer Kupferanode in einer Mischung von Formaldehyd und Natronlauge, unter Bedingungen, welche einen Oxydüberzug auf der Kupferanode entstehen lassen.

Der zweite Versuch erledigt sich ohne weiteres durch die Tatsache, dass nach *O. Loew*²⁾ Formaldehyd mit Natronlauge bei Gegenwart von Cuproxyd nach



in Formiat übergeht unter gleichzeitiger Wasserstoffentwicklung. Der Versuch von *Erich Müller* und *F. Hochstetter* ist die elektrochemische Parallele zu dieser originellen katalytischen Reaktion, die *Loew* auf einen „Schwingungszustand“ des durch Reduktion entstehenden fein verteilten Kupfers zurückführt.

Für die Prüfung unserer Hypothese kommt aber der erste Versuch in Betracht; es handelt sich dabei doch offenbar um eine energische Oxydation, das Potential der Platinanoden lässt dies ohne weiteres erkennen. Aus einem Alkohol kann sich nun, so gut wie aus einer Säure, ein peroxydartiger Stoff bilden: wir verdanken *A. v. Baeyer* und *V. Villiger*³⁾ die genaue Erforschung derartiger Abkömmlinge des Aethylalkohols, die als Diaethylperoxyd $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}_2$, und als Aethylhydroperoxyd $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O}_2\text{H}$ bezeichnet werden. Sie entstehen aus Diaethylsulfat durch die Einwirkung von alkalischem Hydroperoxyd.

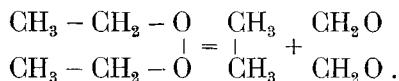
v. Baeyer und *V. Villiger* haben eine „langsame Explosion“ des Diaethylperoxyds hervorrufen können, indem sie der flüssigen Substanz in einer Kohlendioxydatmosphäre einen heissen Kupfer-

¹⁾ Z. El. Ch. **20**, 367 (1914).

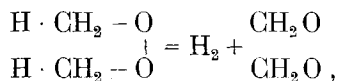
²⁾ B. **20**, 144 (1887).

³⁾ B. **33**, 3387 (1900); **34**, 738 (1901).

draht näherten, worauf sich das Peroxyd ohne Geräusch und ohne Lichtentwicklung rasch verzehrte. Als Produkte der Verbrennung traten Formaldehyd, Kohlenoxyd, und Aethan auf; man kann daraus folgendes Schema für den Zerfall ableiten:



Unter Übertragung des Schemas auf das Methylperoxyd sind als Zerfallsprodukte Formaldehyd und Wasserstoff zu erwarten



und zwar müssten auf 1 Mol. Wasserstoff 2 Mol. Formaldehyd entstehen. Die kurzen Angaben von *E. Müller* und *F. Hochstetter* erlauben es nicht, zwischen dieser und anderen Möglichkeiten jetzt schon zu entscheiden. Die direkte chemische Nachprüfung der Zerfallsgleichung hat gerade bei den Peroxyden des Methylalkohols, angesichts der enorm explosiven Eigenschaften der Stoffe, wenig Verlockendes.

Die im fünften Kapitel vereinigten Sätze geben die Anregung zu einer grossen Zahl weiterer Versuche in chemischer und in elektrochemischer Richtung, und man darf hoffen, dass wenigstens im Verlauf dieser neuen Untersuchungen das Wesen der *Kolbe'schen* Reaktion aufgeklärt wird, auch wenn die hier ausgesprochenen Gedanken den Kern noch nicht treffen.

Basel, Anorganische Abteilung der Chemischen Anstalt,
Oktober 1917.

Sur l'autoxydation de quelques dérivés de l'acide thionecarbonique

par

O. Billeter et B. Wavre.

(21. V. 18.)

Il y a huit ans, l'un de nous ¹⁾ publiait le résumé d'un travail sur l'autoxydation des esters des acides dialcoylthionecarbamiques en faisant déjà la remarque que, dans les mêmes conditions, d'autres dérivés de l'acide thionecarbonique s'étaient montrés réfractaires à l'autoxydation. Peu de temps après, M. Marcel Delépine ²⁾, dont une notice ³⁾ sur la phosphorescence des mêmes esters avait motivé la dite publication, faisait connaître une série d'autres substances contenant le groupement C-S, qui sont également phosphorescentes; ce sont en particulier des combinaisons répondant aux formules générales $CS(OR)(SR)$, $CS(OR)_2$, $CSCl(OR)$ et le thiophosgène $CSCl_2$.

Chose singulière, quoique la faculté de ces corps d'émettre à l'air des fumées phosphorescentes se constate nettement et facilement, aucun d'eux n'absorbe une quantité appréciable d'oxygène dans les conditions dans lesquelles les thionecarbamides s'autoxydent facilement, c'est-à-dire en présence de bases fixes (hydrates des métaux alcalins ou alcalinoterreux, carbonates alcalins, oxydes de magnésium ou de zinc). On avait beau varier les conditions de température ou de pression, l'absorption d'oxygène restait pratiquement nulle. Après de nombreuses tentatives infructueuses, nous nous adressâmes, dans une nouvelle série de recherches systématiques, de nouveau à l'ammoniaque dont nous n'attendions aucun effet, vu que ce réactif empêche pour ainsi dire complètement l'autoxydation des thionecarbamides. Or, contrairement à nos prévisions, *tous ces corps absorbent l'oxygène sous l'influence de l'ammoniaque avec une très grande rapidité.*

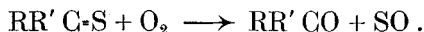
Nous ne possédons aucune donnée expérimentale qui pût nous renseigner sur la cause de cette différence étonnante dans la manière de se comporter des deux catégories de combinaisons et nous ne saurions émettre aucune hypothèse qui pût nous donner satisfaction.

¹⁾ B. **43**, 1853 (1910).

²⁾ Bl. [4] **7**, 722 (1910).

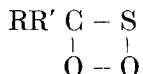
³⁾ C. R. **150**, 876 (1910).

Dans les deux cas, la phase première et essentielle de l'autoxydation s'accomplit d'après le schéma



L'intervention du catalyseur s'explique en principe sans difficulté:

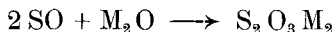
Le produit immédiat de l'autoxydation est un peroxyde de la formule



qui se redécompose avec une grande vitesse en sens inverse, de sorte qu'en l'absence d'un catalyseur, il se produit un état d'équilibre entre les deux. Le catalyseur (hydroxylions ou ammoniacque), décompose le peroxyde avec une vitesse encore plus grande et l'équilibre est rompu. Mais en admettant, par exemple, que dans le cas des dérivés de l'acide thionecarbonique les hydroxylions soient impuissants et que ce soit l'ammoniacque qui agisse comme catalyseur on ne voit pas pourquoi elle empêcherait l'autoxydation dans le premier cas. La faible concentration des hydroxylions ne saurait être invoquée, car l'oxyde de zinc et l'eau suffisent pour déterminer une rapide autoxydation. En dire davantage serait se payer de mots et il faut, pour le moment, se contenter d'enregistrer les faits.

En relevant le fait que tous ces composés autoxydables contiennent indubitablement le groupement C·S (la réciproque n'est pas vraie), nous insistons spécialement sur l'absence de phosphorescence et d'autoxydabilité dans les combinaisons renfermant un atome d'hydrogène mobile sur l'azote et pour lesquelles la forme tautomérique avec le groupement CSH entre en discussion; nous y trouvons un nouvel argument à ajouter à ceux déjà connus en faveur de l'absence du groupement C·S chez les thiamides incomplètement substituées.

De même que précédemment, le premier stade de l'oxydation du soufre, le monoxyde hypothétique SO auquel correspond le thiosulfate en vertu du schéma



est, en majeure partie, oxydé ultérieurement en SO_2 et en SO_3 , soit en sulfite et en sulfate; il se forme en outre du trithionate. La présence d'autres acides du soufre n'a pas été constatée.

La présence des acides thiosulfurique, sulfureux et sulfurique s'est reconnue par les réactions habituelles; celle de

l'acide trithionique comme suit: la solution neutre est additionnée à froid d'un excès de chlorure de baryum, filtrée du mélange de sulfate, sulfite et thiosulfate de baryum et chauffée à l'ébullition. La formation d'une nouvelle quantité de sulfate de baryum indique la présence de l'acide trithionique.

Pour le dosage de ces acides les uns à côté des autres nous avons élaboré des procédés spéciaux que nous décrirons dans la communication suivante. Leur application aux cas qui nous occupent a d'ailleurs été entravée souvent par la présence des produits de l'hydrolyse des corps autoxydables de même que des produits d'oxydation de ceux-ci.

En effet, certains de ces produits d'hydrolyse, tels que l'alcool, sans être autoxydables par eux-mêmes, fonctionnent comme accepteurs à l'égard du peroxyde résultant de l'autoxydation primitive; c'est ainsi que s'explique la présence de l'aldéhyde acétique parmi les produits de l'autoxydation du xanthogénate d'éthyle.

La méthode qui nous a servi à effectuer les essais d'autoxydation est la même que celle qui a été employée précédemment ¹⁾; nous allons la reproduire avec quelques détails au moyen du croquis ci-joint:

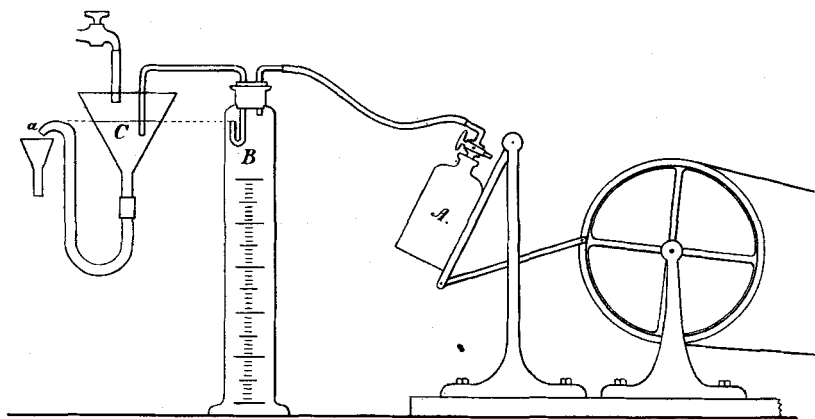


Fig. 1.

Le flacon A d'une contenance d'environ 300 cm³, dont le bouchon rodé à l'émeri est pourvu d'un robinet à trois voies, est relié, au moyen d'un tuyau en caoutchouc, au cylindre gradué B de 1/2 ou un litre. Celui-ci communique d'autre part, au moyen

¹⁾ Loc. cit.

d'un tube de verre fonctionnant comme siphon, avec un entonnoir C qui porte un tube recourbé jusqu'au niveau de l'extrémité recourbée du siphon placé à l'intérieur du cylindre gradué.

Pour procéder à un essai, on remplit le cylindre d'oxygène, on introduit dans le flacon la substance autoxydable contenue dans une ampoule en verre mince et la solution alcaline, puis on attache le flacon à la machine à secouer; après avoir ouvert le robinet d'eau au-dessus de l'entonnoir et fait le vide dans le flacon, on établit la communication entre celui-ci et le cylindre: le siphon s'amorce et le flacon se remplit d'oxygène. Après avoir fait la lecture du niveau de l'eau dans le cylindre on met la machine en mouvement: l'ampoule se brise et l'apparition d'épaisses fumées annonce le commencement de l'autoxydation. A mesure que l'oxygène est absorbé, l'eau coule dans le cylindre et par de fréquentes lectures du niveau de l'eau, on mesure la vitesse de la réaction. Lorsque l'absorption cesse et que les fumées disparaissent, l'essai est terminé.

On épuise alors le liquide dans un entonnoir à robinet par du tétrachlorure de carbone qui s'empare des produits organiques que l'on peut ensuite séparer par distillation fractionnée; dans la solution aqueuse on recherche et on dose les produits inorganiques de l'autoxydation.

Les vitesses de réaction sont, dans tous les cas examinés, beaucoup plus grandes que dans le cas des thiuréthanes. Malgré cela, le degré de l'autoxydation est en général bien inférieur, ce qui doit être mis sur le compte d'une plus forte hydrolyse.

Le degré de l'autoxydation, c'est-à-dire le pourcentage de la substance autoxydée, est déterminé par le dosage du soufre total contenu dans la solution aqueuse sous forme d'oxacides du soufre, à l'état de sulfate de baryum après oxydation par l'eau de brome.

Quant au dosage de ces oxacides nous nous bornerons à en reproduire plus loin les principaux résultats en renvoyant pour les méthodes à la communication suivante et pour les détails analytiques à la thèse de l'un de nous¹⁾.

Nous faisons suivre ces considérations générales de la description sommaire des résultats obtenus avec les diverses combinaisons qui ont été soumises à l'expérience.

¹⁾ B. Wavre, Thèse. Neuchâtel 1918.

Il y a encore bien des lacunes et le sujet est loin d'être épuisé. Les circonstances nous ont empêchés de poursuivre les recherches et nous sommes obligés de publier des résultats incomplets. Nous avons opéré ordinairement sur 1 à 2 gr. de substance.

Xanthogénate d'éthyle.

24 essais ont été faits avec ce corps. Les meilleures conditions de l'autoxydation consistent à employer de l'ammoniaque diluée ($1/10$ normale) et à éviter un trop grand excès, conditions qui furent d'ailleurs trouvées favorables aussi dans tous les autres cas. Nous avons cependant opéré le plus souvent et sans trop d'inconvénients en solution normale ou même double normale afin d'éviter un trop grand volume de liquide. Nous avons employé dans la plupart des essais 2 gr. mol. d'ammoniaque pour 1 gr. mol. de substance.

La vitesse de la réaction s'accroît au début rapidement, atteint son maximum au bout de 5 à 10 minutes, puis décroît presque aussi brusquement pour finir par être très-faible et presque constante jusqu'à la fin. Dans les meilleures conditions les 85% environ de l'oxygène sont absorbés au bout de 10 minutes.

La réaction est accompagnée, ici comme dans tous les autres cas, d'un échauffement d'autant plus fort que la vitesse d'absorption est plus grande.

Les 70% de la substance au maximum sont autoxydés et le soufre se trouve pour plus de 90% à l'état d'acide sulfurique. Mais la quantité d'oxygène absorbée dépasse de beaucoup la quantité calculée d'après ces données; le surplus a été employé à l'oxydation de produits de saponification de l'ester primitif ainsi soustrait à l'autoxydation, et aussi d'une partie de l'ester résultant de l'autoxydation.

Ce dernier, le thiolcarbonate d'éthyle $\text{CO}(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{SC}_2\text{H}_5)$, a été isolé du produit de l'autoxydation comme il est dit plus haut sous forme d'un liquide bouillant à 155° sous une pression de 720 mm (*Beilstein* 156°).

Méthylxanthogénate de méthyle $\text{CS}(\text{OCH}_3)(\text{SCH}_3)$.

Dans la plupart des essais nous avons opéré avec la solution normale d'ammoniaque.

De même que dans d'autres cas analogues, l'autoxydation est ici à la fois plus rapide et plus complète qu'avec l'homologue

supérieur. Dans un essai en solution décimale qui dura 25 minutes, les 95% de l'oxygène ont été absorbés au bout de 15 minutes; un essai correspondant avec le dérivé éthylique avait duré 50 minutes et l'oxygène absorbé après 15 minutes formait les 79%. Le degré d'autoxydation atteint de 80 à 85%.

Dans ces conditions l'oxydation du soufre ne va pas si loin et l'on constate à côté de l'acide sulfurique des quantités notables des acides thiosulfurique, sulfureux et trithionique. Quoique les titrages soient entravés par la présence de produits de l'hydrolyse et de dérivés d'oxydation de ceux-ci, nous avons cependant pu faire dans deux cas des dosages suffisamment exacts dont voici les résultats:

Les chiffres indiquent les % de soufre transformé:

	I	II
thiosulfate	32,1	10,6
sulfite	7,4	9,6
trithionate	26,1	31,3
sulfate	34,3	48,5

Ces deux essais ne différaient entre eux que par le volume de la phase gazeuse qui était plus grand pour le second que pour le premier, ce qui comportait pour le second une plus grande vitesse de réaction.

Dans la solution résultant d'un essai fait avec un grand excès d'ammoniaque, nous avons constaté la présence de l'hexaméthylènetétramine formée par l'action de l'ammoniaque sur l'aldéhyde formique, produit d'oxydation de l'alcool méthylique formé principalement par saponification de l'ester (primitif ou autoxydé). Cette constatation fut faite en mélangeant le résidu d'évaporation d'une portion de la solution avec de l'acide salicylique et en chauffant ce mélange avec de l'acide sulfurique; il se produisit la coloration rouge qui décèle l'hexaméthylènetétramine¹⁾.

Thionecarbonate de méthyle CS(OCH₃)₂.

L'autoxydation est extrêmement rapide. Dans les deux opérations qui ont été faites, plus de 90% de l'oxygène étaient absorbés en une minute. Les 85% environ de la substance sont autoxydés et absorbent par molécule de 3 à 3,7 atomes d'oxygène.

¹⁾ Pharmacopée helvétique.

Les 38% du soufre se sont retrouvés à l'état d'acide sulfurique, le reste à l'état d'acide thiosulfurique et d'acide sulfureux avec un peu d'acide trithionique.

Thionecarbonate d'éthyle $CS(OC_2H_5)_2$.

Ce corps présente la particularité de ne pas s'autoxyder dans l'oxygène pur à la pression atmosphérique. Nous n'avons réussi à l'autoxyder que dans l'air en renouvelant celui-ci toutes les fois que les fumées étaient tombées. Un essai de remplacer l'oxygène de l'air automatiquement au fur et à mesure de l'absorption n'a pas marché à souhait. On voit par cet exemple, ce qu'on pouvait supposer a priori, que la limite de pression au-dessus de laquelle l'autoxydation cesse de se produire n'est pas une fonction de cette pression seule, mais dépend aussi de la nature de la substance autoxydable.

Dans les conditions indiquées, les 40% de l'ester ont seulement été autoxydés; 14% du soufre se trouvent à l'état de sulfate, le reste presque exclusivement sous forme de thiosulfate et de sulfite avec des traces seulement de trithionate.

Chlorothionecarbonate de méthyle $CSCl \cdot OCH_3$.

L'autoxydation a lieu avec une extrême rapidité; mais le corps se saponifie de même très facilement; en ralentissant l'autoxydation par la diminution de la phase gazeuse on parvient même à la faire dépasser par la saponification.

Nous avons opéré de préférence en présence d'ammoniaque demi-normale. Dans la première demi-minute il a été absorbé jusqu'à 83% de l'oxygène. Dans deux opérations les 78% de la substance ont été oxydés et le soufre transformé en acide sulfurique représentait les 16,9%, le reste étant presque exclusivement de l'acide sulfureux.

On peut ici contrôler facilement le dosage du soufre total, soit le degré d'autoxydation, par titrage à l'azotate d'argent du chlorure qui s'est formé par saponification; on constate ainsi pratiquement que tout ce qui n'est pas autoxydé est saponifié:

Trouvé: substance autoxydée . . .	11,73 millimol.
substance saponifiée . . .	3,03 „
	<hr/>
Total	14,76 millimol.
Employé	14,99 „

Chlorothionecarbonate d'éthyle $\text{CSCl} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$.

Il se comporte d'une façon semblable au précédent. Il faut avoir soin d'opérer dans des récipients suffisamment grands pour laisser le plus de place possible à la phase gazeuse afin d'augmenter l'autoxydation au dépens de la saponification, vu que la vitesse de l'autoxydation est, comme on devait s'y attendre, moins grande que pour l'homologue inférieur. En une minute les 65% environ de l'oxygène sont absorbés et le degré d'autoxydation atteint 70%; 42% du soufre sont transformés en sulfate.

Thiophosgène CSCl_2 .

L'autoxydation de ce corps s'est compliquée par le dégagement du phosgène qui en résulte. Après diverses tentatives infructueuses nous nous sommes arrêtés au mode opératoire que voici: Après avoir rempli d'oxygène le flacon d'absorption et l'avoir fermé, on le refroidit par de la glace et on secoue jusqu'à disparition des fumées; cette opération est ensuite répétée jusqu'à cessation de l'absorption. De cette façon la vitesse de l'absorption ne peut évidemment pas être mesurée; on se rend cependant facilement compte qu'elle est très-grande. En outre la saponification est favorisée par la perte de temps qui résulte de ce mode de procéder; nous n'avons en effet réussi à oxyder que le 30% du thiophosgène, le reste se décomposant pour donner du chlorure et du thiocyanate d'ammonium et du soufre.

Le thiophosgène absorbe environ 3 à 4 atomes par molécule et le soufre est presque exclusivement oxydé en sulfate.

Neuchâtel, Laboratoire de Chimie de l'Université,
11 mai 1918.

Sur le dosage des acides thiosulfurique, sulfureux, trithionique et sulfurique dans un mélange

par

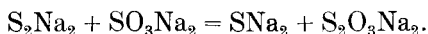
O. Billeter et B. Wavre.

(1. VI. 18.)

L'autoxydation des dérivés de l'acide thionecarbonique dont l'étude se poursuit dans ce laboratoire avec interruptions depuis 1905, est accompagnée de la formation de plusieurs oxacides du soufre dont il paraissait intéressant de connaître la proportion.

Il s'agissait tout d'abord de doser l'un à côté de l'autre les acides thiosulfurique et sulfureux. Les méthodes connues à cet effet, au début de ces recherches, paraissant assez compliquées ou inapplicables dans le cas particulier, nous avons procédé comme suit:

1. doser la somme de sulfite et de thiosulfate par iodométrie,
2. doser le sulfite d'après une méthode indiquée par l'un de nous et qui est basée sur la réaction bien connue



Cette réaction se produit à une température voisine de l'ébullition avec une vitesse assez grande et la réaction finale consistant dans la persistance de la coloration jaune du réactif s'observe avec une netteté suffisante pour permettre des résultats satisfaisants. L'addition d'une certaine quantité de chlorure d'ammonium augmente très sensiblement la vitesse de la réaction.

Nous nous servons ordinairement d'une solution normale de bisulfure de sodium (ou de potassium) qui est préparée comme suit: 500 cm³ de soude caustique normale sont saturés d'hydrogène sulfuré, débarrassés de l'excès de gaz dans le vide, puis additionnés du même volume de soude caustique normale après quoi on dissout à chaud dans cette solution 16 gr. de soufre pur (cristallisé dans le sulfure de carbone). Pendant l'opération l'air est exclu autant que possible. Le flacon contenant la solution est relié à la burette par un siphon et les deux communiquent avec un gazomètre à azote qui permet de remplacer l'air dans le système par ce gaz indifférent.

Le titre de la solution de bisulfure est établi en dosant le soufre disponible par gravimétrie; dans ce but on reçoit p. ex. 20 cm³ du réactif dans une solution contenant de l'acétate de sodium et un léger excès d'acide acétique, on chasse l'hydrogène sulfuré par ébullition dans un courant d'acide carbonique, on reçoit le soufre sur un filtre en laine de verre taré, on sèche dans le vide sur de l'acide sulfurique et on pèse.

Dans le liquide filtré on dose par l'iode la faible quantité de thiosulfate toujours contenue dans la solution de bisulfure et qu'il est nécessaire de connaître pour les corrections à apporter ultérieurement.

Exemple d'un dosage de soufre:

	1.	2.	Moyenne.
Poids du soufre de 20 cm ³ de solution gr.	0,3217	0,3209	0,3213
1000 cm ³ de solution contiennent donc	16,045	gr.	de soufre, la
solution est	$\frac{16,065}{16,03}$	= 1,002 normale.	

Le titrage se fait d'autant plus rapidement et la réaction finale est d'autant plus nette que la solution est plus diluée; il convient cependant de ne pas dépasser un volume de 100 cm³ pour 5 cm³ de réactif. Dans ces conditions et en ajoutant au moins 5 cm³ d'une solution de chlorure d'ammonium double normale pour 100 cm³, un titrage dure moins de 3 minutes, surtout si, par un titrage précédent, on connaît déjà approximativement le volume à employer. La solution doit être faiblement alcaline.

Pendant le titrage on fait circuler un courant d'acide carbonique au dessus du liquide.

Les résultats varient un peu avec l'alcalinité de la solution. Le degré d'alcalinité qui convient le mieux est celui qui correspond à 4 cm³ d'une solution normale de carbonate sodique pour un volume total de 50 cm³.

Dans ces conditions, 2 cm³ d'une solution 0,887 n de sulfite de sodium ont exigé de la solution 1,002 n de bisulfure 1. 1,77 2. 1,77 3. 1,78 cm³; avec une alcalinité deux fois moindre 1. 1,73 2. 1,75 et avec une alcalinité double 1,81 cm³. Théorie 1,771 cm³.

Dans le cas d'un mélange de thiosulfate et de sulfite, on a ce qui suit: soit x le nombre de milliéqu. iodométriques de thiosulfate (= mol.), y le nombre de milliéqu. de sulfite, n le nombre de cm³ d'une solution d'iode normale et n' le nombre de cm³ de S₂Na₂, on aura

$$n = x + y \text{ et } n' = y, \text{ d'où } x = n - n'.$$

Le résultat peut être contrôlé par le titrage du thiosulfate contenu dans la solution provenant du titrage par le bisulfure. Le nombre de cm³ d'une solution d'iode normale employés dans cette opération doit être

$$n'' = x + \frac{y}{2}.$$

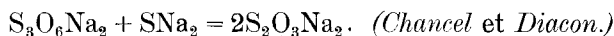
Pour opérer ce titrage, il faut éliminer le monosulfure formé et dans ce but, ajouter de l'acétate de sodium et un petit excès

d'acide acétique, chauffer 15 à 20 minutes dans un courant de CO_2 , laisser refroidir et titrer.

2 cm^3 d'une solution de sulfite de sodium 0,9715n ont exigé 1. 1,75, 2. 1,76, théorie 1,762 cm^3 de la solution 1,045n de bisulfure et ensuite

1. 9,29, 2. 9,31 cm^3 de solution d'iode $\frac{1}{10}$ normale, après déduction de 0,21 cm^3 correspondant à la teneur en thiosulfate de la solution de bisulfure; théorie 9,22.

Lorsque la solution renferme en outre du trithionate, la situation se complique. Le trithionate n'est pas altéré par l'iode à froid; il se décompose par contre avec le sulfure de sodium en se transformant en thiosulfate d'après



Cette réaction, lente à froid, se produit en quelques minutes et très nettement à chaud; en présence de bisulfure elle se fait avec séparation de soufre:

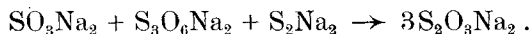
Chauffer en solution diluée avec un petit excès de sulfure ou de bisulfure de sodium (en présence de chlorure d'ammonium) pendant quelques minutes à une température voisine de l'ébullition, ajouter de l'acétate de sodium et un petit excès d'acide acétique, chauffer pendant un quart d'heure dans un courant de CO_2 , enfin titrer par l'iode $\frac{1}{10}$ normal.

Résultats très-bons:

0,1785 gr. = 1,32 milliéqu. $\text{S}_3\text{O}_6\text{K}_2$ ont exigé 13,25 cm^3 $\frac{n}{10}$ J

0,1756 gr. = 1,299 " " " " 12,81 " " .

Dans le cas d'un mélange de sulfite et de trithionate le bisulfure opère simultanément les deux transformations; tant qu'il y a du sulfite, la conversion du trithionate en thiosulfate se fait aux dépens du monosulfure formé par l'action du sulfite; les deux réactions se confondent pratiquement en une, conformément à



La présence d'un excès de trithionate se manifeste par un trouble de soufre qui apparaît après la fin de la transformation de tout le sulfite. Ce trouble apparaît même parfois, surtout en solution neutre ou insuffisamment alcaline, sans qu'il y ait excès de trithionate, ce qui démontre que les deux réactions ne sont pas en réalité conjuguées, mais que la transformation du trithionate est, du moins dans certaines conditions, plus lente que celle du sulfite.

La présence du trithionate ne gêne donc aucunement l'observation de la réaction finale dans le titrage du sulfite par le bisulfure. Même avec un excès de trithionate, la coloration jaune persistante s'observe très nettement et ce n'est qu'après avoir ajouté un très léger excès, à peine une goutte, de bisulfure qu'un trouble laiteux apparaît par l'effet du trithionate, confirmant avantageusement la fin du titrage du sulfite.

A ce moment on n'a qu'à ajouter un excès de bisulfure, chauffer encore quelques minutes et continuer comme ci-dessus.

Le résultat du titrage par l'iode signifiera alors

$$n'' = x + \frac{y}{2} + z,$$

où z est le nombre de milliéqu. ($= \frac{1}{2}$ mol) de trithionate.

Il en résulte, en combinaison avec les deux équations précédentes,

$$z = n'' - n + \frac{n'}{2}.$$

Voici deux exemples de titrages de mélanges des trois acides :

1. Mélange contenant

5 cm ³ d'une solution de S ₂ O ₃ Na ₂	corr. à 4,80 cm ³	$\frac{n}{10}$ J	
2 cm ³ " " "	SO ₃ Na ₂ " à 9,19 cm ³	"	et à 1,84 cm ³ Na ₂ S ₂
0,1337 gr. = 0,988 milliéqu. S ₃ O ₆ K ₂	" à 9,88 cm ³	"	
au Total		23,87 cm ³	$\frac{n}{10}$ J
Employé		24,00 cm ³	" et 1,90 cm ³ Na ₂ S ₂

2. Mélange contenant les mêmes quantités

de Na ₂ S ₂ O ₃ et de Na ₂ SO ₃ plus 0,1287 gr. =			
0,945 milliéqu. K ₂ S ₃ O ₆	corr. . . .	à 9,45 cm ³	$\frac{n}{10}$ J
au Total		23,44 cm ³	$\frac{n}{10}$ J
Employé		22,87 cm ³	"

La méthode qu'on vient d'exposer ayant donné au début et avant qu'elle ne fût mise au point des résultats peu satisfaisants pour le trithionate, nous en avons cherché d'autres et en avons étudié deux de plus près; nous allons les exposer brièvement :

1. On peut doser le trithionate par titrage direct avec l'iode en le chauffant sous pression en présence d'un excès de solution d'iode et titrant en arrière. Cette opération se fait naturellement après titrage à froid du sulfite et du thiosulfate. Le tétrathionate

fourni par ce dernier est alors transformé en sulfate de même que le trithionate. Mais comme la quantité en est connue par le titrage du thiosulfate, sa présence n'empêche pas, en théorie, le calcul du trithionate. Les résultats obtenus étaient suffisants pour démontrer la justesse du principe; ils ne nous ont cependant pas paru assez satisfaisants pour donner suite à cette méthode assez compliquée dans laquelle de petites erreurs changent les résultats d'une façon relativement considérable.

2. Cette méthode est fondée sur la décomposition bien connue que l'acide trithionique subit à chaud d'après l'équation



Après bien des tâtonnements nous nous sommes arrêtés, pour appliquer cette décomposition au dosage de l'acide trithionique, au mode de procéder qui consiste à acidifier la solution par l'acide chlorhydrique, puis à chauffer près de l'ébullition dans un courant d'acide carbonique. Lorsqu'il ne se dégage plus d'acide sulfureux — ce que l'on constate en plongeant le tube abducteur dans une solution diluée d'iode — on filtre le soufre, puis on précipite l'acide sulfurique par le chlorure de baryum. Nous avons obtenu ainsi 97,90 et 97,50% du trithionate transformé en sulfate. En présence des acides sulfureux et thiosulfurique, la perte est plus ou moins compensée par l'oxydation inévitable de l'acide sulfureux. Dans un mélange des quatre acides on précipite naturellement en même temps l'acide sulfurique.

Voici les résultats de deux essais:

I		II	
SO_4K_2	0,3457 gr. = 1,982 millimol.	0,3462 gr. = 1,985 millimol.	
$\text{S}_3\text{O}_6\text{K}_2$	0,1315 gr. = 0,486 " "	0,1396 gr. = 0,516 " "	
	2,468 millimol.	2,501 millimol.	
	trouvé 2,485 = 100,7%.	2,487 = 99,5%.	

En outre le mélange contenait dans chaque cas 1,813 millimol. de $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ et 2,445 millimol. de SO_3Na_2 .

En dosant dans un mélange des quatre acides, le soufre total à l'état de sulfate de baryum après oxydation avec l'eau de brome et en faisant les dosages qui viennent d'être décrits, on est en possession de tous les éléments pour calculer les quatre acides. Lorsqu'on a déterminé l'acide trithionique d'après la première méthode, on n'a qu'à déduire la somme des teneurs en

soufre des acides thiosulfurique, sulfureux et trithionique du soufre total et à calculer la différence en acide sulfurique. Le calcul est plus compliqué si l'on s'est servi du procédé décrit en dernier lieu. Le voici:

Soit u le nombre de milliéqu. de sulfate cherché, n'' le nombre de milliéqu. de sulfate de baryum dans le dosage du soufre total et n''' le même résultant du dosage des sulfate et trithionate, x , y , z , n , et n' conservant leur signification, on aura

$$n = x + y, \quad n' = x, \quad n'' = x + 4y + 3z + u, \quad n''' = z + u,$$

d'où l'on tire

$$x = n', \quad y = n - n', \quad z = \frac{n'' + 3n' - (4n + n'')}{2}, \quad u = \frac{3n''' + 4n - (n'' + 3n')}{2}.$$

En titrant le trithionate par la première méthode (bisulfure et iode) et dosant ensuite la somme des sulfate et trithionate par gravimétrie, on obtiendra directement le sulfate par différence; le dosage du soufre total servirait de contrôle.

Comme dans les recherches au cours desquelles ces méthodes furent élaborées, les teneurs exactes en sulfate ne nous intéressaient guère et qu'au surplus, pour les raisons indiquées dans la communication précédente, nous ne pouvions pas nous attendre à des résultats analytiques bien exacts, nous avons renoncé, pour le moment, à des essais de contrôle de ce genre.

P.S. Les recherches analytiques qui sont traitées dans la communication qu'on vient de lire ont été entreprises principalement en vue de résoudre la question de l'existence ou de la non-existence de l'acide trithioneux, $S_3O_5H_2$, auquel il est fait allusion dans la communication citée précédemment¹⁾ et qui reste encore en suspens. Comme l'autoxydation des xanthogénamides est beaucoup plus nette que celle des dérivés qui ne s'autoxydent qu'en présence de l'ammoniaque, j'espère, par l'application des méthodes analytiques décrites, pouvoir résoudre ce problème sur lequel je compte revenir prochainement.

O. B.

Neuchâtel, Laboratoire de Chimie de l'Université.

¹⁾ B. 43, 1853 (1910).

Sur la vitesse de peroxydation de l'oxyde d'azote

par

E. Briner et E. Fridöri.

(21. V. 18.)

L'oxydation du gaz NO a été primitivement considérée comme un phénomène fort simple. A la suite de nombreuses recherches, on a reconnu que cette oxydation, qui intéresse l'industrie à plus d'un point de vue, était de nature complexe et que, en particulier, il n'était pas aussi simple qu'on ne le pensait de transformer rapidement, et surtout intégralement, l'oxyde d'azote en peroxyde.

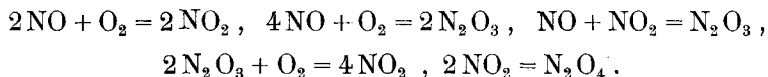
L'oxyde NO obtenu par la fixation de l'azote au moyen de l'arc électrique se trouve, comme on sait, à l'état très dilué (1 à 2%) dans une grande masse d'air et, pour le récupérer, il faut, au préalable, le porter à un degré d'oxydation supérieur. Les travaux systématiques visant les conditions spéciales de grande dilution sont encore peu nombreux; citons, comme se rapportant directement à ce cas, une brève mention due à *Schönherr*¹⁾, qui indique sans autre détail que, à 20°, le NO à 2% exige 12 secondes pour se peroxyder à 50% et 100 secondes pour se peroxyder à 90%. Il convient également de rappeler ici, bien qu'elles intéressent surtout le mécanisme des réactions dans les chambres de plomb, les recherches de *Bodenstein* et *Meinecke*²⁾ qui, opérant sur un mélange de NO et O₂, à la pression atmosphérique et à des pressions inférieures, ont observé que la réaction est du 3^{ème} ordre et qu'elle se poursuit plus vite à 0° qu'à 15°.

Pour apporter une petite contribution aux données encore bien incomplètes que nous possédons sur cette importante question, nous avons entrepris, sur les conseils de M. le Prof. *Ph.-A. Guye*, une première série de recherches d'orientation en nous plaçant dans des conditions aussi voisines que possible de celles réalisées dans l'industrie.

¹⁾ Elektrotechn. Z. **30**, 365 (1909).

²⁾ Communication faite au Congrès de Chimie appliquée de Londres (1909) et dont nous ne connaissons qu'un très court résumé de quelques phrases figurant dans les comptes-rendus de ce Congrès. Z. El. Ch. **16**, 876 (1910) et Z. ang. Ch. **22**, 1153 (1909).

Afin de montrer la complexité du problème, il convient d'abord d'énumérer les réactions qui peuvent se produire dans le système $\text{NO} - \text{O}_2$:



Quant au corps N_2O_3 , si le milieu gazeux est très sec, il peut exister comme tel et même sous des formes encore plus polymérisées (*Baker, Jones*); si le milieu renferme de l'humidité, il se dissocie, mais on peut admettre que le mélange $\text{NO} + \text{NO}_2$ fonctionne, dans une certaine mesure, comme N_2O_3 .

De toutes ces réactions d'oxydation possibles, qui ont chacune leur vitesse propre, ce seront naturellement les plus lentes qui régleront la progression du système vers l'équilibre, et dont il importera surtout de connaître la marche.

En présence d'une telle complexité, les méthodes d'investigation seront toutes plus ou moins imparfaites; voici, sommairement décrite dans son principe, celle que nous avons adoptée. Le mélange $\text{NO} - \text{air}$, à teneur déterminée en NO , préparé soit en mélangeant le gaz NO et l'air, soit en faisant jaillir l'arc électrique dans l'air, est dirigé dans des chambres d'oxydation. Celles-ci sont constituées par des batteries de tubes de verre que l'on peut immerger dans un bain à température réglable. En faisant des prélèvements du mélange par des robinets placés à différents endroits du parcours des gaz, il est possible de mesurer l'avancement de la peroxydation en ces points, c'est-à-dire après des temps qu'il est facile d'évaluer, connaissant le débit gazeux et la capacité des divers éléments des chambres d'oxydation. Pour analyser le mélange gazeux, nous nous sommes arrêtés à un procédé fondé sur la réfrigération: le gaz prélevé est dirigé dans un premier serpentín refroidi à -80° par le mélange neige carbonique-alcool, où se condensent $\text{NO}_2(\text{N}_2\text{O}_4)$, N_2O_3 , puis dans un second serpentín immergé dans l'air liquide qui retient NO non peroxydé. L'opération terminée, le contenu du premier serpentín est envoyé dans de l'acide sulfurique, qui est passé ensuite au nitromètre de *Lunge*. On obtient ainsi, non pas l'oxyde NO transformé en $\text{NO}_2(\text{N}_2\text{O}_4)$, mais l'oxyde transformé en un mélange de $\text{N}_2\text{O}_4 - \text{N}_2\text{O}_3$, composé, il est vrai, en majeure partie de peroxyde; mais, c'est précisément cette quantité qu'il convient de connaître au point

de vue industriel, car c'est elle qui est récupérable par les procédés proposés. Quant au NO retenu dans le second serpentin, il est amené, après évaporation, sous une forme absorbable par l'acide sulfurique, par traitement avec l'oxygène, puis analysé nitrométriquement.

Le dispositif expérimental adopté reproduit donc en petit une installation qui pratiquerait la récupération des oxydes d'azote par le froid, selon le procédé préconisé par *W. Ramsay*¹⁾ déjà en 1907.

Nous extrayons, à titre d'exemple, des nombreux résultats obtenus dans nos mesures, les données ci-dessous qui montrent, en particulier, l'influence exercée sur la marche de la réaction par les variations de concentration initiale et de température.

Concentration initiale de NO en %	Température moyenne	Proportions en % de NO peroxydé après :						
		16"	24"	31"	48"	63"	128"	251"
1,1	20°—21°	50	59	64	72	75	87	93
0,44	20°—21°	32	44	51	60	64	74	83
1,1	1°—3°	66	72	76	81	85	90	94

Si l'on veut soumettre le phénomène au calcul, il importe de déduire des observations l'ordre de la réaction, soit le nombre de molécules qui y participent. Le système étant très complexe, nous avons cherché à déterminer, plutôt qu'un ordre précis correspondant à une phase restreinte du processus, un ordre moyen susceptible de caractériser la réaction dans son ensemble. A cet effet, nous avons appliqué deux méthodes bien connues de la cinétique chimique: la méthode de *van't Hoff*, qui consiste à déterminer, à deux époques successives, les variations de concentration par unité de temps du produit qui se transforme; et la méthode d'*Ostwald*, dans laquelle on détermine les temps correspondant à une même proportion transformée du produit pour deux concentrations initiales différentes.

Les calculs ont montré que l'ordre subissait des fluctuations au cours de la réaction, ce à quoi il fallait s'attendre, mais que l'ordre moyen caractérisant l'ensemble du phénomène était voisin.

¹⁾ Brevet anglais No. 28,981. (1907.)

de 2. Cette valeur est conciliable avec l'équation de vitesse du 3^{ème} ordre:

$$\frac{dx}{dt} = K C_{\text{No}}^2 C_{\text{O}_2},$$

si l'on remarque que l'oxygène, étant en grand excès, agit par masse constante, ce qui fait disparaître le terme C_{O_2} de l'équation, qui passe au 2^{ème} ordre. L'oxydation de NO aboutissant à la formation de corps récupérables (N_2O_4 , N_2O_3) ferait ainsi intervenir 2 molécules de NO et s'exprimerait par l'équation différentielle:

$$\frac{dx}{dt} = K (A - x)^2,$$

où A désigne la concentration initiale de NO, x la fraction transformée au temps t. Sous sa forme intégrée $\frac{x}{A(A-x)} = Kt$, elle permettra de calculer les temps correspondant à une transformation donnée ou vice-versa. A titre d'exemple, utilisons pour K la valeur 0,051 tirée des valeurs $t = 31$, $x = 64$, de notre série d'essais effectués avec $A = 1,1\%$ et à la température moyenne de $20-21^\circ$ et appliquons la formule pour $A = 2\%$; on trouve pour $x = 50\%$, $t = 10''$ et pour $x = 90\%$, $t = 88''$ au lieu de $12''$ et $100''$, valeurs observées par *Schönherr*. De cette application et des autres que nous avons faites à nos mesures, il résulte que cette formule, relativement simple, peut fournir, sinon des valeurs précises, du moins des indications utiles d'ordre de grandeur. A défaut de mesures directes, ces indications se prêteront à un calcul aisé des temps nécessaires à la peroxydation — ou, pour dire mieux, à la récupération — jusqu'à un certain degré de l'oxyde NO et, par conséquent, d'évaluer approximativement les capacités à introduire sur le parcours des gaz d'arc en vue d'obtenir une peroxydation donnée. La relation trouvée fait ressortir, de plus, l'influence favorable exercée par l'accroissement de la concentration initiale sur la vitesse de l'oxydation: on voit, d'après elle, que cette vitesse croît proportionnellement à la concentration. Elle permet ainsi d'apprécier l'avantage qu'il y a d'atteindre la concentration la plus élevée possible des gaz d'arc en oxydes d'azote, sans dépasser cependant une certaine limite, puisque le rendement énergétique de la fixation proprement dite de l'azote diminue avec l'accroissement de la concentration.

En ce qui concerne l'influence de la température, nos données confirment, comme on peut le voir par les chiffres cités plus haut,

l'observation faite par *Bodenstein* et *Meinecke* d'après laquelle, à l'encontre de la règle générale, l'abaissement de température favorise la réaction. Mais il ne nous paraît pas possible de représenter cette influence par un coefficient de température susceptible de la caractériser dans tous les cas. Elle se manifestera en effet avec une intensité différente, suivant la facilité plus ou moins grande des échanges thermiques entre le milieu ambiant et le système lui-même, dans lequel se produisent les réactions d'oxydation qui dégagent des quantités de chaleur relativement grandes. Mentionnons toutefois, à titre d'indication, que dans nos essais, qui ont porté sur l'intervalle de température 0—60°, un abaissement de température de 10° a amené, en moyenne, un accroissement de vitesse de 10—20%.

Pour expliquer cette action exceptionnelle de la température, on pourrait admettre, comme le propose *Ph.-A. Guye*¹⁾, que, la réaction s'effectuant par l'intermédiaire de molécules à différents degrés de polymérisation, la vitesse d'oxydation de ces diverses espèces de molécules ne soit pas la même. Une autre explication consisterait à supposer²⁾ que les corps récupérables par les différents procédés sont N_2O_4 et N_2O_3 et à attribuer l'amélioration de la récupération à l'accroissement parallèle que subit, par abaissement de température, la proportion des molécules N_2O_4 et N_2O_3 par rapport aux molécules NO_2 et NO : le calcul montre en effet que, dans un mélange contenant 1 % de peroxyde d'azote, la proportion des molécules N_2O_4 passe de 20 % à 20° à 46 % à 0°.

Il y a, en tous cas, dans cette action spéciale de la réfrigération, un facteur qui pourrait être mis à profit, s'il ne l'est pas déjà, pour améliorer la récupération des oxydes d'azote.

On voit, d'après ces quelques résultats, que l'oxydation de l'oxyde d'azote sous forme diluée mérite, en raison de sa nature complexe, qu'on lui consacre encore beaucoup de recherches expérimentales, faites méthodiquement dans des conditions aussi variées que possible.

Laboratoire de Chimie technique et théorique
de l'Université de Genève, mai 1918.

¹⁾ *O. Dony-Hénault, H. Gall, Ph.-A. Guye*: Principes et applications de l'Electrochimie, p. 608, Paris (1914).

²⁾ On peut fonder cette supposition sur une observation faite par *Ph.-A. Guye* (loc. cit., p. 603) d'après laquelle, dans la récupération des oxydes d'azote par l'eau, ce seraient les molécules N_2O_4 et non pas les molécules NO_2 qui réagiraient.

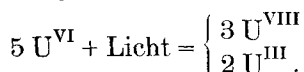
Photolyse und Elektrolyse

von

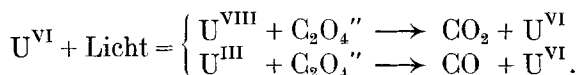
Emil Baur.

(3. VI. 18.)

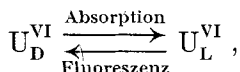
Die Untersuchung des *Becquerel*-Effektes am Uranylsulfat durch *G. Trümpler*¹⁾ und der Zersetzung des Uranylformiates im Licht durch *E. Hatt*²⁾ hatten ergeben, dass belichtete Uranylsalzlösungen sich so verhalten, als ob sie eine höhere und eine niedere Oxydationstufe des Urans, z. B. U^{VIII} und U^{III} , nebeneinander enthielten. Der primären chemischen Lichtwirkung wäre sonach die folgende Formel zu geben:



Die belichtete Uranyllösung hat dementsprechend sowohl oxydierende, wie reduzierende Eigenschaften. Dieses Verhalten legt es nahe, die durch Uranylsalze bewirkte Lichtkatalyse der Oxalsäure als gleichzeitige Reduktion und Oxydation aufzufassen, nach dem Schema³⁾:



Hierdurch wird ein Verständnis der photochemischen Sensibilisierung angebahnt, wenn wir an die Stelle des Uranyliions den sensibilisierenden Farbstoff treten lassen. Eine gewisse Schwierigkeit bildet bei den Farbstoffen die chemische Charakterisierung höherer und niederer Valenzstufen. Dieselbe entfällt aber, wenn wir beachten, dass auch beim Uran dem angenommenen Zerfall in äussere Valenzstufen ein Zwischenzustand vorher gehen muss, der mit der Absorption des einfallenden Lichtes und der Aussendung von Fluoreszenzstrahlung zusammenhängt, nach dem Schema:



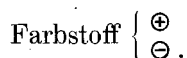
¹⁾ *G. Trümpler*, Beiträge zur Theorie der Urano-Uranylsulfat-Photoketten. Z. ph. Ch. **90**, 385 (1915).

²⁾ *E. Hatt*, Über die Photolyse des Uranylformiates. Dissert. Lpz. Engelmann 1917.

³⁾ *E. Baur*, Photolyse der Uranylsalze, Vierteljahrsschr. d. Naturforsch. Ges. Zürich. **62**, 201 (1917).

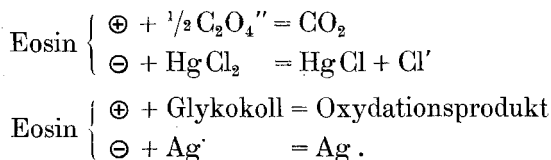
wo die Indizes D und L den „Dunkel“- und den „Licht“-zustand des Uranyls bezeichnen. Nun haben wir aber guten Grund, die Fluoreszenz mit der Rückkehr gestörter oder gelockerter Valenzelektronen in ihre Gleichgewichtslage in Beziehung zu setzen. Unter dem Lichtzustand haben wir also nichts anderes zu verstehen, als die Ausbildung einer elektrischen Polarisierung im Molekül.

Wenn nun der positive Pol die Eigenschaften einer Anode, der negative aber die Eigenschaften einer Kathode besitzt, erlangt hiermit das Molekül gleichzeitig oxydierendes und reduzierendes Vermögen. Somit werden wir nicht fehlgehen, wenn wir den Lichtzustand z. B. eines Farbstoffes durch das Auftreten einer Volta'schen Potentialdifferenz innerhalb des Moleküls bestimmen. Dieser Zustand der photochemischen Polarisierung sei durch das Symbol dargestellt:

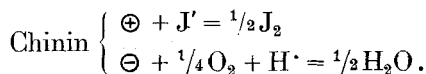


Indem eine eintretende chemische Lichtwirkung in der Vernichtung dieser Ladungen besteht, erkennt man die Photolysen als molekulare Elektrolysen.

So kommt die Zersetzung der *Eder'schen* Lösung durch Eosin¹⁾ im Licht auf kathodische Reduktion des Quecksilberchlorids zu Kalomel und anodische Oxydation der Oxalsäure zu Kohlensäure hinaus; oder die Sensibilisierung des Bromsilbers in der photographischen Platte auf kathodische Reduktion des Silberions und anodische Oxydation der Gelatine oder einer ihrer Bestandteile; nach dem Schema:



Ganz entsprechend ist die Oxydation des Jodwasserstoffs durch Sauerstoff mit Chinin im Licht²⁾ darzustellen:



¹⁾ O. Gros, Z. ph. Ch. **37**, 192 (1901).

²⁾ Pinnow, B. **34**, 2528 (1901).

Die mit den Ladungen in chemische Wechselwirkung tretenden Stoffe übernehmen die Rolle kathodischer und anodischer Depolarisatoren, und es eröffnet sich die Aussicht, alles, was wir über elektrolytische Depolarisation wissen, sofort auf die Photo-lysen anzuwenden.

Das nachfolgend Mitzuteilende soll dazu dienen, die Zulässigkeit und die Verwertung dieses Prinzips zu zeigen.

Die erste Frage wird die sein, wie gross die Volta'sche Spannung anzunehmen sei, die das Licht in dem Molekül des Empfängers hervorbringt. Wir gelangen alsbald in den Stand, diese Spannung zu berechnen, wenn wir uns auf den Boden der Quantenlehre stellen, wonach die Absorption des Lichtes nicht stetig, sondern in Absätzen erfolgt, deren Grösse durch *Planck's* Elementarquanten gegeben sind, und noch die Vorstellung hinzunehmen, dass das Energiequantum eine ein-mal-einwertige Ladung erzeugt, und dass das Molekül im allgemeinen nicht im Stande ist, ein zweites Quantum zu absorbieren, ehe es die durch Absorption des ersten Quantums gewonnene Energie auf irgend eine Weise wieder los geworden ist. Wir haben dann einfach die Gleichung: die von einem Mol absorbierte und gespeicherte Lichtenergie $N \cdot h \cdot \nu$ ist, in Joules ausgedrückt, gleich der Valenzladung $F (= 96540 \text{ coul.})$ mal der gesuchten Potentialdifferenz E . Oder, da

$$F = N \cdot e$$

ist, wo e die elektrische Elementarladung in Coulomb und N die *Avogadro'sche* Zahl bedeutet, so folgt:

$$N \cdot h \cdot \nu \cdot 10^{-7} = N \cdot e \cdot E \text{ Joule}$$

$$\frac{h \cdot \nu}{10^7 \cdot e} = \frac{6,5 \cdot 10^{-27} \cdot \nu}{10^7 \cdot 1,4 \cdot 10^{-19}} = 4,65 \cdot 10^{-15} \cdot \nu = E \text{ Volt.}$$

Beispielsweise erhält man für:

die Na-Linie	$\lambda = 589 \text{ } \mu\mu$ (gelb)	$E = 2,4 \text{ Volt}$
die Hg-Linie	$\lambda = 435 \text{ } \mu\mu$ (blau)	$E = 3,2 \text{ Volt}$
die Hg-Fluoreszenzlinie	$\lambda = 253,6 \text{ } \mu\mu$ (ultraviolett)	$E = 5,5 \text{ Volt}$
die γ -Strahlenwellenlänge	$\lambda = 0,012 \text{ } \mu\mu$ ($R = \text{Strahl}$) ¹⁾	$E = \text{ca } 100\,000 \text{ V.}$

Wir sehen, dass schon durch die Quantenabsorption sichtbaren Lichtes Polarisationen erzeugt werden, die die E. M. K. des Bleisammlers übertreffen. Man könnte also durchaus erwarten, dass

¹⁾ *Rutherford*, Ph. Mag. [6] **34**, 153 (1917).

ein fluoreszierender, oder überhaupt photochemisch empfindlicher Farbstoff im Stande sein würde, im Licht eine Knallgas-Elektrolyse zu unterhalten¹⁾. Auch für die Reduktion der Kohlensäure zur Kohlenhydratstufe unter Sauerstoffentwicklung ist aller nur wünschbare Spielraum vorhanden. Wenn trotzdem Photolysen mit so erheblicher Energiezufuhr sehr selten sind, so muss man dreierlei bedenken: Zunächst ist vom Standpunkt des *Ohm'schen* Gesetzes zwischen der E. M. K. der offenen Kette und der für die Elektrolyse nutzbaren Klemmenspannung zu unterscheiden. Vermutlich liegen im molekularen Photo-Polarisator die Dinge so, dass nur ein kleinerer Teil seiner E. M. K. überhaupt elektrolytisch verwertbar ist. Zu zweit sind die oben gerechneten Spannungen Grenzwerte, die zu äusserer Wirkung nur dann voll zur Verfügung stehen, wenn vom Lichtinhalt des Moleküls nicht ein Teil in Wärme (Dämpfung des Resonators) oder in Strahlung (Fluoreszenz) übergeht. Und schliesslich wirkt der Chemismus der Depolarisation auf den elektrolytischen Effekt verkleinernd oder ganz auslöschend ein. Die molekulare Elektrolyse verläuft ohne Diaphragma. Das anodische Elektrolysenprodukt wird die Kathode depolarisieren und umgekehrt. Die Verhältnisse liegen ähnlich wie bei einer Wechselstromelektrolyse. Aus allem zusammengekommen ergibt sich, dass zum Zustandekommen einer Photolyse eine Reihe von günstigen Bedingungen zusammentreffen müssen, die zum Teil in der individuellen Struktur des Empfängers, zum Teil in dem speziellen reaktionskinetischen Verhalten der heraus-zu-elektrolysierenden Stoffe liegen.

Einerlei aber, welcher Bruchteil der photochemischen Polarisations-Spannung elektrolytisch zur Geltung kommt, immer ist der photochemische Umsatz nunmehr wie jede andere Elektrolyse durch das *Faraday'sche* Gesetz vorgeschrieben. Die Voraussetzung, dass die Absorption von einem Energiequantum je eine positive und negative Elementarladung erzeugt, führt also sofort zu der von *Einstein* ausgesprochenen photochemischen Äquivalenzbeziehung. Bekanntlich forderte *Einstein*²⁾, dass die Aufnahme von 1 Quantum durch ein lichtempfindliches ein-mal-einwertiges Molekül gerade hinreiche, um dieses zu dissoziieren. Diese Regel, durch die eine feste stöchiometrische Grundlage für die ganze Photochemie geschaffen wurde, erweist sich nunmehr als ein Spezialfall

¹⁾ Vergl. *E. Baur*, Schw. Ch. Z. **2**, 40 (1918).

²⁾ W. [4] **17**, 132 (1905).

des *Faraday'schen* Gesetzes, wenn eben die primäre Wirkung der Quantenabsorption in der Schaffung einer ein-mal-einwertigen elektrischen Polarisation des Empfängers erblickt werden darf.

Kommt im einzelnen Fall eine geringere, als die nach *Einstein* zu erwartende „Quanten-Empfindlichkeit“ heraus, wie sehr häufig bemerkt worden ist, so haben wir den Fehlbetrag offenbar der gegenseitigen Depolarisation der Elektrolysenprodukte zuzuschreiben.

Die Wahrscheinlichkeit, dass ein merklicher oder erheblicher photochemischer Umsatz tatsächlich erreicht wird, wächst natürlich mit wachsender E. M. K. der photochemischen Polarisation, also mit wachsendem ν . Daher rührt die alte Regel, dass die ultravioletten Strahlen die vorzugsweise chemisch wirksamen sind, namentlich, wenn es sich um schwer zu zerlegende Verbindungen, allgemeiner: um Elektrolysen handelt, deren Produkte Stoffe von hohem Oxydations- oder Reduktionspotentiale sind.

Stets musste auffallen, dass die Lichtreaktionen wesentlich temperatur-unempfindlich sind. Schon dieser Umstand zeigt uns, dass der Umsatz im Licht an die absorbierte Lichtenergie gebunden ist. Hierdurch tritt die Photochemie von vornherein in starke Analogie zu der Elektrochemie, wo ja auch der Umsatz durch die in das System hineingeschickte elektrische Energie geregelt ist. Wiederholt ist auf diese Homologie hingewiesen worden. Sie nimmt in der photochemischen Kinetik die Gestalt an, dass der Umsatz bei völliger Absorption des wirksamen Lichtes grundsätzlich von der „nullten Ordnung“, d. h. eben nur abhängig von der hineingeschickten Energie sein müsse, was die Erfahrung tatsächlich weitgehend bestätigt.

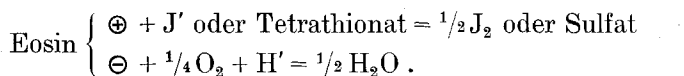
Der gewonnene Standpunkt vermag aber auch die intimeren Eigentümlichkeiten der photochemischen Kinetik zu erklären; vor allem die häufig beobachteten Hemmungen. Die Entdeckung solcher Hemmungen bei der Photolyse der Uranylsalze durch *G. Trümpler* und *E. Hatt* liefert ja für meine Betrachtung die experimentelle Grundlage. Dass die hemmende Wirkung, die Sauerstoff auf sehr verschiedene Photolysen ausübt, als kathodische Depolarisation zu verstehen sei, ist schon von *E. Hatt*¹⁾ hervorgehoben worden.

Da die Produkte der Elektrolyse gewöhnlich die Eigenschaft haben werden, die andere Elektrode zu depolarisieren, so wird

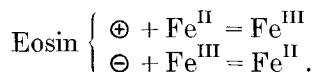
¹⁾ Dissertation. S. 47—48.

die Selbstbremsung der Photolyse, ihre „Vergiftung“ durch die Reaktionsprodukte, ein gewöhnlicher, sozusagen fast normaler Fall sein. Die Arbeiten *Chr. Winther's* und auch frühere Nachrichten liefern dafür genügend Belege.

So wird erwähnt, dass im System Eosin, Jodkalium und Sauerstoff im Licht Jod frei gemacht wird, das man durch Thio-sulfat beseitigen kann¹⁾. Je mehr Tetrathionat in der Lösung sich anhäuft, desto langsamer geht die weitere Jodausscheidung von statten. Das Tetrathionat „vergiftet“ die Reaktion. Dies ist offenbar so zu deuten, dass das Tetrathionat als anodischer Depolarisator mit dem Jodion in Konkurrenz tritt und es mehr und mehr verdrängt. An die Stelle der durch Licht beschleunigten und durch Eosin sensibilisierten Oxydation des Jodions tritt diejenige des Tetrathionats zu Sulfat, nach dem Schema:



Im System Ammoniumoxalat, Quecksilberchlorid und Eosin hört nach *Chr. Winther* und *Oxholt-Howe*²⁾ die Lichtwirkung auf, bevor alles Oxalat zersetzt ist. Da in der *Eder'schen* Lösung gewöhnlich Spuren von Eisensalzen enthalten sind, so wird dies von den Autoren in Beziehung gebracht zu dem Einschlafen der Photolyse des Kaliumferrioxalates nach *H. Schiller*³⁾. In der Tat werden Eisensalze im Stande sein zu depolarisieren nach dem Schema:



Je mehr derartige zyklische Reaktionen vorherrschen, desto mehr treten natürlich die sichtbaren chemischen Lichtwirkungen zurück.

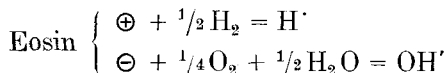
Wenn nun die Photolysen in der dargelegten Weise molekulare Elektrolysen sind, so ist es leicht, durch Kombination aller tauglichen Empfänger, speziell der sensibilisierenden Farbstoffe, mit allen Reduktions- und Oxydationsmitteln beliebig viele Systeme anzugeben, an denen chemische Lichtwirkungen zu erwarten sind. Nur unterliegt die Auswahl von vornherein einschränkenden Bedingungen, einmal dadurch, dass die Systeme, wenn schon instabil, doch im Dunkeln sich nicht merklich umsetzen sollen, sodann

¹⁾ *W. Straub*, Münch. medicin. Wochenschr. **51**, 1093 (1904).

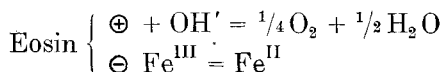
²⁾ *Z. wiss. Phot.* **13**, 89 (1913).

³⁾ *Z. ph. Ch.* **80**, 641 (1912) und *C. Schaper*, Ebenda, **72**, 318 (1910).

dadurch, dass die Produkte die Photolyse nicht durch gegenseitige Depolarisation wieder in die Ausgangsstoffe zurückkehren sollen. Wenn z. B. eine fluoreszierende Farbstofflösung nicht von selbst Knallgas entwickelt, so dürfte das Hindernis vielleicht allein darin zu erblicken sein, dass jede Spur Knallgas die Elektroden des Licht-Empfängers sofort depolarisiert, nach dem Schema:



Versucht man, eines der beiden Gase zu retten, indem man der Gegen-Elektrode einen anderen, stärker oder rascher wirkenden Depolarisator darreicht, so stösst man auf die Schwierigkeit, dass dieser alsbald auch die Gegen-Elektrode in Beschlag nimmt. Wenn man z. B., um die Entbindung des Sauerstoffs zu erleichtern, versuchen würde, die Farbstofflösung Ferroion zuzusetzen, in der Absicht, hierdurch die Kathode zu depolarisieren, nach dem Schema:

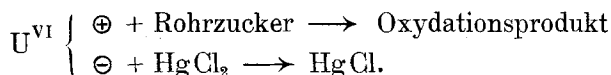


so würde das Ferroion alsbald seinerseits die Anode depolarisieren, wie schon weiter oben besprochen, so dass man als Ergebnis solcher Zusätze nur die Vernichtung der Photo-Polarisation durch zyklische Reaktion erreichen würde. Die Tatsache dieser Wirkung haben wir ja beim *Becquerel*-Effekt und bei der Photolyse der Uranylsalze kennen gelernt.

Diese Sachlage liefert aber zugleich einen Fingerzeig, wie wir uns zu verhalten haben, um die Absicht einer Photolyse und selbst einer Sauerstoff- oder Wasserstoff-Entwicklung trotzdem zu erzielen. Das Oxydations- oder Reduktionsmittel darf nicht umkehrbar wirken. Dies ist gemeinhin bei den organischen Depolarisatoren der Fall. Z. B. lässt sich Oxalsäure elektrolytisch glatt zu Kohlensäure oxydieren, aber diese nicht ebenso leicht zu jener reduzieren. Ganz besonders vorteilhaft ist es, wenn das Elektrolysenprodukt, statt die entgegengesetzte, nochmals dieselbe Wirkung ausübt. Z. B. erhalten wir bei der Reduktion der Salpeter- oder Chlorsäure zunächst salpetrige oder chlorige Säure, die auch noch oxydieren und sogar rascher als ihre Muttersubstanzen. Ähnlich bekommen wir bei der Oxydation der Zucker Huminsubstanzen usw., die noch stärker reduzieren als der Zucker selbst.

Der vorgetragenen Bedingung entsprechen gerade die bekannten Photolysen der Weinsäure, Oxalsäure, Ameisensäure usw. durch Ferri- und Uranylsalze, ebenso der *Eder'schen* Lösung durch Farbstoffe. Als weitere Belege, und um zu zeigen, wie man sich nach Gefallen photolytisch wirksame Systeme zusammenstellen kann, dienen die folgenden neuen Beobachtungen:

1. Lösungen von Uranylsulfat, mit freier Schwefelsäure, und Quecksilberchlorid erleiden im Licht keinen merklichen Umsatz. Setzt man aber als anodischen Depolarisator Rohrzucker hinzu, so erhält man sofort Abscheidung von Kalomel. Nach einigen Stunden Exposition im Sonnenlicht ist das Quecksilberchlorid ungefähr völlig, das Uranylsulfat aber noch kaum merklich reduziert. Uranylsulfat und Rohrzucker, derselben Besonnung ausgesetzt und darauf mit Sublimat versetzt, ergibt keinen Niederschlag. Es ist also nicht so, dass Rohrzucker zunächst Uranosalz bildete und dieses dann Quecksilberchlorid reduzierte, sondern die Photolyse findet nur statt, wenn Rohrzucker und Sublimat zusammen bei Gegenwart von Uranylsalz als Sensibilator belichtet werden. Die gemeinsame Lösung der drei Stoffe, im Dunkeln aufbewahrt, verändert sich in Wochen nicht merklich. Zur Formulierung der Photolyse schreiben wir:

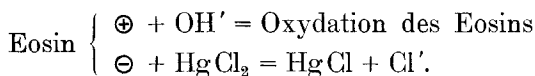


50 ccm $\text{m}/20 \text{ UO}_2\text{SO}_4$, mit Schwefelsäure angesäuert, + 50 ccm 10% Rohrzucker + 50 ccm $\text{m}/20 \text{ HgCl}_2$ ergaben, in einem Messzylinder zwei Stunden lang besonnt: 0,518 g HgCl (das Kalomel wurde hier, wie im Folgenden, durch Titration mit Jodlösung bestimmt).

2. An die Stelle des Quecksilberchlorids kann man Silbernitrat treten lassen. Im Dunkeln verändern sich Lösungen von Rohrzucker plus Silbernitrat plus Uranylsulfat (schwefelsauer) in Wochen nicht merklich. Von der Belichtung der drei binären Lösungen gilt dasselbe wie unter 1.: sie wirkt in einigen Stunden nicht merklich, während die ternäre Lösung in der Sonne sofort unter Silberausscheidung zu dunkeln beginnt.

50 ccm $\text{m}/20 \text{ UO}_2\text{SO}_4$ (schwefelsauer) + 50 ccm 10% Rohrzucker + 50 ccm $\text{m}/20 \text{ AgNO}_3$ ergaben nach zwei Stunden Besonnung im Messzylinder eine Reduktion von etwa 9% des vorhandenen Silbernitrates (Ag-Niederschlag abfiltriert, ausgewaschen, in HNO_3 gelöst, mit Rhodanid titriert; gefunden 4,4 ccm $\text{n}/20 \text{ Ag}$.)

3. An Stelle des Uranylsalzes in 1. kann man auch einen Farbstoff treten lassen, z. B. Eosin. Quecksilberchlorid und Eosin geben, wie *Chr. Winther*¹⁾ bereits feststellte, im Licht eine geringe Umsetzung in Kalomel und Oxydationsprodukte des Farbstoffs; nach dem Schema:



Viel besser geht es bekanntlich mit Oxalsäure als anodischem Depolarisator. Aber auch Rohrzucker kann demselben Zwecke dienen. Alsdann bleibt der Sensibilator geschont, die Umsetzung vollzieht sich ungehemmt und ihre Geschwindigkeit wird erhöht, indem die innere Depolarisation an der Anode und Kathode des Lichtempfängers durch die Gegenwart beider äusserer Depolarisatoren (Rohrzucker + HgCl_2) zurücktritt.

80 ccm Eosin (0,5 g/l) + 80 ccm $\frac{m}{20}$ HgCl_2 + 80 ccm 10% Rohrzucker ergaben im Messzylinder nach einigen Stunden Sonnenlicht 0,166 g HgCl = 17,6% des vorhandenen HgCl_2 . Zu bemerken ist, dass starke Adsorption des Farbstoffs am Niederschlag eintritt und dass die ternäre Lösung im Verlauf von zwei Wochen auch im Dunkeln eine geringe Reduktion erkennen lässt.

4. Hatte schon die Untersuchung der Sensibilierung der photographischen Platte durch Farbstoffe gezeigt, dass es sich um eine allgemeine Eigenschaft vorzugsweise der fluoreszierenden Farbstoffe handelt, so erkannten *Jodlbauer* und *Tappeiner*²⁾, dass für die *Eder'sche* Lösung dasselbe gilt. Ganz entsprechende Wahlfreiheit haben wir auch bei den Systemen mit Rohrzucker. So können wir z. B. in 2. Chinin oder Rhodamin statt Uranylsulfat nehmen.

50 ccm Chininsulfat (1 g/l, schwefelsauer) + 50 ccm $\frac{m}{20}$ AgNO_3 + 50 ccm 10% Rohrzucker, im Messzylinder zwei Stunden lang besonnt, wird schwarz, von ausgeschiedenem, fein verteiltem Silber. Die Titration giebt etwa 2% Reduktion. Im Dunkeln erfolgt keine Veränderung; eine kaum merkliche Reduktion bei Belichtung von Chininsulfat und Silbernitrat ohne anodischen Depolarisator.

50 ccm Rhodamin (0,1 g/l) + 50 ccm $\frac{m}{20}$ AgNO_3 + 50 ccm 10% Rohrzucker geben, im Messzylinder zwei Stunden lang besonnt, 3% Reduktion vom angewandten Silbernitrat. Im Dunkeln keine Veränderung.

5. Sind die Photolysen als molekulare Elektrolysen zu verstehen, so ist es im Grunde unerheblich, ob das Resultat der Elektrolyse eine Energiespeicherung ergibt oder nicht. Denn

¹⁾ *Chr. Winther*, Ueber optische Sensibilierung. Z. wiss. Phot. **9**, 205 (1911).

²⁾ B. **38**, 2602 (1905).

ob das der Elektrolyse unterworfen System in sich stabil ist oder nicht, immer muss eine gewisse Klemmenspannung vorhanden sein, um die Elektrolyse in Gang zu setzen. Von diesem Gesichtspunkt aus erscheint der Wert einer Systematik, die in erster Linie zwischen arbeitsleistenden und sogenannten „katalytischen“ Lichtwirkungen unterscheidet, geringfügig. Die unter 1. bis 4. aufgeführten Sensibilierungen gehören zu den nicht energiespeichernden Photolysen. Ich will nun ein Beispiel geben für eine energiespeichernde. Von *Chr. Winther*¹⁾ ist entdeckt worden, dass die Reaktion



im ultravioletten Licht eine Gleichgewichtsverschiebung nach rechts erfährt. Da das Ferro-Ferri-Normalpotential um 0,12 Volt²⁾ positiver ist als das HgCl_2 - Hg_2Cl_2 -Potential, so vermag eine in gewöhnlicher Weise bereitete Ferrolösung, die durch Luftsauerstoff schon etwas oxydiert ist — es genügt 1 % Fe^{III} der Grössenordnung nach —, aus Sublimatlösungen kein Kalomel abzuscheiden. Aber im ultravioletten Lichte der Quarzquecksilberlampe bilden sich nach *Chr. Winther* rund 10 % Ferrisalz und eine entsprechende Menge Kalomel.

Diese Gleichgewichtsverschiebung kann nun auch durch sichtbares Licht eingeleitet werden, wenn wir einer Eisenvitriol-Sublimat-Lösung passende sensibilisierende Farbstoffe, z. B. Chinin und Rhodamin, begeben.

70 ccm Chininsulfat (1 g/l) + 70 ccm m/20 HgCl_2 + 70 ccm 1 % FeSO_4 bleiben im Dunkeln klar, abgesehen von einigen Ferrihydroxydflocken, die vom gelösten Luftsauerstoff herrühren, während im Sonnenlicht rasch Trübung erfolgt und sich in wenigen Stunden ein ockerfarbener Niederschlag absetzt, der abfiltriert und ausgewaschen Jodlösung entfärbt, da er aus Ferrihydroxyd und Kalomel besteht. Nach zwei Stunden Sonnenlicht wurde erhalten: 0.024 g HgCl .

Versetzt man die Vitriol-Sublimat-Lösung mit Rhodamin, so flockt aus der purpurroten, blau durchsichtigen Lösung nach einiger Zeit (im Dunkeln, wie im Licht) ein roter, ebenfalls blau durchsichtiger Niederschlag aus, der, abfiltriert, mit den Waschwässern wahrscheinlich kolloid durchgeht, geringe Reste von mit Rhodamin angefärbtem Eisenhydroxyd zurücklassend. Diese rühren nur vom

1) *Z. El. Ch.* **18**, 138 (1912) und *Z. wiss. Phot.* **11**, 60 (1912).

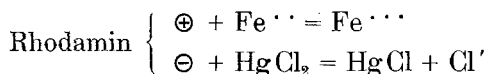
2) *Fr. Auerbach*, Messungen elektromot. Kräfte. Erstes Ergänzungsheft. *Abh. d. deutsch. Bunsenges.* No. 8. Halle 1915. Seite 55.

Luftsauerstoff her und verbrauchen demgemäss, wenn nämlich die Lösung nicht besonnt worden war, kein Jod. Wenn aber eine Besonnung stattgefunden hatte, so verbraucht der entsprechend behandelte Niederschlag Jodlösung. In drei Versuchen nach annähernd gleicher Besonnung wurde erhalten:

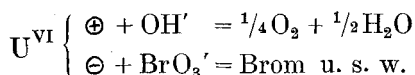
- a) 50 ccm Rhodamin (0,5 g/l) + 50 ccm m/20 HgCl₂ + 100 ccm 1% FeSO₄
0,050 g HgCl = 8,5% vom HgCl₂
- b) 70 ccm Rhodamin (0,1 g/l) + 70 ccm m/20 HgCl₂ + 70 ccm 1% FeSO₄
0,063 g HgCl = 7,5% vom HgCl₂
- c) 50 ccm Rhodamin (0,01 g/l) + 40 ccm m/20 HgCl₂ + 110 ccm 1% FeSO₄
0,007 g HgCl = 1,5% vom HgCl₂

Die Lösung c) setzt den blaustichigen Farbniederschlag nicht ab.

Das Schema dieser Photolyse lautet:



6. Von besonderem Belang wäre es, Systeme zu finden, die Sauerstoff oder auch Wasserstoff entwickelten. Beides gelingt. Um Sauerstoff zu entbinden, versetze man Uranylsulfat (schwefelsauer) mit Kaliumbromat. Hier hat man den Vorteil, dass durch Reduktion des Bromations entstehendes Bromidion nicht bestehen bleiben kann, sondern mit dem übrigen Bromation sofort zu Brom sich umsetzt, das seinerseits Oxydationsmittel ist. Unter diesen Umständen muss dem \oplus -Pol des Photo-Polarisators irgend eine höhere Oxydation entspringen: U^{VIII}, H₂O₂ oder O₂. Es zeigt sich in der Tat, dass solche Lösungen im Licht Sauerstoff entwickeln, nach dem Schema:

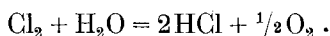


Eine Lösung, die an Uranylsulfat und an Kaliumbromat je $\frac{1}{40}$ molar und an freier Schwefelsäure etwa $\frac{1}{2}$ normal war, wurde in zwei Gasbüretten von je 100 ccm dem Sonnenlicht ausgesetzt. Unter vorübergehender Missfärbung tritt alsbald die weingelbe Farbe schwacher Bromlösungen auf und gleichzeitig beginnt eine ziemlich lebhaft Gasentwicklung. Nach 3 Stunden wurden 42 ccm Gas gesammelt und analysiert. Das Gas bestand nun freilich nur zum kleineren Teil aus Sauerstoff (gefunden 3,6 ccm); der Rest war Stickstoff, herrührend von der Wirkung des Broms auf ein wenig Ammoniumsulfat, das als Verunreinigung im Kahlbaum'schen Uranylsulfat enthalten ist und nicht entfernt worden war. Nach einer Woche, darunter zwei Sonnentage, waren wieder 30,1 ccm entstanden,

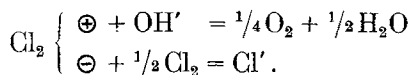
die aus 21,3 ccm O₂ + 8,8 ccm N₂ bestanden. Nach weiteren acht Tagen ergaben 26 ccm Gas reinen Sauerstoff. Danach war die Gasentwicklung nur noch sehr schwach, wahrscheinlich, weil jetzt allmählich Bromion auftrat, womit die zyklische Depolarisation gegeben ist.

Das Potential der nach der Belichtung Brom und Bromsäure enthaltenden Lösung war + 1,300 Volt (gegen die H₂ - Normal-Elektrode), ist also einige hundertel Volt höher als das Sauerstoffpotential, so dass eine ganz geringe freie Energie für die Sauerstoffentwicklung zur Verfügung steht. Dieselbe tritt aber nur ein bei Gegenwart von Uranylsalz und Sonnenlicht; im Dunkeln geschieht nichts. Allerdings gibt auch eine Lösung von ^m/₄₀ KBrO₃, mit Schwefelsäure angesäuert und mit soviel Kaliumbromid versetzt, dass eine ähnliche Brom-Konzentration, wie im Versuch mit Uransalz, entsteht, im Sonnenlicht ein wenig Gas. Die Wirkung ist aber viel schwächer und scheint bald zum Stillstand zu kommen, wäre übrigens noch weiter zu untersuchen¹⁾.

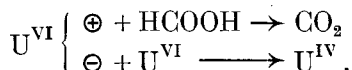
Übrigens erinnert die Sauerstoffentbindung durch Uranylsalz durchaus an die Photolyse des Chlorwassers:



Der Sensibilator ist hier das Chlor, so dass das Schema der molekularen Elektrolyse die Gestalt bekommt:



Chlor tritt bei dieser Reaktion gleichzeitig als Photo-Polarisator und als kathodischer Depolarisator auf. Ähnlich ist es bei der Photolyse des Uranylformiates:



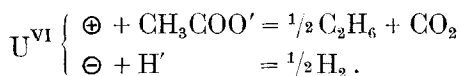
Um allein den Chemismus der Lichtwirkung auf Chlorwasser und Uranylformiat auszudrücken, möchte diese Darstellung verwickelt erscheinen. Sie empfiehlt sich aber, weil sie die Brücke schlägt zu den eigentlichen Sensibilierungen. Trotzdem würde man sie vielleicht ablehnen, wenn sie nicht aus den durch die Arbeiten von *G. Trümpler* und *E. Hatt* gewonnenen Erfahrungen induktiv folgen und eben dadurch bewiesen würde.

¹⁾ Vergl. die Stellen über Bromwasser in *Eder*, Die chemischen Wirkungen des Lichtes, 3. Aufl. Halle 1906, Seite 142 und in *Sheppard*, Photochemie. Lpz., Barth, 1916, Seite 345.

7. Nicht allein Sauerstoff vermag das Licht durch Uranyl-salze zu entbinden, sondern auch Wasserstoff. Dies kommt bei der Photolyse des Uranylazetates vor. Im Sonnenlicht erhält man ein Gas, das von *Henri Fay*¹⁾ analysiert und als Methan und Kohlensäure bestimmt wurde, während ich selbst²⁾ es für Wasserstoff und Kohlensäure angesprochen habe. Beide Bestimmungen, die sich auf die Kontraktion bei der Explosion gründen, sind aber an zu geringen Gasmengen vorgenommen worden, und sind irrtümlich. In Wirklichkeit tritt ausser Kohlensäure hauptsächlich Aethan auf neben etwas Wasserstoff. Gleichzeitig bekommt man erhebliche Reduktion zu Uranosalz, entsprechend dem stöchiometrischen Fehlbetrage an Wasserstoff. Diese Zerlegung liefert das Bild einer Essigsäure-Elektrolyse nach *Kolbe*:

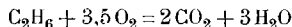


oder in unserem Schema:



Dass wir im Licht die für die Elektrolyse typischen Zersetzungsprodukte bekommen, ist es gerade, was uns zwingt, die Parallele zwischen Elektrolyse und Photolyse zu ziehen. Besonders verdient hervorgehoben zu werden, dass wir es in der Hand haben, mit demselben Photo-Polarisator je nach Wahl des Depolarisators entweder Wasserstoff oder Sauerstoff zu entbinden.

Mit einer Lösung, die 0,08 molar an Uranylazetat und rund 2 molar an freier Essigsäure war, werden zwei Gasbüretten zu je 100 ccm gefüllt. Zweitägige Besonnung lieferte 84 ccm Gas, davon CO_2 : 54,3 ccm (entspräche 27,1 ccm C_2H_6). Im Gasrest absorbiert Pyrogallol 1,1 ccm O_2 , die zu aus der Lösung entbundener Luft gehören. Danach absorbiert die *Paal'sche* Palladium-Pikrinsäure-Lösung 2,4 ccm Wasserstoff. Es verbleiben 26,2 ccm Gas. Diese wurden mit überschüssigem Sauerstoff der Explosion unterworfen: Kontraktion (nach Korrektur für den H_2 -Gehalt des Sauerstoffs) 56,5 ccm. Schliesslich absorbiert Kalilauge 47,9 ccm CO_2 (entspricht 23,9 ccm C_2H_6). Nach der Gleichung:



muss, wenn v das Volumen des Aethans bedeutet, gelten:

$$-4,5\,v + 5\,v - 3\,v = 2,5\,v = \text{Kontraktion.}$$

¹⁾ Am. 18, 269 (1896).

²⁾ E. Baur, über ein Modell der Kohlensäure-Assimilation, Z. ph. Ch. 63, 691 (1908).

Da $v = 23,9$ ccm ist, berechnet sich die Kontraktion zu 59,9 ccm, während 56,5 ccm gefunden sind.

Nach Absorption des überschüssigen Explosion-Sauerstoffs (nach Korrektur für dessen N_2 -Gehalt) verbleiben 4,2 ccm Stickstoff, die aus der Uranylazetat-lösung stammen, also von den obigen 26,2 ccm abzuziehen sind, so dass verbleiben 22,0 ccm Aethan, in ziemlicher Übereinstimmung mit der aus der Explosion sich ergebenden Zahl.

Dagegen ist der ursprüngliche CO_2 -Gehalt merklich höher, als die stöchiometrische Bedingung verlangt, namentlich wenn man berücksichtigt, dass ein Teil der entwickelten Kohlensäure in der belichteten Lösung gelöst bleibt. Dies ist natürlich so zu verstehen, dass die Essigsäure nicht völlig nach *Kolbe* zersetzt, sondern zum Teil auch zu Glykolsäure und weiter bis zu Kohlensäure oxydiert wird.

Ein zweiter Versuch ergab aus 85,4 ccm Gas folgendes:

absorbiert durch KOH	: 53,9 ccm CO_2 (entspräche 26,9 ccm Aethan)
„ „ Pyrogallol	: 1,0 „ O_2
„ „ <i>Paal'sche</i> Lösung:	3,5 „ H_2
Gasrest	27,2 ccm

Kontraktion nach der Explosion mit
Sauerstoff (Korrigiert für dessen H_2 -

Gehalt) 48,8 ccm

Absorbiert durch KOH 35,0 ccm CO_2

Nach Absorption des überschüssigen
Sauerstoffs (Korrigiert für dessen

N_2 -Gehalt) 8,3 ccm N_2

Danach $v = 17,5$ Aethan,

während aus $27,2 - 8,3 = 19,9$ Aethan

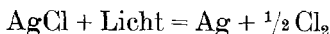
und aus $\frac{48,8}{2,5} = 19,5$ ccm Aethan hervorgeht.

Ein weiterer Versuch ergab aus 120 ccm Uranylazetatlösung in längerer Belichtungsperiode 34,2 ccm Gas, darin 1,6 ccm H_2 und 20,4 ccm C_2H_6 , während die Titration der grün gewordenen Uranazetatlösung mit Permanganat 5,9 ccm $m/10 U^{IV}$ anzeigte, entsprechend 16 ccm H_2 unter den Versuchsbedingungen. Diese geben zusammen mit den 1,6 ccm H_2 im Gas 17,6 ccm, während die stöchiometrische Bedingung 20,4 ccm H_2 , gleich dem Aethan, verlangt. Die Differenz ist auf Rechnung einer Rückoxydation der Uranylösung zu setzen, die nach Abbruch der Belichtung mit Luft in Berührung stand, ohne gleich titriert zu werden.

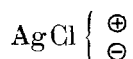
Die Photolyse des Uranylazetats bedarf noch eingehenderer Untersuchung. Vorläufig mag der Nachweis genügen, dass als Anodenvorgang die *Kolbe'sche* Zersetzung vorherrscht, während kathodisch auch Wasserstoff entsteht.

Die These, dass Photolysen molekulare Elektrolysen sind, ist zunächst auf solche Reaktionen in Lösungen zugeschnitten, in denen elektrolytische Vorgänge existieren. Für Polymerisationen, Dissoziationen und Gasreaktionen bedarf sie einer geeignet erweiternden Auslegung, die sich aber unschwer darbietet.

Bei Dissoziationen, wie

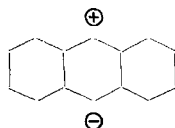


bedeutet der Zerfall infolge der photochemischen Polarisierung des Empfängers:



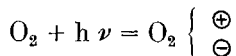
nichts anderes als eine Elektrolyse auf sich selbst. Da die freie Bildungsenergie des Chlorsilbers etwa 0,5 Volt beträgt, so wird jede Photo-Polarisierung, die mehr als 0,5 Volt beträgt, das Molekül zerlegen.

Bei der Polymerisierung, z. B. des Anthrazens zu Dianthrazen¹⁾, wird man wohl annehmen müssen, dass die Photo-Polarisierung die Parabindung des mittleren Kohlenstoffringes auflöst, so dass der Lichtzustand des Anthrazens durch das Symbol:



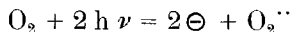
dargestellt ist. Die Polymerisierung erscheint dann als wechselseitige Absättigung je einer positiven und negativen Valenz zwischen zwei Anthrazen-Molekülen.

Bei einer Gasreaktion, wie z. B. die Ozonbildung im ultravioletten Licht, ist wahrscheinlich die Gasionisation heranzuziehen. Wenn wir annehmen, dass die Aufnahme von 1 Quantum die Photopolarisierung hervorruft:

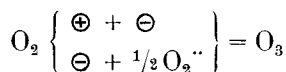


und dass ein weiteres Quantum das Molekül sprengt unter Entstehung der entsprechenden Ionen, die wegen der Leitfähigkeit des ultraviolett belichteten Sauerstoffs wirklich vorhanden sein müssen:

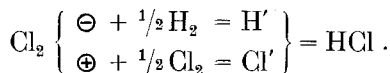
¹⁾ R. Luther und Fr. Weigert, Z. ph. Ch. 51, 297 (1905).



so ergibt sich die Ozonbildung als Depolarisation der folgenden Art:



Nach demselben Prinzip kann auch die Photolyse des Chlorknallgases verstanden und formuliert werden:



Da die Dichte des Chlors sich durch Belichtung nicht merklich ändert¹⁾, so scheint zur Polymerisation zu Cl_4 , nach Analogie des Dianthrazens, keine merkliche Affinität zur Verfügung zu stehen. Wohl aber kann man das Dampfstrahlphänomen im belichteten Chlor²⁾ in Beziehung setzen zum photopolarisierten Chlormolekül. Die hemmende Wirkung des Sauerstoffs³⁾ wird als eine mit dem ungesättigten Charakter seines Moleküls zusammenhängende Anlagerung desselben an das durch Licht polarisierte Chlormolekül verstanden werden müssen, der die Eigenschaft zuzuschreiben wäre, ähnlich zu wirken, wie ein äusserer Kurzschluss. Es versteht sich, dass auch die Sensibilierung der Wasser- und Schwefeltrioxyd-Bildung aus Knallgas, bzw. $\text{SO}_2 + \text{O}_2$ durch belichtetes Chlor nach *Weigert*⁴⁾ ebenso wie die Salzsäurebildung selbst abzuhandeln ist.

Diese Andeutungen sollen genügen, um zu zeigen, dass der Begriff der Photolyse als einer molekularen Elektrolyse auch den Erscheinungsgebieten, die nicht im engeren Sinne elektrolytische sind, anzupassen ist. Wir dürfen daher vielleicht sagen, dass wir in Quantenabsorption und nachfolgender Photopolarisation die erschöpfenden Grundtatsachen der gesamten Photochemie zu erblicken haben.

Laboratorium für Physikalische und Elektrochemie.
Eidgenössische Technische Hochschule
Zürich, 1. Juni 1918.

¹⁾ *Kümmell*, Z. El. Ch. **17**, 409 (1911).

²⁾ *Burgess und Chapman*, Soc. **89**, 1399 (1906).

³⁾ *M. Bodenstein*, Z. El. Ch. **22**, 53 (1916).

⁴⁾ W. [4] **24**, 35 (1907).

Procès-verbal de la Séance d'hiver tenue le 9 mars 1918 à l'Institut de Chimie de l'Université de Berne¹⁾.

M. le Professeur *Ph.-A. Guye*, président, ouvre la séance à 11 heures en remerciant MM. les Professeurs *Kohlschütter* et *Tambor* d'avoir prêté leur bienveillant concours pour l'organisation de la séance.

Après approbation du procès-verbal de la dernière séance, lu par le secrétaire, le président rappelle les pertes qu'a éprouvées la Société par le décès, survenu durant l'année écoulée, de deux de ses membres :

M. le Dr *A. Honegger*, Directeur de la Société d'Electrochimie à Bex,

M. le Dr *J. Schmid*, Directeur de la Société pour l'Industrie chimique à Bâle ;
il relève les mérites des deux chimistes disparus et signale notamment le précieux appui donné par M. le Dr *Schmid* à la création du nouveau périodique. L'assemblée se lève pour honorer la mémoire de ces deux membres.

On passe ensuite à l'ordre du jour administratif.

1. Le président lit un *rapport sur l'activité du comité* durant l'année écoulée, rapport qui sera imprimé et envoyé aux membres. Le comité a eu surtout à s'occuper de la création du périodique, création qui a pu être menée à bien grâce au concours matériel et moral des industries chimiques suisses.

En témoignage de reconnaissance vis-à-vis des généreux donateurs qui ont contribué à la constitution du fonds de garantie du périodique, le président propose l'adoption de la résolution suivante :

„L'Assemblée générale de la Société Suisse de Chimie, réunie à Berne le 9 mars 1918, profondément touchée de la générosité avec laquelle les Industries chimiques Suisses ont répondu à l'appel en faveur de la création du capital de garantie des « *Helvetica Chimica Acta* », charge son comité d'exprimer à tous les donateurs ses sentiments de vive et profonde gratitude.“

Cette résolution est adoptée à l'unanimité.

2. *Rapport du trésorier et des vérificateurs des comptes.*

M. le Prof. *A. L. Bernoulli*, trésorier, n'ayant pu venir à la séance, son rapport est lu par M. le Prof. *Rupe*.

Sur le rapport des deux vérificateurs des comptes, MM. les Prof. *Rupe* et *Fichter*, l'Assemblée, à l'unanimité, vote l'approbation de ces comptes et en donne décharge au trésorier en lui adressant de vifs remerciements pour sa gestion.

3. *Attribution de prix.*

Un seul candidat au prix fondé par la Société s'est présenté, M. le Dr *L. Ruzicka*, dont le travail a été soumis à l'examen d'une Commission composée de MM. les Prof. *Staudinger*, *Rupe* et *Pictet*. Sur la proposition des rapporteurs, un prix de fr. 200.— a été attribué à M. le Dr *Ruzicka* pour ses beaux travaux dans le domaine de la chimie des terpènes ; de plus, ainsi qu'il

¹⁾ Les communications de caractère officiel émanant de la Société Suisse de Chimie ne seront publiées que dans l'une de nos langues nationales, celle du lieu de résidence du Président de la Société. (Réd.)

en avait été décidé antérieurement, le lauréat reçoit un exemplaire des Oeuvres complètes de *Marignac*.

4. *Rapport spécial sur le nouveau journal* (Helvetica Chimica Acta).

M. le Prof. *Fichter* fait un rapport détaillé sur la création et le fonctionnement du nouveau périodique, et termine par un vibrant appel au concours de tous les membres qui doivent soutenir de toutes leurs forces le nouvel organe de la Société.

5. *Révisions statutaires*.

Le président soumet à l'assemblée un texte allemand et un texte français du projet de révisions statutaires élaboré par la Commission consultative (art. 13 des statuts); il indique pour chaque article les motifs qui ont nécessité les révisions proposées.

M. le Prof. *Ephraïm* demande si les anciens membres à vie pourront devenir des membres ordinaires en payant seulement la différence entre les cotisations pour membres ordinaires et extraordinaires (fr. 16.—).

M. le Prof. *Pelet* pose aussi une question analogue et il demande de plus que latitude soit laissée aux anciens membres à vie de ne payer que fr. 400.— pour devenir membres à vie selon le nouveau règlement.

Le Président déclare qu'il sera tenu compte de ces observations.

Le projet de révisions statutaires est ensuite adopté à l'unanimité; il est entendu que les clauses concernant le nouveau périodique entrent immédiatement en vigueur.

6. *Nomination de nouveaux membres*.

Ont été présentés en qualité de membres extraordinaires :

MM. *Ed. Michel*, Mittelstrasse 5, Berne

Leo Siegwart, Kirchenfeldstrasse 10, Berne

Dr F. Schneider, chimiste, Villa les Grottes 59, Genève

et en qualité de membres ordinaires :

MM. *Dr Robert Arnot*, Neptunstrasse 98, Zurich

Bruno Brenhem, Avenue de la Gare 4, Fribourg

Nai-Yen Chang, Hôtel de la Paix, Genève

Henry Church, Hôtel Beau Rivage, Genève

M^{lle} *Renée Couchet*, Bel Air, Chêne (Genève)

MM. *Nicolas Durst*, rue de Candolle 4, Genève

Hans Hofmann, Ringstrasse, Frauenfeld

Raphaël Jonas, rue Musy 3, Genève

Jean Kogan, rue d'Italie 1, Genève

M^{lle} *Elsa Lubeck*, rue Champdieu 3, Genève

MM. *Paul Morel*, Boulevard Helvétique 16, Genève

Jakob Müller, cand. phil., Anorgan. Abteilung der chem. Anstalt, Basel

Jacques Pictet, route de Lausanne 102, Genève

Prof. *Dr Antonio Rius y Miró*, Blaukreuzhaus, Petersgraben 23, Basel

Prof. *Dr Rüst*, Hadlaubstrasse, Zurich

Jean Sarasin, Cité 22, Genève

Alfred Vernet, Cours des Bastions 8, Genève

Dr Heinz Moritz Wüest, Oberweg 10, Berne.

Tous les candidats sont élus à l'unanimité.

7. Election du Comité.

M. le Prof. *Pelet* propose de procéder à l'élection du Comité à mains levées. (Adopté.)

Sont élus pour une période de deux ans :

MM. les Prof. *Ph.-A. Guye*, président

O. Billeter, vice-président

A. L. Bernoulli, membre adjoint

Fr. Fichter, représentant du Comité de rédaction
des H. C. A.

M. le Dr *G. Engi*, trésorier, élu pour une période de 6 ans.

8. Propositions individuelles.

Néant.

En fin de séance administrative, le président donne lecture d'une lettre reçue à l'instant, annonçant que le Conseil Fédéral, reconnaissant le caractère d'utilité publique du nouveau périodique, en autorise la publication. Le comité se fera l'interprète de la Société pour remercier chaleureusement les Hautes Autorités Fédérales.

(La séance est interrompue à 1 h. et reprise à 2 h. 1/2.)

Les communications scientifiques annoncées étaient les suivantes :

- | | |
|--|--|
| 1. Prof.-Dr <i>Ephraïm</i> (Bern) : | Über Octammine. |
| 2. Prof.-Dr <i>A. Pictet</i> (Genève) : | La distillation des hydrates de carbone dans le vide. |
| 3. Prof.-Dr <i>Bistrzycki</i> (Freiburg) : | Studien in der Triphenylmethanreihe. |
| 4. Dr <i>E. Briner</i> (Genève) : | Sur la fixation de l'azote sous forme d'ammoniaque par les décharges électriques. (Recherches en collaboration avec <i>A. Baerfuss</i> , ing. chimiste.) |
| 5. Dr <i>L. Ruzicka</i> (Zürich) : | Über die Konstitution des Irons. |
| 6. Prof.-Dr <i>O. Billeter</i> (Neuchâtel) : | 1. Sur la recherche de l'arsenic. 2. Expériences de cours avec le monoxyde de chlore ; chlorure de calcium fondu neutre. |
| 7. Prof.-Dr <i>F. Fichter</i> (Basel) : | Elektrochemische Oxydation aromatischer Sulfosäuren. |
| 8. Dr <i>J. Lifschitz</i> (Zürich) : | Beiträge zur Analyse der Chinonspectren. |
| 9. Prof.-Dr <i>F. Kehrmann</i> (Lausanne) : | Über Thionin-Farbstoffe aus N-Methylthiodiphenylamin. |
| 10. Dr <i>Wüest</i> (Bern) : | Zur Isomerie der Benzofulvene u. Indene. |
| 11. Prof.-Dr <i>Kohlschütter</i> (Bern) : | Beitrag zur Kenntnis der Kathoden-Vorgänge bei der Metallabscheidung. |

M. le Prof. *Bistrzycki*, retenu à Fribourg, n'a pu assister à la séance, et s'est fait excuser.

Le Secrétaire :

E. Briner.

Sur la benzoylation de quelques combinaisons aromatiques hydroxylées ou aminées

par

Frédéric Reverdin.

(12. VI. 18.)

On sait que dans les acétylations, l'action de l'anhydride acétique est souvent facilitée par l'addition d'une très petite quantité d'acide sulfurique concentré.

Cette observation qui a été faite en 1879 déjà par *A.-P.-N. Franchimont*¹⁾ à l'occasion de recherches sur l'acétylation de la cellulose, a été utilisée depuis par un grand nombre d'auteurs toutes les fois qu'ils se sont trouvés en présence d'une substance difficile à acétyler et qui avait résisté aux autres méthodes d'acétylation, telles que l'emploi d'anhydride acétique en présence d'acétate de sodium, de pyridine, etc. Le tour de main de *Franchimont* s'applique aussi bien à l'acétylation du groupe hydroxyle qu'à celle du groupe amino. Nous l'avons utilisé du reste à maintes reprises; voir par exemple acétylation de la p-tolyl-2', 4'-dinitrodiphénylamine²⁾.

Je n'ai trouvé en revanche aucune indication de cette nature pour la benzoylation, mais il n'est pas exclu qu'une observation semblable à celle de *Franchimont* ait été également faite dans ce cas, aussi je ne donnerai le résultat de mes recherches à ce sujet, comme étant une chose nouvelle, que sous la plus expresse réserve; la littérature concernant les dérivés benzoylés est si abondante que la mention de l'emploi de l'acide sulfurique dans leur préparation aurait très bien pu m'échapper.

A l'occasion de recherches sur la 2, 3, 5-trinitro-p-anisidine³⁾, continuées avec *M. Bosshard*, c'est en vain que celui-ci avait essayé d'obtenir par les procédés habituels le dérivé benzoylé de cette base. La préparation de ce composé présente cependant de l'intérêt, car on ne l'obtient pas non plus lorsqu'on nitre le dérivé benzoylé de la 2, 3-dinitro-p-anisidine; il y a toujours, en effet, dans ce cas, nitration du benzoyle et le composé qui se forme correspond à une m-nitrobenzoyltrinitro-p-anisidine.

¹⁾ B. 12, 1941 (1879).

²⁾ Arch. Gen. [4], 15, 302 etc. (1903).

³⁾ Arch. Gen. [4], 27, 383 (1909); 29, 476 (1910); 34, 330 (1912).

Il m'est venu dernièrement à l'idée d'essayer d'ajouter, en faisant réagir le chlorure de benzoyle sur la trinitro-p-anisidine, une petite quantité d'acide sulfurique concentré et j'ai obtenu immédiatement le composé dont la préparation par les autres méthodes usuelles de benzylation avait échoué.

La benzoyltrinitro-p-anisidine ainsi préparée, c'est-à-dire en dissolvant au bain-marie la trinitro-p-anisidine dans le chlorure de benzoyle, ajoutant une goutte d'acide sulfurique concentré et chauffant un instant au bain-marie, cristallise dans l'acide acétique étendu en aiguilles blanches, fondant à 205°.

Analyse. — 0,1223 gr. substance ont donné 16 cm³ N (14°; 760 mm.)

Calculé pour C₁₄H₁₀O₈N₄ N = 15.51 %

Trouvé N = 15.32 %

Traitée au bain-marie par l'acide sulfurique concentré, elle est immédiatement saponifiée.

Il s'agissait d'examiner si cette méthode est aussi générale que la méthode analogue d'acétylation et à cet effet j'ai fait quelques essais qui paraissent le démontrer, en ce sens tout au moins que l'addition d'acide sulfurique facilite la benzylation en permettant de l'accomplir à des températures plus basses et plus rapidement que par les méthodes habituelles.

Voici quelques exemples à ce sujet:

1. Benzylation de la résorcine.

Les dérivés monobenzoylé et dibenzoylé de la résorcine ont été décrits par divers auteurs et cette benzylation ne présente pas de difficultés; elle a été opérée pour la mono, soit par la méthode de *Schotten* et *Baumann*, par *Kauffmann* et *Kugel*¹⁾ ainsi que par *Einhorn* et *Hollandt*²⁾, soit par l'action du chlorure de benzoyle en présence de pyridine, avec formation de beaucoup de dérivé dibenzoylé, soit en chauffant le chlorure et la résorcine (*Malin*)³⁾, tandis que pour la préparation du dérivé dibenzoylé *Razinsky*⁴⁾ chauffe un mélange de résorcine et d'acide benzoïque additionné d'oxychlorure de phosphore; *Errera*⁵⁾ chauffe le mé-

¹⁾ B. **44**, 753 (1911).

²⁾ A. **301**, 104 (1898).

³⁾ A. **138**, 76 (1866).

⁴⁾ J. pr. [2], **26**, 64 (1882).

⁵⁾ G. **15**, 261 (1885).

lange en présence d'une petite quantité de zinc en poudre, *Döbner*¹⁾ enfin chauffe le mélange jusqu'à cessation de dégagement d'acide chlorhydrique.

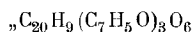
En mélangeant 3,3 gr. de résorcine avec 7,4 gr. de chlorure de benzoyle, puis ajoutant 2 ou 3 gouttes d'acide sulfurique et chauffant à une température modérée, la réaction s'accomplit entre 40 à 60°; lorsque le dégagement d'acide chlorhydrique a cessé, on reprend par l'alcool et on obtient environ 70 % de dibenzoylrésorcine, en jolis feuillets blancs, fondant à 117°; par addition d'eau dans l'alcool des eaux-mères et recristallisation, on obtient de la monobenzoylrésorcine en cristaux blancs, fondant à 132°.

2. Benzoylation de l'alizarine.

Le seul travail dont j'ai trouvé mention sur le dérivé benzoylé de l'alizarine, remonte à 1867 et se trouve dans le „Traité des matières colorantes“ de *P. Schützenberger*, 2, 116. On y lit:

„Dérivé benzoïque. Le chlorure de benzoyle réagit à 190° sur l'alizarine „avec dégagement d'acide chlorhydrique. Il se forme un composé jaune, insoluble dans l'eau, soluble et cristallisable dans l'alcool, insoluble à froid dans l'ammoniaque et les alcalis caustiques, mais saponifiable par l'ébullition. Il se reproduit du benzoate et de l'alizarate alcalin.

„Sa composition est représentée par la formule:



„Calculé: C = 74,54 H = 3,63

„Trouvé: C = 74,88 H = 3,88“.

Il s'agissait de l'alizarine naturelle. *Richter*, dans son „Lexikon“, donne comme source de littérature: *Schützenberger*, Die Farbstoffe. Berlin, 1870. 2, 114. Je n'ai pu avoir cette source sous les yeux, mais je suppose que c'est la traduction pure et simple de la citation ci-dessus. On ne trouve ni dans *Richter*, ni dans *Stelzner* (1910—1911) aucune autre indication et il n'est pas question du dérivé monobenzoylé.

J'ai mélangé 1 gr. d'alizarine avec 1,5 gr. de chlorure de benzoyle et ajouté deux à trois gouttes d'acide sulfurique concentré. Cette addition provoque une fluidité du mélange et un changement appréciable de couleur; j'ai ensuite chauffé 10 minutes au bain-marie, coulé dans l'eau, lavé et obtenu un produit jaune fondant à 200°. J'ai essayé de purifier par l'alcool qui a dissout

¹⁾ A. 210, 256 (1881).

une certaine quantité, environ $\frac{1}{3}$, d'alizarine non transformée qui a été récupérée des eaux-mères par addition d'eau et d'acide chlorhydrique. Une petite quantité de benzoylalizarine s'est déposée de l'alcool par refroidissement tandis que la majeure partie était restée non dissoute. Ce résidu cristallise bien dans l'acide acétique et s'en sépare sous forme de jolies aiguilles jaunes, fondant à 210° à la première cristallisation et à $210-211^{\circ}$ à une seconde cristallisation. Il est probable qu'en modifiant convenablement les conditions, on arriverait à une benzoylation plus complète, car j'ai obtenu en produit brut 1,3 gr. seulement et retiré 0,2 gr. d'alizarine non attaquée.

Ce dérivé cristallise également bien dans un mélange de benzène et de ligroïne pour fondre à la température indiquée. Il correspond, d'après son analyse, à la

<i>dibenzoylalizarine</i> $C_{10}H_6O_2(OC_7H_5O)_2$			
0,0460 gr. substance ont donné	0,1257 gr. CO_2		
0,0916 " " " " "	0,0293 " H_2O		
calculé pour $C_{24}H_{16}O_6$	C = 75,00 %	H = 3,57 %	
trouvé	C = 74,50 %	H = 3,55 %	

3. Benzoylation de la 2, 4-dinitraniline.

Muttele¹⁾ a benzoylé la 2, 4-dinitraniline en la chauffant vers $140-150^{\circ}$ avec du chlorure de benzyle; il y a une forte effervescence et la masse devenue fluide à 170° , traitée après refroidissement par le benzène, puis cristallisée dans le toluène, fournit la benzoyldinitraniline sous forme de grains cristallins, fondant à 220° (ce point de fusion provient sans doute d'une faute d'impression, pour 202°).

Kym²⁾ qui l'a préparée de la même manière en chauffant à $160-180^{\circ}$ et l'a fait cristalliser dans le xylène ou dans l'acide acétique l'a obtenue en aiguilles jaunes fondant à $201-202^{\circ}$; j'ai trouvé aussi ce point de fusion.

J'ai mélangé 1,8 gr. de dinitraniline avec 1,5 gr. de chlorure de benzyle et ajouté deux gouttes d'acide sulfurique; la réaction est immédiate; le produit devient blanchâtre et il ne paraît pas y avoir dissolution en chauffant $\frac{3}{4}$ d'heure au bain-marie. Après avoir extrait à l'alcool qui a laissé déposer, en petite quantité la première fois, un composé fondant à 195° et la seconde fois, un

¹⁾ Bl. [3], 19, 519 (1898).

²⁾ B. 32, 2178 (1899).

produit fondant à 198°, le résidu pesant 2 gr. et fondant à 192° a été extrait à deux reprises par le toluène et a été obtenu sous forme cristalline avec le point de fusion indiqué par *Kym*.

4. Benzoylation des aminoanthraquinones.

J'ai enfin également essayé cette méthode de benzoylation avec l'amino-1-anthraquinone dont le dérivé benzoylé constitue une matière colorante pour cuve, connue sous le nom d'Algol WG, d'après les Farbstoff-Tabellen de *G. Schultz*, 5^{me} édition, p. 281.

D'après le brevet allemand 225 232 Cl. 22 b, du 10 juillet 1908, des *Farbenfabriken vormals Friedr. Bayer & Co.* à Elberfeld¹⁾, ce dérivé benzoylé est préparé en dissolvant l'amino-1-anthraquinone dans 10 parties de nitrobenzène, y ajoutant deux parties de chlorure de benzoyle et chauffant à l'ébullition (soit à 205° environ) pendant une demi-heure.

J'ai obtenu le même produit en chauffant au bain-marie jusqu'à cessation de dégagement d'acide chlorhydrique le mélange d'amino-1-anthraquinone et de chlorure de benzoyle additionné d'une petite quantité d'acide sulfurique concentré comme dans les autres essais indiqués ci-dessus. Le produit de la réaction a été lavé avec de l'alcool à froid, et cristallisé dans le nitrobenzène ou dans la pyridine, il forme de jolies et petites aiguilles noirâtres, fondant à 246° et est identique au dérivé benzoylé résultant du procédé de *Bayer & Co.*

La préparation au moyen du chlorure de benzoyle et de l'acide sulfurique fait l'objet du brevet suisse 76 558 du 16. 7. 1917.

La β -aminoanthraquinone traitée de la même manière a fourni un dérivé benzoylé, qui cristallise dans l'acétone étendue en aiguilles de nuance plus claire que le produit de départ et fondant à 227°.

0,3033 gr. substance ont donné 11,6 cm ³ N (21°; 755 mm.)	
calculé pour C ₂₁ H ₁₃ O ₃ N	N = 4,28
trouvé	N = 4,49

Ce dérivé recristallisé dans le benzène et la ligroïne s'y dépose en prismes jaunes, renfermant probablement du benzène de cristallisation et suintant à 195° pour fondre ensuite à 227°.

Les dérivés benzoylés ci-dessus décrits sont facilement saponifiés par l'acide sulfurique concentré à la température du bain-marie.

Genève, Laboratoire de Chimie organique de l'Université.

¹⁾ Frdl. 9, 1197.

Ein Vorschlag zur Formulierung von sogenannten chinoiden Farbstoffen

von

Hans Eduard Fierz und Hartmann Koechlin.

(18. VI. 18.)

Die *Werner'schen* Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Strukturchemie gaben uns Veranlassung, die chinoiden Farbstoffe unter seinem Gesichtspunkte zu betrachten. Wahrscheinlich lassen sich *Werners* Formulierungen vorteilhaft nicht nur auf dem Gebiete der anorganischen, sondern auch mit gewissen Modifikationen auf dem Gebiete der organischen Chemie anwenden. *Werner*¹⁾ selbst machte diese Anwendung schon häufig; wir verweisen speziell auf S. 77 und 272 seines Hauptwerkes über diese Theorien [1913].

Unsere vorliegende Besprechung kann aus diesem weitgreifenden Gebiete nur einen Abschnitt herausnehmen, welcher allerdings die bedeutendsten Chemiker der Gegenwart schon andauernd beschäftigt hat.

Es waren in erster Linie didaktische Erwägungen, welche den einen von uns (*F.*) schon vor einem Jahre veranlassten, die widerstreitenden Ansichten unter eine gemeinsame Formel zu bringen. Es fällt beim Unterricht besonders schwer, aus der grossen Menge der Ansichten eine Auswahl zu treffen, umsomehr, als logischer Weise nur eine einzige Formulierung als richtig angenommen werden darf. Das ausgezeichnete Lehrbuch von *Georgievics-Grandmougin* z. B. gibt über sechs verschiedene Ansichten, ohne dass es möglich wäre, über den einen oder andern Vorschlag eine Entscheidung zu treffen. Neuerdings haben sich verschiedene Forscher, wie *Hantzsch*²⁾, *Willstätter*³⁾, *Pfeiffer*⁴⁾ und vor allen *Lifschitz*⁵⁾ mit der Frage beschäftigt. Sie haben

1) A. *Werner*, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie, 3. Aufl. (1913).

2) B. **32**, 3109 (1899); **33**, 273, 752 (1900); **38**, 2151 (1905); **39**, 2478 (1906).

3) Farbe wird durch „merichinoiden“ Zustand bedingt, B. **41**, 1456 (1908).

4) A. **383**, 97 (1911); **412**, 253 (1917).

5) Die Absorptionsbanden der mit Sicherheit als chinoid erkannten Substanzen sind verschieden von jenen der wahren Farbstoffe, Z. wiss. Phot. **16**, 101, 269 (1916); B. **50**, 907 (1917).

die neuen Methoden der physikalischen Chemie und der Optik zu Hilfe genommen, ohne nach unserer Ansicht das Problem vollständig gelöst zu haben. Auch die hier folgende Anschauung soll nicht als absolut angenommen werden, sondern wir möchten zeigen, dass es vielleicht möglich ist, aus der Unmasse der sorgfältigen Beobachtungen, die schon gemacht wurden, eine etwas einheitlichere Betrachtungsweise zu gewinnen.

Es ist unmöglich, hier alle Formeln, die schon vorgeschlagen wurden, wiederzugeben¹⁾. Unser Vorschlag geht dahin, alle sogenannten chinoiden Farbstoffe als komplexe Verbindungen zu formulieren. Die Formel des Fuchsinchlorides z. B. drücken wir, wie folgt, aus:



Diese Formulierung schliesst sich eng an jene von *Baeyer* und *Villiger*²⁾ an. Auch *Lifschitz*³⁾ äussert ähnliche Ansichten. Die chemischen Erwägungen, welche uns zu dieser Auffassung geführt haben, sind kurz folgende:

1. Das Fuchsinchlorid ist ein Salz der Chlorwasserstoffsäure. Daraus folgt, dass das Chlor, da es ionisiert ist, nicht an einer bestimmten Stelle des Moleküls haften kann. Die Überlegung, welche *Werner*⁴⁾ inbezug auf die Ammoniumchloridformel macht, trifft auch auf das Fuchsinradikal zu. Das Fuchsinchlorid ist ein Carboniumsalz und kein Salz des Ammoniaks. Das ganze chemische Verhalten der Triphenylmethanfarbstoffe überhaupt widerspricht Allem, was wir von Ammonsalzen wissen. Ammoniumsalze kristallisieren fast ausnahmslos wasserfrei. Die Triphenylmethanfarbstoffe dagegen verhalten sich sehr ähnlich den Kupfer- oder Kobaltsalzen. Sie verbinden sich mit 1—12 Molekülen Kristallwasser, was in der Diskussion über Konstitution und Farbe dieser Verbindungen meistens gar nicht erwähnt wird. Ferner verbinden sie sich mit allen möglichen aromatischen Aminen oder deren Sulfosäuren (Helvetiablau wird immer als Verbindung von Farbstoff mit 1 Molekül Diphenylaminsulfosäure erhalten; Xylenblau

¹⁾ Wir verweisen diesbezüglich auf die Diss. von *H. Koechlin*, Zürich 1918: Untersuchungen auf dem Gebiete der Triphenylmethanfarbstoffe etc.

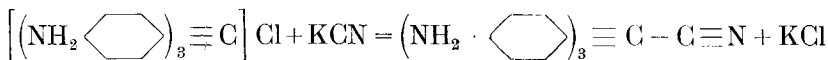
²⁾ B. **38**, 569 (1905); A. **354**, 151 (1907).

³⁾ loc. cit.

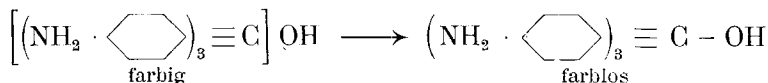
⁴⁾ Neuere Anschauungen usw., S. 247 ff.

wird durch Anilin aus seiner wässrigen Lösung sofort als Doppelverbindung ausgefällt). Die Triphenylmethanfarbstoffe addieren ferner energisch alle möglichen Salze.

2. Das Cyanid des Rosanilins ist unlöslich und farblos. Es wird aus der gefärbten, ionisierten und hydratisierten Form des Rosanilinchlorides sofort als unionisierter Niederschlag ausgeschieden. Wir bringen dieses Verhalten durch folgende Formulierung zum Ausdruck:



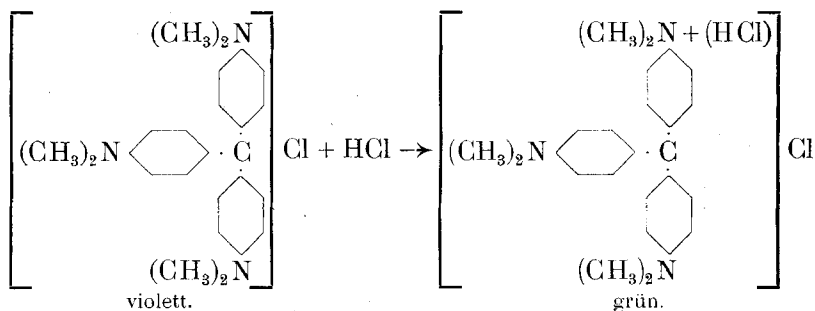
Die Beobachtungen von *Hantzsch*¹⁾, welcher eine Umlagerung der Ammoniumbase (farbig) in das farblose Carbinol annimmt, stellen sich nach unserer Auffassung wie folgt dar²⁾:



„Ammoniumbase“ von *Hantzsch*.

Die unwahrscheinliche Annahme von *Hantzsch*, nach welcher ein Stickstoffatom völlig verschiedene Funktionen von den beiden andern annimmt, ist auf diese Weise unnötig.

3. Die Veränderungen, welche wir beim Versetzen der wässrigen Lösungen der Triphenylmethanfarbstoffe mit Mineralsäure beobachten, finden ihre einfache Erklärung dadurch, dass wir annehmen, mit zunehmender Konzentration der Säure trete diese in den Atomkomplex ein, wodurch stufenweise eine Verschiebung der Farbe stattfindet. Das Beispiel des Kristallviolett erläutert das Gesagte:



¹⁾ B. **32**, 3109 (1899); **33**, 273, 752 (1900); **38**, 2151 (1905); **39**, 2478 (1906).

²⁾ Siehe auch *F. Kehrman*, B. **46**, 2131 (1913); **47**, 1181 (1914); *A. Bernthsen* (Methylenblaubase), A. **230**, 144, 168 (1885).

Durch den Eintritt der Säure in den Komplex scheidet eine der Dimethylamidogruppen als Auxochrom aus. Dadurch entsteht sofort das Spektrum des Malachitgrün. Die Farbverschiebung von Violett nach Grün erscheint unserm Auge bedeutend. Absolut genommen ist sie sehr klein. Das photographisch erkennbare Spektrum derartiger Farbstoffe ist viel grösser als eine Lichtoktave, welche unser Auge allein erkennen kann.

4. Diese schematische Formulierung enthebt uns der Notwendigkeit, Valenzbilder und Formeln zu bringen, welche durchaus unbefriedigend erscheinen müssen¹⁾. Sie besagt nichts über den genaueren inneren Bau des Komplexes. Wir sind aber heute auch noch gar nicht in der Lage, die Verantwortung für genaue Strukturformeln derartiger Stoffe zu übernehmen. Man hat bisher immer angenommen, dass Farbe unzertrennlich mit chinoider Struktur verknüpft sei²⁾. Dieser Glaube zieht sich wie ein roter Faden durch die ganze organische Chemie und es wurde sogar schon angeregt Salze wie Quecksilberjodid und Bleijodid in ein chinoides Schema zu zwingen. Heute aber wissen wir, dass die eigentlichen Chinone ihre Farbe wesentlich andern energetischen Verhältnissen verdanken als die eigentlichen Farbstoffe. Die Untersuchungen von *Lifschitz*³⁾ und *E. C. C. Baly*⁴⁾ haben einwandfrei gezeigt, dass die Absorptionsspektren der beiden Körperklassen grundverschieden sind. Die Farbe entsteht nach den neuen Anschauungen durch Wechselwirkung von Haupt- und Nebervalenzen, wie es *Werner* in seinen Darlegungen über die Lackbildung bei Beizenfarbstoffen angenommen hat. Es muss hier ausdrücklich betont werden, dass das Auftreten der Farbe bei den Triphenylmethanfarbstoffen nicht als eine Folge der Ionisierung angesehen wird. Die Ionisierung dieser Produkte muss als eine Zufälligkeit betrachtet werden. Wie diese Erscheinungen im Formelbilde auszudrücken sind, entzieht sich unseren heutigen Kenntnissen, aber jede starre Formulierung wird kein korrektes Bild geben. Die *J. Stark*'schen und *Rutherford*'schen Atommodelle zeigen uns, dass ein Molekül wie jenes der Triphenylmethanfarbstoffe ein ausserordentlich kompliziertes Gebilde darstellen muss.

¹⁾ *Kauffmann*, Valenzlehre, S. 480.

²⁾ *Hantzsch*, *Kehrman*, *Nietzki*, *Kauffmann*, Literatur sehr bedeutend.

³⁾ *Z. wiss. Phot.* **16**, 101, 269 (1916); *B.* **50**, 907 (1917).

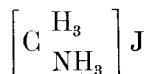
⁴⁾ *C.* 1906. I. 1231.

Die Kraftfelder der Elektronen verursachen die Absorption gewisser Lichtarten. Mehr kann heute nicht gesagt werden¹⁾.

Die oben geäußerten Ansichten finden in *Werners* Darstellungen eine absolute Parallele. Z. B. schreibt *Werner*²⁾ Methylammoniumjodid wie folgt:



Er sagt: „Das Jodatomb bleibt, auch nach Aufhebung seiner direkten Bindung mit Kohlenstoff, valenzchemisch diesem zugehörig, und das Stickstoffatom ist in den Additionsverbindungen durch eine Nebervalenz an den Kohlenstoff gebunden. Die Absättigung der Jodvalenz, die infolge der Besetzung sämtlicher Koordinationsstellen des Kohlenstoffes nicht mehr in der ersten Sphäre des Kohlenstoffes erfolgen kann, findet jetzt in einer ausserhalb der ersten Sphäre befindlichen Stelle statt. . . . Eine spezielle strukturelle Auflösung der Formel



lässt sich auf experimentellem Wege nicht entscheiden, und es erscheint überhaupt zweifelhaft, ob eine Fragestellung im Sinne der obigen strukturellen Auflösungen berechtigt ist³⁾. Ich neige zur Ansicht, dass dies nicht der Fall ist.“

Wir haben vorher betont, dass die Triphenylmethanfarbstoffe im stärksten Masse befähigt sind, die verschiedensten Moleküle zu addieren. Die Annahme dürfte berechtigt sein, dass der Kristallwassergehalt des Kristallviolett und ähnlicher Farbstoffe als Einlagerungsverbindungen im *Werner*'schen Sinne zu deuten ist. Das Kristallviolett mit 12 Molekülen Kristallwasser entspricht den einfachen Maximalhydraten. Diese treten bei den Magnesium-, Zink-, Calcium- und anderen Salzen ebenfalls auf. Die Analogie mit den Triphenylmethanfarbstoffsalzen ist somit vollständig⁴⁾. Das Kristallwasser dieser Farbstoffe ist sehr verschieden stark ge-

¹⁾ Wie ausserordentlich vorsichtig wir mit Valenzbildern umgehen müssen, zeigt das Beispiel von *Lifschitz*, Z. wiss. Phot. **16**, 280 (1916). Er diskutiert allen Ernstes eine neue Valenzformel des Indigo, übersieht aber, dass dieser Körper bimolekular ist. Monomolekularer Indigo ist kupferrot.

²⁾ In dem oben angef. Buch, S. 50.

³⁾ *Werner* gibt drei Auflösungen; loc. cit. S. 51.

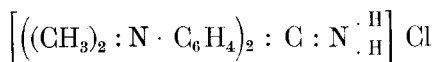
⁴⁾ *Werner*, S. 208, 209.

bunden. Das letzte Molekül Wasser lässt sich nur sehr schwierig entfernen. Wir haben versucht, aus dem Neufuchsin durch wochenlanges Erhitzen im Vakuum alles Wasser bei 120° auszutreiben. Gewichtskonstanz wurde erst nach 14 Tagen erreicht, dabei wurde das ursprünglich bronzierende Pulver hell rotbraun, aber auch bei längerem Erhitzen nicht farblos. Es ist also noch nicht möglich, zu entscheiden, ob das vollständig wasserfreie Fuchsinchlorid eine andere Färbung zeigt, als das hydratisierte.

Auf Grund der oben auseinandergesetzten Anschauungen ist es nun möglich, alle sogenannten chinoiden Farbstoffe (Azofarbstoffe ausgenommen) einheitlich darzustellen. Wir schreiben:

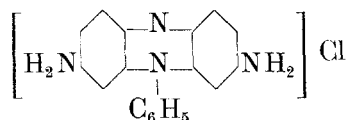
a) *Diphenylmethanfarbstoffe.*

Beispiel Auramin OO¹⁾:



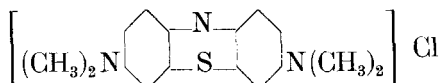
b) *Azine.*

Beispiel Phenosafranin²⁾:



c) *Thiazine.*

Beispiel Methylenblau³⁾:



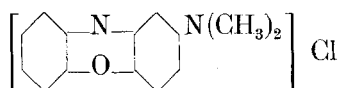
¹⁾ Rosenstiel, Bl. [2], 9, 117 (1868); B. 9, 441 (1876); E. und O. Fischer, A. 194, 242 (1878); B. 11, 179 (1878); B. 26, 2221 (1893); Hantzsch, B. 32, 3109 (1899); 33, 253, 277, 752 (1900); v. Baeyer, B. 28, 569 (1895); Villiger, B. 45, 2910 (1912); v. Baeyer und Villiger, B. 38, 569 (1905); A. 354, 151 (1907); Willstätter, B. 41, 1456 (1908); Kauffmann, B. 45, 781 (1912); Pfeiffer, A. 383, 97 (1911); A. 412, 253 (1917); Kehrman, B. 51, 468 (1918); (chinoide Struktur) Stock, J. pr. [2], 47, 401 (1893); B. 33, 318 (1900); (benzoide Struktur) Grandmougin, B. 47, 2127 (1914); A. 381, 234 (1911); Graebe, B. 20, 3262 (1887); B. 32, 1681 (1899); Farbe wird durch Zersplitterung der Valenz bedingt, Kauffmann, B. 45, 781 (1912); B. 46, 3801 (1913).

²⁾ Kehrman, B. 46, 2131, 2801 (1913); 47, 1181 2156 (1914); 41, 2341 (1908); A. 322, 1 (1902); Ch. Ztg. 14, 508 (1890).

³⁾ Bernthsen, A. 230, 144, 168 (1885).

d) Oxazine.

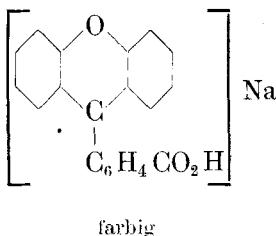
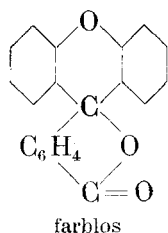
Beispiel Dimethylamidooxazin¹⁾:



Bei allen diesen Farbstoffklassen nehmen wir an, dass das Chlor sich in der äusseren Sphäre befindet. Wir schreiben das eigentliche Farbstoffmolekül als Komplex und verzichten auf ein starres Valenzbild. Immerhin möchten wir hinzufügen, dass die Farbenverschiebung, welche man beim Versetzen von Safraninen mit überschüssiger Mineralsäure in wässriger Lösung beobachtet, genau gleich veranschaulicht werden kann wie beim Kristallviolett. Auch die leichtlösliche Base des Methylenblau kann analog der *Hantzsch'schen* Ammoniumbase formuliert werden. Im Gegensatz zu der Fuchsinbase ist sie recht beständig, bei längerem Stehen zersetzt sie sich²⁾.

e) Xanthenfarbstoffe.

Beispiel Phenolphthalein³⁾:



Es würde zu weit führen, alle möglichen Farbstoffklassen aufzuzählen, welche sich nach dieser Theorie darstellen lassen. Wir möchten nur betonen, dass es auch möglich ist, die *Willstätter'schen* Blütenfarbstoffe als komplexe Benzopyriliumsalze zu formulieren.

Kritische Bemerkungen.

1. Zu den Diphenylmethanfarbstoffen.

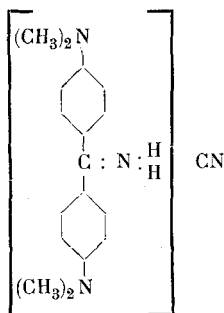
Die Auraminbase ist vollständig farblos. Sie fällt aus der gelben wässrigen Lösung des salzsauren Salzes auf Zusatz von

¹⁾ Dieselben Literaturstellen wie für Thiazine.

²⁾ Siehe *Bernthsen*, A. **230**, 144 (1885).

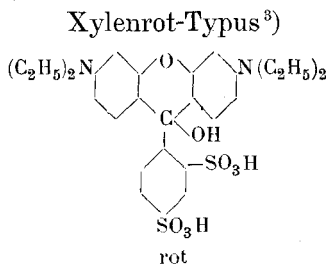
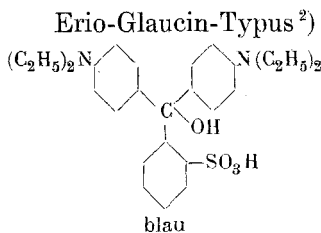
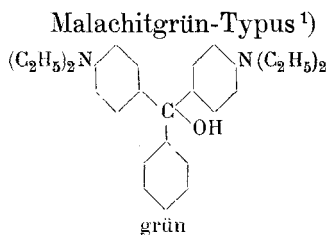
³⁾ Vgl. die Arbeiten von *Hantzsch*, *Kehrmann*, *Nietzki*, *Kauffmann*.

Natronlauge augenblicklich farblos aus, im Gegensatz zu der Rosanilinbase, welche immer ganz schwach rosa gefärbt ist und sich erst nach einigen Sekunden ausscheidet. Ferner ist das Cyanid des Auramins goldgelb und in Wasser schwer löslich. Es hat folgende Konstitution:



2. Zu den Triphenylmethanfarbstoffen.

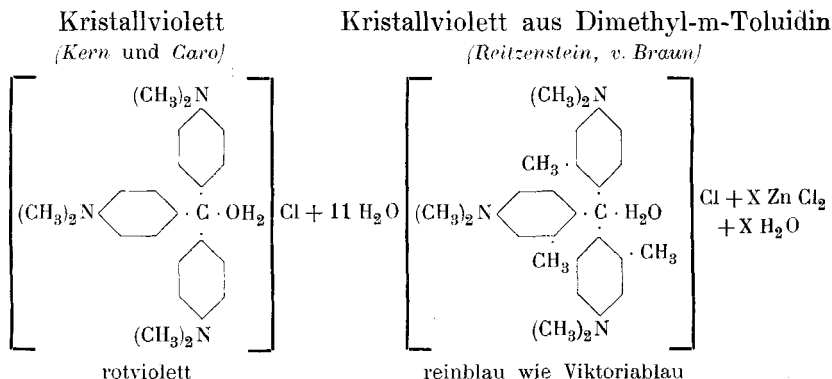
Die Verschiebung der Nuance wird durch saure, basische oder auch völlig neutrale Substituenten bedingt. Auch die als sogenanntes „Auxochrom“ wirkungslose Sulfogruppe übt je nach der Stellung im Molekül einen bedeutenden Einfluss aus. Folgende Beispiele erläutern das Gesagte:



¹⁾ Doebner, A. **217**, 253 (1883).

²⁾ T. Sandmeyer. D. R. P. 89 397.

³⁾ Steiner, D. R. P. 205 758.



Wie sehr die Anschauung, dass chinoide Struktur die Farbe bedinge, die Chemiker beherrscht, zeigt unter anderm eine Bemerkung von *Doebner* (loc. cit.). Er sagt, dass sich die Base des Malachitgrün im ersten Augenblicke farblos in verdünnter Salzsäure auflöse, und dann „in Folge von Wasserabspaltung“ grün werde. Der analytische Befund zeigt aber, dass im Gegenteil Wasser aufgenommen wurde, und dass es, wie schon *Doebner* fand, unmöglich ist, dieses Wasser vom Molekül zu trennen. Genau das Gleiche gilt für das Rosanilin, Kristallviolett und die andern Farbstoffe.

Zürich, Technisch-chemisches Laboratorium,
Eidg. Technische Hochschule, 15. Juni 1918.

Zur Aufklärung der Heumann'schen Fuchsinsynthese

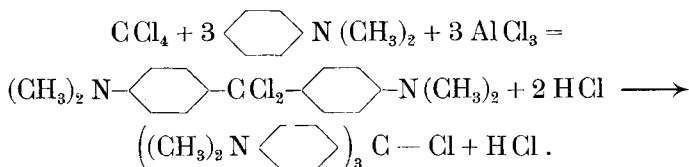
von

Hans Eduard Fierz und Hartmann Koechlin.

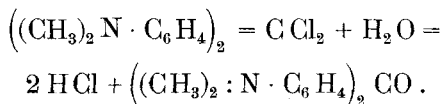
(18. VI. 18.)

Die Beobachtungen, welche *Heumann* in seinen beiden D. R. P. 66 511 und 68 976 niedergelegt hat, veranlassten uns zu einem genaueren Studium dieser Reaktion. Wir wurden durch eine Untersuchung von *T. Sandmeyer* dazu angeregt und wir möchten ihm hiemit unsern besten Dank dafür aussprechen, dass er uns die Bearbeitung und Veröffentlichung dieses Themas überlassen hat.

Die ursprüngliche *Heumann'sche* Reaktion bestand in der Wechselwirkung zwischen Aluminiumchlorid, Tetrachlorkohlenstoff und einem tertiären Amin, z. B. Dimethylanilin. Dabei entstand sofort Kristallviolett oder ein analoges Produkt. Verwendet man an Stelle des Amines ein Phenol, so entstehen Rosolsäure-ähnliche Produkte. Das nicht substituierte Anilin gibt keine Farbstoffe. Der Reaktionsverlauf wurde nicht aufgeklärt, obschon vermutet werden durfte, dass er folgendes Schema hat:



Wir nehmen an, es entstehe primär das Ketochlorid, welches sich sofort mit überschüssigem Amin zum Farbstoff kondensiere. Es ist uns gelungen, diese Annahme sehr wahrscheinlich zu machen. Zwar konnten wir das Ketochlorid nicht isolieren, da es leicht zersetzlich ist. Dagegen gelang uns durch Einwirkung von Wasser auf diese Substanz der Nachweis der dazu gehörigen Ketone:



Die auf diese Weise erhaltenen Mengen von *Michler'schem* Keton sind sehr gering, weil die Farbstoffbildung mit grosser Schnelligkeit erfolgt. Dagegen gelingt überraschender Weise die Isolierung des Ketones in vorzüglicher Ausbeute, wenn man statt Dimethylanilin Azetanilid verwendet. Die glatte Bildung des Diazetyldiamidobenzophenons (4, 4') erlaubt es, das sonst schwer zugängliche 4, 4'-Diamidobenzophenon¹⁾ in grosser Reinheit darzustellen.

Leider versagt diese Methode bei andern Azetylaminen. Dagegen macht das Dimethylmetatoluidin eine Ausnahme unter den Alkylderivaten des Anilins. Auch hier ist die Ausbeute an Keton sehr gering, es erfolgt aber die Bildung des entsprechenden Triphenylmethanfarbstoffes in ausgezeichneter Ausbeute. Die meta-

¹⁾ 4, 4'-Diamidobenzophenon: *Staedel*, B. **11**, 1747 (1878); *Wichelhaus*, B. **19**, 110 (1886); **22**, 988 (1889); *Georgievics*, B. **38**, 110 (1905); *H. Biltz*, A. **296**, 226 (1897); *Wichelhaus*, D. R. P. 39 958.

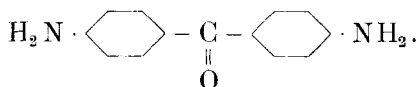
ständigen Methylgruppen erleichtern diese ungemein. Die leichte Ersetzbarkeit des Wasserstoffatoms in 4-Stellung findet ihre Parallele in der glatten Bildung von Azofarbstoffen aus meta-Toluidin.

Unsere Absicht war eigentlich, aus den diazetylierten Keto-chloriden und Aminen neue, gemischte Triphenylmethanfarbstoffe herzustellen. Es zeigte sich aber, dass die gefundenen Produkte nur insofern interessant sind, als sie des eigentlichen Farbstoffcharakters entbehren; sie sind alle gleichmässig grau. Bei der Verseifung der Azetylgruppe wird ferner immer ein grosser Teil des Farbstoffes zerstört, allerdings erhält man daneben die entsprechenden farbigen Triphenylmethanderivate. Die Analyse ergibt sehr unbestimmte Zahlen, die Körper enthalten neben Kristallwasser, Chlorzink, Amin und wahrscheinlich noch Salz als Bestandteil des Moleküls. Dieser unbefriedigende Befund hat uns dann veranlasst, den inneren Gründen hiefür nachzugehen. Das Resultat unserer Betrachtungen findet sich in der vorhergehenden Abhandlung.

Bei dieser Gelegenheit prüften wir auch die Verwendbarkeit des 4,4'-Diamidobenzophenons als Azokomponente. Seit den Untersuchungen von *Wichelhaus*¹⁾ ist dieser Körper nie mehr benutzt worden. Wir liessen die Tetrazoverbindung des Benzophenons auf solche Komponenten einwirken, welche 1886 noch nicht bekannt waren. Die meisten der erhaltenen Farbstoffe bieten keinerlei Interesse, nur als Entwickler auf der Baumwollfaser gibt die neue Komponente gute Resultate. Der β -Naphtholazofarbstoff zeigt eine ähnliche Nuance wie das bekannte p-Nitranilinrot, die Kombination mit Naphtol A. S. (Anilid der 2,3-Oxynaphtoësäure) dagegen übertrifft an Schönheit, Licht- und Sublimationsechtheit alle ähnlichen Kombinationen und wetteifert mit Alizarin-Blau-sch. Das 4,4'-Diamidobenzophenon verhält sich hier nicht mehr wie ein Monamin, sondern es steht durch die Verknüpfung von zwei Benzolkernen durch eine CO-Gruppe zwischen dem Anilin und dem Benzidin.

Experimenteller Teil.

4,4'-Diamidobenzophenon.

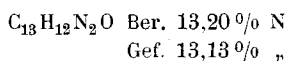


¹⁾ B. 19, 110 (1886); 22, 988 (1889).

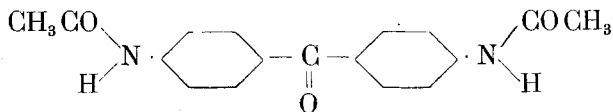
9 gr pulverisiertes Acetanilid werden in einem weiten, mit Rührwerk versehenen Reagenzglas mit 12 gr pulverisiertem Aluminiumchlorid vermischt. Von selbst, oder nach gelindem Anwärmen tritt heftige Reaktion ein und unter starker Erwärmung bildet sich das Additionsprodukt von Acetanilid und Aluminiumchlorid als braune Flüssigkeit. Nachdem auf ca. 30° abgekühlt worden ist, werden unter starkem Rühren 10 gr Tetrachlorkohlenstoff zugegeben. Durch äussere Kühlung lässt man die Temperatur nicht über 30° steigen, da sich sonst leicht Fuchsin bildet. Unter starker Salzsäureentwicklung färbt sich die Masse allmählich rot und wird zähe. Das Ende der Reaktion lässt sich daran erkennen, dass die Salzsäureentwicklung aufhört und das Produkt einen grünlichen Metallglanz annimmt. Nun wird das Ketochlorid auf ca. 300 ccm Eiswasser gegossen, wo es sich unter starkem Aufbrausen zersetzt. Man kocht auf, um die Zersetzung des Chlorides zu vervollständigen und um unverändertes Acetanilid in Lösung zu bringen. Der anfangs harzige Rückstand wird allmählich kristallin. Er wird heiss abfiltriert und mit 15 ccm Schwefelsäure 1 : 1 bei 110—115° verseift. Die schwefelsaure Lösung wird mit 150 ccm Wasser verdünnt und das Amidoketon mit Ammoniak gefällt. Es scheidet sich in Nadeln aus, die oft durch Spuren von Fuchsin gerötet sind, und wird aus Alkohol umkristallisiert.

Bei gutem Verlauf der Operation beträgt die Ausbeute ca. 60%.

Das 4, 4'-Diamidobenzophenon kristallisiert in weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 241°.

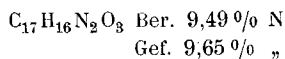


4, 4'-Diacetyldiamidobenzophenon.

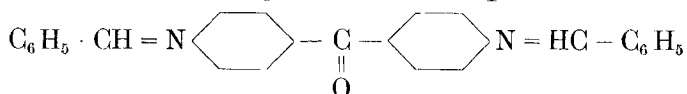


4, 4'-Diamidobenzophenon wird in überschüssigem Eisessig gelöst und die Lösung auf dem Wasserbade eingedampft. Das gebildete Acetylprodukt wird aus Alkohol umkristallisiert.

Der Körper kristallisiert in weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 237°.

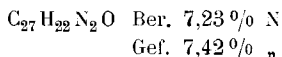


4, 4'-Dibenzylidendiamidobenzophenon.



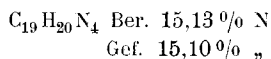
Ein Teil Diamidobenzophenon wird mit einem Teile Benzaldehyd vermischt. Die breiige Masse wird auf dem Wasserbade erwärmt und erstarrt bald unter Wasseraustritt zu einem kristallinen Produkt. Nach ca. 10 Minuten ist die Umsetzung beendet. Überschüssiges Benzaldehyd wird durch rasches Auswaschen mit Alkohol entfernt, und die Benzylidenverbindung aus Benzol umkristallisiert.

Sie wird so in kleinen weissen Nadeln erhalten, die bei 194° schmelzen.

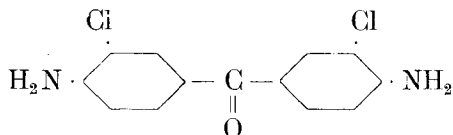


Phenylhydrazon des 4', 4-Diamidobenzophenons.

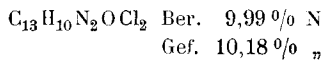
Zwei Teile Diamidobenzophenon werden mit einem Teil Phenylhydrazin eine Viertelstunde auf dem Wasserbade erwärmt. Unter Wasseraustritt bildet sich das Hydrazon, das nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol rein erhalten wird. Es kristallisiert in kleinen, leicht rosa gefärbten Nadeln, die bei 240° schmelzen.



4, 4'-Diamido-3, 3'-dichlorbenzophenon.



Das Keton wurde analog dem obigen hergestellt aus 8 gr o-Chloracetanilid, 15 gr Aluminiumchlorid und 8 gr Tetrachlorkohlenstoff. Die Aufarbeitung geschah in derselben Weise. Auch nach wiederholtem Lösen in Säure und Fällen in Ammoniak scheidet sich das Keton harzig aus. Einzig durch Kristallisation aus Nitrobenzol konnte es als gelbes kristallines Pulver erhalten werden. Das den Kristallen noch anhaftende Nitrobenzol wurde durch Auswaschen mit Alkohol entfernt.



Tetramethyldiamidobenzophenon. (*Michler'sches Keton.*)

1. 12 gr Dimethylanilin werden in einem weiten, mit Rührwerk versehenen Reagensrohre mit 20 gr pulverisiertem Aluminiumchlorid vermischt. Unter starker Erwärmung verflüssigt sich die Masse zu einem dunkelbraunen Brei. Bei ca. 30° werden unter Rühren langsam 10 gr Tetrachlorkohlenstoff zugegeben, wobei die Farbe des Reaktionsproduktes in Dunkelgrün umschlägt. Man erhitzt 10 Minuten auf 50° und giesst die Masse auf zirka 300 ccm Eiswasser, wo sie sich mit blaugrüner bis violetter Farbe löst. Man macht mit Natronlauge alkalisch und destilliert das überschüssige Dimethylanilin mit Wasserdampf ab. Aus dem Rückstand wird das *Michler'sche Keton* mit Äther extrahiert und aus Benzol umkristallisiert. Es können so nur 0,5—1 gr Keton erhalten werden.

2. Das Ketochlorid wird wie oben dargestellt. Nach der Zugabe von Tetrachlorkohlenstoff wird über Nacht stehengelassen, am andern Tage ca. 1 Stunde auf 50° erhitzt und das Reaktionsprodukt in 300 ccm verdünnte Salzsäure gegossen. Aus dieser Lösung wird das Keton mit Äther extrahiert und aus Benzol umkristallisiert. Auch so konnten nur 0,5—1 gr erhalten werden. Durch Ändern der Versuchsbedingungen liess sich die Ausbeute nicht erhöhen.

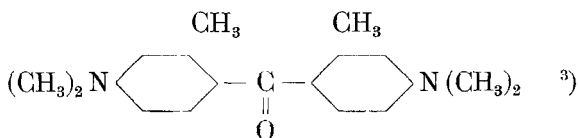
Das Keton stimmt mit dem von *Michler*¹⁾ beschriebenen völlig überein. Es kristallisiert in gelblichen Nadeln oder Blättchen und schmilzt bei 177°.

C₁₇H₂₀N₂O Ber. 10,07 0/0 N

Gef. 10,11 0/0 „

Das *Tetraäthylamidobenzophenon*²⁾ wurde analog dem *Michler'schen Keton* darzustellen versucht, konnte aber nur in Spuren, die knapp zu einer Schmelzpunktbestimmung ausreichen, erhalten werden. Das Diäthylanilin wurde entweder unverändert zurückgewonnen oder es bildete sich Farbstoff.

4, 4'-Tetramethyldiamido-2, 2'-dimethylbenzophenon.



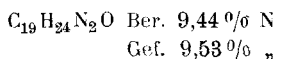
¹⁾ B. 9, 716 (1876).

²⁾ B. 9, 1914 (1876).

³⁾ J. pr. [2] 71, 114 (1905).

Wie bei der Darstellung von *Michler'schem Keton* wurden 12 gr Dimethyl-m-toluidin mit 15 gr Aluminiumchlorid vermischt. Es resultiert ein grünbrauner Brei, zu dem bei ca. 30° 8 gr Tetrachlorkohlenstoff langsam zugegeben werden. Die Farbe schlägt dabei in blaugrün um. Das Produkt wird in 300 ccm Eiswasser gegossen. Aus der dunkelblauen Lösung scheidet sich das Keton nach einigem Stehen als weisses Pulver ab, das aus Alkohol in weissen Blättchen kristallisiert und aus Benzol als weisses kristallines Pulver vom Schmelzpunkte 196° erhalten wird.

Es konnten so nur ca. 0,3 gr erhalten werden. Auch nach Verfahren, wie sie beim *Michler'schen Keton* angewendet wurden, konnten keine besseren Ausbeuten erlangt werden.



Disazofarbstoff aus Diamidobenzophenon und β -Naphtol.

1. 10,6 gr Diamidobenzophenon werden in 25 ccm Salzsäure (18° Bé) gelöst und bei 0° mit einer Lösung von 8 gr Natriumnitrit versetzt. Das Ganze wird auf 160 ccm verdünnt. Davon werden 24 ccm mit 55 gr essigsaurer Stärke-Tragantverdickung und 8 gr Natriumacetat versetzt und mit Wasser auf 100 ccm gestellt.

2. 18 gr β -Naphtol werden in 18 ccm Natronlauge (36° Bé) und 150 ccm heissem Wasser gelöst und mit 50 ccm Türkischrotöl 1 : 1, 4 gr Brechweinstein und 5 gr Glycerin versetzt. Die Lösung wird mit Wasser auf einen Liter verdünnt. Damit wird das Tuch getränkt, ausgepresst und getrocknet, sodass die Gewichtszunahme ca. 100% beträgt.

Auf dem so mit dem β -Naphtolklotz imprägnierten Tuch wird in der Druckmaschine der Farbstoff erzeugt. Die Nuance ist ein leuchtendes Orangerot.

Disazodiamidobenzophenon und Naphtol A. S.

Die Farbe wird wie mit β -Naphtol erzeugt. Die Nuance ist ein leuchtendes, blaustichiges Rot.

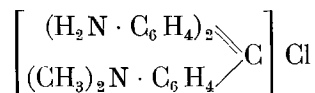
Auf dieselbe Weise wurden Färbungen gemacht mit p-Nitranilin, Diamidodiphenylmethan, Benzidin und Dianisidin. Die so erzielten Nuancen sind:

p-Nitranilin	+ β -Naphtol:	gelbstichiges Rot
p- „	+ Naphtol A. S.:	rot

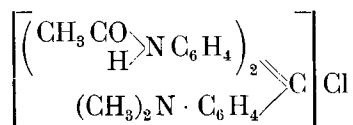
Diamidodiphenylmethan	+ β -Naphtol:	trübes Rotbraun
"	+ Naphtol A. S.:	" "
Benzidin	+ β -Naphtol:	braunviolett
"	+ Naphtol A. S.:	violett
Dianisidin	+ β -Naphtol:	blauviolett
"	+ Naphtol A. S.:	blau

Die Farbstoffe aus Diamidodiphenylmethan zersetzen sich zum Teil in essigsaurer Lösung und liefern ein schmutziges Braun.

Di-amido-dimethylamido-triphenylmethylechlorid.



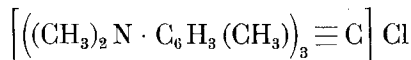
Zu dem wie oben dargestellten Ketochlorid werden unter Rühren 2,7 gr Dimethylanilin gegeben, wobei sich die Masse violett färbt. Nach beendigtem Farbumschlag wird das Produkt auf Eiswasser gegeben und aufgekocht. Es tritt vollständige Lösung ein. Der diacetylierte Farbstoff:



kann mit Kochsalz gefällt werden. Er färbt Seide und Wolle grau an.

Wird aus der Lösung nach Entfernung des überschüssigen Dimethylanilins die Farbbase gefällt und mit Schwefelsäure verseift, so erhält man den freien Farbstoff, der Seide und Wolle violett färbt.

Hexamethylamido-m-tritoluylmethylechlorid¹⁾.



13 gr Dimethyl-m-toluidin werden mit 16 gr Aluminiumchlorid zur Reaktion gebracht. Zu der dunkelbraunen flüssigen Masse werden bei ca. 30° 8 gr Tetrachlorkohlenstoff gerührt und sodann weitere 7 gr Dimethyl-m-toluidin zugegeben. Die Farbe schlägt hierbei in dunkelblau um. Nachdem eine Stunde auf 150° erwärmt wurde, wird die Masse in Wasser gegossen und auf-

¹⁾ Reitzenstein, J. pr. [2], 71, 121 (1905).

gekocht. Die dunkelblaue Lösung wird alkalisch gemacht und das unveränderte Dimethyl-m-toluidin mit Wasserdampf abgetrieben. Die hinterbleibende Farbbase wird in verdünnter Salzsäure gelöst und der Farbstoff mit Chlorzink gefällt. Er wird durch wiederholtes Lösen und Fällen gereinigt und färbt Wolle und Seide in reinen blauen Tönen an.

Zürich, Technisch-chemisches Laboratorium,
Eidg. Technische Hochschule, 15. Juni 1918.

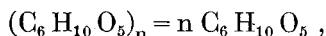
Sur la transformation de la lévoglucosane en dextrine

par

Amé Pictet.

(10. VII. 18.)

Dans une précédente communication¹⁾, nous avons montré, M. Jean Sarasin et moi, que l'amidon et la cellulose se convertissent tous deux en *lévoglucosane*, $C_6H_{10}O_5$, lorsqu'on les distille sous pression réduite. Cette transformation pouvant être envisagée comme une simple dépolymérisation, s'effectuant selon l'équation



nous avons d'autre part²⁾ manifesté l'intention de chercher à réaliser la réaction inverse, en soumettant la lévoglucosane à l'influence des agents polymérisants. M. Sarasin ayant quitté mon laboratoire, j'ai poursuivi seul l'exécution de ce programme. Elle s'est montrée plus facile que je n'osais l'espérer; j'ai trouvé, en effet, que la polymérisation de la lévoglucosane est aussi aisée que l'opération contraire, et qu'elle peut avoir lieu comme elle par la simple action de la chaleur. Il n'y a point, il est vrai, régénération de l'amidon ou de la cellulose, mais formation d'un

¹⁾ Helv. 1, 87 (1918).

²⁾ C. R. 166, 38 (1918).

terme intermédiaire, dont la grandeur moléculaire correspond à la formule $(C_6H_{10}O_5)_4$ et qui, ainsi qu'on le verra plus loin, est une *dextrine*.

Lorsqu'on chauffe rapidement la lévoglucosane, elle fond, ainsi qu'il a été dit dans notre première note, à 180° ; puis le liquide reste limpide jusqu'à 270° environ, température à laquelle se produit une violente décomposition, avec formation d'eau, d'acides formique et acétique, d'acétone et de phénols. Un tout autre phénomène a lieu si l'on maintient la glucosane fondue à la température intermédiaire de 240° . Au bout d'un temps qui varie d'une demi-heure à une heure, on voit le liquide devenir visqueux et se boursoufler en se colorant en brun. Il n'y a ni dégagement gazeux ni changement de poids. La substance ne cristallise plus par refroidissement, mais se prend en une masse amorphe, dure et friable; celle-ci, à côté de lévoglucosane non transformée et de divers produits de décomposition, contient un nouveau corps, que l'on peut facilement isoler en dissolvant la masse dans l'eau froide et en ajoutant de l'alcool; il se dépose alors en flocons plus ou moins colorés, tandis que la lévoglucosane et les autres impuretés restent en solution. En répétant cette opération plusieurs fois, et en faisant bouillir les solutions aqueuses avec du charbon animal, on parvient à obtenir le nouveau composé à l'état parfaitement incolore.

Mais cette purification est longue et le rendement faible. La transformation est restée incomplète, ce qui doit être attribué sans doute au fait que la température de polymérisation de la lévoglucosane (240°) est trop rapprochée de sa température de décomposition (270°). Aussi ai-je cherché à l'abaisser par l'emploi de catalyseurs. Après quelques essais infructueux, j'ai trouvé dans le *platine* l'adjuvant dont j'avais besoin. Si, avant de chauffer la lévoglucosane, on la mélange avec une très faible quantité (un 100° ou même un 300° de son poids) de noir de platine, on voit la polymérisation commencer en même temps que la fusion de la substance. Il suffit de maintenir celle-ci à la température de 180° pour que la transformation soit terminée en quelques minutes. On la voit débiter aux points où les parcelles de métal sont attachées aux parois du vase, et se propager de là dans toute la masse du liquide, qui se convertit en une matière solide, homogène et presque incolore. Celle-ci ne contient plus ni glu-

J'estime donc que l'on peut considérer la formule $(C_6H_{10}O_5)_4$ comme représentant bien la grandeur moléculaire du produit de polymérisation.

Les solutions aqueuses du nouveau composé sont gommeuses, insipides et neutres au tournesol. Elles sont fortement *dextrogynes*; la polymérisation entraîne donc un changement de signe du pouvoir rotatoire. Quant à la valeur de celui-ci, les nombreuses déterminations que j'en ai faites ne m'ont pas conduit à des chiffres très constants. Il semble varier quelque peu avec la température à laquelle la substance a été portée, et être d'autant plus élevé que cette température est restée plus basse (racémisation?). Voici les résultats de deux de ces déterminations:

I. Substance préparée à 180°:

$$c = 1,555 \quad l = 1 \text{ dm} \quad \alpha = + 1,74^{\circ}$$

II. Substance préparée à 200°:

$$c = 3,456 \quad l = 0,25 \text{ dm} \quad \alpha = + 0,92^{\circ}$$

I	II
$[\alpha]_D + 111,9^{\circ}$	$+ 106,5^{\circ}$

Le produit de polymérisation n'est pas coloré par l'iode. Sa solution aqueuse n'est pas précipitée par le sulfate de soude, l'acide gallique, l'acétate de plomb ou l'eau de brome. Il ne réduit la solution de Fehling que faiblement et après une longue ébullition. Il ne fermente pas avec la levure de bière. Chauffé avec de l'acide sulfurique dilué, il se convertit en glucose (point de fusion de l'osazone 204°).

Ces propriétés sont celles qui caractérisent, d'une manière générale, les *dextrines*, et le nouveau composé doit indubitablement être rangé parmi les nombreux corps que l'on a réunis sous cette dénomination. Est-il identique à l'une des dextrines que l'on a obtenues par hydrolyse de l'amidon, du glycogène ou de la cellulose? Je ne saurais le dire actuellement. Il se distingue de la plupart d'entre elles par son poids moléculaire peu élevé et par son pouvoir rotatoire relativement faible. Il diffère, en outre, de l'amylodextrine et de l'érythrodextrine par le fait qu'il n'est pas coloré par l'iode; des maltodextrines par son pouvoir réducteur presque nul; des dextrines α et β par sa plus grande solubilité dans l'eau et par l'absence de la saveur sucrée. Il se rapproche davantage de certaines *achroodextrines*, et en particulier de l'une de celles que l'on obtient dans l'hydrolyse de

l'amidon par l'acide oxalique, et à laquelle *Wacker*¹⁾ et *von Friedrichs*²⁾ ont cru pouvoir assigner aussi la formule $(C_6H_{10}O_5)_4$; toutefois le pouvoir rotatoire de cette dernière dextrine est notablement plus fort ($162,6^\circ$).

Le corps que j'ai obtenu présente également certaines analogies avec les dextrines dites *artificielles* qui ont été préparées par *Musculus et Meyer*³⁾ et par *Grimaux et Le Fèvre*⁴⁾ en traitant le glucose par les acides sulfurique ou chlorhydrique, et qui possèdent un pouvoir rotatoire peu élevé ($97,5^\circ$ et 131 à 134°). Mais ces deux auteurs s'accordent à attribuer à leurs produits une grande hygroscopicité et un poids moléculaire correspondant à la formule $(C_6H_{10}O_5)_3$.

La question de l'identité de la nouvelle dextrine avec l'une ou l'autre de celles qui ont été décrites jusqu'ici ne saurait donc être résolue par mes observations. Ce qu'il me semble ressortir plus clairement de celles-ci, c'est la facilité inattendue avec laquelle la lévoglucosane, anhydride interne du dextrose, subit une première polymérisation, dès 180° , sous l'influence du noir de platine. J'ai l'intention de rechercher si, par la même voie de la catalyse, et à des températures supérieures, la polymérisation pourra être poussée plus loin. J'ai déjà pu constater que, lorsqu'on chauffe la dextrine à 250° avec du noir de platine très actif, elle se convertit partiellement en une substance qui n'est plus soluble dans l'eau, mais qui se dissout un peu dans la liqueur de Schweizer.

Genève, Laboratoire de Chimie organique
de l'Université, juillet 1918.

1) B. **42**, 2675 (1909).

2) C. **1914**, I, 761.

3) Bl. [2] **35**, 368 (1881).

4) C. R. **103**, 146 (1886).

Untersuchungen über den Einfluss von Temperatur und Konstitution auf die Geschwindigkeit der Ester-verseifung durch Wasserstoffkatalyse

von

Friedrich Bürki.

(9. VII. 18.)

1. Einleitung.

Über die Geschwindigkeit der Esterverseifung liegen Untersuchungen vor von *Warder*¹⁾, *Ostwald*²⁾, *Trey*³⁾, *Reicher*⁴⁾, *Arrhenius*⁵⁾, *Spohr*⁶⁾, *de Hemptinne*⁷⁾ und *Löwenherz*⁸⁾. Die beiden letztgenannten Autoren hatten gefunden, dass diese Geschwindigkeit unter dem katalytischen Einfluss von Basen, also von Hydroxylionen, etwa 1400 mal so gross ist als unter demjenigen von Säuren, also von Wasserstoffionen derselben Äquivalentkonzentration.

Ferner ergibt sich aus den erwähnten Arbeiten, dass bei der Verseifung mit Säuren vor allem die Natur der im Ester enthaltenen Säure von Einfluss ist auf den Zerfall; sowohl *de Hemptinne* wie auch *Löwenherz* beschränkten sich auf die Verseifung mit 0,1-n. Salzsäure; ersterer arbeitete bei 25°, letzterer bei 40°.

2. Zweck vorliegender Arbeit.

Der Zweck der vorliegenden Untersuchung war

- a) den Einfluss verschiedener Mineral-Säuren,
 - b) den Einfluss verschiedener Konzentrationen ein- und derselben Säure,
 - c) den Einfluss der Konstitution der den Ester bildenden Carbonsäure,
 - d) den Einfluss der Temperatur
- auf den Esterzerfall genauer als bisher kennen zu lernen.

¹⁾ B. **14**, 1361 (1881). ²⁾ J. pr. [2] **23**, 209 (1881) und [2] **28**, 449 (1883). ³⁾ J. pr. [2] **34**, 353 (1886). ⁴⁾ A. **228**, 257 (1885). ⁵⁾ Z. ph. Ch. **1**, 110 (1887).

⁶⁾ Z. ph. Ch. **2**, 194 (1888). ⁷⁾ Z. ph. Ch. **13**, 561 (1894). ⁸⁾ Z. ph. Ch. **15**, 389 (1894).

Von *de Hemptinne* wird der Wert

$$k = 0,001481$$

angegeben bei einer Fehlergrenze von $\pm 1\%$. Mein Resultat stimmt also mit dem seinigen überein.

Die Resultate von Versuchen in zwei andern Kolben sind:

Zeit t	x	$\text{Log} \frac{100}{100-x}$	$k = \frac{1}{t} \cdot \text{Log} \frac{100}{100-x}$
216	52,16	0,32021	0,001482
290	63,06	0,43250	0,001491

Mittel: $k = 0,001487$.

Zeit t	x	$\text{Log} \frac{100}{100-x}$	$k = \frac{1}{t} \cdot \text{Log} \frac{100}{100-x}$
61	18,93	0,09114	0,001492
288	62,98	0,43156	0,001499

Mittel: $k = 0,001495$.

Nehme ich das Mittel aus diesen beiden Werten, so erhalte ich

$$k = 0,001491.$$

Die Differenz zwischen dem niedrigsten Wert ($k = 0,001487$) und dem höchsten ($k = 0,001495$) beträgt nicht ganz $0,6\%$, liegt somit ganz im Bereiche der unvermeidbaren Versuchsfehler.

Um den Einfluss der Säurekonzentration auf die Geschwindigkeit der Saponifikation kennen zu lernen, wurden einige Versuche mit $0,05 - n.$ und $0,2 - n.$ Salzsäure unternommen, deren Resultate in folgenden Tabellen niedergelegt sind.

0,05 - n. HCl

t	x	$\text{Log} \frac{100}{100-x}$	k
132	20,28	0,09843	0,000746
185	28,72	0,13906	0,000752

Mittel: $k = 0,000749$.

0,2 - n. HCl

t	x	$\text{Log } \frac{100}{100-x}$	k
100	52,36	0,32203	0,00322
466	96,88	1,50585	0,00323

Mittel: $k = 0,003220$.

Aus diesen Versuchen ergibt sich, dass die Verseifungsgeschwindigkeit des Äthylacetats sehr nahe der Säurekonzentration proportional ist, ganz analog wie *Ostwald* dies auch bei der Verseifung des Methylacetats gefunden hatte¹⁾.

Der besseren Übersicht halber stelle ich meine Resultate hier nochmals zusammen:

0,05 - n. HCl: $k = 0,000749$

0,10 - n. » : $k = 0,001492$

0,20 - n. » : $k = 0,003220$.

B. Äthylacetat, verseift mit Salpetersäure.

Bei den folgenden Versuchen mit Salpetersäure als Katalysator wurde mit den gleichen Säurekonzentrationen gearbeitet wie bei denjenigen mit Salzsäure.

0,1 - n. HNO_3

t	x	$\text{Log } \frac{100}{100-x}$	k
71	22,11	0,10857	0,001529*)
288	64,00	0,44370	0,001541
300	65,61	0,46354	0,001545
360	72,17	0,55549	0,001539

Das arithmetische Mittel, unter Ausschluss des ersten, jedenfalls zu kleinen Wertes*), beträgt

$k = 0,001542$.

0,05 - n. HNO_3

t	x	$\text{Log } \frac{100}{100-x}$	k
252	34,18	0,18163	0,000721
552	59,78	0,39556	0,000717

Mittelwert: $k = 0,000719$.

¹⁾ J. pr. [2] 28, 471 (1883).

0,2 - n. HNO_3

t	x	$\text{Log} \frac{100}{100-x}$	k
239	78,63	0,67020	0,002804
330	88,13	0,92555	0,002805

Mittelwert: $k = 0,002804$.

Die katalytischen Wirkungen der Salzsäure und der Salpetersäure sind somit annähernd gleich; dasselbe trifft bekanntlich zu für die Geschwindigkeit, mit der sie Rohrzucker invertieren, sowie für ihre Äquivalentleitfähigkeiten. (Siehe *Kohlrausch* und *Holborn*: Das Leitvermögen der Elektrolyte.)

C. Äthylacetat, verseift mit Schwefelsäure.

Die Titrationen wurden ausgeführt ganz wie bei den vorigen Versuchen; das ausfallende Baryumsulfat beeinflusste die Genauigkeit der Titration nicht; nur wurde etwas mehr Indikator verwendet.

0,1 - n. H_2SO_4

t	x	$\text{Log} \frac{100}{100-x}$	k
60	12,94	0,06015	0,001003
69	15,09	0,07104	0,001021
282	48,13	0,28508	0,001011
576	73,90	0,58336	0,001013

Mittelwert: $k = 0,001012$.

0,05 - n. H_2SO_4

t	x	$\text{Log} \frac{100}{100-x}$	k
85	9,18	0,04182	0,000492
289	28,12	0,14339	0,000496

Mittelwert: $k = 0,000494$.

0,075 - n. H_2SO_4

t	x	$\text{Log} \frac{100}{100 - x}$	k
234	33,37	0,17633	0,000753
306	40,81	0,22775	0,000744

Mittel: $k = 0,000749$.

Bei der Schwefelsäure ist die Proportionalität zwischen Konzentration und Verseifungsgeschwindigkeit am deutlichsten ausgeprägt, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

0,1 - n. H_2SO_4 : $k = 0,001012$
 0,075 - n. H_2SO_4 : $k = 0,000749$
 0,05 - n. H_2SO_4 : $k = 0,000494$.

Ich hatte dieses Resultat nicht erwartet; denn gerade bei der Schwefelsäure, wie übrigens auch bei andern zweibasischen Säuren, nimmt die Dissoziation und damit auch das Äquivalentleitvermögen bekanntlich mit wachsender Verdünnung stärker zu, als bei einbasischen Säuren. (Siehe Tabellen in *Kohlrausch* und *Holborn*.)

Dass aber die Konzentration der katalytisch wirksamen Wasserstoffionen nicht konstant sein kann, geht daraus hervor, dass der Dissoziationsgrad niemals in demselben Masse wächst, wie die Verdünnung. Über ein interessantes Beispiel, das diese Verhältnisse an der Borsäure in besonders einleuchtender Weise demonstriert, vergl. *F. Fichter*¹⁾.

6. Versuche bei 30°.

Um den Einfluss der Temperatur auf die Zerfallsgeschwindigkeit des Essigesters zu prüfen, wurden einige Versuche bei 30° ausgeführt. Als Katalysator diente zunächst wieder 0,1 - n. Salzsäure.

0,1 - n. HCl

t	x	$\text{Log} \frac{100}{100 - x}$	k
199	64,02	0,44394	0,002231
241	71,21	0,54071	0,002244
270	75,00	0,60189	0,002229 *)
306	79,33	0,68466	0,002237
490	91,97	1,09528	0,002235

Mittelwert: $k = 0,002237$.

¹⁾ J. Ch. phys. 13, 399 (1915).

Der Wert*) ist wahrscheinlich zu klein, weil ausnahmsweise bei künstlichem Licht titriert werden musste.

Die höhere Temperatur bedingt, wie zu erwarten, eine erheblich grössere Reaktionsgeschwindigkeit, sehr zum Vorteil für meine Versuche, da nun innerhalb derselben Zeit mehr Titrationsen möglich waren.

Um auch hier den Einfluss der Säurekonzentration zu bestimmen, wurde noch ein Versuch mit 0,05-n.HCl angestellt.

0,05-n.HCl

t	x	$\text{Log} \frac{100}{100-x}$	k
228	45,35	0,26241	0,001151
259	50,30	0,30364	0,001173
328	58,36	0,38049	0,001159
510	74,53	5,59397	0,001165
546	76,54	0,62958	0,001153

Mittel: k = 0,001160.

Auch hier geht die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Säurekonzentration proportional.

Der Wunsch, in gegebener Zeit erheblich mehr Versuche durchführen zu können, bewog mich, die Temperatur um weitere zehn Grade, auf 40°, zu erhöhen. Ich wählte gerade diese Temperatur, weil auch *Löwenherz* seine Untersuchungen bei 40° durchgeführt hat.

7. Versuche mit Äthylacetat bei 40°.

0,1-n.HCl

t	x	$\text{Log} \frac{100}{100-x}$	k
40	40,51	0,22556	0,005639
62	55,16	0,34833	0,005618

Mittelwert: k = 0,005629.

Löwenherz berechnet diese Konstante aus den Versuchen von *de Hemptinne* zu

k = 0,0057.

Meine Beobachtung bestätigt somit *Löwenherz'* Berechnung aufs Beste.

0,05 - n. HCl

t	x	Log $\frac{100}{100-x}$	k
118	51,53	0,31453	0,002665
282	82,54	0,75796	0,002688

Mittelwert: k = **0,002676**.

Auch hier bringt die Verdünnung auf das Doppelte einen Rückgang der Zerfallskonstanten auf etwa die Hälfte ihres vorigen Wertes mit sich.

0,1 - n. HNO_3 .

Hier möchte ich zwei Versuche getrennt anführen. Beim ersten wurde der Ester unmittelbar vor der Herstellung der Lösung frisch destilliert; die Resultate waren:

t	x	Log $\frac{100}{100-x}$	k
14	16,04	0,07593	0,005423
66	56,56	0,36211	0,005487
78	62,55	0,42655	0,005469

Mittel: k = **0,005460**.

Der zweite Versuch wurde unternommen mit Ester, der einige Tage zuvor destilliert worden war, und ergab:

t	x	Log $\frac{100}{100-x}$	k
20	22,76	0,11216	0,005608
60	53,80	0,33536	0,005589
85	66,38	0,47340	0,005569

Mittel: k = **0,005688**.

Es muss sich somit ein Gleichgewicht einstellen zwischen Ester und Wasser. Um darum vergleichbare Werte zu erhalten, wurden die zur Untersuchung verwendeten Ester stets bereits einige Tage vor ihrer Verseifung durch Destillation gereinigt.

Äthylacetat, verseift mit Salpetersäure bei 40°.

0,05 - n. HNO₃

t	x	$\text{Log} \frac{100}{100-x}$	k
44	21,85	0,10707	0,002433
180	63,87	0,44213	0,002456

Mittelwert: $k = 0,002444$.

Äthylacetat, verseift mit Schwefelsäure bei 40°.

0,1 - n. H₂SO₄

t	x	$\text{Log} \frac{100}{100-x}$	k
27	18,85	0,09071	0,003360
37	24,94	0,12459	0,003367
72	43,03	0,24435	0,003394
82	47,33	0,27844	0,003396

Mittelwert: $k = 0,003379$.

0,05 - n. H₂SO₄ t = 40°

t	x	$\text{Log} \frac{100}{100-x}$	k
24	7,094	0,03196	0,001332
51	14,42	0,06765	0,001326
79	21,58	0,10557	0,001336

Mittelwert: $k = 0,001334$.

Um auch die katalytische Wirkung schwächerer Säuren kennen zu lernen, wurde ein Versuch mit

Phosphorsäure

unternommen; die Titrationsen wurden mit Natronlauge und Phenolphthaleïn ausgeführt und zwar so, dass ich die zu titrierende Menge Lösung vorher abkühlte. Bei der geringen Zersetzungsgeschwindigkeit fällt der dadurch bedingte kleine Zeitverlust zwischen der Entnahme der Substanz aus dem Kolben und der Zugabe der Natronlauge kaum ins Gewicht; denn die durch Verdunstung be-

dingten Fehler sind hier zweifellos grösser, abgesehen davon, dass die Titrationen nur mit einem relativ geringern Grad der Genauigkeit durchgeführt werden konnten, da der Umschlag von farblos in hell-rosa nicht sehr scharf ist. Trotzdem habe ich, nach mehreren zunächst unbefriedigenden Versuchen, ganz brauchbare Ergebnisse erzielt. Die folgende Tabelle gibt die Resultate einer einzigen Versuchsreihe wieder, die mit 440 cm³ 0,1 - n. Phosphorsäure und 1,6019 gr Essigester ausgeführt wurde, wobei je 40 cm³ zur Titration kamen.

$$0,1 - n. H_3PO_4 \quad t = 40^\circ$$

t	x	$\text{Log} \frac{100}{100 - x}$	k
207	21,63	0,10585	0,0005113
276	28,30	0,14448	0,0005235
465	45,12	0,26059	0,0005604
549	52,68	0,32496	0,0005919
764	65,71	0,46483	0,0006084
1063	77,62	0,65014	0,0006111
1137	79,32	0,68445	0,0006029

Wir bemerken ein deutliches Wachsen der Konstanten k; nun ist Phosphorsäure in wässriger Lösung eine ziemlich schwache Säure, da ihre Dissoziation unter gewöhnlichen Verhältnissen nicht über 10% geht (vergl. *Ostwald*, *Analyt. Chemie*, 5. Aufl., S. 63); dasselbe gilt von der Essigsäure. Beide werden also annähernd in gleicher Weise auf den Ester einwirken. Nun behält in unserem Falle die Phosphorsäure ihre Konzentration von Anfang bis Ende des Versuchs bei, während diejenige der Essigsäure proportional geht der Menge zersetzten Esters und bei dessen vollständiger Zerlegung eine Lösung von etwas weniger als 0,05 Normalität ergibt. (Es wurde absichtlich eine geringere Substanzmenge, nämlich nur 1,6019 gr statt der einer 0,05 - n. Lösung entsprechenden von 1,936 gr genommen.) Die Wirkung der Essigsäure tritt also erst allmählich, aber in wachsendem Masse in Erscheinung, ganz wie meine Versuche dies erkennen lassen und analog wie *Ostwald*¹⁾ es gefunden hat bei der Verseifung des Methylacetats.

¹⁾ J. pr. [2] 28, 449 (1883).

Die folgende Tabelle soll den Einfluss der Temperatur auf die Verseifung mit Wasserstoffionen darstellen.

$$k \cdot 10^6 =$$

Temperatur ϑ	0,1 - n. HCl	0,1 - n. HNO ₃	0,1 - n. H ₂ SO ₄
25°	1492	1542	1012
30°	2237	—	—
40°	5629	5688	3379
$\frac{k_{40}}{k_{25}}$	3,773	3,689	3,339

Das Verhältnis der Verseifungsgeschwindigkeit zwischen den Temperaturen 40° und 25° ist also bei Salz- und Salpetersäure nahe gleich, bei Schwefelsäure dagegen etwas geringer. Für die Konzentration 0,05 - n. haben wir ganz analoge Verhältnisse; es ist nämlich

$$k \cdot 10^6 =$$

Temperatur ϑ	0,05 - n. HCl	0,05 - n. HNO ₃	0,05 - n. H ₂ SO ₄
25°	749	719	494
30°	1160	—	—
40°	2676	2444	1334
$\frac{k_{40}}{k_{25}}$	3,573	3,399	2,700

Es wächst somit die Verseifungsgeschwindigkeit bei Wasserstoffionen als Kontaksubstanz mit steigender Temperatur für Salzsäure am stärksten und für Schwefelsäure am schwächsten.

8. Verseifungsgeschwindigkeit verschiedener Ester bei 40°.

Aus den Werten von *de Hemptinne* (bei 25°) berechnet *Löwenherz* diejenigen bei 40° unter der Annahme, dass das Verhältnis der Verseifungsgeschwindigkeiten für dieses Intervall bei allen Estern dasselbe sei¹⁾. Eine Bemerkung *van't Hoff's*²⁾ veranlasste mich, diese Annahme auf ihre Zulässigkeit hin zu prüfen. Ich verseifte darum zunächst die Methylester der Propionsäure und Buttersäure. Hier, wie im Folgenden überall, wo nicht aus-

¹⁾ Z. ph. Ch. 15, 391 (1894).

²⁾ Vorl. über theoret. und phys. Chemie Bd. III, 128 (1900).

drücklich etwas anderes bemerkt ist, wurde mit 0,1 - n. *Salzsäure* als Katalysator gearbeitet. Die Versuchstemperatur betrug für alle folgenden Versuche 40°.

Propionsäure-Methylester
verseift mit 0,1 n. - HCl.

t	x	Log $\frac{100}{100-x}$	k
25	29,78	0,15354	0,006142
51	51,34	0,31283	0,006134

Mittel: k = **0,006138**

Löwenherz berechnet: k = 0,0059

(für den Äthylester: k = 0,0061)

Die Übereinstimmung zwischen meiner Beobachtung und *Löwenherz'* Berechnung ist recht befriedigend. Noch etwas besser ist sie für

Buttersäure-Methylester
verseift mit 0,1 - n. HCl bei 40°.

t	x	Log $\frac{100}{100-x}$	k
42	28,36	0,14484	0,003449
68	42,00	0,23657	0,003479
198	79,32	0,68445	0,003457

Mittelwert: k = **0,003462**,

nach *Löwenherz*: k = 0,0033.

Damit scheint mir die von *Löwenherz* gemachte Annahme als durch die Beobachtung hinreichend gerechtfertigt.

Wie in der Einleitung bereits erwähnt, ist es bei der Verseifung mit Säure vor allem die den Ester bildende Carbon-säure, die den Reaktionsverlauf bestimmt. Die folgenden Versuche mit α -Chlorpropionsäure- und α -Dichlorpropionsäure-Methylester sollen zeigen, wie der Eintritt von Chlor in die Estersäure, also der Ersatz von Wasserstoff durch Halogen, die katalytische

Verseifungsgeschwindigkeit beeinflusst¹⁾. Die Präparate wurden der Laboratoriumssammlung entnommen; es sind Original-Präparate von *Georg W. A. Kahlbaum*, welcher Siedepunkt und Dichte dieser beiden Substanzen im Verlauf seiner klassischen Untersuchungen erstmals bestimmt hat²⁾).

Die Titrationen erwiesen sich hier aber als ausserordentlich schwierig, da Baryumhydroxyd eine fast momentane Verseifung bewirkt. Ich überwand diese Schwierigkeit, indem ich zunächst 50 cm³ 0,1 - n. Ammoniak zusetzte und den Überschuss an Säure dann mit 0,05 - n. Baryumhydroxyd titrierte. Da sich trotzdem die Anfangstitrationen als wenig zuverlässig erwiesen, war ich gezwungen, die Berechnung der Resultate nach Formel 2) S. 232 zu führen. Diese vereinfacht sich noch etwas für vorliegenden Fall. Ist nämlich A die der gesamten Estermenge entsprechende Anzahl cm³ Baryumhydroxyd, ξ die der zur Zeit t zersetzten Estermenge entsprechende Zahl von cm³ Baryumhydroxyd, so wird

$$\frac{a - x_1}{a - x_2} = \frac{A - \xi_1}{A - \xi_2}$$

also

$$k = \frac{1}{t_2 - t_1} \cdot \text{Log} \frac{A - \xi_1}{A - \xi_2}.$$

α -Chlorpropionsäure-Methylester
verseift mit 0,1 - n. HCl.

Der gesamten Estermenge entsprachen

A = 36,51 cm³ 0,05 - n. Baryumhydroxyd

	t	ξ = Anzahl cm ³ Ba(OH) ₂	A - ξ	Log $\frac{A - \xi_1}{A - \xi_2}$
1	223	27,05	9,46	} 0,18420
2	307	30,32	6,19	
	$t_2 - t_1 = 84$			

$$k = \frac{1}{t_2 - t_1} \cdot \text{Log} \frac{A - \xi_1}{A - \xi_2} = 0,002193$$

¹⁾ Vergl. hierzu die Arbeit von W. A. Drushel und J. W. Hill: Am. Journ. Sc. (Sill.) [4] **30**, 72 (1910).

²⁾ B. **12**, 343 (1879).

Ein Parallelversuch ergab

	t	ξ	A - ξ	$\text{Log} \frac{A - \xi_1}{A - \xi_2}$
1	54	16,20	23,50	} 0,06144
2	82	19,30	20,40	
	$t_2 - t_1 = 28$			

Der ganzen Estermenge entsprachen

$$A = 39,70 \text{ cm}^3 \text{ 0,05 - n. Baryumhydroxyd,}$$

$$k = \frac{1}{t_2 - t_1} \cdot \text{Log} \frac{A - \xi_1}{A - \xi_2} = \mathbf{0,002194}$$

$$\text{Mittel: } K = \mathbf{0,002194.}$$

Weitere Versuche waren aus Mangel an Untersuchungsmaterial unmöglich. Doch dürfte als erwiesen gelten, dass der Eintritt von einem Atom Chlor eine erhebliche Verzögerung der Verseifung bewirkt, ein Resultat, wie es *Löwenherz* auch für Monochloressigsäure, verglichen mit Essigsäure, gefunden hat.

Von dem

α -Dichlorpropionsäure-Methylester

stand mir nur eine sehr kleine Menge zur Verfügung, die nicht einmal eine Destillation erlaubte; das Resultat ist:

α -Dichlorpropionsäure-Methylester

verseift mit 0,1 - n. HCl.

$$A = 36,16 \text{ cm}^3 \text{ 0,05 - n. Baryumhydroxyd.}$$

	t	ξ	A - ξ	$\text{Log} \frac{A - \xi_1}{A - \xi_2}$
1	69	22,96	13,20	} 0,57034
2	177	32,61	3,55	
	$t_2 - t_1 = 108$			

$$K = \mathbf{0,005281.}$$

Wenn ich nun für diesen Wert auch nicht den gleichen Grad von Genauigkeit voraussetzen kann wie für die übrigen, so scheint mir trotzdem sichergestellt zu sein, dass die Propionsäure und die α -Dichlorpropionsäure in ihren Estern etwa gleich schnell

zerfallen. Auch hier ist also die Analogie mit dem Verhalten der Essigsäure und der Dichloressigsäure vollständig.

Bisher waren nur Ester gesättigter Alkohole und Säuren untersucht worden. Um den Einfluss ungesättigter Radikale kennen zu lernen, arbeitete ich zunächst mit

Allylacetat

als dem Essigsäureester eines ungesättigten Alkohols.

Allylacetat

verseift mit 0,1 - n. HCl.

t	x	$\text{Log} \frac{100}{100-x}$	k
30	27,57	0,14008	0,004669
37	32,69	0,17192	0,004646
54	43,87	0,25080	0,004644
110	68,91	0,50738	0,004612
240	92,29	1,11295	0,004637

Mittel: $k = 0,004642$,

während für Äthylacetat: $K = 0,005629$; die Konstante ist um etwas zurückgegangen, doch ist die Differenz gering gegenüber derjenigen, die der Eintritt einer ungesättigten Säuregruppe bewirkt, was wir an den Beispielen der Methylester von Croton- und Isocrotonsäure sehen.

Crotonsäure - Methylester (Sd. P. 128°)

verseift mit 0,1 - n. HCl.

t	x	$\text{Log} \frac{100}{100-x}$	k
82	4,07	0,01805	0,0002201
296	14,10	0,06601	0,0002230
347	16,16	0,07655	0,0002206
476	21,34	0,10425	0,0002190
908	37,32	0,20287	0,0002234

Mittel: $k = 0,0002212$.

Der Zerfall erfolgt somit mehr als 25mal langsamer als bei den Estern der Essigsäure.

Ähnlich liegen die Verhältnisse beim

Isocrotonsäure-Methylester.

Da infolge einer zufälligen Funktionsstörung des Thermoregulators die Temperatur zu Beginn des Versuchs etwas über 40° gestiegen war, wurde Formel 2) S. 232 verwendet.

Isocrotonsäure-Methylester (Sd. P. 119°)

verseift mit 0,1 - n. HCl.

Der ganzen Estermenge entsprechen

A = 65,32 cm³ 0,05 - n. Baryumhydroxyd.

	t	ξ = Anzahl cm ³ Ba (OH) ₂	A - ξ	$\text{Log } \frac{A - \xi_n + 1}{A - \xi_n}$
1	185	40,24	25,08	} 0,28572
2	475	52,33	12,99	
	$t_2 - t_1 = 290$	k = 0,000985		
2	475	52,33	12,99	} 0,08954
3	570	54,75	10,57	
	$t_3 - t_2 = 95$	k = 0,000947		
Besser ist es, wir vergleichen das grössere Intervall t_1 bis t_3 , also				
1	185	40,24	25,08	} 0,37526
3	570	54,75	10,57	
	$t_3 - t_1 = 385$	k = 0,000975		
1	185	40,24	25,08	} 0,58508
4	779	58,80	6,52	
	$t_4 - t_1 = 594$	k = 0,000985		

Mittelwert: k = 0,000981.

Der Wert ist etwas mehr als viermal so gross als bei der gewöhnlichen Crotonsäure, aber immer noch etwa sechsmal kleiner als bei der Essigsäure.

Da Crotonsäure und Isocrotonsäure nach neueren Auffassungen stereoisomer sind, so ist damit gezeigt, dass auch die Lagerung der Atome im Raume von Einfluss ist auf den Verlauf der vorliegenden Reaktion.

Ähnliche Resultate betreffend Crotonsäure haben *F. Fichter* und *H. Müller*¹⁾ bei Affinitätsmessungen an einbasischen, ungesättigten Säuren erhalten.

Um auch das Verhalten zweibasischer Carbonsäuren kennen zu lernen, verseifte ich den Malonsäure-Äthylester. Nun zerfällt allerdings Malonsäure in wässriger Lösung beim Erwärmen, jedoch, wie *W. Wege* in seiner in unserem Institut ausgeführten Arbeit über die Geschwindigkeit der CO_2 -Abspaltung aus Malonsäure neuerdings bestätigt hat, erst oberhalb 66° , sodass ich die Temperatur von 40° beibehielt.

Die Resultate dieser Versuche sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Malonsäure-Diäthylester

verseift mit 0,1-n. HCl bei 40° .

t	x	$\text{Log} \frac{100}{100 - x}$	k
38	9,71	0,04438	0,001168
278	52,24	0,32089	0,001154
280	52,44	0,32276	0,001153

Mittelwert: $k = 0,001158$.

Während also Malonester sich glatt verseifen lässt, ist dies beim

Oxalsäure-Diäthylester

nicht der Fall. Dieser wird durch Baryumhydroxyd so rasch gespalten, dass, sobald die Lösung mit Phenolphthalein deutlich reagiert, jede Spur von seinem Geruch verschwunden ist. Im Einklang damit steht, dass die Menge Baryumhydroxyd von Anfang an etwa der Gesamtmenge zugesetzter Säure plus Ester entspricht. So verbrauchte ich beispielsweise zur Titration von 50 cm^3 Lösung in 0,1-n. HCl mit ca. 0,1-n. Baryumhydroxyd 78 cm^3 von diesem, anstatt der erwarteten 42 cm^3 . Dabei scheidet sich, wie zu erwarten, Baryumoxalat als feiner, sehr adhätierender Niederschlag aus.

¹⁾ A. 348, 257 (1906).

Ähnlich liegen die Verhältnisse beim

Acetessigester.

Wohl verseift sich dieser Ester glatt, allein die gebildete freie Acetessigsäure scheint schon bei 40° der Ketonspaltung zu unterliegen; denn über der Lösung konnte mit aller Deutlichkeit CO_2 durch sofortige Trübung eines Tropfens von Kalkwasser nachgewiesen werden. Eine Zunahme des Säuretiters war nicht zu konstatieren; dagegen schied sich bei den Titrationsen ein feiner, irisierender Niederschlag ab. Nach vier Tagen war die Zerlegung vollständig, indem die Reaktion mit Ferrichlorid, die am Anfang auch in so verdünnter Lösung noch typisch auftrat, ausblieb.

Als letzte untersuchte Substanz möchte ich noch das

Isoamyl-Formiat

nennen. *Löwenherz* verseifte den Äthylester der Ameisensäure und fand, dass die Verseifung in einer Viertelstunde schon bis zur Hälfte fortgeschritten war. Er bestimmte daher nur die Grössenordnung der Reaktionskonstanten und fand den Wert

$$K = 0,11.$$

Ein erster Versuch mit Isoamyl-Formiat und 0,1 - n. HCl ergab in der Tat einen äusserst raschen Zerfall. Ich verdünnte daher die Säure auf das vierfache Volumen und erhielt nun ganz gute Resultate.

Isoamyl-Formiat

verseift mit 0,025 - n. HCl.

t	x	$\text{Log} \frac{100}{100 - x}$	k
3	16,82	0,07998	0,02666 *)
5	24,07	0,11959	0,02400 *)
8	38,26	0,20943	0,02618
11	48,19	0,28559	0,02596
20	69,70	0,51856	0,02593

Mittel: $k = 0,02602$.

Für den Mittelwert wurden nur die drei letzten, weil sichersten Werte benützt. Denn bei so raschem Zerfall, wie er hier vorliegt, müssen natürlich die ersten Titrationsen, schon des kleinen Zeitintervalles wegen, eine gewisse Unsicherheit in sich schliessen.

Dass trotzdem so gute Resultate zu erzielen waren, ist der Anwendung sehr verdünnter Baryumhydroxyd-Lösung vom Titer $T = 0,035358$ zu verdanken.

Rechnen wir, unter der Annahme, dass k der Säurekonzentration proportional sei, obigen Wert um auf unsere Einheitskonzentration von $0,1 - n.$, so ergibt sich

$$k = 0,10408,$$

während *Löwenherz* $k = 0,11$ angibt mit der Bemerkung, dass nur die Grössenordnung dieser Konstanten bestimmt werden konnte.

9. Zusammenstellung der Resultate.

1. Die katalytische Wirkung verschiedener Säuren auf die Verseifungsgeschwindigkeit des Äthylacetats wurde bestimmt bei den festen Temperaturen 25° , 30° und 40° .

2. Es wurde gezeigt, dass das Verhältnis der Verseifungsgeschwindigkeiten durch H-Ionen für das Intervall 25° bis 40° bei allen untersuchten Estern dasselbe ist.

3. Es wurde der Einfluss der Säurekonzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit untersucht und messend verfolgt.

4. Es wurde die Reaktionsgeschwindigkeit verschiedener Ester bei Verseifung mit $0,1 - n.$ Salzsäure und bei der Temperatur 40° bestimmt.

5. Es wurde nachgewiesen, dass die freie Acetessigsäure schon bei 40° quantitativ zerfällt unter Abspaltung von Kohlendioxyd.

6. Die katalytische Wirkung der untersuchten Säuren wächst mit steigender Temperatur rasch an. Die Zunahme ist am grössten bei der Salzsäure, etwas geringer bei der Salpetersäure und am kleinsten bei der Schwefelsäure.

7. Bei gegebener Konzentration und Temperatur aber verläuft die Reaktion am raschesten unter dem Einfluss von Salpetersäure, etwas langsamer bei Gegenwart von Salzsäure und am langsamsten wirkt Schwefelsäure.

8. Der Einfluss der Substitution von Chlor an Stelle von Wasserstoff im Kern der Säure des Esters ergab für das untersuchte Beispiel der α -Chlorpropionsäure eine Erniedrigung der Verseifungsgeschwindigkeit auf etwa $\frac{1}{3}$ des ursprünglichen Wertes.

Die Einführung eines zweiten Chloratoms erhöht dagegen die Geschwindigkeit wieder auf etwa $\frac{5}{6}$ des ursprünglichen Wertes.

9. Die Einführung einer ungesättigten Gruppe in den Alkohol des Esters hat keinen merkbaren Einfluss auf die Verseifungsgeschwindigkeit.

10. Eine ungesättigte Gruppe in der Säure des Esters verzögert dagegen den Reaktionsverlauf in sehr beträchtlichem Masse.

11. Die gemessenen Geschwindigkeitskonstanten finden sich zusammengestellt in der nachfolgenden Tabelle.

Temperatur: 40°.

Substanz:	k · 10 ⁶
Essigsäure-Aethylester	5 629
Essigsäure-Allylester	4 642
Propionsäure-Methylester	6 138
α -Chlorpropionsäure-Methylester .	2 194
α -Dichlorpropionsäure-Methylester.	5 281
Buttersäure-Methylester	3 462
Crotonsäure-Methylester	221
Isocrotonsäure-Methylester . . .	985
Malonsäure-Diäthylester	1 158
Ameisensäure-Isoamylester . . .	10 408

Vorliegende Untersuchungen wurden ausgeführt in der Physikalisch-chemischen Anstalt der Universität Basel während des Wintersemesters 1917/18 und des Sommersemesters 1918. Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. A. L. Bernoulli, wärmstens zu danken für das Interesse, das er meiner Arbeit stets entgegenbrachte, sowie für seine vielen guten Ratschläge, durch welche meine Versuche gar manche Förderung erfuhren. Ganz besonders aber bin ich ihm zu Dank verpflichtet für die gütige Überlassung mehrerer Originalpräparate Georg W. A. Kahlbaums aus der Sammlung der Physikalisch-chemischen Anstalt.

Ebenso danke ich der Firma A. G. vorm. B. Siegfried in Zofingen für die freundliche Überlassung einer grösseren Menge von Essigester.

Neues Verfahren zur genauen Bestimmung des Fettsäuregehaltes von Seifen

von

E. Bosshard und F. Comte.

(16. VII. 18.)

Um die lästigen Unterschiede zu beseitigen, die bei der Untersuchung einer Seife dadurch entstehen, dass die Chemiker nach verschiedenen Methoden arbeiten, hat der Verband der Seifenfabrikanten Deutschlands die bekannten „Einheitsmethoden zur Untersuchung von Fetten, Ölen und Glycerinen“ im Jahre 1910 veröffentlicht. Dass damit bei der Seifenanalyse, im besonderen bei der Bestimmung der Fettsäuren in Kokos- und Palmkernseifen, nicht viel gewonnen wird, haben *Fendler* und *Frank*¹⁾ in einer umfassenden Arbeit nachgewiesen. Der Schweizerische Verein analytischer Chemiker hat die Vereinbarung einheitlicher Untersuchungs- und Beurteilungsverfahren ebenfalls an Hand genommen²⁾. In seinen Beschlüssen von 1916 ist unser neues Verfahren auch enthalten, es war damals eben ausgearbeitet, aber noch nicht allgemein erprobt.

Wir übergehen hier die vielen Vorschläge, die bisher zur Vermeidung der Übelstände gemacht worden sind, die aber ausnahmslos die Fehlerquellen nicht ganz beseitigen konnten. Zur Erzielung genauer Ergebnisse bei der Bestimmung der Fettsäuren ist es notwendig, dass die abgeschiedenen Fettsäuren während des Trocknens, oder des Vertreibens des Lösungsmittels keine Veränderung erleiden. Nun wird ein Trocknen bei höherer Temperatur kaum je ein gleich bleibendes Gewicht ergeben, weil zwei Fehlerquellen vorhanden sind. Die eine bewirkt eine Gewichtszunahme durch Oxydation der anwesenden ungesättigten Fettsäuren, die andere eine Gewichtsabnahme durch die Flüchtigkeit niederer Fettsäuren. Es muss zwar nicht vergessen werden, dass bei vielen Fettsäuregemischen diese Fehler sich gegenseitig ausgleichen können und oft geringer sind, als die Unterschiede zweier noch so sorgfältig ausgeführten Parallelbestimmungen der gleichen Durchschnittsprobe. Bei den verschiedenen Fettsäuregemischen

¹⁾ Z. ang. Ch. **22**, 255 (1909).

²⁾ Mitt. Lebensmittelunters. **7**, 334 (1916).

sind daher Flüchtigkeit, Oxydierbarkeit, Löslichkeit und Verhalten beim Trocknen Umstände, mit denen streng gerechnet werden muss und welche bald die eine, bald die andere Methode unbrauchbar machen. Die Fette sind so gründlich untersucht, dass es einem nicht schwer sein wird, die zweckmässigste Untersuchungsart für jedes einzelne herauszufinden. Bei Seifen hingegen wird man über die Natur der darin enthaltenen Fettsäuren selten genau unterrichtet sein und daher werden die Ergebnisse mit einer gewissen Unsicherheit behaftet sein müssen.

Es handelt sich also darum, eine Methode aufzustellen, die, unbekümmert um die Art der Fettsäuren, richtige Ergebnisse liefert. Die Wägung der Fettsäuren in Form beständiger und unveränderlicher Metallsalze schien die besten Aussichten zu bieten. Wir untersuchten daher das Verhalten verschiedener Metalloxyde gegenüber ätherischen Lösungen der Fettsäuren und fanden im Bleioxyd ein Mittel, alle in technischen Seifen vorkommenden Fettsäuren leicht in zur Wägung geeignete Bleisalze überzuführen. Zur Herstellung der Bleisalze verwenden wir „Vakuumkölbchen“, starkwandige Erlenmeyerkolben von 100 cm³ Inhalt, mit eingeschliffenem Stopfen und Glashahn (geliefert von Dr. *Bender* und Dr. *Hobein* in Zürich). Um ein rasches Eindunsten des Lösungsmittels zu ermöglichen, werden die Kolben mit der Wasserstrahlpumpe bis auf einen Druck von 12 mm evakuiert. Ein Stossen des Kolbeninhaltes erfolgt nicht bei allen Fettsäuren und wird sicher vermieden, wenn man am Anfang nicht bei allzu grossem Unterdrucke arbeitet. Um noch sicherer vorzugehen, empfiehlt es sich, einige bei 100° getrocknete Bimssteinstücke hineinzufügen, die ein ruhiges Sieden des Äthers bedingen. Ist alles Lösungsmittel entfernt, so wird der Kolbeninhalt unter gleichzeitigem Evakuieren bei höherer Temperatur getrocknet. Um die Innehaltung konstanter Temperaturen zu ermöglichen, liessen wir einen *Viktor Meyer'schen* „Tiegelrockner“ von grösserer Dimension herstellen. Versuche bei 60° wurden mit Chloroformfüllung des Trockners, und bei 107° mit Toluolfüllung angestellt. Die Anwendung des Vakuums verkürzt die Trockendauer wesentlich, schon nach 20 Minuten wurde meistens gleichbleibendes Gewicht erreicht, einerlei ob bei 107° oder bei 60° gearbeitet wird. Die Ergebnisse mit den verschiedenen Fettsäuren seien im Folgenden angeführt.

A. Versuche mit chemisch reinen Fettsäuren.

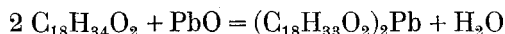
Alle von uns verwendeten Fettsäuren — von den Firmen *Kahlbaum* und *Schuchardt* (in Görlitz) geliefert — dürfen als rein angesehen werden. Nur wenige, wie die Erucasäure, die Essigsäure, die Buttersäure, die grössere Abweichungen von den theoretischen Werten ergaben, wurden auf titrimetrischem Wege analysiert. In den mit etwa 5 gr Bleioxyd und Bimssteinstücken beschickten Erlenmeyerkolben wurden etwa 1,0 gr Fettsäure und 30 cm³ Äther oder Petroläther gegeben. Nach einigem tüchtigem Umschütteln wurde das Lösungsmittel im Vakuum verdunstet, und der Kolbeninhalt bei 107° unter gleichzeitigem Evakuieren bis zu gleichbleibendem Gewicht getrocknet.

1. Oleinsäure.

Angewandte Menge	wiedergef. Menge	In % der angew. Menge	Trockendauer	Temp.	Bemerkungen
Versuch 1 a = 1,5781	1,5786	100,03	20'	107°	Lösungsmittel: Aether-Petroläther; Druck 12 mm.
	76	99,97	50'	"	
	73	99,95	1 h. 10'	"	
	74	99,95	1 h. 35'	"	
Versuch 2 a = 1,2710	1,2722	100,09	20'	107°	Aether-Petroläther; gleiche Teile
	22	100,09	40'	"	
	20	100,08	1 h. 10'	"	

Die erhaltenen Werte zeigen untereinander und mit dem theoretischen Gehalte von 100% eine sehr gute Übereinstimmung. Die Versuche zeigen ebenfalls, dass das Bleioleat im Vakuum bei dieser Trockendauer keine Oxydation erleidet.

Es findet beim Schütteln einer ätherischen Oleinsäurelösung mit Bleioxyd folgende Reaktion statt:



Nach dieser Gleichung ist leicht ersichtlich, dass die Gewichtszunahme des Kolbeninhaltes uns gerade den Gehalt an Oleinsäureanhydrid angibt. Daraus lässt sich der Säuregehalt berechnen:

Oleinsäureanhydrid (Gewichtszunahme) + H₂O = 2 Oleinsäure
 546,528 18,016

Die Gewichtszunahme also um $\frac{18,016 \cdot 100}{546,528} = 3,30\%$

vermehrt, gibt den Oleinsäuregehalt der betreffenden Probe an.

Bei jeder Fettsäure und bei jedem beliebigen Fettsäuregemisch lässt sich dieser Faktor aus dem Molekulargewicht, bzw. aus dem mittleren Molekulargewicht berechnen.

2. Erucasäure.

Als zweiter Vertreter der Oleinsäurereihe wurde die Erucasäure gewählt, eine ungesättigte, einbasische Säure der Formel C₂₂H₄₂O₂. Die petrolätherische Lösung, mit Bleioxyd einige Minuten geschüttelt, reagiert rasch und scheidet bei einigem Stehen das im Lösungsmittel schwer lösliche Bleisalz aus. Eine Titration der Säure in alkoholisch-ätherischer Lösung mit 0,05 - n. alkoholischer Natronlauge, ergab einen Gehalt von 99,87% an Erucasäure.

Angewandte Menge	wiedergef. Menge	In % der angew. Menge	Trockendauer	Temp.	Bemerkungen
Versuch 1 a = 1,3103	1,3021	99,37	20'	107°	Aether-Petroläther; geschüttelt ohne Stehen
	16	34	30'	"	
	11	30	50'	"	
	09	28	1 h. 15'	"	
	08	27	1 h. 30'	"	
Versuch 2 a = 0,8476	0,8457	99,78	20'	107°	30 cm ³ Aether 10 cm ³ Alkohol über Nacht gest.
	56	76	40'	"	
	56	76	1 h.	"	
Versuch 3 a = 0,6577	0,6571	99,91	10'	107°	30 cm ³ Aether über Nacht gestanden
	59	73	20'	"	
	42	47	40'	"	
	41	45	1 h.	"	
Versuch 4 a = 0,4837	0,4849	100,25	—	15°	Aether-Petroläther; über Nacht gestanden
	28	99,81	20'	60°	
	26	77	40'	"	
	25	75	1 h.	"	
	25	75	1 h. 20'	"	

Beim ersten Versuch wurde die ätherische Fettsäurelösung einige Minuten lang mit Bleioxyd geschüttelt und ohne Stehenlassen das Lösungsmittel im Vakuum verjagt. Beim Versuch 2 wurden noch 10 cm³ Alkohol zur ätherischen Lösung gegeben, von Zeit zu Zeit kräftig geschüttelt und über Nacht stehen gelassen. Die Ergebnisse stimmen sehr gut mit dem theoretischen Wert von 99,87% überein.

Die Anwendung von Alkohol erschwert aber bedeutend das Verdunsten des Lösungsmittels. Man muss den Kolbeninhalt anwärmen, was im Vakuum leicht ein Stossen verursacht. Der Versuch 3 zeigt, dass auch ohne Alkohol, wenn man über Nacht stehen lässt, brauchbare Resultate erzielt werden können. Der Versuch 4 wurde bei 60° angestellt. Das Ergebnis, 100,25%, beim Trocknen im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur beweist, dass zwischen Bleioxyd und Erucasäure eine Reaktion eingetreten ist. Wäre das richtige Ergebnis bei höherer Temperatur auf die Flüchtigkeit dieser Säure zurückzuführen, so müsste sich vor dem Erhitzen eine viel grössere Prozentzahl ergeben.

3. Linolsäure.

Diese Säure von der Formel C₁₈H₃₂O₂ ist ein Hauptbestandteil aller trocknenden und halbtrocknenden Öle und kommt hauptsächlich im Leinöl und im Baumwollsamölen vor. Die ätherische

Angewandte Menge	wiedergef. Menge	In % der angew. Menge	Trockendauer	Temp.	Bemerkungen
Versuch 1 a = 1,3007	1,2987	99,85	10'	107°	Aether-Petroläther; geschüttelt ohne Stehen
	76	99,76	25'	"	
	75	99,75	50'	"	
	77	99,77	1 h. 10'	"	
	82	99,81	1 h. 20'	"	
	86	99,84	1 h. 40'	"	
Versuch 2 a = 0,7509	0,7494	99,80	20'	60°	Aether-Petroläther; geschüttelt ohne Stehen
	0,7498	85	40'	"	
	0,7505	93	1 h.	"	
	08	99	1 h. 20'	"	
	01	89	30'	107°	
	06	96	50'	"	
	11	100,03	1 h. 10'	"	

Lösung wirkt auf das Bleioxyd sehr rasch unter Bildung einer dicken Masse. Wichtig ist es bei allen denjenigen Fettsäuren, welche in ätherischer Lösung mit dem Bleioxyd eine dickflüssige Mischung bilden, dass von Anfang an tüchtig geschüttelt wird. Nur auf diese Weise ist eine vollständige Einwirkung möglich. Wird dieses Schütteln unterlassen, so setzt sich alsbald das Bleioxyd in Form eines dicken, harten Klumpens an den Boden des Erlenmeyerkolbens, was die weitere Einwirkung der Fettsäure unmöglich macht.

Aus der Tafel S. 255 ist ersichtlich, dass das Bleisalz der Linolsäure eine, wenn auch sehr geringe Gewichtszunahme durch Oxydation erleidet. Trotzdem sind die Zahlen befriedigend; man muss auch nicht vergessen, dass in einem Gemische dieser Einfluss noch viel geringer ist, als bei der reinen Säure. Es empfiehlt sich aber, das Trocknen nicht über Gebühr zu verlängern. Das kann um so besser befolgt werden, als nach 20 Minuten Trockendauer das Lösungsmittel vollständig verjagt ist.

4. Ricinolsäure.

Die hydroxylierte Säure von der Formel $C_{18}H_{34}O_3$ findet sich im Ricinusöl in grösserer Menge vor.

Angewandte Menge	wiedergef. Menge	In % der angew. Menge	Trockendauer	Temp.	Bemerkungen
Versuch 1 a = 1,1601	1,1554	99,59	20'	107°	Aether; geschüttelt ohne Stehen
	49	55	40'	"	
	50	56	1 h.	"	
	52	58	1 h. 20'	"	
Versuch 2 a = 1,4816	1,4751	99,56	10'	107°	Aether-Petroläther; über Nacht gestanden
	43	51	20'	"	
	40	49	30'	"	
	42	50	50'	"	
	49	55	1 h. 10'	"	

Auch hier findet eine geringe Gewichtszunahme durch Sauerstoffaufnahme statt.

Nachdem so gefunden wurde, dass ungesättigte, sich stark oxydierende Fettsäuren mit grosser Genauigkeit durch die Bleioxydmethode bestimmt werden können, wurde das Verhalten von flüchtigen Fettsäuren der Essigsäurereihe in ätherischer Lösung gegen Bleioxyd untersucht. Die Reaktion ist bei diesen Fettsäuren eine sehr heftige. Sie sind durch Äther-Petroläther stark zu verdünnen, sonst kommt das Lösungsmittel beim Hinzugeben des Bleioxydes in lebhaftes Sieden, wodurch Verluste zu befürchten wären.

5. Essigsäure.

Die Titration der zu den Versuchen verwendeten Säure mit 0,05 - n. Barytlauge und Phenolphthalein ergab einen Gehalt von 99,49% im Mittel von zwei Versuchen. Zu den Bestimmungen wurde eine grössere Menge Essigsäure verwendet, daher dauert das Trocknen etwas länger. Nach etwa einer Stunde ist der theoretische Wert erreicht.

Angewandte Menge	wiedergef. Menge	In % der angew. Menge	Trocken-dauer	Temp.	Bemerkungen
a = 2,5128	2,5655	102,10	20'	107°	Aether-Petroläther; über Nacht gestanden
	2,5239	100,44	45'	"	
	2,4985	99,43	1 h. 10'	"	
	64	35	1 h. 30'	"	
	46	27	1 h. 50'	"	
	44	27	2 h. 10'	"	
	44	27	2 h. 40'	"	

6. Buttersäure.

Die Titration ergab 98,97% an Buttersäure.

Angewandte Menge	wiedergef. Menge	In % der angew. Menge	Trocken-dauer	Temp.	Bemerkungen
Versuch 1 a = 0,5114	0,6495	126,30	10'	107°	8 cm ³ Alkohol 30 cm ³ Aether-Petroläther; über Nacht gestanden
	0,5074	99,22	25'	"	
	0,5075	99,22	40'	"	
Versuch 2 a = 0,7237	0,7180	99,21	10'	107°	30 cm ³ Aether-Petroläther; 1/2 Std. gestanden
	73	12	20'	"	
	70	07	30'	"	
	69	06	40'	"	

7. Capronsäure.

Angewandte Menge	wiedergef. Menge	In % der angew. Menge	Trocken-dauer	Temp.	Bemerkungen
Versuch 1 a = 0,9029	0,9008	99,77	20'	107°	Aether-Petrol-äther; über Nacht gestanden
	01	99,69	31'	"	
	02	99,70	45'	"	
Versuch 2 a = 0,9174	0,9140	99,63	20'	107°	Aether; über Nacht gestanden
	38	61	35'	"	
	37	60	50'	"	
Versuch 3 a = 0,7819	0,7794	99,68	15'	107°	Petroläther; über Nacht gestanden
	89	62	35'	"	
	88	60	50'	"	

8. Caprylsäure.

Angewandte Menge	wiedergef. Menge	In % der angew. Menge	Trocken-dauer	Temp.	Bemerkungen
a = 0,5943	0,5942	99,98	20'	60°	Aether-Petroläther geschüttelt bis zum Dickwerden, ohne Stehen!
	0,5942	99,98	40'	"	
	0,5943	100,00	1 h.	"	

9. Laurinsäure.

Angewandte Menge	wiedergef. Menge	In % der angew. Menge	Trocken-dauer	Temp.	Bemerkungen
a = 0,9390	0,9401	100,12	10'	107°	Aether; einige Minuten geschüttelt ohne Stehen
	0,9391	100,01	30'	"	
	83	99,94	50'	"	
	83	99,93	1 h. 10'	"	

10. Myristinsäure.

Angewandte Menge	wiedergef. Menge	In % der angew. Menge	Trocken-dauer	Temp.	Bemerkungen
Versuch 1 a = 1,2295	1,2294	100,00	20'	107°	Aether-Petroläther; ohne Stehen
	94	100,00	40'	"	
	95	100,00	1 h. 05'	"	
Versuch 2 a = 1,0957	1,0963	100,05	25'	107°	Aether; ohne Stehen
	63	100,05	45'	"	
	63	100,05	1 h. 10'	"	

11. *Palmitinsäure.*

Angewandte Menge	wiedergef. Menge	In % der angew. Menge	Trocken-dauer	Temp.	Bemerkungen
a = 0,9666	0,9671	100,05	20'	107°	Aether-
	0,9658	99,92	45'	"	Petroläther;
	54	99,88	1 h. 20'	"	ohne Stehen
	54	99,88	1 h. 50'	"	

12. *Stearinsäure.*

Angewandte Menge	wiedergef. Menge	In % der angew. Menge	Trocken-dauer	Temp.	Bemerkungen
Versuch 1 a = 1,0240	1,0242	100,02	20'	107°	30 cm ³ Aether-Petroläther, 10 cm ³ Alkohol; einige Minuten geschüttelt
	40	100,00	40'	"	
	39	100,00	1 h.	"	
Versuch 2 a = 0,7487	0,7484	99,96	20'	107°	30 cm ³ Aether-Petroläther; schütteln
	84	99,96	40'	"	
	85	99,96	1 h.	"	

13. *Arachinsäure.*

Angewandte Menge	wiedergef. Menge	In % der angew. Menge	Trocken-dauer	Temp.	Bemerkungen
a = 0.6423	0,6418	99,92	15'	107°	30 cm ³ Aether-Petroläther; einige Minuten geschüttelt
	12	99,83	40'	"	
	13	99,84	1 h. 05'	"	

Nachdem nun festgestellt war, dass die einzelnen chemisch reinen Fettsäuren richtige Ergebnisse liefern, wurde das Verhalten eines künstlichen Gemisches dieser Säuren untersucht. Die Ermittlung des Prozentgehaltes an Fettsäuren mit dem neuen Verfahren setzt die Kenntnis des mittleren Molekulargewichtes des Gemisches voraus. Bei einem künstlichen Gemisch aus bekannten Mengen chemisch reiner Säuren kann dieses leicht aus der Zusammensetzung und aus dem Molekulargewichte der einzelnen Bestandteile berechnet werden. Bei einem natürlichen Gemenge wird es aus der Neutralisationszahl berechnet.

Diese Zahl bedeutet die Anzahl Milligramme Kaliumhydroxyd, die nötig sind, um 1 gr der Fettsäuren zu neutralisieren.

Wir titrierten die alkoholische Fettsäurelösung mit 0,05 - n. Barytlauge, unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator. Löst sich die Fettsäure schwer, so verwenden wir ein Gemisch von Alkohol und Äther. Um den Einfluss der Kohlensäure auszuschliessen, wird die Bürette direkt mit der Vorratsflasche verbunden, eine Einrichtung, die beim Titrieren mit Kohlensäureempfindlichen Flüssigkeiten unentbehrlich ist. Der Titer der Barytlauge zeigte so im Laufe der Untersuchung keine Veränderung. Um sicher zu gehen, wurde auch eine 0,05 - n. alkoholische Natronlauge hergestellt. Die mit beiden Lösungen ermittelten Molekulargewichte zeigten unter sich, bei allen Fettsäuregemischen, Übereinstimmung, ein Beweis, dass auf diesem Gebiete alkoholische und wässrige Titrierflüssigkeiten gleichwertig sind.

Wir empfehlen aber das Arbeiten mit Barytlauge; der Endpunkt ist leicht erkennbar und ihr Gehalt, wenn die nötigen Vorsichtsmassregeln zur Fernhaltung der Kohlensäure getroffen sind, bleibt monatelang der gleiche. Bekanntlich ist dies bei alkoholischen Laugen nicht der Fall. Die rasche Veränderung erfordert eine häufige, lästige Neueinstellung des Titors.

Das künstliche Gemisch, das annähernd die Zusammensetzung der natürlichen Fettsäuren des Kokosöles besitzt, bestand aus:

Laurinsäure . . .	2,8921 gr	38,27 %
Myristinsäure . .	1,3541 „	17,92 „
Stearinsäure . . .	0,8987 „	11,89 „
Palmitinsäure . .	1,0100 „	13,37 „
Oleinsäure . . .	0,9387 „	12,42 „
Caprylsäure . . .	0,0879 „	1,16 „
Capronsäure . . .	0,3750 „	4,96 „

Laut Literaturangaben besteht das Kokosöl aus den Glyceriden der Laurin- und Myristinsäure, daneben in kleinen Mengen aus solchen der Palmitin-, Stearin-, Olein-, Capron-, Capryl- und Caprinsäure. Durch Destillation im Vakuum des Kathodenlichtes und fraktionierte Lösung in Aceton hat Bömer¹⁾ in neuerer Zeit folgende gemischte Glyceride isoliert:

Caprylolauromyristin ($\frac{3}{4}$ des Kokosfettes)
 Myristodilaurin
 Laurodimyristin (geringe Mengen)
 Oelsäurehaltige Glyceride
 Palmitodimyristin
 Stearodipalmitin.

Capron- und Caprinsäure enthaltende Glyceride wurden von ihm nicht aufgefunden.

¹⁾ Ch. Z. 38, 844 (1914).

Um eine gleichmässige Probe zu erhalten, wurden die Fettsäuren geschmolzen und gut durchgemischt. Die Titration in alkoholischer Lösung mittelst wässriger 0,05 - n. Barytlösung ergab ein mittleres Molekulargewicht von 219,52, mit alkoholischer Natronlauge ein solches von 219,94, während der berechnete Wert 228,08 ist. Der Unterschied, der unbeträchtlich ist und auf das Ergebnis keinen grossen Einfluss hat, rührt daher, dass nicht alle angewendeten Fettsäuren streng 100 prozentig waren.

Die Berechnung des mittleren Molekulargewichtes sei an folgendem Beispiel erörtert:

Im Messkolben gewogen, werden a gr des Fettsäuregemisches mit neutralisiertem Alkohol und etwas Petroläther auf 200 cm^3 verdünnt; 10 cm^3 dieser alkoholisch-ätherischen Lösung verbrauchen $b\text{ cm}^3$ 0,05 - n. Lauge zur Neutralisation. Bezeichnen wir noch mit n die Anzahl Gramme Kaliumhydroxyd, die 1 gr freie Fettsäuren neutralisieren, mit M das mittlere Molekulargewicht der Fettsäuren. Aus der Proportion:

$$M : \text{KOH} = 1 : n$$

ergibt sich:

$$M = \frac{\text{KOH}}{n}$$

$$1\text{ cm}^3\text{ 0,05 - n. Lauge entspricht } \frac{\text{KOH}}{20000}\text{ gr Kaliumhydroxyd}$$

$$a\text{ gr Fettsäure entsprechen } \frac{20 \cdot b \cdot \text{KOH}}{20000}$$

$$1\text{ gr Fettsäure entspricht } \frac{20 \cdot b \cdot \text{KOH}}{20000 \cdot a} = n$$

$$M = \frac{1000 \cdot a}{b}$$

Die ätherische Lösung dieses Fettsäuregemisches wirkt auf das Bleioxyd bei einigem Schütteln unter Bildung einer dicken Masse. Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle angeführt:

14. Künstliches Fettsäuregemisch.

Angew. Menge	wied. gef. Mge. $M = 219,52$	In % der ang. Mge.		Trocken- dauer	Temp.	Bemerkungen
		$M = 219,52$	$M = 228,08$			
Versuch 1 $a = 1,0036$	1,0043	100,07	99,91	20'	60°	Petroläther; einige Minuten geschüttelt ohne Stehen
	1,0043	100,07	99,91	40'	"	
	1,0045	100,07	99,93	1 h. 10'	"	
Versuch 2 $a = 1,0403$	1,0415	100,12	99,96	35'	60°	ebenso
	1,0411	100,08	99,92	55'	"	
	1,0412	100,09	99,93	1 h. 20'	"	

B. Versuche mit Fettsäuren aus natürlichen Ölen.

Um unser Verfahren weiter auszubilden, wurde auch das Verhalten natürlicher Fettsäuren zu Bleioxyd geprüft. Die Firma *Sträuli & Co.* in Winterthur stellte in freundlichster Weise die technischen Ausgangsmaterialien zu unserer Verfügung. Unsere Versuche erstreckten sich auf die Fettsäuren des Arachis-, des Palm-, des Palmkern- und des Kokosöles. Aus diesen Ölen wurden die Fettsäuren durch Verseifung nach folgender Arbeitsweise gewonnen:

100 gr Öl wurden auf dem Wasserbade in 150 cm³ Alkohol gelöst und zu der heissen Flüssigkeit eine möglichst starke heisse, wässrige Lösung von 40 gr Kaliumhydroxyd nach und nach eingetragen. Nach wenigen Minuten ist die Verseifung beendet, was durch die vollständige Wasserlöslichkeit der Masse bewiesen wird. Die Fettsäuren wurden nun mit verdünnter Schwefelsäure 1 : 100 in Freiheit gesetzt. War die Flüssigkeit noch heiss genug, so scheiden sie sich in klarer Schicht ab, sonst wird die Trennung durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade begünstigt. Die abgeheberten Fettsäuren wurden im Scheidetrichter so lange mit heisser Kochsalzlösung gewaschen, bis die Schwefelsäurereaktion ausblieb. Nach dem Trocknen mittelst geschmolzenem Chlorcalcium wurden sie schliesslich durch im Soxhletapparat entfettete Watte filtriert.

Diese gereinigten Fettsäuren bildeten die Grundlage der nächsten Untersuchungen. Die Analysen, sowie die Ermittlung des mittleren Molekulargewichtes, erfolgten in gleicher Weise wie oben erwähnt.

1. Fettsäuren aus Kokosöl.

Angewandte Menge	wiedergef. Menge	In % der angew. Menge	Trocken- dauer	Temp.	Bemerkungen
Versuch 1 a = 2,5002	2,5109	100,43	45'	60°	Aether-Petrol- äther; tüchtiges Schütteln bis zum Dickwerden
	2,5070	100,27	1 h. 05'	"	
	2,5012	100,04	3 h. 20'	"	
Versuch 2 a = 2,1954	2,2098	100,66	45'	60°	
	2,1965	100,05	3 h.	"	
Versuch 3 a = 1,8685	1,8632	99,72	30'	107°	Aether; Schütteln ohne Stehen
	1,8615	99,63	1 h.	"	
	1,8615	99,63	1 h. 30'	"	

Es sind in diesen Tafeln, der Kürze halber, nur einige der angestellten Proben angeführt. Bei den letzten Zahlen jeder Versuchsreihe ist praktisch Gewichtskonstanz eingetreten. Ein völlig genau gleichbleibendes Gewicht ist bei Seifen kaum zu erwarten. Es scheint, dass auch die Bleiseifen einiger Fettsäuregemische bei längerem Trocknen eine geringe Veränderung erleiden. Diese ist aber so klein, dass der Einfluss auf die Ergebnisse bei einer vernünftigen Trockendauer unbedeutend bleibt.

2. *Fettsäuren aus Palmöl.*

Angewandte Menge	wiedergef. Menge	In % der angew. Menge	Trocken-dauer	Temp.	Bemerkungen
Versuch 1 a = 1,4408	1,4403	99,97	15'	60°	Aether-Petrol-äther; geschüttelt ohne Stehen
	1,4383	99,83	30'	"	
	1,4381	99,81	45'	"	
	1,4379	99,80	30'	107°	
	1,4375	99,77	2 h.	"	
Versuch 2 a = 2,3225	2,3211	99,94	15'	60°	Aether-Petrol-äther; geschüttelt ohne Stehen
	2,3171	99,77	30'	"	
	2,3169	99,76	45'	"	

3. *Fettsäuren aus Palmkernöl.*

Angewandte Menge	wiedergef. Menge	In % der angew. Menge	Trocken-dauer	Temp.	Bemerkungen
Versuch 1 a = 1,7345	1,7340	99,97	15'	60°	Aether; über Nacht gestanden
	1,7311	99,80	1 h.	"	
Versuch 2 a = 2,4146	2,4139	99,97	20'	60°	Aether; bis zum Dickwerden geschüttelt
	2,4055	99,63	1 h.	"	

4. *Fettsäuren aus Arachisöl.*

Angewandte Menge	wiedergef. Menge	In % der angew. Menge	Trocken-dauer	Temp.	Bemerkungen
Versuch 1 a = 2,5819	2,5801	99,93	15'	60°	Aether-Petroläther
	2,5783	99,86	1 h.	"	
	2,5726	99,64	30'	107°	
	2,5704	99,56	2 h.	"	
Versuch 2 a = 2,4440	2,4434	99,97	15'	60°	Aether; über Nacht gestanden
	2,4407	99,86	1 h.	"	

Aus diesen 4 Tafeln ist ersichtlich, dass das Trocknen bei 60° in verhältnismässig kurzer Zeit Ergebnisse liefert, die durchaus hinreichende Genauigkeit besitzen. Auch das Trocknen bei 107° gibt brauchbare, obwohl etwas niedrige Werte.

C. Versuche mit Fettsäuren aus technischen Seifen.

Fettsäuregemische aus verschiedenen technischen Seifen mittelst verdünnter Schwefelsäure isoliert, wurden ebenfalls untersucht. Um sie in möglichst reiner Form für die Analyse vorzubereiten, wurden sie wie die Fettsäuren aus den natürlichen Ölen gewaschen, getrocknet und filtriert. Es gelangten folgende Seifen zur Untersuchung:

1. Oleinseife aus Saponifikat-Olein.
2. Harzkernseife, hergestellt aus einem Gemenge von Palmkernöl, Palmöl gebleicht, Talgöl (gehärteter Tran), Cottonöl, Harz.
3. Weisse Kernseife aus einem Gemenge von Palmkernöl, Palmöl gebleicht, Talgöl (gehärteter Tran), Arachisöl.
4. Olivenölseife aus Sulfur-Olivenöl.

1. Fettsäuren aus Oleinseife.

Angewandte Menge	wiedergef. Menge	In % der angew. Menge	Trocken-dauer	Temp.	Bemerkungen
Versuch 1 a = 1,8752	1,8744	99,96	30'	60°	Aether-Petrol-äther; über Nacht gestanden
	1,8740	99,94	40'	„	
	1,8722	99,84	30'	107°	
	1,8718	99,82	2 h.	„	
Versuch 2 a = 1,7961	1,7946	99,92	20'	60°	Aether-Petrol-äther; geschüttelt ohne Stehen
	1,7940	99,88	40'	„	
	1,7931	99,83	30'	107°	
	1,7928	99,82	2 h.	„	

2. Fettsäuren aus Harzkernseife.

Angewandte Menge	wiedergef. Menge	In % der angew. Menge	Trocken-dauer	Temp.	Bemerkungen
Versuch 1 a = 2,9139	2,9161	100,08	20'	107°	Aether-Petroläther; über Nacht gestanden
	2,9131	99,97	40'	„	
	2,9127	99,97	2 h.	„	
Versuch 2 a = 2,5723	2,5739	100,06	20'	107°	Aether-Petroläther; geschüttelt ohne Stehen
	2,5710	99,95	2 h.	„	

Diese Ergebnisse zeigen, dass auch die Harzsäuren sich mit der Bleioxydmethode bestimmen lassen, was noch spätere Versuche mit Kolophonium bestätigen sollen.

3. Fettsäuren aus weisser Kernseife.

Angewandte Mengen	wiedergef. Menge	In % der angew. Menge	Trocken-dauer	Temp.	Bemerkungen
Versuch 1 a = 4,0090	4,0043	99,88	30'	60°	Aether-Petroläther;
	4,0039	99,87	1 h.	"	Schütteln bis zum
	4,0007	99,79	30'	107°	Dickwerden
	4,0003	99,78	2 h.	"	1 Tag gestanden
Versuch 2 a = 2,3075	2,3078	100,01	15'	60°	Aether-Petroläther;
	2,3044	99,86	1 h. 05'	"	ohne Stehen

4. Fettsäuren aus Olivenölseife.

Angewandte Menge	wiedergef. Menge	In % der angew. Menge	Trocken-dauer	Temp.	Bemerkungen
a = 1,7292	1,7264	99,84	25'	107°	Aether;
	1,7254	99,78	50'	"	tüchtiges Schütteln
	1,7254	99,78	1 h. 15'	"	ohne Stehen

Das mittlere Molekulargewicht dieser Olivenölseifefettsäuren, mit 0,05 - n. alkoholischer Natronlauge titriert, wurde zu 299,57, mit 0,05 - n. wässriger Barytlauge zu 300,55 gefunden. Unter Zugrundelegung der ersten Zahl ergibt sich ein Prozentgehalt von 99,84%, der zweiten ein solcher von 99,83%. Die Übereinstimmung ist eine sehr gute.

Das Bleioxydverfahren liefert also auf diese, aus technischen Seifen hergestellten Fettsäuren, angewendet, recht günstige Ergebnisse. Das Trocknen, auf 20 Minuten beschränkt, gibt überall, einerlei ob die Temperatur 60° oder 107° beträgt, brauchbare Ergebnisse.

D. Versuche mit Harzsäuren.

Wie wir schon bei Harzkernseifefettsäuren sahen, ist das Bleioxydverfahren auch auf Harzsäuren anwendbar. Versuche mit

Kolophonium sollen dies noch weiter bestätigen. Reines gepulvertes Kolophonium wurde für die Analyse folgendermassen vorbereitet:

In die Lösung von 100 gr Kolophonium in 150 cm³ heissen Alkohols wurde nach und nach eine heisse, konzentrierte, wässrige Lösung von 40 gr Kaliumhydroxyd eingetragen. Es findet eine lebhafte Reaktion statt, die Verseifung ist bald vollständig, wie die vollkommene Wasserlöslichkeit der Masse beweist. Die Harzsäuren werden nun mit verdünnter Schwefelsäure (1:100) in Freiheit gesetzt und solange mit siedendem Wasser gewaschen, als noch Schwefelsäure sich nachweisen lässt. Der Harzsäurekuchen wird schliesslich fein gepulvert und im Vakuum bei 60° getrocknet.

Die Analyse wurde nun in gleicher Weise vorgenommen wie bei den Fettsäuren. Alle Versuche, mit Petroläther, Äther, oder mit dem Gemisch beider Lösungsmittel, ergaben, selbst nach längerem Stehen, zu hohe Zahlen. Eine vollständige Reaktion mit dem Bleioxyd trat also unter diesen Bedingungen nicht ein. Günstigere Ergebnisse erhielten wir mit Alkohol, wie nachstehende Tafel zeigt. Das Verdampfen des Lösungsmittels erfordert aber bedeutend mehr Zeit und kann, selbst unter Anwendung von Bimssteinstücken, auf dem siedenden Wasserbade wegen des lästigen Stossens kaum erfolgen. Wir verjagten den Alkohol im Dampftrockenschranke bei etwa 80°.

1. Harzsäuren

Angewandte Menge	wiedergef. Menge	In % der angew. Menge	Trocken-dauer	Temp.	Bemerkungen
Versuch 1 a = 0,4848	0,4859	100,23	15'	107°	30 cm ³ Alkohol; im Trockenschranke verdunstet, unter häufigem Schütteln
	0,4840	99,83	30'	"	
	0,4838	99,80	45'	"	
Versuch 2 a = 0,5141	0,5163	100,43	15'	107°	
	0,5133	99,84	30'	"	
	0,5130	99,79	55'	"	

Das mittlere Molekulargewicht dieser Harzsäuren wurde genau wie bei den Fettsäuren mittelst 0,05 - n. alkoholischer Natronlauge und 0,05 - n. Barytlauge bestimmt. Die Ergebnisse sind wiederum die gleichen, gleichgültig ob mit der ersten oder zweiten Titrierflüssigkeit gearbeitet wurde.

Um die Verhältnisse zu berücksichtigen, wie sie bei Seifen vorkommen, wurde auch ein künstliches Harzfettsäuregemisch hergestellt, welches aus 44,50% Kolophonium und aus 55,50% chemisch reiner Palmitinsäure besteht. Aus dem Molekulargewicht der einzelnen Bestandteile berechnet sich ein mittleres Molekulargewicht des Gemisches von 297,25. Mit 0,05-n. Barytlauge wurde es zu 296,00 ermittelt. Die Übereinstimmung ist eine gute, da der kleine Unterschied keinen Einfluss auf den Prozentgehalt bedingt.

2. Kolophonium und Palmitinsäure.

Angewandte Menge	wiedergef. Menge M = 295,00	In % der angew. Menge	Trockendauer	Temp.	Bemerkungen
Versuch 1 a = 0,5923	0,5942	100,32	15'	107°	30 cm ³ Alkohol;
	0,5909	99,76	30'	"	Lösungsmittel
	0,5900	99,61	45'	"	bei 100° verjagt
	0,5888	99,41	1 h.	"	
Versuch 2 a = 0,4867	0,4874	100,14	25'	60°	Aether-Petroläther;
	0,4859	99,84	50'	"	geschüttelt und 4
	0,4857	99,79	2 h.	"	Stunden gestanden

Beim ersten Versuche erforderte das vollständige Verjagen des Alkohols ein 5-stündiges Stehenlassen im Dampftrockenschranke. Dass dabei Verluste entstehen können, ist aus dem etwas niedrigen Ergebnis ersichtlich. Die Harzsäuren, mit Fettsäuren gemischt, reagieren weit besser mit Bleioxyd, als die reinen Harzsäuren. Man kann ja, wie Versuch 2 zeigt, auch Äther-Petroläther verwenden und das Trocknen bei einer Temperatur von 60° vornehmen, ohne ein zu hohes Ergebnis zu befürchten. Das Bleioxydverfahren ist demnach auch auf Harzseifen anwendbar.

E. Prüfung des Sapometers.

Nachdem nun die erhaltenen Ergebnisse die allgemeine Brauchbarkeit unseres Verfahrens bewiesen haben, bleibt uns nur noch übrig, den bequemsten Weg zu ermitteln, um aus den Seifen die Fettsäuren quantitativ abzuschneiden. Hiefür eignet sich am

besten das Sapometer nach *Huggenberg* und *Stadlinger*¹⁾, welches den grossen Vorteil bietet, dass nur ein kleiner Teil der Fettsäurelösung zur Bestimmung verwendet werden muss. Dass übrigens die mit diesem Apparat erzielten Werte einwandfrei sind, hat *Besson*²⁾ in einer ausführlichen Untersuchung gezeigt. Um Wiederholungen zu vermeiden, sei auf die Originalarbeiten verwiesen. Wir möchten nur noch mit einigen Versuchen mit reinen Fettsäuren zeigen, dass dieser Apparat für unsere Verfahren vollkommen geeignet ist.

Es liegt nahe, im Sapometer eine bekannte Menge eines Fettsäuregemisches unter den gleichen Bedingungen zu behandeln, wie bei einer Seifenanalyse. Wir verwenden dazu das oben erwähnte künstliche Kokosölfettsäuregemisch und beschicken den Apparat wie folgt:

1,4614 gr Fettsäuregemisch
30 cm³ n. Schwefelsäure
35 cm³ 0,2 - n. Natronlauge
Destilliertes Wasser bis zur Marke 100
Aether-Petroläther bis zur Marke 200
5 Tropfen Methylorange.

Es wird gut gemischt; haben sich die Schichten getrennt, so wird das Äthervolumen abgelesen und ein aliquoter Teil desselben in einen mit Bleioxvd und Bimssteinstücken beschickten Erlenmeyerkolben abgelassen. Dieser wird bis zum Dickwerden tüchtig geschüttelt, das Lösungsmittel bei gewöhnlicher Temperatur mit der Wasserstrahlpumpe verdampft und der Kolbeninhalt im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Resultate sind in folgender Tabelle aufgezeichnet:

Künstliches Fettsäuregemisch.

Angewandte Menge	wiedergef. Menge	In % der angew. Menge	Trockendauer	Temp.	Bemerkungen
Versuch 1 a = 1,4614	1,4682	100,47	30'	60°	Aether-Petroläther; 2 Std. gestanden
	1,4684	100,48	50'	"	
Versuch 2 a = 2,1184	2,1268	100,40	30'	60°	Aether-Petroläther; tüchtig geschüttelt ohne Stehen
	2,1266	100,39	50'	"	
	2,1265	100,38	1 h. 10'	"	

¹⁾ Ch. Z. **38**, 686 (1914); Z. f. öffentl. Ch. **4**, 164 (1898); Ch. Z. **36**, 938 (1912).

²⁾ Ch. Z. **38**, 686 (1914).

Diese Versuche zeigen, dass, ohne die ätherische Schicht auszuwaschen, brauchbare Zahlen erhalten werden können, obwohl Schwefelsäure von der ätherischen Flüssigkeit in geringen Mengen aufgenommen wird. Durch einmaliges Auswaschen lässt sich der schädliche Einfluss der Schwefelsäure völlig beseitigen.

Aus allen diesen Versuchen ergibt sich die

F. Endgiltige Fassung des Bleioxydverfahrens.

Zur Fettsäurebestimmung werden 4–6 gr Seife (bei Schmierseifen bis 10 gr) in heissem Wasser gelöst, die Lösung in das Sapometer gespült, welches einige Tropfen Methylorange und 25–30 cm³ n. Schwefelsäure enthält. (Die Säure muss in geringem Überschuss vorhanden sein.) Man giesst Wasser zu bis zur Marke 100 und, nach genügendem Erkalten, etwa 50 cm³ eines Gemisches gleicher Teile Äther-Petroläther. Man schüttelt kräftig durch. Nun gibt man noch 50 cm³ Äther-Petroläther hinzu, mischt gut, lässt, sobald die Schichten sich getrennt haben, die saure Flüssigkeit ab und wäscht das Äthervolumen mit 100 cm³ Wasser aus. Nach vollständiger Schichtentrennung liest man die ätherische Schicht ab, füllt die Ausflussspitze auf, indem man schnell den Hahn dreht, und liest abermals den oberen Flüssigkeitsspiegel ab. Man lässt dann etwa 25 cm³ in einen gewogenen, mit eingeschliffenem Glashahn versehenen Erlenmeyerkolben fließen, welcher mit etwa 5 gr reinem, getrocknetem Bleioxyd und einigen Bimssteinstücken beschickt wurde. Man schüttelt einige Minuten kräftig, vertreibt das Lösungsmittel, indem man den Kolben an die Wasserstrahlpumpe ansetzt und evakuiert. Man trocknet nun 20 Minuten lang im *Victor Meyer'schen* Tiegeltrockner bei 60° (Chloroformfüllung) und vermindertem Drucke, indem man wiederum den Kolben an die Wasserstrahlpumpe ansetzt und evakuiert.

Die Gewichtszunahme, welche der Erlenmeyerkolben erfährt, auf das Gesamtvolumen der Fettsäurelösung umgerechnet, gibt uns den Fettsäureanhydridgehalt der gewogenen Seifenmenge an.

Diese Arbeitsweise ist auf Harzseifen in gleicher Weise anwendbar. Gefüllte Seifen und Waschpulver werden ausserhalb des Sapometers in einer Porzellanschale mit Säure zersetzt und die ganze Flüssigkeit durch entfettete Watte in das Sapometer filtriert. Selbstverständlich müssen dann Trichter und Watte gründlich mit dem Äther-Petroläther nachgespült werden.

Die Berechnung des Fettsäuregehaltes einer Seife an Stelle des Anhydridgehaltes würde die Kenntnis des mittleren Molekulargewichtes der in dieser Seifensorte enthaltenen Fettsäuren voraussetzen. Dieses würde dann am besten nach den auf Seite 259 und folgenden angegebenen Verfahren ermittelt werden.

Es erscheint aber richtiger, den Gehalt als Anhydrid, wie es früher auch allgemein üblich war, anzugeben.

Unser neues Verfahren hat sich seit drei Jahren im hiesigen Laboratorium bewährt, auch in Händen Ungeübter. Es verlangt gegenüber der Wägung der freien Fettsäuren nur geringe Mehrarbeit, bietet aber den Vorteil wesentlich grösserer Genauigkeit.

Technisch-chemisches Laboratorium
der Technischen Hochschule in Zürich.

Détermination des formules de constitution des matières colorantes par examen et discussion des formes de leurs spectres d'absorption¹⁾

par

F. Kehrman et Maurice Sandoz.

(24. VII. 18.)

Introduction.

De tous les travaux qui concernent les rapports entre la couleur d'un corps et sa constitution, celui qui se rapproche le plus de ceux que nous avons entrepris est, sans contredit, l'ouvrage de *Formanek*²⁾.

¹⁾ La publication qu'on va lire comprend les résultats de recherches faites en collaboration avec M. le professeur *Kehrman*, résultats dont j'ai entrepris, d'entente avec lui, la publication en langue française dans ce journal. *M. S.*

²⁾ *Formanek*. Untersuchung und Nachweis organischer Farbstoffe auf spektroskopischem Wege. (2^e édit. en collaboration avec *Grandmougin*.) *Springer*, éditeur, Berlin.

En effet, la première partie de ce bel ouvrage est consacrée par les auteurs à l'examen des rapports qui lient la constitution d'une substance organique à son spectre d'absorption.

Dans un premier chapitre, les auteurs s'occupent de l'absorption des rayons lumineux par les diverses substances. Certaines d'entre elles agissent en arrêtant indifféremment une portion plus ou moins étendue des rayons colorés, d'autres au contraire ont une action sélective, l'extinction se portant sur des rayons de longueurs d'ondes bien déterminées.

Plus loin, MM. *Formanek* et *Grandmougin* s'intéressent à la forme des courbes d'absorption et en arrivent aux conclusions suivantes:

Les matières colorantes qui ont même chromophore et même chromogène, d'autre part le même nombre d'auxochromes (à hydrogènes libres ou substitués par des alcoyles) disposés de manières comparables possèdent des spectres d'absorption de formes semblables. Par contre la forme varie si les conditions précédentes ne sont point observées.

Plus loin il s'agit encore du déplacement des bandes d'absorption; ce déplacement dépend d'une part du nombre des auxochromes, d'autre part de leur position dans la molécule, enfin de leur constitution.

Nous ne pouvons songer à résumer ici cet important travail qui comprend encore l'action de l'introduction du groupe nitro, d'autres groupes substituants, ainsi qu'une étude de l'influence de la constitution chimique sur la fluorescence des colorants.

Cependant l'orientation de l'œuvre diffère de nos recherches en ce sens qu'il s'agit ici essentiellement d'accumuler des connaissances permettant de différencier les matières colorantes connues à l'aide du spectroscopie.

Pour arriver à ce résultat pratique, les auteurs précités ont déterminé avec une grande précision la forme des courbes d'absorption de substances pures et les ont réunies en tables faciles à consulter contenant en outre les emplacements exacts de tous les maxima observables dans différentes solutions neutres, alcalines ou acides.

En ce qui nous concerne, nous nous sommes principalement attachés à l'étude toute théorique, dans son intérêt, de la comparaison des matières colorantes dérivant d'un même chromogène.

La question est beaucoup moins simple que l'on ne se l'imagine généralement; il s'agit souvent d'interpréter des phénomènes qui paraissent contredire les notions connues sur l'éclaircissement ou l'approfondissement de la couleur d'une substance par l'introduction d'un ou plusieurs auxochromes.

Ces divergences ne peuvent s'expliquer que par des transformations importantes et profondes du caractère et de la structure du composé; il s'agit souvent, ainsi que nous le verrons, du déplacement des doubles valences du système quinoïdique, de la transformation de corps orthoquinoïdiques en corps paraquinoïdiques ou vice-versa.

Nous nous sommes souvent basés, ainsi que le lecteur s'en rendra compte, sur les modifications de couleur que provoquent, chez une même substance, des acides de forces ou de concentrations différentes. On sait en effet que, suivant leur puissance, les acides se fixent sur un, deux ou plusieurs groupes basiques de la molécule, entraînant par là des éclaircissements ou des approfondissements de la couleur primitive, changements dont le nombre peut fournir de précieuses indications sur la nature du corps considéré.

Là, le spectroscope est d'un précieux secours; il permet de distinguer si la teinte obtenue par un acide d'une force donnée est une teinte correspondant à un sel bien déterminé ou à un mélange de deux sels différents.

Soit par exemple une substance rouge qui se transforme par les acides dilués en substance violette, en substance bleue sous l'action d'un acide fort; il nous serait difficile de dire si ce composé contient deux ou trois groupements basiques, tandis que le spectroscope nous montrera vite si la couleur violette résulte du mélange des absorptions de la couleur primitive rouge et de la couleur bleue, ou si au contraire la solution violette possède un spectre d'absorption caractéristique.

Dans le premier cas cela signifiera que la substance considérée possède deux groupements basiques, dans le second que la molécule en possède trois.

Au cours de notre étude le lecteur reconnaîtra des travaux publiés dans les *Berichte* par *Kehrmann*, *Havas* et *Grandmougin*, ou par *Kehrmann* et *Speitel*. Nous ne reproduisons aucun de ces travaux sans les avoir préalablement refaits et nous y avons ap-

porté les modifications que des considérations nouvelles nous contraignent à faire, ce qui ne veut pas dire que le travail actuel soit définitif; le facteur personnel qui joue un grand rôle en spectroscopie, des divergences imprévues ou des concordances insuffisantes montrent bien que l'on est ici dans le domaine des probabilités et non dans celui des certitudes absolues.

Mode opératoire.

Nous avons cherché à n'examiner que des corps très purs, plusieurs fois recristallisés en divers solvants, jusqu'à ce que leurs spectres d'absorption ne varient plus du tout et qu'aucune bande suspecte n'apparaisse, quelles que soient la concentration et l'épaisseur de couche observée.

Des précautions toutes spéciales ont été prises pour éviter les élévations de température lors de la dissolution des substances à étudier dans les acides concentrés; ceux-ci ont généralement été refroidis dans la glace; leur dilution a été opérée avec des acides refroidis moins concentrés ce qui nous a permis d'éviter des décompositions possibles.

Pour l'étude des monosels des colorants, nous avons généralement examiné des solutions alcooliques.

Pour chaque substance nous avons préparé des solutions

$$\frac{n}{1500}, \frac{n}{3000}, \frac{n}{6000}, \frac{n}{12000}, \frac{n}{24000}, \frac{n}{48000}$$

chacune des concentrations étant moitié plus faible que la précédente. Pour des raisons pratiques les dilutions plus faibles que $\frac{n}{48000}$ ou plus concentrées que $\frac{n}{1500}$ n'ont été que rarement utilisées; en effet les premières n'arrêtent aucune région du spectre tandis que les secondes absorbent presque toute l'énergie de la source lumineuse.

Lorsque cela nous a paru nécessaire, nous avons établi des dilutions intermédiaires en mélangeant à volumes égaux deux des solutions précédemment mentionnées.

Les solutions étant examinées successivement en couches d'épaisseur de 4,5 mm, nous rapportons les extinctions respectives sur un diagramme ayant pour abscisse l'échelle de notre spectroscope et pour ordonnée la concentration du liquide examiné.

Parfois nos diagrammes portent en ordonnée non des concentrations mais des épaisseurs de couches; en procédant à l'examen de couches plus ou moins épaisses de liquide, on supprime l'échauffement que risque de produire les dilutions d'acides très concentrés et l'on évite en plus de manipuler trop ces solutions corrosives et visqueuses.

Nous nous sommes servis d'un spectroscope à faible dispersion pour établir la forme des courbes d'absorption et au contraire d'un appareil à double prisme pour déterminer l'emplacement des maxima et minima. Lorsque des colorants ne présentaient pas des absorptions bien nettes, nous n'avons généralement pas tenté de décrire une courbe très compliquée, mais nous nous sommes basés pour faire les comparaisons sur ce que ces absorptions présentaient de plus caractéristique et jusqu'à présent, ces simplifications ont eu d'heureux résultats en permettant de souligner des rapprochements qui eussent été moins frappants sans cela.

Aux courbes d'absorption dans le spectre visible, il nous a paru intéressant d'ajouter les courbes d'absorption dans l'ultra-violet; l'on verra qu'en effet ces recherches ont conduit parfois à de nouvelles hypothèses que l'expérience n'a pas encore infirmées.

Pour obtenir ces courbes, nous avons utilisé un spectrographe de *Paaschen*; l'appareil se compose essentiellement d'un collimateur, d'un prisme de quartz et d'une chambre noire terminée par un châssis pour plaques photographiques. Il convient d'utiliser des plaques sensibles et à fine émulsion, les plaques Agfa ordinaires conviennent parfaitement. La source lumineuse est constituée par un arc de fer, entretenu par du courant continu.

La solution $\frac{n}{20000}$ de matière colorante constitue une colonne de liquide comprise entre deux lames de quartz qui ferment les extrémités de deux tubes s'emboîtant l'un dans l'autre. Le tube intérieur étant mobile, on peut changer l'épaisseur de la couche examinée, épaisseur que nous avons fait varier de 70 à 5 mm, en diminuant chaque fois l'épaisseur de la colonne liquide de 5 mm. L'épaisseur de couche étant déterminée, nous prenons un cliché en exposant la plaque en raison de la dite épaisseur.

Pour l'examen de matières colorantes usuelles, les expositions varient de 46 secondes pour l'épaisseur de 70 mm à 7 secondes pour l'épaisseur de 5 mm, soit une variation positive ou négative de trois secondes pour une variation positive ou né-

gative de 5 mm d'épaisseur de solution. Enfin nous avons toujours commencé et terminé l'opération en prenant un cliché du spectre de l'arc de fer, servant de repère pour fixer la valeur des maxima et minima en longueurs d'ondes.

La plaque développée et fixée comprend pour chaque corps quatorze spectres photographiés l'un au-dessous de l'autre et deux spectres de comparaison obtenus sans interposition du colorant entre la source lumineuse et le spectrographe.

Après avoir tiré une épreuve positive sur papier au gélatinobromure, nous avons relevé la valeur en longueurs d'ondes et l'emplacement des maxima en superposant sur l'épreuve un spectre de fer calibré et dessiné sur un transparent.

Groupe du phénazonium.

Il conviendrait de débiter dans notre étude par un examen systématique des azines¹⁾. Nous nous réservons de traiter ce sujet plus tard lorsque l'étude en sera plus approfondie et nous commençons par l'examen des Azoniums. La substance mère ou „Phénazine“ est une substance faiblement colorée en jaune, insoluble dans l'eau.

Suivant notre méthode générale, nous la dissolvons dans de l'acide sulfurique très concentré, contenant éventuellement 25 pour cent et plus de SO_3 , et, en diluant progressivement cette solution par des acides moins concentrés préalablement refroidis, nous déterminons et comptons les changements de coloration en nous aidant de tubes témoins. Comme nous l'avons déjà dit, le spectroscopie permet de déterminer si un changement de couleur est dû à la modification de saturation acide d'un corps unique ou s'il s'agit d'un équilibre entre deux ou plusieurs sels.

Ici, quelles que soient les concentrations des acides, l'on n'observe que deux séries de sels. Les concentrations égales ou supérieures à 45 pour cent provoquent la formation de disels rougeâtre, tandis que dans les solutions de concentration égale ou inférieure à 40 pour cent, le monosel qui est franchement jaune, existe seul. Il en est exactement de même pour le méthylphénazonium et pour le phénylphénazonium. Cette analogie permet d'attribuer à tous les monosels et disels la structure orthoquinoidique qui s'impose chez la substance mère.

¹⁾ Où les atomes d'azote du chromogène sont trivalents.

Nous faisons remarquer de prime abord que la fixation d'un radical acide sur un atome ou un groupement d'atomes appartenant au squelette du chromogène, provoque un approfondissement de la couleur. Il convient de rappeler que nous nommons approfondissement un déplacement des bandes d'absorption dans la direction de l'infra-rouge. Dans le cas présent nous avons une base faiblement jaunâtre, un monosel jaune franc, enfin un disel tirant sur le rouge.

Spectre visible. En comparant entre eux les monosels du phénazonium, du méthylphénazonium et du phénylphénazonium, on remarque que l'augmentation de poids moléculaire provoquée par l'introduction d'un méthyle ou d'un phényle correspond à un léger déplacement de l'absorption vers l'infra-rouge, sans cependant qu'il y ait augmentation dans son intensité.

Ce déplacement est également notoire dans la comparaison des disels. Ces disels rougeâtres sont caractérisés en ce qu'ils présentent outre l'extinction du violet (commune avec les monosels) deux bandes d'absorption d'importance équivalente situées dans la région verte du spectre.

Ultra-violet. Les solutions alcooliques des trois monosels possèdent chacune deux bandes d'absorption dans l'ultra-violet.

La première est commune aux trois substances, son maximum est placé dans la région $\lambda = 260$.

L'emplacement de la seconde, qui est mobile, est situé respectivement dans les régions $\lambda = 385$, $\lambda = 390$, $\lambda = 395$.

C'est cette dernière bande qui vient attaquer le spectre visible plus ou moins loin suivant la grosseur de la molécule.

Nous voyons que la bande nettement située dans l'ultraviolet n'a guère changé de place, ce qui nous a fait soupçonner que cette absorption dépendait du squelette du chromogène. On verra plus loin d'autres observations qui semblent confirmer cette hypothèse.

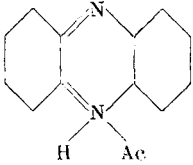
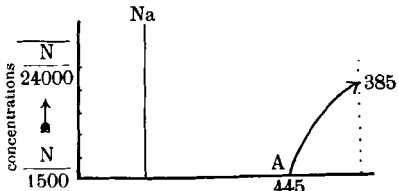
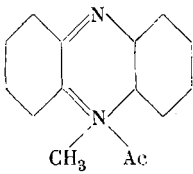
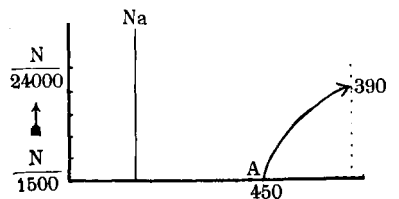
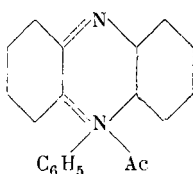
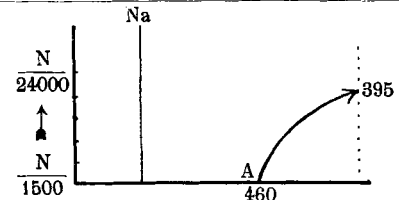
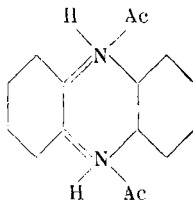
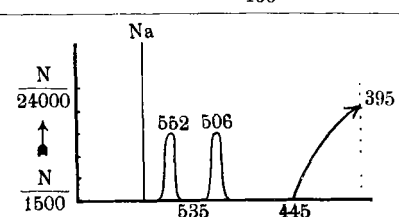
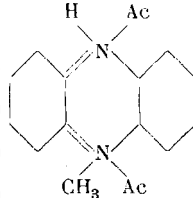
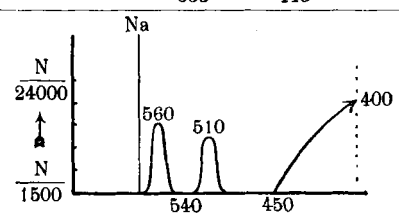
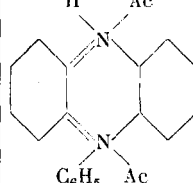
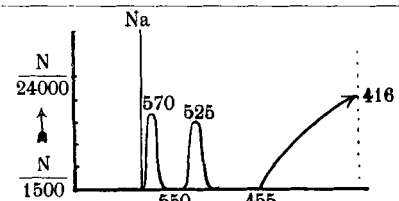
S'il en est bien ainsi, les disels, bien que très différents de nuances des monosels, auront les mêmes bandes d'absorption dans l'ultra-violet, puisque la structure du chromogène n'est pas altérée.

En effet nous retrouvons les deux bandes correspondant aux monosels dans les régions $\lambda = 260$ et $\lambda = 395$. M. S.

Lausanne, Laboratoire de chimie de l'Université,
le 20 juillet 1918.

(à suivre).

— 277 —
 Planche I.
 Phénazonium.

Formules	Spectre visible		Ultra-Violet Solution N 20000 Maxima	Remarques
	Courbes d'absorption			
			260 385	Jaune franc Solution dans l'alcool éthylrique + une goutte H ₂ SO ₄
			260 390	Jaune franc Solution dans l'alcool éthylrique + une goutte H ₂ SO ₄
			265 395	Jaune franc Solution dans l'alcool éthylrique + une goutte H ₂ SO ₄
		552 506	265 395	Orangé assez franc H ₂ SO ₄ conc.
		560 510	265 400	Orangé rougeâtre terne H ₂ SO ₄ conc.
		570 525	270 416	Nuance rougeâtre assez terne H ₂ SO ₄ conc.

Monosels

Disels

Atomwärme, Volumelastizität und Eigenfrequenz bei einatomigen Metallen

von

A. L. Bernoulli.

(31. VIII. 18.)

Der erste Forscher, welchem es gelang, optische Konstanten aus elastischen Daten zu berechnen, war *E. Madelung*¹⁾. Für mehrere Halogenide der Alkalien berechnete er auf Grund der folgenden an Hand eines geeigneten Modells hergeleiteten Gleichung die Schwingungszahlen ν der Reststrahlen des betreffenden Materials aus den Kompressibilitätskoeffizienten κ , also aus der Volumelastizität, wobei ρ die Dichte und M_1 und M_2 die Atomgewichte der die Verbindung bildenden beiden Elemente bedeuten. Nach *Madelung* ist die Beziehung erfüllt:

$$\nu = 1,709 \cdot 10^7 \frac{\sqrt[3]{(M_1 + M_2)^2}}{\sqrt[6]{\rho} \sqrt{M_1 \cdot M_2}} \sqrt{\frac{C}{\kappa}}$$

Die Grössenordnung ergab sich richtig zu 10^{12} Schwingungen pro Sekunde, und wenn auf Grund der als bekannt vorausgesetzten Wellenlänge des Steinsalzes der Faktor C von der Grössenordnung der Einheit gleich 2,24 gesetzt wurde, ergab sich eine bemerkenswerte Übereinstimmung zwischen Theorie und Versuch namentlich für Kaliumchlorid und Kaliumjodid. Unabhängig davon hat *A. Einstein*²⁾ im folgenden Jahre 1911 für einen homogenen festen Körper die Beziehung abgeleitet

$$\lambda = 1,08 \cdot 10^3 \cdot M^{1/3} \cdot \rho^{1/6} \cdot \kappa^{1/2}$$

für die Wellenlängen λ , welche die Schwingungszahlen, die die *Einstein'sche* Theorie der spezifischen Wärmen voraussetzt, mit der Kompressionskonstante κ in Beziehung bringt. Auch hier ist die Übereinstimmung eine bemerkenswerte. Man erkennt sofort, dass für den speziellen Fall M_1 gleich M_2 beide Gleichungen bis auf einen Faktor von der Grössenordnung der Einheit identisch werden, obschon die Prämissen, welche zur Herleitung der

¹⁾ Ph. Z. 11, 898 (1910).

²⁾ W. [4] 34, 170 (1911).

beiden Gleichungen dienten, wesentlich verschiedene sind. Als Ausgangspunkt seiner Theorie der spezifischen Wärmen diene bekanntlich *P. Debye*¹⁾, eine von ihm zuerst abgeleitete neue Beziehung zwischen Kompressibilität und Eigenfrequenz, in welche ausser Molekulargewicht und Dichte noch der *Poisson'sche* Modul, also allgemein ausgedrückt, neben der Volumelastizität auch noch die Gestaltelastizität eingeht. Die numerische Übereinstimmung zwischen den so berechneten Schwingungszahlen und den nach *Debye* aus den spezifischen Wärmen berechneten ist da, wo zuverlässige Messungen vorliegen, eine sehr gute. Für den Fall des einatomigen kubischen Kristallgitters ist die Theorie von *Born* und *v. Kármán*²⁾ gegeben worden, und weiterhin von *Thüring*³⁾ auch für zweiatomige kubische Gitter.

So verschiedenartig die Ausgangshypothesen zum Teil bei den genannten Forschern, denen auch *W. Sutherland*⁴⁾ sich anreihet, auch sein mögen, alle gelangen zum Resultat, dass die Schwingungszahlen der sechsten Wurzel aus der Dichte und der Quadratwurzel aus der Kompressibilität umgekehrt proportional sind. *Einstein*⁵⁾ hat seine eigene Formel nachträglich bis auf einen Zahlfaktor auch durch eine Dimensional Betrachtung abgeleitet, während er ursprünglich Anziehungskräfte zwischen der schwingenden Molekel und den ruhendgedachten Nachbarmolekeln eines kubischen Gitters als Ausgangshypothese vorausgesetzt hatte. Auf Schwierigkeiten, welche seiner frühern Auffassung entgegenstehen, hat *Einstein* selbst ausdrücklich⁶⁾ aufmerksam gemacht. Eine vorzügliche Zusammenstellung des bisher Erreichten gibt *C. E. Blom*⁷⁾.

Es schien mir daher nicht uninteressant, zu versuchen, ob man nicht wenigstens die *Einstein'sche* Gleichung ohne diese oder andere Hypothesen über Fernkräfte oder über die potentielle Energie der schwingenden Molekeln herleiten könne und zwar derart, dass sich auch der Proportionalitätsfaktor, ohne neue Hypothesen einzuführen, in Übereinstimmung mit der Beobachtung ergeben sollte.

Sei J das Trägheitsmoment und ω die mittlere Winkelgeschwindigkeit der rotierenden Molekel eines Versuchskörpers der

¹⁾ W. [4] **39**, 789 (1912). ²⁾ Ph. Z. **13**, 297 (1912). ³⁾ Ph. Mag. **20**, 657 (1910). ⁴⁾ Citirt nach *Valentiner*, Quantenhypothese. Braunschweig 1914, S. 37. ⁵⁾ W. [4] **35**, 679 (1911). ⁶⁾ W. [4] **42**, 1397 (1913). ⁷⁾ l. c. S. 683.

im Kubikzentimeter n Molekeln enthält, so ist die kinetische Energie der Rotation aller Molekeln im Kubikzentimeter gegeben durch $H = n \cdot J \cdot \frac{\omega^2}{2}$. Wird jetzt der Probekörper durch einen allseitigen äussern Druck komprimiert, so werden die Schwerpunkte der Molekeln gegen die Rotationsachsen der Molekel verschoben. Für eine Molekel, deren Achse senkrecht zur Resultante s des Schubes liegt, wird, da die Achse sich relativ zum Molekelschwerpunkt demnach um die Strecke s verschoben hat, das neue momentane Trägheitsmoment um den Betrag von ms^2 grösser sein als vorher, da nach dem *Steiner'schen* Satze das Trägheitsmoment um eine beliebige Achse gleich ist demjenigen um eine parallele Achse durch den Schwerpunkt, vermehrt um das Trägheitsmoment ms^2 eines Massenpunkts m im Schwerpunkt in bezug auf die neue, um die Strecke s abliegende parallele Achse. Bleibt die mittlere Tourenzahl durch die Kompression ungeändert, so ist der Zuwachs an kinetischer Energie W , den der gepresste Körper pro Kubikzentimeter durch die Kompression instantan erfährt, gegeben durch

$$W = \frac{\omega^2}{2} \sum_1^n \overline{ms^2}$$

Wir denken uns ferner, um die Rechnung zu vereinfachen, den aus n gleichen Molekeln mit beliebig im Raum orientierten Drehachsen bestehenden Probekörper ersetzt durch einen solchen mit gerichteten Achsen, sodass also nunmehr je ein Drittel der Molekel um Achsen parallel zur X-Achse, Y-Achse oder Z-Achse eines nach den Würfelkanten des Probekörpers orientierten Koordinatensystems rotieren soll.

Betrachten wir, um unsere Vorstellungen zu fixieren, eine um die X-Achse rotierende Molekel. Bei der allseitigen Kompression wird ihr Schwerpunkt in der Richtung der Achsen die drei Verschiebungen Δ_x , Δ_y , Δ_z relativ zu den ursprünglichen Drehachsen erfahren. Die Verschiebung Δ_x längs der Drehungsachse ändert nichts am Trägheitsmoment, also auch nichts an der kinetischen Energie dieser Molekel, wohl aber tun dies die beiden andern Verschiebungen Δ_y und Δ_z . Bezeichnet W_x den Zuwachs an kinetischer Energie der Rotation, welche die $n/3$ um die X-Achse rotierenden Molekel erfahren, so wird diese Grösse

$$W_x = \frac{1}{2} \omega^2 \cdot \frac{n}{3} (m \Delta_y^2 + m \Delta_z^2).$$

Addiert man hiezu die beiden entsprechenden Ausdrücke für die beiden andern Achsen, die durch zyklische Vertauschung sich ergeben, so wird für den Zuwachs W , welche die kinetische Rotationsenergie des Probekörpers pro Volumeinheit erfährt, die Beziehung gelten:

$$W = \frac{1}{2} m \omega^2 \cdot \frac{2}{3} n (\Delta_x^2 + \Delta_y^2 + \Delta_z^2) \dots \dots \dots 1)$$

Für einen isotropen festen Körper, und ebenso natürlich für eine Flüssigkeit, werden die drei Verschiebungskomponenten einander gleich, wodurch

$$W = n m \cdot \omega^2 \cdot \Delta^2 \dots \dots \dots 1a)$$

Das Wesentliche an der hier gegebenen Herleitung dieser Gleichung liegt darin, dass wir dabei nicht anzunehmen brauchen, dass zwischen den Molekeln anziehende oder abstossende Kräfte wirksam sind, und ferner dass diese Herleitung keinerlei Annahmen über die Temperaturabhängigkeit der Rotationsenergie enthält.

Damit möchte ich jedoch keineswegs prinzipiell gegen die Annahme derartiger Kräfte etwas einwenden; ich will nur betonen, dass diese Gleichung ohne die Annahme derartiger Kräfte abgeleitet werden kann.

Es bleibt uns nun noch die Aufgabe, den nach Gleichung 1) oder 1a) berechneten Wert der Arbeit W durch die Kompressibilität κ und die Volumverminderung Ω , welche der Probekörper pro Kubikzentimeter bei der Kompression durch den äussern hydrostatischen Druck P erfährt, auszudrücken. κ ist definiert als Quotient aus der Volumverminderung pro Kubikzentimeter in den Druck, gemessen in Dynen pro Quadratzentimeter, also

$$\Omega = (v_2 - v_1) / v_1 = \kappa \cdot P.$$

Die bei der Kompression eines Kubikzentimeters geleistete Arbeit W ist somit

$$W = \int_0^{\Omega} P \, d\Omega = \frac{1}{\kappa} \int_0^{\Omega} \Omega \, d\Omega = \frac{\Omega^2}{2\kappa}$$

Ist a der Abstand zweier Molekeln vor der Kompression und wieder wie oben Δ die relative mittlere Verschiebung der Molekeln bei der Volumverminderung Ω , so ist, weil Ω klein gegen die Einheit, $\Omega = 3\Delta/a$, wodurch nunmehr W sich ergibt zu

$$W = \frac{9 \Delta^2}{2 \kappa a^2} \dots \dots \dots 2)$$

obschon letztere unter der Voraussetzung, dass elastische Kräfte die schwingende Molekel in ihre Gleichgewichtslage zurücktreiben, hergeleitet ist, also unter denkbar andern Voraussetzungen als hier, wo ausschliesslich mit einem Zuwachs an kinetischer Rotationsenergie durch die Kompression gerechnet wurde.

Ohne deswegen etwa prinzipiell entscheiden zu wollen, welchen Ausgangshypothesen der Vorzug zu geben sei, schien es mir dennoch interessant zu untersuchen, ob die nach *Einstein* mit dem Faktor 1,08 oder nach unserer Herleitung mit dem um etwa 14% kleineren Faktor 0,93 berechneten Wellenlängen besser mit der Erfahrung, das heisst mit den aus der Quantentheorie der spezifischen Wärmen (*Einstein*¹⁾, *Nernst* und *Lindemann*²⁾, *Debye*³⁾ u. A.) berechneten oder bei Nichtleitern mit den nach der Methode der Reststrahlen gemessenen extremen ultraroten Wellenlängen übereinstimmen. Die folgende Tabellé erlaubt diese Frage zu entscheiden. Die erste Kolonne enthält die von *Einstein* selbst aus den Beobachtungen *Grüneisens*⁴⁾ über die elastische Kompressibilität für eine Serie von reinsten Metallen berechneten Wellenlängen. Die gewählte Einheit ist $\text{cm} \cdot 10^{-4}$. Da *Einstein* die übrigen von ihm zur Berechnung verwendeten Daten nicht angibt, habe ich die von ihm zur Berechnung verwendeten Werte der Wellenlängen, um dennoch einen einwandfreien Vergleich beider Formeln durchführen zu können, durch Multiplikation mit dem Quotienten 0,930/1,08 auf die neue Formel reduziert. Diese Werte, die man natürlich auch direkt erhalten müsste, sobald man in unsere Formel dieselben Werte der Dichten und Atomgewichte, welche *Einstein*⁵⁾ benutzt hat, einsetzt, gibt Kolonne 2 in Tabelle I.

Die dritte Kolonne ermöglicht den Vergleich mit der Erfahrung, und zwar sind hier ausschliesslich⁶⁾ die aus den spezifischen Wärmen bei tiefen Temperaturen, also auf Grund der Abweichungen vom *Dulong-Petit*'schen Gesetz berechneten Werte der ultraroten Eigenschwingungen aufgenommen. Ich habe auch hier absichtlich die Darstellung nach Wellenlängen und nicht nach den unvorstellbar hohen Frequenzen 10^{12} gewählt. Die Werte

¹⁾ W. [4] **22**, 185 (1907). ²⁾ Z. El. Ch. **17**, 817 (1911). ³⁾ W. [4] **39**, 789 (1912). ⁴⁾ W. [4] **25**, 848 (1908). ⁵⁾ W. [4] **34**, 170 (1911).

⁶⁾ Der Wert für Palladium ist von *Benedicks* aus dem Schmelzpunkt berechnet.

für Al, Cu, Hg und Pb sind der Arbeit *Nernst* und *Lindemann's*¹⁾, die übrigen einer Arbeit von *C. Benedicks*²⁾ entnommen.

Tabelle I.

	λ Einstein	λ Bernoulli	λ Cp.
Aluminium .	45	38,7	36,0
Nickel . . .	45	38,7	37,5
Eisen . . .	46	39,6	35,7
Kupfer . . .	53	45,6	45,5
Palladium .	58	49,9	48,4
Platin . . .	66	56,8	56,6
Silber . . .	73	62,9	66,0
Gold . . .	79	70,1	70,1
Zinn ³⁾ . . .	102	87,8	80,0
Blei . . .	135	116,2	153,6

Da die Übereinstimmung zwischen der zweiten Kolonne und der dritten Kolonne zweifellos viel besser ist, als zwischen der ersten und der dritten, ist der neue Koeffizient (Gleichung 4a) dem frühern überlegen. Dabei ist die Übereinstimmung eine so hervorragend gute, dass wohl von jetzt an die aus der Kompressibilität, also aus der Volumelastizität berechneten Wellenlängen und Frequenzen, soweit es sich um Materialien handelt, die eine einwandfreie Bestimmung der elastischen Daten erlauben, als ebenso sicher gelten dürfen, wie die nach andern Methoden bestimmten. Interessant ist zweifellos, dass wir weder über die Art der Abhängigkeit der kinetischen Energie von der Temperatur, noch über die Grösse des Trägheitsmoments, also die Form der rotierenden Molekel oder Atome irgend welche Hypothesen haben einführen müssen.

Die folgende Tabelle II gibt einige Beispiele für die umgekehrte Aufgabe, die Berechnung von α aus bekannten Schwingungszahlen.

¹⁾ Ber. Preuss. Akad. **12**, 494 (1911). ²⁾ W. [4] **42**, 155 (1913).

³⁾ *Grüneisen* hat später W. [4] **33**, 1262 (1910) für Zinn die Kompressibilität nach 2 verschiedenen Methoden zu 1,9 und 3,1 und für Blei zu 2,0 und 3,2 gefunden. Bei diesen plastischen Materialien ist also α noch wenig sicher.

Tabelle II.

	$\beta \nu$	$\nu \cdot 10^{-12}$	λ	α ber.	α gef.
Al	405	8,33	36,04	1,213	1,31
Ni	—	8,0	37,50	0,531	0,57
Fe	—	8,4	35,71	0,508	0,62
Cu	321	6,598	45,47	0,732	0,73
Ag	222	4,546	66,04	1,016	0,92
Pb	95	1,953	153,64	3,469	3,2

Wir gehen nun zur Berechnung der Atomwärmen aus der Volumelastizität über.

Liegt für eine einzige beliebige Temperatur eine genaue direkte Bestimmung der Volumelastizität, also der Konstanten α vor, oder lässt sich die elastische Kompressibilität aus zwei andern elastischen Konstanten für das betreffende chemische Element hinreichend genau berechnen, so sollte der aus der elastischen Materialkonstanten α unter Benützung unseres neuen Koeffizienten nach Gleichung 4a) berechnete Wert für die spezifische ultrarote Wellenlänge λ oder die daraus abgeleitete Schwingungszahl ν ausreichen, um daraus die Atomwärmen und somit auch die Abweichungen vom *Dulong-Petit'schen* Gesetz für jede beliebige Temperatur zu berechnen. Über die Art der Abhängigkeit der Atomwärmen von der Temperatur lässt sich naturgemäss aus unserer rein kinetischen Ableitung von Gleichung 4a) ebensowenig irgend etwas aussagen, wie nach andern Theorien, wenn nicht in Anlehnung an die Erfahrung willkürlich eine bestimmte Art der Abhängigkeit der Atomwärme von der absoluten Temperatur T und der ultraroten Eigenschwingung ν vorausgesetzt wird.

Wir machen nunmehr die Annahme, dass sich die Atomwärmen bei tiefen Temperaturen durch die von *Debye*¹⁾ angegebene Funktion von ν und T darstellen lasse.

Für die Metalle Aluminium, Blei und Kupfer habe ich nach Gleichung 4a) also mit Hilfe unseres neuen Koeffizienten aus den von *Grüneisen*²⁾ in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt ermittelten Werten der kubischen Kompressibilität für

¹⁾ I. c. S. 797.

²⁾ W. [4] 25, 848 (1908) und 33, 1262 (1910).

diese drei Metalle¹⁾ die Eigenwellenlängen und die zugehörigen Schwingungszahlen berechnet. Daraus habe ich dann weiter mit Hilfe der Tabellen für die *Debye'sche* Funktion, welche wir *Nernst*²⁾ verdanken, die Atomwärmen unter der Voraussetzung, dass es sich um einatomige Elemente handelt, für alle diejenigen mittleren und tiefen Temperaturen neu berechnet, für welche experimentelle Bestimmungen vorlagen. Die Resultate dieser Rechnung sind in Tabelle III zusammengestellt. Für höhere Temperaturen ist die Umrechnung der spezifischen Wärmen auf konstanten Druck unerlässlich. Die dazu benützten Differenzen $C_p - C_v$ habe ich jedoch nicht aus Kompressibilität α und Ausdehnungskoeffizient neu berechnet, was ja nach dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik hier mit aller Strenge möglich wäre. Ich habe dieselben vielmehr aus den von *Nernst* und *Lindemann* mitgeteilten und in *Jellinek's*³⁾ trefflichem Werke über „Thermodynamik der Gasreaktionen“ ausführlich reproduzierten Werten für C_p und C_v zurückgerechnet, um jede Willkür in der Wahl der zur Rechnung benützten Ausdehnungskoeffizienten auszuschliessen.

Tabelle III.

Aluminium.

$\alpha = 1,31$ $\beta v = 389,9$

T	C_v ber.	C_p beob.
32,4	0,298	0,25 <i>Nernst</i>
31,5	0,37	0,33 "
83,6	2,57	2,41 "
86,0	2,68	2,52 "
88,3	2,79	2,62 "

Blei.

$\alpha = 3,2$ $\beta v = 98,9$

T	C_v ber.	$(C_p - C_v)$	C_p ber.	C_p beob.	C_p beob.
23,0	2,75	0,01	2,76	2,96 <i>Nernst</i>	3,06 <i>Kamerlingh Onnes</i>
28,3	3,45	0,01	3,46	3,92 "	3,65 "
36,8	4,25	0,02	4,27	4,40 "	4,48 "
38,1	4,31	0,02	4,33	4,45 "	4,52 "
85,5	5,57	0,08	5,65	5,65 "	5,70 "
90,2	5,62	0,08	5,69	5,71 "	
200	5,88	0,22	6,10	6,13 <i>Koref</i>	
290	5,92	0,34	6,26	6,33 <i>Gaede</i>	
332	5,93	0,38	6,31	6,41 <i>Magnus</i>	
409	5,94	0,46	6,40	6,61 "	

¹⁾ Für *Silber* ist leider α noch nicht sicher genug bekannt.

²⁾ W. *Nernst*: „Die Grundlagen des neuen Wärmesatzes“. Halle (1908).

³⁾ Leipzig (1913).

Kupfer.

$$\alpha = 0,74 \quad \beta v = 319,9$$

T	Cp ber.	Cp beob.	T	Cp ber.	Cp beob.	Beobachter
23,5	0,182	0,223 <i>Nernst</i>	137	4,66	4,57	<i>Koref</i>
27,7	0,299	0,324 "	234	5,53	5,59	„
33,4	0,527	0,538 "	290	5,76	5,79	<i>Gaede</i>
87	3,31	3,33 "	323	5,83	5,90	<i>Bartoli</i>
88	3,34	3,38 "	450	6,03	6,09	<i>Magnus</i>

Die Durchsicht unserer Tabelle III lehrt, dass die Übereinstimmung zwischen den aus einem einzigen Wert der Kompressibilität, also einer mechanischen Materialkonstanten berechneten Atomwärmen selbst bei extrem tiefen Temperaturen mit denjenigen Berechnungen für C_p , welche sich auf die aus dem Temperaturverlauf der spezifischen Wärmen entnommenen Werte der Eigenfrequenzen stützen, eine überraschend gute ist. Ungleich mehr will noch besagen, dass die Koinzidenz zwischen unseren neuen berechneten Werten und der Erfahrung ganz besonders beim Kupfer, dessen elastische Daten im Gegensatz zum Blei nach verschiedenen Methoden gut übereinstimmend ermittelt werden konnten, der Darstellung mit Hilfe der Eigenfrequenz aus den spezifischen Wärmen selbst, um nichts nachsteht.

Angesichts dieses Resultats darf ich vielleicht als historische Reminiszenz daran erinnern, dass *Einstein*¹⁾ im Jahre 1911 in seiner grundlegenden Arbeit über „Eine Beziehung zwischen dem elastischen Verhalten und der spezifischen Wärme bei festen Körpern mit einatomigem Molekül“ noch folgendes geschrieben hat: „An eine exakte Berechnung der Eigenfrequenzen aus den elastischen Konstanten ist vorläufig nicht zu denken.“ Der neue Koeffizient, der eine Konsequenz unserer rein kinetischen Auffassung der Volumelastizität darstellt, hat nunmehr diese Aufgabe gelöst.

Zusammenfassung der Resultate:

1. Unter der Voraussetzung, dass die Atome oder die Molekeln fester Körper unter der Wirkung repulsiver Fernkräfte

¹⁾ W. [4] 34, 170 (1911).

Eigenschwingungen ausführen, sind von *Madelung, Sutherland, Einstein, Debye, Born* und *v. Kármán* u. A. quantitative Beziehungen zwischen Schwingungszahl und elastischer kubischer Kompressibilität abgeleitet worden. Im Gegensatz dazu gelingt es, die *Einstein'sche* Gleichung auch unter der Voraussetzung abzuleiten, dass die Kompressionsarbeit nur die kinetische Energie der Rotation der Molekel vermehrt, also nicht gegen repulsive molekulare Fernkräfte wirkt.

2. Ohne jede weitere willkürliche Annahme führt dies zu einem neuen Proportionalitätsfaktor jener Gleichung, welcher nunmehr eine erheblich bessere Übereinstimmung zwischen den aus der Kompressibilität und den aus spezifischen Wärmen berechneten Werten der ultraroten Eigenschwingungen ergibt, vorausgesetzt, dass das Material wirklich vollkommen elastisch ist.

3. Umgekehrt wird die Möglichkeit der Berechnung der Kompressibilität aus bekannten Werten der Schwingungszahlen an einigen Beispielen erwiesen, und ferner gezeigt, dass für die drei Metalle Kupfer, Aluminium und Blei die Abweichungen vom *Dulong-Petit'schen* Gesetz konform mit dem Experiment aus einer einzigen Kompressibilitätsmessung bei beliebiger Temperatur berechnet werden können.

Basel, Physikalisch-Chemische Anstalt
der Universität.

Ein Beitrag zur Ionentheorie fester Körper

von

A. L. Bernoulli.

(31. VIII. 18.)

Vor einigen Jahren haben *W. Nernst* und *F. A. Lindemann*¹⁾ den Beweis erbracht, dass für Steinsalz und für Sylvin die Molekularwärmen auch für beliebig tiefe Temperaturen nach derselben Formel sich darstellen lassen, welche diese Autoren aufgestellt und mit vollem Erfolg für die Berechnung der Atomwärmen von Blei, Silber, Kupfer und Aluminium, sowie derjenigen des Diamanten angewendet haben. Steinsalz und Sylvin gehören zu denjenigen Körpern, deren Reststrahlen durch *Rubens* und *Hollnagels*²⁾ Untersuchungen in den letzten Jahren erneuten Bestimmungen der Wellenlängen unterzogen worden sind. Es gelang *Nernst* und *Lindemann*³⁾ ferner zu zeigen, dass durch Einsetzen der von *Rubens* und *Hollnagel* bestimmten Werte der Wellenlängen dieser Reststrahlen oder der daraus berechneten Schwingungszahlen ν in die *Nernst-Lindemann'sche* Formel die Molekularwärmen von Steinsalz und Sylvin in guter Übereinstimmung mit der thermischen Bestimmung zu berechnen sind. Damit war aus der Wellenlänge von Absorptionsstreifen, also aus einer optischen Materialkonstanten zum ersten Male eine thermische Materialkonstante, die Molekularwärme bestimmt worden.

Die Untersuchungen von *F. Koref*⁴⁾, welcher an die von *Lindemann* entdeckte quantitative Beziehung zwischen Schmelzpunkt, Atomvolum und ultraroter Eigenschwingung der Elemente anknüpfen, ergaben für chemische Verbindungen im festen Zustand einen gangbaren Weg, um die Schwingungszahl jeder Atomart in einer aus zwei verschiedenen Atomen zusammengesetzten festen chemischen Verbindung zu berechnen aus Schmelzpunkt und Molekularvolum der Verbindung, wenn überdies noch Atomgewicht und Atomvolum, also auch die Dichten beider Elemente im freien Zustande bekannt sind. Damit ist nach *Koref* auch die Änderung gegeben, welche die Schwingungszahl jeder

¹⁾ Ber. Preuss. Akad. d. Wiss. **12**, 494 (1911). ²⁾ Ber. D. Physik. Ges. **12**, 83 (1910). ³⁾ I. c. S. 498. ⁴⁾ Ph. Z. **13**, 183 (1912).

Atomgattung beim Eintritt in eine bestimmte chemische Verbindung erleidet. Dabei stützte sich *Koref* auf die experimentellen und theoretischen Resultate eines andern Mitarbeiters von *W. Nernst*, *Alexander S. Russel*¹⁾, welcher auf Grund systematischer experimenteller Untersuchungen über die spezifischen Wärmen von festen Oxyden und Sulfiden der Elemente bei tiefen Temperaturen feststellen konnte, dass die Eigenfrequenzen der Elemente beim Eintritt in die betreffende chemische Verbindung sich im allgemeinen verschieben. Optisch würde dies bedeuten, dass die Absorptionsstreifen — im weitesten Sinn genommen — bei chemischen Verbindungen zwar auch noch als Eigenschwingungen der einzelnen Atome oder Ionen zu betrachten sind, dass jedoch nur Homologie, aber nicht mehr Identität vorausgesetzt werden darf. Ausserdem sind natürlich noch solche Eigenschwingungen zu erwarten, die die ganze Molekel oder bestimmte Atomgruppen als Träger haben. Von den Eigenschwingungen der Elektronen können wir dagegen hier absehen, weil ihre Frequenzen wegen der Kleinheit der schwingenden Massen dem ultravioletten Bereich des Spektrums zugehören.

Wir wollen nun versuchen, diese bemerkenswerten, für chemische Verbindungen im festen Zustand von den genannten Autoren gewonnenen Ergebnisse nach zwei Richtungen hin zu ergänzen. Wir gehen aus von den von *Madelung*²⁾ und *A. Einstein*³⁾ entdeckten Beziehungen zwischen Volumelastizität und ultraroten Eigenschwingungen, indem wir dieselben anwenden speziell auf solche chemische Verbindungen, deren Reststrahlwellenlängen bekannt sind. Diese Aufgabe ist zwar bereits durch *Lindemann*⁴⁾ in Angriff genommen worden; dass jedoch trotzdem hier noch genug Raum zu weiteren Forschungen geblieben ist, mag das folgende zeigen. In einer vorhergehenden Arbeit, welche in dieser Zeitschrift erschienen ist, habe ich⁵⁾ *Einsteins* Kompressibilitätsgesetz auf ganz neuer Grundlage abgeleitet und dabei einen neuen Koeffizienten für die Berechnung von Eigenwellenlängen aus der Volumelastizität hergeleitet, welcher, wie ich damals zunächst für einatomige Körper, speziell für Metalle zeigen konnte, mit den aus der Atomwärme ermittelten Schwingungszahlen vor-

¹⁾ Ph. Z. **13**, 59 (1912). ²⁾ Ph. Z. **11**, 898 (1910). ³⁾ W. [4] **34**, 170 (1911). ⁴⁾ Zitiert nach *Nernst*, Theoretische Chemie VII. Auflage, 264 (1913).
⁵⁾ Helv. **1**, 278 (1918).

geometrischen Struktur ist, wie ich ausdrücklich hervorheben will, nicht nötig für unsere Art der Berechnung der kubischen Kompressibilität als Funktion der Wellenlänge. Grundlegend für das Folgende ist jedoch die Tatsache, dass das Steinsalz auch im festen Zustand aus Ionen besteht, also dissoziiert ist, und zwar setzen wir voraus, dass die Dissociation eine vollständige sei.

Sei wie in unserer frühern Arbeit a die Kantenlänge des Molekelwürfels, also der mittlere Abstand zweier gleichartiger Atome, m_1 die wirkliche Masse eines Atoms Chlor, n_1 die Anzahl der Chlorionen im Kubikzentimeter und ω_1 die charakteristische Winkelgeschwindigkeit der rotierenden Chlorionen in der betreffenden Verbindung, und bedeuten m_2 , n_2 und ω_2 die entsprechenden Konstanten für die Natriumionen, so können wir für jede der beiden Ionengattungen, analog wie in der frühern Arbeit¹⁾, indem wir die nach unsern Voraussetzungen berechneten kinetischen Kompressionsarbeiten den mit Hilfe der Elastizitätstheorie berechneten Werten dieser Grössen gleichsetzen, die folgenden Gleichungen ableiten.

$$\begin{aligned} n_1 m_1 \omega_1^2 &= \frac{9}{2 a^2 \kappa} \\ n_2 m_2 \omega_2^2 &= \frac{9}{2 a^2 \kappa} \end{aligned} \quad \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \quad 3)$$

Da im chemisch neutralen festen Kochsalz gleichviel Natriumionen wie Chlorionen im Kubikzentimeter enthalten sind folgt, wenn n die Gesamtzahl aller Ionen im cm^3

$$n_1 = n_2 = \frac{1}{2} n \quad \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \quad 4)$$

Wegen der Gleichheit der rechten Seiten in den Gleichungen 3) folgt somit allgemein für die beiden „Atomschwingungen“ einer binären chemischen Verbindung, dass die Quadrate der Winkelgeschwindigkeiten und somit auch die Quadrate der Tourenzahlen den zugehörigen Atomgewichten umgekehrt proportional sind. Natürlich gilt dies nur für Reststrahlen oder allgemeiner für Eigenfrequenzen ein und derselben chemischen Verbindung in derselben festen Modifikation. Sind λ_1 und λ_2 die zugehörigen Wellenlängen, so folgt weiter

$$\lambda_2 = \lambda_1 \sqrt{M_2/M_1} \quad \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \quad 5)$$

da ja die Molmassen M_1 und M_2 mit m_1 und m_2 proportional sind.

¹⁾ Helv. 1, 278 (1918).

Diese Beziehung wird nach ihrer Herleitung auch dann gültig bleiben, wenn die schwingenden Massen nicht wie hier im speziellen Fall Ionen sind, sondern auch wenn es sich um Atomgruppen oder Molekel handelt. Eine ähnliche Gleichung hat *F. Koref*¹⁾ bereits aus dem *Lindemann'schen* Gesetz abgeleitet. Sie unterscheidet sich jedoch von der obigen einfacheren dadurch, dass sie auf der rechten Seite noch das Verhältnis der dritten Wurzeln der Atomvolumina der freien Elemente als Faktor enthält. Ist eine der beiden Massen in unserer obigen Gleichung die Elektronenmasse, so geht sie über in die bekannte von *Haber* entdeckte Beziehung zwischen der Frequenz des selektiven Photoeffekts und der ultraroten Eigenfrequenz bei den Alkalimetallen. Interessant ist jedenfalls, dass wir hier ohne die bisher anscheinend unerlässliche Voraussetzung elastischer Schwingungen und auch ohne elektrische Anziehungskräfte zu der obigen Beziehung gelangt sind. Eine Prüfung von Gleichung 5) soll weiter unten folgen. Ausdrücklich sei bemerkt, dass weder 5) noch 7) strenge Gültigkeit beanspruchen.

Kombinieren wir nunmehr unsere Gleichungen 3) und 4) und erinnern wir uns ferner, dass die Relation $n = a^{-3}$ besteht, so wird

$$m_1 \omega_1^2 = m_2 \omega_2^2 = \frac{9 a}{\pi}, \quad 6)$$

während wir in unserer frühern Arbeit²⁾, jedoch für einatomige Körper, die Beziehung $m \omega^2 = 9 a / 2 \pi$ für Metalle bestätigen konnten. Die rechte Seite unserer Gleichung 6) für zweiatomige Körper wäre demnach doppelt so gross wie bei einatomigen und demzufolge wird die Schwingungsformel für zweiatomige Körper Tourenzahlen ergeben, deren Proportionalitätsfaktor gegenüber der für einatomige Körper bewährten Formel Werte ergeben, deren Konstante noch mit dem Faktor $\sqrt{2}$ multipliziert erscheint. Unsere neue Gleichung 6) nimmt, wenn wir an Stelle der Winkelgeschwindigkeiten die beiden Wellenlängen $\lambda = 2 \pi c / \omega$ und überdies die Dichte ϱ der chemischen Verbindung, also hier des Steinsalzes und endlich die Molgewichte M_1 und M_2 der beiden Ionengattungen einführen, die Form an

$$\lambda = \frac{2 \pi c}{3 N^{1/3}} \cdot \varrho^{1/6} \cdot \sqrt{\pi} \cdot M^{1/6} 7)$$

¹⁾ Ph. Z. **13**, 183 (1912). ²⁾ l. c. S. 278.

wobei $c = 3 \cdot 10^{10}$ die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum und $N = 6,175 \cdot 10^{23}$ die Zahl der Atome im Grammatom bezeichne. Für einatomige Körper hatten wir früher den Proportionalitätsfaktor zu $\frac{2\sqrt{2}\pi c}{3N^{1/3}} = 0,930 \cdot 10^3$ bestimmt, wenn die Wellenlängen der Reststrahlen wie üblich in $\text{cm} \cdot 10^{-4}$ angegeben werden sollen.

In unserer Gleichung 7) für zweiatomige Körper hat somit der Koeffizient den Wert $0,93 \cdot 10^3 / \sqrt{2} = 657,6$.

Unter Benützung dieser Zahl sind die in der folgenden Tabelle I in der zweitletzten Kolonne eingetragenen Werte der Reststrahlwellenlängen nach 7) berechnet aus den in der ersten Kolonne angegebenen, der Literatur entnommenen Werten α der kubischen elastischen Kompressibilität.

Tabelle I.

Molekel	$\alpha \cdot 10^4$	Beobachter	Atom	$\lambda \alpha$	$\lambda_{\text{gef.}}$
Na Cl	5,0	<i>Roentgen</i>	Cl'	54,9	53,6
		u. <i>Schneider</i>	Na'	47,5	46,9
„	4,2	<i>Voigt</i>	Cl'	50,3	53,6
			Na'	43,6	46,9
K Cl	5,6	<i>Roentgen</i>	Cl'	57,4	62,0
		u. <i>Schneider</i>	K'	59,3	62,0
			Cl ₂	71,7	70,3
K Br	6,2	<i>Th. W. Richards</i> ¹⁾	K'	65,7	75,6
		u. <i>G. Jones</i>	Br'	83,3	86,5
K J	8,6	<i>Th. W. Richards</i> ¹⁾	K'	78,9	97,8 (Mittelwert)
		u. <i>G. Jones</i>	J'	116,8	
Ca Co ₃ Kalkspath	1,511	<i>Voigt</i>	Ca''	32,7	29,4 ²⁾
Ca F ₂ Flusspath	1,20	<i>Voigt</i>	Ca''	30,0	31,6
			F''	23,3	24,0
Si O ₂ Bergkristall	2,675	<i>Voigt</i>	Si'''	27,5	—
			O''	22,0	20,7

¹⁾ Z. ph. Ch. 71, 152 (1910).

²⁾ *Aschkinass*, W. [4] 1, 42 (1900).

Unsere Tabelle I zeigt, dass überall da, wo sowohl Messungen der Reststrahlen als auch ausreichende Bestimmungen der Kompressibilität vorliegen, die Koïnzidenz zwischen den nach unserer Gleichung 7) berechneten und den direkt „optisch“ gemessenen längsten Reststrahlen eine bemerkenswert gute ist. Bei Kaliumjodid konnten die beiden zu erwartenden Reststrahlen bis jetzt noch nicht getrennt werden. Auch *Rubens* und *Holtnagel*¹⁾ geben nur ihren Mittelwert an. Für Kalkspath und für Siliciumdioxyd (Bergkristall) fehlen gleichfalls bis jetzt die zu erwartenden und hier extrem langen äussersten Wellen. Überraschend gut ist die Koïnzidenz beim Flusspath, obschon hier unsere vereinfachenden Annahmen gewiss weniger gut erfüllt sind als z. B. beim Steinsalz. Beim Kaliumchlorid liegen die Kalium- und die Chlorfrequenz einander so nahe, dass sie mit den bisherigen Methoden nicht aufgelöst werden können. Die längere, aber viel schwächere Schwingung stimmt auf Cl₂, kann aber auch von nichtdissoziierten Molekeln KCl oder sogar, wenn man diese Hypothese zulassen will, von Molekeln K₂ herrühren. *Koref*²⁾ deutet sie anders. Hier kann nur eine Verfeinerung der Reststrahlungsmessung den Entscheid bringen.

Die nächste Tabelle II soll an einigen Beispielen zeigen, dass man mit Hilfe unserer Gleichung 7) auch der umgekehrten Aufgabe, der Ermittlung der massgebenden Konstanten der Volumelastizität aus den beobachteten Reststrahlen, gerecht werden kann. Die Kontrolle liegt hier darin, dass zwei Reststrahlen innert der Fehlergrenzen der Beobachtung denselben Wert für die Kompressibilität κ ergeben müssen. Interessant ist vor allem wieder die Koïnzidenz beim Flusspath, denn sie ist zugleich eine sehr scharfe Probe auf die klassische Theorie der Beziehungen zwischen den Konstanten der Formelastizität und Volumelastizität, denn die Kompressibilität des Flusspaths ist gar nicht direkt gemessen, sondern von *W. Voigt*³⁾ aus seinen Präzisionsmessungen des *Young*'schen Moduls und des Torsionsmoduls errechnet worden.

Tabelle II.

	Atom	Reststrahl	κ ber.	κ beob.
Na Cl	Cl	53,6	4,8	5,0
	Na	46,9	4,9	
Ca F ₂	F	24,0	1,27	1,20
	Ca	31,6	1,34	

¹⁾ l. c. S. 92.

²⁾ l. c. S. 186.

³⁾ W. [4] 36, 642 (1888).

Tabelle III.

		λ ber.	λ beob.
Na Cl	Na Cl	46,4 54,2	46,9 53,6
K Br	K Br	76,5 95,9	75,6 86,5
Ca F ₂	F Ca	24,6 30,8	24,0 31,6

Tabelle III gibt in der letzten Kolonne wieder die beobachteten und davor die jeweils aus dem andern Reststrahl und dem Quotienten der Wurzel der Atomgewichte (also ohne Kenntnis der Kompressibilität) nach Gleichung 5) berechneten Reststrahlwerte. Es handelt sich nämlich hier darum zu zeigen, dass, wie unsere kinetische Theorie dies verlangt, tatsächlich die Wellenlängen der Reststrahlen sich verhalten wie die Quadratwurzeln der zugehörigen Atomgewichte oder Atomgruppen. Leider ist das Beobachtungsmaterial hier sehr beschränkt aus Gründen, die wir bereits erörtert haben. Beim Flusspath und beim Steinsalz ist die geforderte Beziehung, die höchst wahrscheinlich nur eine Näherung darstellen wird, durchaus erfüllt. Ich bemerke ausdrücklich, dass, so weit ich die Frage bis jetzt prüfen konnte, die Berücksichtigung der Atomvolumina der freien Elemente die Koïnzidenz nicht verbessert, sondern eher verschlechtert. Interessant ist ferner, dass wir hier prinzipiell die Möglichkeit vor uns haben, aus zwei optischen Messungen an einem festen Körper, der eine binäre chemische Verbindung darstellt, die stöchiometrische Proportion seiner chemischen Komponenten zu bestimmen. Vorerst reicht allerdings die optische Messgenauigkeit bei den Reststrahlen noch nicht entfernt dazu aus.

Dagegen ist die Berechnung der einzelnen Ionenfrequenzen aus einer einzigen Messung der Kompressibilität, wie wir oben gezeigt haben, schon jetzt durchführbar.

Basel, Physikalisch-Chemische Anstalt
der Universität.

Das Verhalten von Phosphaten an der Anode

von

Fr. Fichter und Jakob Müller.

(9. IX. 18.)

1. Einleitung.

J. Schmidlin und *P. Massini*¹⁾ erhielten durch Einwirkung von konzentriertem Wasserstoffperoxyd auf Phosphorpentoxyd oder auf Pyrophosphorsäure zwei peroxydierte Phosphorsäuren, die sie als *Phosphormonopersäure* H_3PO_5 und als *Perphosphorsäure* $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_8$ formulierten. Ihre Beobachtungen wurden kurz darauf von *J. d'Ans* und *W. Friedrich*²⁾ bestätigt. Die Phosphormonopersäure ist durch die Fähigkeit zur Bildung von Übermangansäure aus verdünnter Manganosulfatlösung vorzüglich gekennzeichnet.

Beim Studium der verschiedensten elektrochemischen Oxydationen anorganischer und organischer Stoffe sind wir zur Überzeugung gelangt, dass alle elektrochemischen Reaktionen auch auf rein chemischem Wege durchgeführt werden können, und umgekehrt³⁾. Von allen chemischen Oxydationsmitteln kommt das Wasserstoffperoxyd in seiner Wirkung dem anodischen Sauerstoff am nächsten⁴⁾; so lag also die Vermutung sehr nahe, die Bildung der peroxydierten Phosphorsäuren müsse durch elektrochemische Oxydation zu verwirklichen sein. Aber *J. Schmidlin* und *P. Massini* geben ausdrücklich an, dass es ihnen in keiner Weise gelungen sei, durch Elektrolyse von Phosphorsäure, Perphosphorsäure oder Phosphormonopersäure darzustellen; nur bei Anwesenheit von Wasserstoffperoxyd bildete sich einmal an der Anode etwas Phosphormonopersäure.

¹⁾ B. **43**, 1162 (1910).

²⁾ B. **43**, 1880 (1910).

³⁾ *Fr. Fichter*, *H. Steiger* und *Th. Stanisch*, Verh. Naturf. Ges. Basel, **28**, II. **74** (1917); *Fr. Fichter*, Z. El. Ch. **24**, 41 (1918); Bull. Soc. Vaud. Scienc. nat. **51**, 529 (1917); *Fr. Fichter* und *Ed. Krummenacher*, Helv. **1**, 150 (1918).

⁴⁾ *Fr. Fichter* und *Rob. Stocker*, B. **47**, 2006 (1914).

Nun hat bereits *F. Haber*¹⁾ durch Verlegung der Anode in den Gasraum oberhalb der Lösung eine ausserordentlich wirksame Versuchsanordnung gefunden, durch welche nicht nur Schwefelsäure unter Anwendung hochgespannten Gleichstroms eine überaus reichliche Umwandlung in Perschwefelsäure und Sulfomonomopersäure erfährt, sondern durch welche auch aus Phosphorsäure Phosphormonomopersäure gebildet wird. Auch die rein chemische Oxydation der Phosphorsäure ist nicht ausschliesslich an die Verwendung von Phosphorperoxyd und von Wasserstoffperoxyd gebunden, sondern tritt mit andern Oxydationsmitteln offenbar ziemlich leicht ein: dies beweist eine Angabe von *C. Tubandt* und *W. Riedel*²⁾ über die Bildung von Phosphormonomopersäure mit Hilfe von Nickelioxyd. Alle diese Beobachtungen bestärkten uns in der Überzeugung, die elektrochemische Darstellung der peroxydierten Phosphorsäuren oder ihrer Salze sei durchführbar, und wir suchten und fanden schliesslich, auf Grund der in der Literatur niedergelegten Erfahrungen über die elektrolytische Gewinnung anderer Persalze, die Bedingungen, unter denen die Reaktion tatsächlich gelingt. Bevor wir an die Schilderung derselben herantreten, müssen wir noch ganz kurz auf die Natur der verschiedenen, bisher in der wissenschaftlichen und technischen Literatur als „Perphosphate“ beschriebenen Salze³⁾ eintreten; es handelt sich hierbei ausschliesslich um *Additionsprodukte* von Wasserstoffperoxyd an Phosphate, die von den von uns elektrolytisch dargestellten Phosphaten völlig verschieden sind.

2. Grundbedingungen für die elektrochemische Darstellung von Salzen der Phosphormonomopersäure und der Perphosphorsäure.

Als Anode haben wir ausschliesslich Platin verwendet, ebenso als Kathode, um der Gefahr der Verunreinigung durch andere Metalle zu entgehen. Für die Wahl der Salze ist massgebend

¹⁾ Z. El. Ch. **20**, 488 (1914).

²⁾ Z. an. Ch. **72**, 219 (1911).

³⁾ *E. Piñerua Alvarez*, Ann. chim. anal. appl. **11**, 401 (1906); Ch. N. **94**, 269 (1906); C. **1907**, I, 86; *J. Rudenko*, Ж. **44**, 1209; C. **1912**, II, 1893; Chem. Werke vorm. *Heinrich Byk*, D. R. P. 287 588; C. **1915**, II, 861; Ges. f. chem. Industrie, D. R. P. 293 786; C. **1916**, II, 530; Dr. *S. Aschkenasi*, D. R. P. 296 796, 296 888, 299 300; C. **1917**, I, 610; **1917**, II, 438.

der Umstand, dass der Erfahrung nach das Kaliumion und das Ammoniumion bei derartigen Oxydationen einen günstigen Einfluss ausüben¹⁾. Eine weitere Erleichterung der Persalzbildung bietet sich durch den Zusatz von Fluorionen²⁾. Um nicht das an der Anode gewonnene Produkt durch Reduktion sofort wieder zu verlieren, muss die Kathode unwirksam gemacht werden: da die Anwendung eines Diaphragmas durch Änderung des Neutralitätsgrades im Anodenraum schaden würde, griffen wir zum bewährten Zusatz von Kaliumchromat³⁾, und arbeiteten ohne Diaphragma. Ohne Kaliumchromat erhält man geringe und schwankende Ausbeuten.

Unter diesen Umständen gelingt es nun leicht, aus konzentrierten Lösungen von Dikaliumorthophosphat, K_2HPO_4 (bereitet durch Vermischen von Monokaliumorthophosphat, KH_2PO_4 , mit der berechneten Menge Kaliumhydroxyd), durch elektrolytische Oxydation, wobei fortwährend an der Anode Ozon entweicht, Lösungen zu erhalten, welche die von *J. Schmidlin* und *P. Massini* angegebenen Reaktionen: Bildung von Übermangansäure aus Manganosulfat, Auftreten des Geruchs nach Nitro-(oder Nitroso-)benzol beim Schütteln mit Anilinwasser in saurer Lösung, langsame Bildung einer dunkeln Färbung mit demselben Reagenz, und Fällung eines zuerst schwarzen, über weiss allmählich gelb werdenden Niederschlags mit Silbernitrat, zeigten. Wasserstoffperoxyd ist nicht nachweisbar. Demnach enthält die elektrolysierte Lösung nebeneinander die Salze der beiden peroxydierten Säuren, der Phosphormonopersäure H_3PO_5 und der Perphosphorsäure $H_4P_2O_8$. Infolgedessen ergibt sie auch beim Versetzen mit schwefelsaurer Kaliumjodidlösung in innen mit Paraffin ausgekleideten Kölbchen eine augenblickliche Jodabscheidung, entsprechend H_3PO_5 , nach deren sofortiger Entfernung durch Natriumthiosulfat eine erneute langsame, erst am folgenden Tag beendete Jodabscheidung, entsprechend $H_4P_2O_8$, einsetzt.

¹⁾ *Fr. Foerster*, Elektrochemie wässr. Lösungen, 2. Aufl., S. 755 (1915).

²⁾ *E. Skirrow*, Z. an. Ch. **33**, 25 (1903); *Erich Müller*, Z. El. Ch. **10**, 753, 776 (1904); **13**, 257 (1907); *M. G. Levi* und *F. Ageno*, Atti R. Accad. d. Lincei [5] **15**, II, 549, 615; C. **1907**, I, 212, 526.

³⁾ *John Laudin*, Z. El. Ch. **6**, 482 (1900); *Erich Müller*, Z. El. Ch. **5**, 469 (1899); **7**, 398 (1901); **8**, 231, 909 (1902).

Die Salze der beiden Säuren sind von sehr verschiedener Beständigkeit. Eine Lösung des Kaliumsalzes der Phosphormonopersäure entwickelt beständig Sauerstoffbläschen und verliert bei gewöhnlicher Temperatur ihren aktiven Sauerstoff sozusagen vollständig in 24 Stunden; bei 0° ist sie etwas haltbarer. Dagegen bewahrt die nach dem Zerfall des unbeständigen Begleiters zurückbleibende Lösung von Kaliumperphosphat ihren Oxydationswert bei Zimmertemperatur wochenlang unverändert.

Durch mehrere Serien von Versuchen¹⁾ wurde zunächst ermittelt, wie gross die Zusätze an Kaliumfluorid und an Kaliumchromat gemacht werden müssen. Bei Verwendung einer 2-molaren Lösung von K_2HPO_4 (348 gr/Lit.) ergab sich als günstigster Zusatz von Kaliumfluorid eine Menge von 232,4 gr/Lit., welche der Konzentration 4-n. KF entspricht und somit 2 Val KF auf 1 Mol K_2HPO_4 enthält. Wir haben später diesen Zusatz ohne grosse Einbusse auf die Hälfte vermindert.

Der Zusatz von Kaliumchromat erzeugt die gewünschte Wirkung schon bei einem Gehalt von 0,32 gr/Lit.; bei den meisten Versuchen ist diese oder eine ähnliche Menge angewandt und ihr „Jodwert“ bei den Titrationen abgezogen worden.

3. Einfluss der Temperatur.

Der Elektrolyt, 25 cm³ 2-mol. K_2HPO_4 -Lösung mit je 5,81 gr Kaliumfluorid und 0,0080-0,0085 gr Kaliumchromat, befand sich in einem Platintiegel als Anode, der durch Wasser, Eis oder Kältemischung gekühlt wurde. Die Kathode bestand aus einem wasserdurchflossenen Platin-U-rohr. Im Tiegel steckte ein Thermometer zur Kontrolle der Temperatur, und ein aus einem flachgedrückten Glasstab bestehender mechanisch betriebener Rührer sorgte für Durchmischung. Die Stromstärke betrug 1 Amp., die anodische Stromdichte 0,03 Amp./cm², die Strommenge in der Regel etwa 60 Amp.-Min. Sie wurde mit einem Kupfercoulombmeter ermittelt, und alle Ausbeutezahlen auf genau 60 Amp.-Min. umgerechnet; diese Strommenge würde 208,8 cm³ Sauerstoff von 0° und 760 mm entwickeln, entsprechend 0,2984 gr O₂ oder 4,733 gr Jod bezw. 372,9 cm³ 0,1-n. Natriumthiosulfatlösung. Zu den Titrationen wird der Tiegelinhalt in ein Masskölbchen von 50 cm³ gespült, zur Marke aufgefüllt und je 10 cm³ der Lösung mit 20 cm³ 10%iger Kaliumjodidlösung und 30 cm³ 2-n. Schwefelsäure versetzt und titriert.

¹⁾ Die, wie alle andern Einzelheiten, in der Diss. des Herrn Dr. J. Müller, Basel 1918, ausführlich beschrieben sind.

Das Verhältnis der sofortigen und der nachträglichen Jodabscheidung hängt, ausser von der Raschheit des Arbeitens, von der Konzentration der verwendeten Kaliumjodidlösung und der Persäurelösung ab in dem Sinne, dass in konzentrierteren Lösungen auch Perphosphorsäure schnell reagiert, wodurch also zu hohe Werte für H_3PO_5 , zu niedrige für $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_8$ erhalten werden. Die Werte für H_3PO_5 in den folgenden Tabellen dürften durch diesen Fehler entstellt sein.

Die letzte Kolonne enthält die Gesamtausbeute in Prozenten des theoretischen Wertes.

Tabelle I.

No.	Temperatur	cm ³ 0,1 - n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ in 60 Amp.-Min.			Stromausbeute in Proz. der theoretischen
		sofort	nachträglich	Gesamt	
44	+ 25°	15,93	24,61	40,54	10,88
48	+ 20	18,19	25,42	43,61	11,70
49	+ 15	36,38	31,79	68,37	18,34
47	+ 10	36,61	31,49	68,10	18,27
45	+ 5	54,81	28,98	83,79	22,53
46	0	54,16	24,0	78,16	20,98

Aus Tabelle I erfolgt die Notwendigkeit des Arbeitens bei niedriger Temperatur, ca. + 5°; namentlich die Ausbeute am Salz der Phosphormonopersäure wird dadurch günstig beeinflusst, wie zu erwarten war. Doch darf man mit der Abkühlung nicht zu weit gehen wegen der Gefahr der Störung durch Auskristallisieren der gelösten Salze.

4. Einfluss der Stromdichte.

Während die Bildung von *Persulfaten* durch hohe Stromdichte gefördert wird, ist gerade das Gegenteil zu beobachten bei der *Perphosphatdarstellung*, wie Tabelle II zeigt.

Tabelle II.

No.	Stromdichte Amp./cm ²	cm ³ 0,1-n. Na ₂ S ₂ O ₃ in 60 Amp.-Min.			Stromausbeute in Proz. der theoretischen
		sofort	nachträglich	Gesamt	
24	0,010	96,33	29,57	125,90	33,78
19	0,015	85,68	31,51	117,19	31,45
25	0,030	85,12	27,02	112,14	30,08
28	0,060	83,74	27,04	110,78	29,73
23	0,130	73,74	25,22	98,96	26,55
27	0,260	62,06	26,48	88,54	23,75
26	0,530	41,77	22,19	63,86	17,33
21	1,06	17,45	13,20	30,65	8,22

Ähnliche Beobachtungen über schädliche Wirkung gesteigerter Stromdichte sind übrigens schon mehrfach bei elektrochemischen Oxydationen gemacht worden; am ehesten passen hierher die Erfahrungen von *M. G. Levi* und *F. Ageno*¹⁾, die ebenfalls bei Gegenwart von Fluorionen gearbeitet haben.

Es ist in diesem Zusammenhang wohl nötig zu sagen, dass auch die *Oberflächenbeschaffenheit* der Platinanode unter Umständen die Ausbeute stark und in unübersehbarer Weise beeinflusst, was jedesmal in Erscheinung trat, wenn wir aus irgend einem Grunde die Anode wechselten.

5. Versuche zur Verbesserung der Ausbeuten.

Nach zwei Richtungen sind die bisherigen Ergebnisse verbesserungsfähig: Man kann die *Stromausbeute* per Amp.-Stunde höher bringen, und man kann die *Konzentration* der Lösung an aktivem Sauerstoff, also die *Stoffausbeute*, steigern.

Wir erkannten bald, dass die Stromausbeute in hohem Masse von dem Verhältnis von Base und Säure abhängig ist, und versuchten verschiedene Mischungen von Dikaliumorthophosphat und Monokaliumorthophosphat in solchen Verhältnissen, dass die alkalische Reaktion nur noch sehr schwach war. Die Stoffausbeute aber liess sich steigern durch eine längere Versuchsdauer, wobei freilich die Stromausbeute sehr zurückgeht. Tabelle III gibt einen Begriff von den erzielten Erfolgen.

¹⁾ Atti R. Accad. d. Lincei [5] 15, II, 549, 615 (1906).

15 cm³ einer 3-mol. Lösung von Dikaliumphosphat, 10 cm³ einer mol. Lösung von Monokaliumphosphat, 2,92 gr Kaliumfluorid und 0,008 gr Kaliumchromat wurden zusammen mit 2,5 cm³ Wasser gemischt und davon 25 cm³ zur Elektrolyse verwendet. Die Reaktion der Lösung war beinahe neutral; die Temperatur wurde auf + 5°, die anodische Stromdichte auf 0,03 Amp./cm² erhalten.

Tabelle III.

No.	Strommenge Amp.-Min.	cm ³ 0,1-n. Na ₂ S ₂ O ₃			Stromausbeute in Proz. der theoretischen
		sofort	nachträglich	Gesamt	
90	60	119,5	86,0	205,5	55,08
91	120	237,5	97,5	335,0	44,92
92	180	300,0	79,5	379,5	33,92
93	240	319,0	81,6	400,6	26,86

6. Versuche mit andern Kationen.

Ammoniumphosphate. Ausgehend von der Erfahrung, dass das Verhältnis von Base und Säure im angewandten Phosphat für die Ausbeute von grossem Einfluss ist, stellten wir uns Lösungen der drei Ammoniumorthophosphate dar, indem festes Monoammoniumphosphat NH₄ · H₂PO₄ entweder in reinem Wasser oder in Lösungen von berechnetem Ammoniakgehalt gelöst wurde.

Alle Lösungen waren in Beziehung auf das Phosphation 1-molar; sie erhielten einen Zusatz von 1,06 gr Ammoniumfluorid auf 25 cm³, waren also an letzterem Salz etwas mehr als normal, und ausserdem wurde ihnen je 0,008 gr Ammoniumchromat (NH₄)₂CrO₄ zugefügt. Die anodische Stromdichte war 0,03 Amp./cm²; die Temperatur betrug + 5°.

Tabelle IV.

No.	Zusammen- setzung	cm ³ 0,1-n. Na ₂ S ₂ O ₃ in 60 Amp.-Min.			Stromausbeute in Proz. der theoretischen
		sofort	nachträglich	Gesamt	
57	NH ₄ H ₂ PO ₄	3,35	2,70	6,05	1,62
56	(NH ₄) ₂ HPO ₄	29,45	19,91	49,36	13,24
58	(NH ₄) ₃ PO ₄	15,40	33,40	48,80	13,09
52	1-mol.K ₂ HPO ₄	15,58	8,11	23,69	6,35

Die günstigste Zusammensetzung des Elektrolyten liegt demnach zwischen den Formeln $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ und $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$; die erzielten Ausbeuten an aktivem Sauerstoff erscheinen erst im richtigen Licht, wenn man sie mit denen vergleicht, die mit Kaliumphosphat von derselben Verdünnung erhalten werden und die unter No. 52 in der letzten Zeile der Tabelle IV verzeichnet sind.

Leider gelingt es nicht, durch Anwendung konzentrierterer Lösungen von Ammoniumphosphat die Ausbeuten in entsprechendem Masse zu steigern; denn die Zusammensetzung des Elektrolyten ändert sich leicht im Verlauf der Elektrolyse durch Entweichen von Ammoniak in ungünstigem Sinne.

Rubidiumphosphate. Mit gutem Erfolg verlief ein Versuch mit dem leicht löslichen Dirubidiumorthophosphat Rb_2HPO_4 .

Lösung 3-molar an Rb_2HPO_4 und an RbF , 0,0036 gr K_2CrO_4 in 10 cm³. Temperatur -2°, anodische Stromdichte 0,38 Amp./cm².

cm ³ 0,1 - n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ in 60 Amp.-Min.			Stromausbeute in Proz. der theoretischen
sofort	nachträglich	Gesamt	
83,89	48,92	132,81	35,62

Natriumphosphate. Die Verhältnisse bei den Natriumsalzen liegen sehr ungünstig; denn sowohl Natriumphosphat als auch Natriumfluorid sind in Wasser namentlich in der Kälte schwer löslich.

Phosphorsäure. Freie Phosphorsäure ergab nach Zusatz von Flusssäure wohl Ozongeruch an der Anode, aber die Lösung schied nach beendeter Elektrolyse kein Jod aus Kaliumjodidlösung ab. Setzt man K-ion in Form von Monokaliumphosphat zu, auch ohne Innehaltung bestimmter Äquivalentverhältnisse, und elektrolysiert, so erhält man regelmässig die Übermangansäurereaktion der Phosphomonopersäure.

7. Zusammenfassung.

Es ist uns gelungen, durch Elektrolyse von Dikaliumorthophosphat, unter Zusatz von Kaliumfluorid und etwas Kaliumchromat,

Lösungen darzustellen, welche aktiven Sauerstoff in Form von unbeständigen Salzen der Phosphormonopersäure H_3PO_3 und von beständigen Salzen der Perphosphorsäure $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_8$ enthalten. Damit fällt die Behauptung dahin, es sei nicht möglich, die sauerstoffreicheren Abkömmlinge der Phosphorsäuren elektrochemisch zu bereiten. Über die Zusammensetzung und die Struktur der Salze vermögen wir auf Grund unserer Beobachtungen nichts Näheres auszusagen: wir benützten darum die Formeln und die Nomenklatur¹⁾, die *J. Schmidlin* und *P. Massini* aufgestellt haben.

Basel, Anorganische Abteilung der Chemischen Anstalt,
August 1918.

¹⁾ Der Name „Phosphormonopersäure“ ist, wie übrigens auch sein älteres Vorbild, die „Sulfomonopersäure“, insofern unglücklich gewählt, als die Bezeichnung von Salzen solcher Säuren eine Umschreibung verlangt.

Liste bibliographique¹⁾
des travaux de chimie faits en Suisse
1918

Janvier.

1. *Baur (Emil)*. Ueber einseitige chemische Gleichgewichte. Zürich. — Schw. Ch. Z. **2**, 25.
2. *Beyer (Oskar)*. Aethylalkohol aus Calciumcarbid. Zürich. — Schw. Ch. Z. **2**, 12.
3. *Buchmann (Isaac)*. Recherches sur les désoxybenzoïne-pinacones. Thèse. Genève (Dr Orekhoff).
4. *Burmman (James)*. Sur le pouvoir rotatoire et le poids moléculaire de la gitaline (ψ -digitoxine). Genève. — J. suisse de pharm. **56**, 28 et Bl. [4] **21**, 290.
5. *Ephraïm (Fritz)* und *Rosenberg (Elias)*. Ueber die Natur der Nebenvalenzen. Vorausberechnung der Zersetzungstemperaturen von Ammoniakaten. Bern. Anorg. Lab. der Univ. — B. **51**, 130.
6. *Fellenberg (Th. von)*. Ueber den Nachweis und die Bestimmung des Methylalkoholes, sein Vorkommen in den verschiedenen Nahrungsmitteln und das Verhalten der methylalkoholhaltigen Nahrungsmittel im Organismus. Bern. Lab. des schweiz. Gesundheitsamtes. — Bio. Z. **85**, 45.
7. *Fellenberg (Th. von)*. Ueber die Konstitution der Pektinkörper. Bern. Lab. des schweiz. Gesundheitsamtes. — Bio. Z. **85**, 118.
8. *Guye (Ph.-A.)*. Le problème de l'azote en Suisse. Genève. Lab. de ch. techn. de l'Univ. — Schw. Ch. Z. **2**, 3.
9. *Herzfeld (E.)* und *Klinger (R.)*. Chemische Studien zur Physiologie und Pathologie. Die Immunitätsreaktionen. Zürich. Chem. Lab. der med. Klinik und Hygien. Inst. der Univ. — Bio. Z. **85**, 1.
10. *Jordi (Ernst)*. Die Selbstentzündung der Heu- und Emdstöcke. Rütli-Zollikofen. — Schw. Ch. Z. **2**, 7.
11. *Kaufmann (Adolf)*. Ueber die Synthese der Cinchoninsäuren. Genf. Univ. Lab. für org. Ch. — B. **51**, 116.
12. *Kaufmann (Adolf)* und *Müller (Hermann)*. Ueber Derivate des Veratrols. Genf. Univ. Lab. für org. Ch. — B. **51**, 123.
13. *Panchaud*. Sur l'analyse du lait des vaches malades. Genève. — J. suisse de pharm. **56**, 19.
14. *Pictet (Amé)* et *Sarasin (J.)*. Sur la distillation de la cellulose et de l'amidon dans le vide. Genève. — C. R. **166**, 38.

¹⁾ Cette liste, publiée dès 1901 par M. le prof. A. Pictet dans les Archives des Sciences physiques et naturelles de Genève, paraîtra dorénavant régulièrement dans les *Helvetica chimica acta*. (Réd.)

15. *Reutter de Rosemont (L.)*. Du suc de pavot stérilisé. Genève. — J. suisse de pharm. **56**, 55.
16. *Schnurpfeil (H.)* Die Bedeutung der Arseniks in der Glasindustrie. Zürich. — Ch. Z. **42**, 14.
17. *Tschirch (A.)*. Eine neue Theorie des Heustockbrandes. Bern. — Schw. Ch. Z. **2**, 10.
18. *Turkus (Bronislava)*. Dosage de l'azote dans la cyanamide calcique. Martigny. — Annales ch. anal. **23**, 3.
19. *Winterstein (E.)*, *Keller (J.)* und *Weinhagen (A. B.)*. Beiträge zur Kenntnis des Ricinins. Zürich. Agr.-chem. Lab. der Techn. Hochschule. — Archiv der Pharm. **255**, 513.

Février

20. *Baljet (Henk)*. Les glucosides digitaliques. Une nouvelle réaction d'identité. Genève. — J. suisse de pharm. **56**, 71, 84.
21. *Bürki (A. Fr.)*. Wolfram-Metall und seine technische Verwertung. Basel. Schw. Ch. Z. **2**, 24.
22. *Ess (Otto)*. Zur Berberinnitratprobe bei Hydrastispulver. Basel. Pharm. Anstalt. — Schweiz. Apotheker-Zeitung **56**, 104.
23. *Fichter (Fr.)* Das Wesen der elektrochemischen Harnstoffsynthese. Basel. Anorg. Abt. der chem. Anstalt. — Z. El. Ch. **24**, 41.
24. *Hatt (E. G.)* Ueber die Photolyse des Uranylformiates. Zürich. Physikal.-chem. Lab. der Techn. Hochschule. — Z. ph. Ch. **92**, 513.
25. *Kasperowicz (W.)*. Zur Chemie und Praxis des Schoopschen Metallspritzverfahrens. Zürich. Z. El. Ch. **24**, 45.
26. *Kreis (H.)*. Ueber die Zusammensetzung eines Cystenfettes. Basel. — Schweiz. Apotheker-Zeitung **56**, 81.
27. *Löffler (Wilhelm)*. Desaminierung und Harnstoffbildung im Tierkörper. Basel. Med. Klinik der Univ. — Bio. Z. **85**, 230.
28. *Rupe (Hans)* und *Bleischmidt (Alfred)*. *d*-Benzyliden-campholsäure. Basel. B. **51**, 170.

Mars

29. *Baur (E.)*. Ueber die Photolyse der Uranylsalze. Zürich. — Schw. Ch. Z. **2**, 40.
30. *Corral (José M. de)*. Respiratorische Stoffwechselversuche über die Frage der Bildung von Zucker aus Eiweiss und Eiweissabbauprodukten. Bern. Physiol. Inst. der Univ. — Bio. Z. **86**, 176.
31. *Guye (Ph.-A.)*. Sur les perfectionnements à apporter aux méthodes de pesée; microbalance élastique; application aux poids atomiques de l'hélium et de l'hydrogène. Genève. Lab. de ch. phys. de l'Univ. — J. Ch. phys. **16**, 46.
32. *Kehrmann (F.)*. Konstitution und Farbe. Triphenylmethan - Farbstoffe. Lausanne. Org. Lab. der Univ. — B. **51**, 468.
33. *Kehrmann (F.)*, *Lievmann (S.)* und *Frumkin (P.)*. Ueber die Eigenschaften der von S. Smiles durch Kondensation von Dinitrothiodiphenylamin-sulfoxyd mit aromatischen Phenolen, Phenoläthern und Aminen erhaltenen Sulfonium-Verbindungen. Lausanne. Org. Univ. Lab. — B. **51**, 474.

34. *Kehrmann (F.)* und *Ramm (M.)*. Ueber das einfachste Rhodulin. Lausanne. Org. Lab. der Univ. — B. **51**, 385.
35. *Kehrmann (F.)* und *Sandoz (M.)*. Ueber Phen-cyazonium-Verbindungen. Lausanne. Org. Lab. der Univ. B. **51**, 388.
36. *Lifschitz (J.)* et *Donath (W. F.)*. L'action de l'hydrate d'hydrazine sur le cyantétrazol. Zurich. Lab. chimique de l'Univ. — R. **37**, 270.
37. *Moles (E.)*. Sur la synthèse du bromure de nitrosyle. Genève. Lab. de ch. théor. de l'Univ. — J. Ch. phys. **16**, 3.
38. *Müller-Hössly (E.)*. Ueber die Berechnung des Wasserzusatzes bei Milchfälschung und über die Beziehungen zwischen dem spezifischen Gewicht und der Refraktion des Chlorcalcium-Serums. Schaffhausen. Kanton. Lab. — Mitt. Lebensmittelunters. **9**, 47.
39. *Pinkus (Alexandre)*. Recherches sur l'ionisation des gaz pendant les réactions chimiques. Thèse. Genève (prof. Guye).
40. *Sarasin (Jean)*. Recherches sur la cellulose et l'amidon. Thèse. Genève. (prof. Pictet).
41. *Teding van Berkhout (P. J.)*. Etude d'une substance sucrée du Polygala amara. Thèse. Genève (prof. Chodat).
42. *Tunmann (O.)*. Erfahrungen über das phytomikrochemische Praktikum im Hochschulunterricht. Bern. — Apotheker-Zeitung **33**, 140.
43. *Vautier (E.)*. Dosage de la caféine dans les cafés. Berne. Lab. du service suisse de l'hygiène publ. — Travaux ch. alim. **9**, 54.

A. P.

Ketone des Camphers

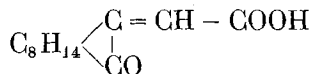
von

Hans Rupe, Markus Werder und Kunihiko Takagi.

(28. VIII. 18.)

Vor einem Jahre wurden von dem einen von uns zusammen mit *Martin Iselin*¹⁾ und mit *Ernst Burckhardt*²⁾ mehrere Reihen von Abkömmlingen des Methylencamphers beschrieben. Die optische Untersuchung³⁾ dieser die Ebene des polarisierten Lichtes stark drehenden Substanzen ergab manche neue, interessante Gesichtspunkte, sodass es sich bald als wünschenswert erwies, diese Arbeiten nach verschiedenen Richtungen fortzusetzen. Besonders reizvoll erschien die Lösung des Problems, ein ungesättigtes Keton des Camphers, ausgehend von einem Derivate des Methylencamphers, darzustellen. Zur Erreichung dieses Zieles wurde folgender Weg eingeschlagen:

Bishop, Claisen und *Sinclair*⁴⁾ haben in ihrer berühmten Arbeit über den Oxymethylencampher die Camphorylidencessigsäure (Methylencampher-Carbonsäure) beschrieben:



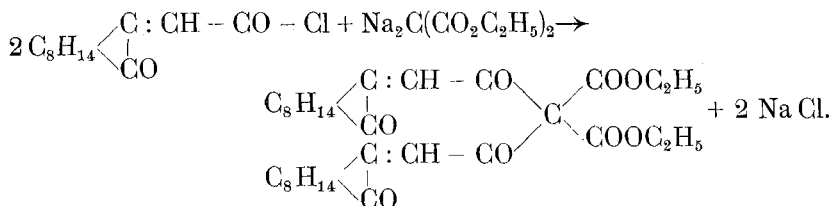
Wir konnten die Darstellungsmethode dieses Körpers verbessern, stellten sein Chlorid dar, und liessen darauf diese Substanz auf Natrium-Malonsäureester einwirken. Bei dieser Reaktion konnte bloss eine Verbindung in reiner Form erhalten werden, welche durch Kondensation von zwei Molekülen des Säurechlorides mit einem Molekül Natriummalonsäureester entstanden war.

¹⁾ *Rupe* und *Iselin*. B. **49**, 25 (1916).

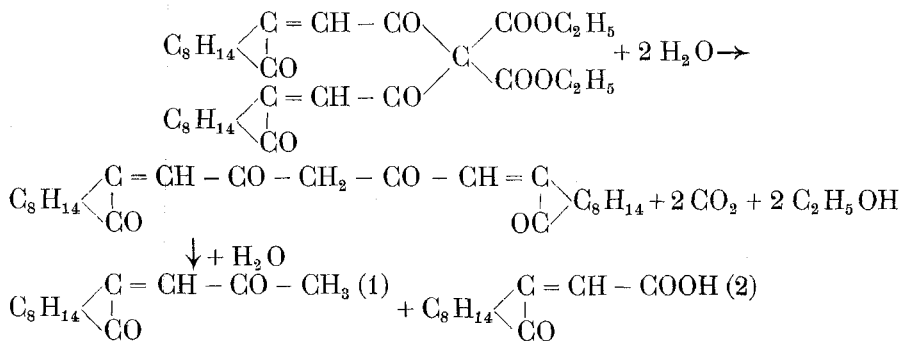
²⁾ *Rupe* und *Burckhardt*. B. **49**, 2547 (1916).

³⁾ Diese Untersuchungen sind noch nicht vollkommen abgeschlossen, sie werden deshalb erst später im Zusammenhang mit andern Arbeiten veröffentlicht werden.

⁴⁾ A. **281**, 387 (1894).



Bisher hatte man einen derartigen Verlauf der Reaktion nur bei sehr stark ungesättigten (sauren) Resten beobachtet¹⁾, aber schon in einer früheren Arbeit²⁾ ist von *E. Burckhardt* gezeigt worden, dass der Campherrest sich wie ein stark saures Radikal verhält. Es gelang, nach Überwindung einiger Schwierigkeiten, diese hochmolekulare Substanz durch Verseifung so aufzuspalten, dass das gesuchte Camphoryliden-3-aceton (1) und Camphoryliden-3-essigsäure (2) entstand



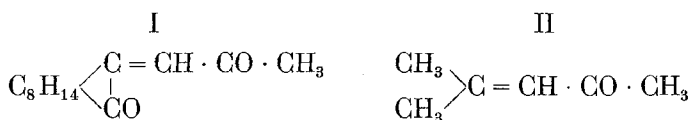
und auf diesem Wege das Keton in befriedigender Ausbeute erhalten werden konnte. Interessant ist die intensive leuchtend gelbe Farbe dieses Körpers, in erhöhtem Masse besitzt diese, wie ja zu erwarten war, auch das Benzyliden- und para-Nitrobenzyliden-Derivat, sowie das Phenylhydrazon, dagegen sind Semicarbazon und Oxim weiss.

Mit dem Semicarbazon verhält es sich folgendermassen: Bei der Einwirkung von Semicarbazid entstand eine Verbindung, die sich bemerkenswerterweise unter keinen Bedingungen zu Semicarbazid und Keton spalten liess, währenddessen doch sonst die normalen Semicarbazone schon durch Kochen mit schwachen

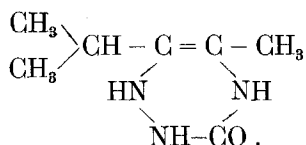
¹⁾ *Ullmann und Schleich. B. 20, 434 (1887); Reissert. B. 29, 633 (1896).*

²⁾ *Rupe und Burckhardt. l. c. 2518.*

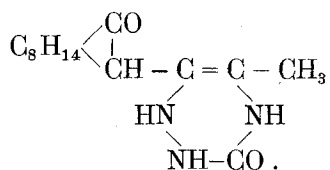
Säuren, wie wässriger Oxalsäure, Phtalsäure etc. sich zerlegen lassen. Umso auffallender war die Tatsache, dass das Semicarbazon des unten beschriebenen hydrierten, gesättigten Ketons leicht schon durch Kochen mit wässriger Oxalsäure hydrolytisch gespalten wird. Beim Semicarbazon des ungesättigten Ketons ist zweifellos eine Ringbildung vor sich gegangen, bei der die doppelte Bindung beteiligt ist; wir haben hier eine Analogie mit einer Verbindung, die von *Scholtz*¹⁾ und später von *Harries* und *Kaiser*²⁾ aus Mesityloxyd und Semicarbazid dargestellt worden ist, und es lässt sich nicht leugnen, dass eine gewisse Analogie in den Formeln des Camphorylidenacetons (I) und des Mesityloxyds (II)



besteht. Dieser Körper ist dann später von *Rupe* und *Schlochoff*³⁾ und *Rupe* und *Kessler*⁴⁾ genau untersucht worden. *Harries* und *Kaiser* liessen die Frage nach der Konstitution des Körpers offen; auch *Rupe* und *Kessler* konnten sie nicht vollkommen sicher beweisen; doch hat der Körper sehr wahrscheinlich folgende Formel:



Nach Analogie mit diesem Körper hätte die Verbindung aus Camphorylidenaceton und Semicarbazid die Formel:



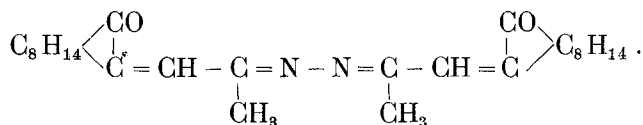
Bei der Einwirkung von Hydrazin auf das Keton entstand eine gelbe Verbindung; der Analyse nach besitzt sie die Formel:

¹⁾ *Scholtz*. B. **29**, 610 (1896).

²⁾ *Harries* und *Kaiser*. B. **32**, 1338 (1899).

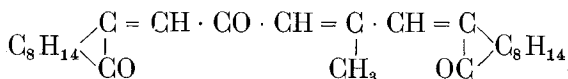
³⁾ *Rupe* und *Schlochoff*. B. **36**, 4377 (1903).

⁴⁾ *Rupe* und *Kessler*. B. **42**, 4503 (1910).

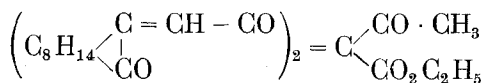


Daneben bildete sich in sehr kleiner Menge eine basische Substanz, vielleicht das Reaktionsprodukt von 1 Mol. Keton mit 1 Mol. Hydrazin. Es war ferner naheliegend, Additionsprodukte von Malonsäureester, Ammoniak u. dgl. mit dem ungesättigten Keton darzustellen; viele Versuche¹⁾ sind von uns nach dieser Richtung ausgeführt worden, ohne dass damit das gesuchte Ziel vorläufig erreicht werden konnte.

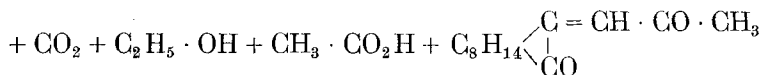
Bei der Zersetzung des Dicamphorylidenacetylmalonsäureesters durch Kochen mit Schwefelsäure in alkoholischer Lösung entstand als Nebenprodukt eine schön kristallisierende, gelbe Substanz von verhältnismässig hohem Schmelzpunkt. Der Analyse nach ist sie ein Kondensationsprodukt von 2 Mol. Camphorylidenaceton, entstanden unter Abspaltung von 1 Mol. H₂O:



Lässt man das Chlorid der Methylencamphercarbonsäure auf Natriumacetessigester einwirken, so erhält man den Dicamphorylidenacetylacetessigester:



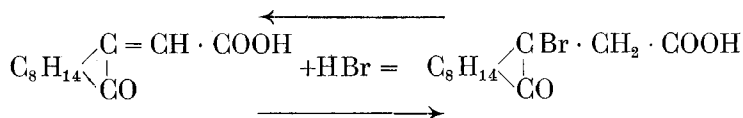
der beim Kochen mit Schwefelsäure neben Methylencamphercarbonsäure das gleiche Keton liefert: + 3 H₂O = C₁₂H₁₆ O₃ +



Eigentümlich sind die Beobachtungen, die wir bei den Versuchen machten, Bromwasserstoff und Brom an Camphoryliden-3-essigsäure anzulagern.

Die Addition von Bromwasserstoff ist augenscheinlich ein umkehrbarer Vorgang, der im Sinne der Gleichung:

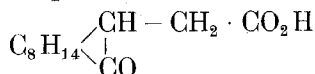
¹⁾ Sie sind in der Dissertation von Markus Werder, Basel, 1918 ausführlich beschrieben.



verlaufen kann.

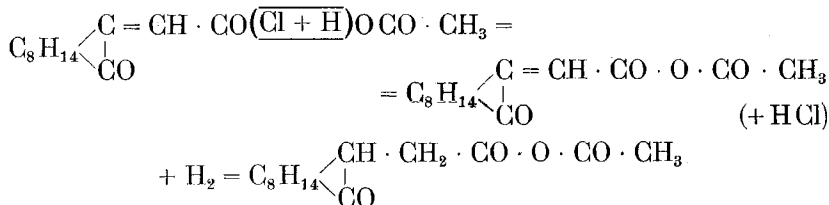
In der Kälte erfolgt Anlagerung, wobei das Gleichgewicht bei der Bildung von ca. 60 % Hydrobromid erreicht ist; bei 100° aber wird Bromwasserstoff wieder abgespalten und quantitativ Camphorylidenessigsäure zurückgebildet. Der Verlauf der Einwirkung von Brom ist noch unklar, es scheint Substitution stattzufinden, aber der Bromgehalt des hierbei entstehenden Körpers ist ein sehr geringer, so dass ihm eine bestimmte Formel noch nicht gegeben werden kann.

Die Doppelbildung der $\alpha\beta$ -ungesättigten Methylencamphercarbonsäure lässt sich leicht unter Aufnahme von 2 Atomen Wasserstoff reduzieren, man erhält die gesättigte Camphoryl-3-essigsäure (Methylencamphercarbonsäure):



Die Reduktion lässt sich mit Natriumamalgam durchführen, besonders leicht verläuft sie direkt mit Wasserstoff bei Gegenwart von Nickel.

Bei dem Versuche, das Chlorid der Methylencamphercarbonsäure mit Zink und Essigsäure zu reduzieren, wurde eine merkwürdige Reaktion beobachtet. Sie wurde durch einen Zufall entdeckt, dann konnten die Versuchsbedingungen lange nicht mehr aufgefunden werden, bis es sich zeigte, dass nur sehr wenig Essigsäure angewendet werden darf, dafür aber Chlorwasserstoff nötig ist. Dabei entsteht ein gemischtes Anhydrid der Essigsäure und der Methylencamphercarbonsäure, dann aber wird letztere zur gesättigten Säure reduziert:¹⁾



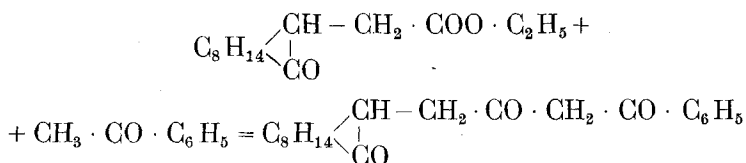
¹⁾ Oder aber die Säure wird zuerst reduziert und bildet dann erst das gemischte Anhydrid.

Da diese Reaktion nicht ohne Chlorwasserstoff verläuft, so wirkt das zunächst entstandene Chlorzink wohl als Katalysator, ähnlich wie bei der Synthese von *Zincke* (Darstellung von Benzolhomologen). Die Konstitution dieser Verbindung konnte sicher durch quantitative Aufspaltung zu den beiden Säuren festgestellt werden.

Ausgehend von der Camphorylessigsäure sollte auf dieselbe Weise, wie dies mit der ungesättigten Säure geschah, das hydrierte Keton, das Camphoryl-3-aceton dargestellt werden. Gegen unsere Erwartungen aber erfolgte die Einwirkung des Säurechlorides auf Natriummalonsäureester offenbar sehr träge, es entstand bloss eine sehr kleine Menge eines Malonester-Derivates, welches bei der Verseifung das gesuchte gesättigte Keton lieferte. Deswegen wurde ein anderer Weg zur Darstellung dieses Körpers eingeschlagen; wir reduzierten das ungesättigte Camphorylidenaceton direkt mit Wasserstoff bei Gegenwart von Nickel, die Reduktion verlief indessen nicht ganz in dem gewünschten Sinne, indem nicht bloss die Doppelbindung, sondern, wenn auch nur in untergeordnetem Masse, die CO-Gruppe des Ketones reduziert wurde, wenigstens entstand bei dieser Art der Hydrierung stets, auch wenn nur die berechnete Menge Wasserstoff abgegeben wurde, in kleiner Menge ein zweiter Körper, der mit Semicarbazid nicht reagierte. Bis jetzt besaßen wir noch nicht genügend von diesem Nebenprodukte, um seine Natur vollständig aufzuklären. Das hydrierte, gesättigte Keton ist farblos, auch sein Benzal- und Phenylhydrazin-Derivat sind weiss, man sieht hier deutlich, wie gross der Einfluss der Lückenbindung im Camphorylidenaceton und deren Absättigung auf die Körperfarbe dieser Ketone ist.

Schliesslich gelang auch die Darstellung eines Diketones des Camphers (eines Triketones der Camphanreihe). Die ersten Versuche, eines der beiden Ketone mit Essigsäure- oder Benzoesäureester in Gegenwart von Natrium, Natriumaethylat oder Natriumamid zu kondensieren, mussten sehr bald aufgegeben werden wegen der grossen Empfindlichkeit dieser Verbindungen gegen Alkali. Deshalb wurde vorgezogen, einen der beiden Säureester mit einem Keton zu kondensieren; unsere Wahl fiel auf die reduzierte, die Camphoryl-3-essigsäure, wegen ihrer grössern Beständigkeit gegenüber Alkali und auf Acetophenon, weil sich

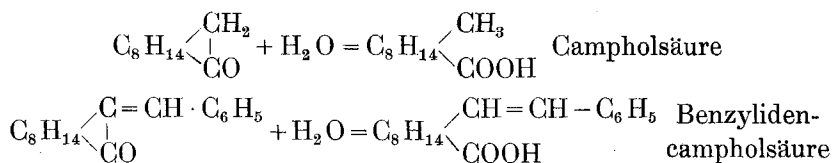
dieses erfahrungsgemäss leichter kondensiert, als Aceton, und weil für unsere optischen Untersuchungen das Vorhandensein einer Phenylgruppe interessanter war, als das einer Methylgruppe. Zuerst wurden viele Versuche angestellt, die alle ergebnislos verliefen, die gewünschte Reaktion mit Natriummetall oder Natriumamid durchzuführen, besonders das Arbeiten mit einer Natriumverbindung des Acetophenons kosteten uns viel Zeit und Material¹⁾. Endlich gelang es, das gesuchte Diketon, allerdings in unbefriedigender Ausbeute, ganz einfach mit alkoholfreiem Natriumäthylat zu erhalten:



Die Substanz ist rein weiss, kristallisiert schön, gibt ein charakteristisches Kupfersalz und ein ziemlich schwer lösliches Natriumsalz.

Es mag hier zum Schlusse noch darauf hingewiesen werden, wie sich die CO-Gruppe des Camphers selbst bei allen Reaktionen, welche mit den seitenständigen Ketongruppen dieser neu dargestellten Ketone ausgeführt wurden, vollkommen indifferent verhält, als ob sie gar nicht vorhanden wäre; ein neuer Beweis für die eigentümliche, träge Reaktionsfähigkeit der Campher-CO-Gruppe.

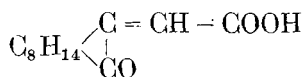
In einer Richtung allerdings erweist sich der Campher oder der Benzalcampher als reaktionsfähiger als z. B. Camphorylidenessigsäure, denn während jene Verbindungen sich leicht, sei es unter dem Einfluss von Alkali, sei es von Bromwasserstoff, zu Campholsäure oder Campholsäure-Derivaten aufspalten lassen²⁾:



¹⁾ Genaue Beschreibung der Versuche in der Dissertation von *Markus Werder*, Basel 1918.

²⁾ *Haller und Minguin C. R. 130, 1362 (1900)*; *Rupe und Blechschmidt B. 51, 170 (1918)*.

gelang uns dies mit der Camphorylidenessigsäure



nicht. Weshalb sie beständiger ist, als Benzalcampher, ist uns vorläufig noch nicht erklärlich.

Ergebnisse der optischen Untersuchungen.

Die genaue polarimetrische Untersuchung der in dieser Arbeit beschriebenen Körper zeitigte Ergebnisse, welche später im Zusammenhang mit andern Messungen behandelt werden sollen; dennoch möge auch hier eine kurze Zusammenfassung Platz finden.

Wenn die von *Rupe* und *Iselin* vor kurzem dargestellten und optisch untersuchten Abkömmlinge des Methylenamphers sehr klare und durchsichtige Resultate ergaben, die für die weitere Entwicklung unserer Kenntnisse über den Zusammenhang von optischer Aktivität und chemischer Konstitution von einer gewissen Bedeutung geworden sind, so geben die Messungen der Rotationsdispersion der in der vorliegenden Arbeit untersuchten Substanzen (vergl. Tabelle I) ein weit weniger klares Bild und bedürfen noch der Ergänzungen. Als Frucht der Untersuchungen von *Iselin* ergab sich für die Methylenampher-Derivate die Zahl $\lambda_a = 598$, von welcher alle normal gebauten Abkömmlinge nur wenig abwichen. Wir finden jetzt in der umstehenden Tabelle II, 4 neue Methylenampherverbindungen, von denen die Nr. 1, 2, 4 ein λ_a besitzen, das sich diesem Mittelwerte durchaus anpasst, sowohl in Substanz, als in Benzollösung, sie dürfen also, was ihre Rotationsdispersion betrifft, als normale Methylenampher-derivate bezeichnet werden.

Um so auffallender ist das Verhalten des ungesättigten Camphoryliden-3-acetones (Nr. 3), die Kurven der Rotationsdispersion, ausgedrückt durch λ_a oder λ_o^2 , verlaufen, in Substanz sowohl als in Benzollösung, ganz anders; sie sind bedeutend flacher (λ_a um ca. $44 \mu\mu$ nach Rot verschoben). Zweifellos haben wir es hier bereits mit einer „relativ anomalen“ Rotationsdispersion zu tun, bedingt durch den uns bereits bekannten Einfluss der Eigenfarbe dieses Körpers, vielleicht liegt hier das Cottonsche Phänomen vor, obgleich dieser besondere Kurven-

Tabelle I.

No.		α_4^{20}	α_C	α_D	α_E	α_F	$[a]_C$	$[a]_D$	$[a]_E$	$[a]_F$	p	Rohr in dm
1	$\begin{array}{c} \text{C}_8\text{H}_{14} \diagdown \\ \text{C} = \text{CH} - \text{COOH} \\ \text{CO} \diagup \end{array}$ in Benzol	0,8980	12,40	16,37	20,10	28,27	138,10	182,29	223,83	314,81	10	1
2	$\begin{array}{c} \text{C}_8\text{H}_{14} \diagdown \\ \text{C} = \text{CH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \text{CO} \diagup \end{array}$ in Subst. in Benzol	1,0459 0,8916	67,89 10,86	88,95 14,30	108,92 17,57	152,76 24,76	129,82 121,80	170,10 160,39	208,29 197,06	292,09 277,70	100 10	0,5 1
3	$\begin{array}{c} \text{C}_8\text{H}_{14} \diagdown \\ \text{C} = \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{CO} \diagup \end{array}$ in Subst. in Benzol	1,0327 0,8921	83,21 12,84	107,82 16,65	130,08 20,14	173,40 26,73	161,18 143,93	208,81 186,64	251,92 225,76	335,82 299,63	100 10	0,5 1
4	$\begin{array}{c} \text{C}_8\text{H}_{14} \diagdown \\ \text{C} = \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CO} \diagup \end{array}$ in Benzol	0,8923	6,92	9,22	11,41	16,03	155,11	206,65	255,75	339,29	10	0,5
5	$\begin{array}{c} \text{C}_8\text{H}_{14} \diagdown \\ \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \\ \text{CO} \diagup \end{array}$ in Benzol	0,8960	2,47	3,41	4,30	6,57	27,56	38,06	47,99	73,33	10	1
6	$\begin{array}{c} \text{C}_8\text{H}_{14} \diagdown \\ \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \text{CO} \diagup \end{array}$ i. Subst. in Benzol	1,0339 0,8901	26,50 2,41	35,08 3,31	43,31 4,18	61,93 6,30	51,01 27,07	67,53 37,18	83,38 46,96	119,23 70,77	100 10	0,5 1
7	$\begin{array}{c} \text{C}_8\text{H}_{14} \diagdown \\ \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{CO} \diagup \end{array}$ in Subst. in Benzol	1,0213 0,8908	18,89 4,09	25,15 5,41	31,19 6,63	44,73 9,40	36,99 45,91	49,25 60,73	61,08 74,42	87,60 105,52	100 10	0,5 1
8	$\begin{array}{c} \text{C}_8\text{H}_{14} \diagdown \\ \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CO} \diagup \end{array}$ in Benzol	0,8950	3,17	4,24	5,24	7,48	35,41	47,37	58,54	83,57	10	1
9	$\begin{array}{c} \text{C}_8\text{H}_{14} \diagdown \\ \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CO} \diagup \end{array}$ in Benzol	0,8989	2,04	2,81	3,52	5,33	45,38	62,52	78,31	118,59	10	0,5

Tabelle II.

No.		polarisiert in	$[\alpha]_D$ gefunden	$[\alpha]_D$ berechnet	λ_0^2	K'	K ₁	$\lambda\alpha$
1	$\text{C}_8\text{H}_{14} \begin{array}{c} \diagup \text{C}=\text{CH} \cdot \text{COOH} \\ \\ \diagdown \text{CO} \end{array}$	Benzol	182,3	182,0	0,0843	0	47,833	601,7
2	$\text{C}_8\text{H}_{14} \begin{array}{c} \diagup \text{C}=\text{CH} \cdot \text{COO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \diagdown \text{CO} \end{array}$	Subst. Benzol	170,1 160,4	170,4 160,4	0,0806 0,0844	0 0	45,442 42,183	606,7 601,8
3	$\text{C}_8\text{H}_{14} \begin{array}{c} \diagup \text{C}=\text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \\ \\ \diagdown \text{CO} \end{array}$	Subst. Benzol	208,8 186,6	207,4 185,6	0,0570 0,0566	0 0	60,208 53,837	638,0 639,5
4	$\text{C}_8\text{H}_{14} \begin{array}{c} \diagup \text{C}=\text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \diagdown \text{CO} \end{array}$	Benzol	206,6	205,1	0,0886	0	53,061	597,7
5	$\text{C}_8\text{H}_{14} \begin{array}{c} \diagup \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} \\ \\ \diagdown \text{CO} \end{array}$	Benzol	38,0	37,5	0,1195	0	8,557	555,4
6	$\text{C}_8\text{H}_{14} \begin{array}{c} \diagup \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \diagdown \text{CO} \end{array}$	Subst. Benzol	67,5 37,1	67,6 36,7	0,0909 0,1161	0 0	17,332 8,492	592,8 561,1
7	$\text{C}_8\text{H}_{14} \begin{array}{c} \diagup \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \\ \\ \diagdown \text{CO} \end{array}$	Subst. Benzol	49,2 60,7	49,1 60,5	0,0948 0,0865	0 0	12,396 15,796	588,4 597,7
8	$\text{C}_8\text{H}_{14} \begin{array}{c} \diagup \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \diagdown \text{CO} \end{array}$	Benzol	47,3	47,0	0,0932	0	11,948	590,5
9	$\text{C}_8\text{H}_{14} \begin{array}{c} \diagup \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \diagdown \text{CO} \end{array}$	Benzol	62,5	61,6	0,1161	0	14,249	559,8

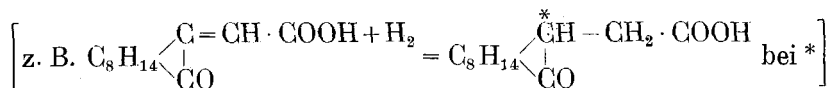
verlauf auch durch die starke Wirkung der $\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ Gruppe bedingt wird, der durch $[\alpha]_D$ allein noch nicht sichtbar wird. Für die letztere Tatsache spricht auch der Umstand, dass die Kurve der Rotationsdispersion für die Substanz sowohl als für ihre Benzollösung praktisch die gleiche ist, während $[\alpha]_D$ in Substanz beträchtlich grösser ist, als in Lösung. Es zeigt sich eben immer mehr, dass zur Beurteilung der Abhängigkeit des Drehungsvermögens von der chemischen Konstitution der Verlauf der Kurve der Rotationsdispersion, gemessen an der Kurve einer normal dispersierenden Substanz der gleichen Körperklasse, allein massgebend ist.

Um so auffallender ist dagegen, dass das Benzyliden-derivat durchaus die normal verlaufende Kurve besitzt mit der charakteristischen Wellenlänge der Methylenecampherderivate. Es ist allerdings bereits in einer früheren Arbeit¹⁾ gezeigt worden, dass die Verwandlung eines Ketones in eine Benzylidenverbindung das Drehungsvermögen der ersteren nicht besonders beeinflusst, weil die sonst sehr wirksame Gruppe $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH=}$ schon zu weit entfernt vom asymmetrischen Kohlenstoff steht, aber man hätte doch wenigstens eine Drehung von der Grösse des Ketons erwarten können. Eine vorläufige Erklärung finden wir jedenfalls darin, dass diese ungesättigten Ketone augenscheinlich stark vom Lösungsmittel beeinflusst werden, wie das in einer späteren Arbeit gezeigt werden soll.

Die hydrierten Verbindungen bilden eine zweite Klasse von Substanzen (Nr. 5–9). Sie zeigen alle ein bedeutend geringeres Drehungsvermögen, als die entsprechenden ungesättigten. Wenn diese Tatsache auch auf das Verschwinden der Doppelbindung zurückzuführen ist, so kommt doch noch etwas anderes hier in Betracht: bei der mit Wasserstoff bewirkten direkten Hydrierung ist ein neues asymmetrisches Kohlenstoffatom eingeführt²⁾,

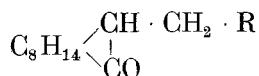
¹⁾ *Rupe und Wild. A. 414, 111 (1917).*

²⁾ Dabei sollten theoretisch 2 Formen auftreten, es ist aber bekannt, dass in den meisten Fällen in der Praxis nur eine Form aufgefunden wird. So gelang es uns z. B. nicht, bei den mit ziemlich grossen Substanzmengen vorgenommenen Hydrierungen der Camphorylidenessigsäure und des Oxy-methylenecamphers trotz vielen Suchens eine zweite Form aufzufinden.



so dass man die beiden Reihen von Substanzen streng genommen nicht mit einander vergleichen darf. Dagegen könnte man sie optisch vom Campher ableiten. Die Kurve der Rotationsdispersion des Camphers verläuft bekanntlich in Benzollösung sehr steil, λ_α fällt fast mit der Q-Linie zusammen¹⁾, $\lambda_\alpha = 548$, $\lambda_o^2 = 12842$. Die Kurven der hier beschriebenen Körper verlaufen alle flacher, nur die Kurve der hydrierten Säure nähert sich der Campherkurve. Auch hier beobachten wir eine starke Beeinflussung des Drehungsvermögens und der Kurven durch das Lösungsmittel (Benzol).

Betrachtet man die Kurven (λ_α oder λ_o^2) in Benzollösung, so sieht man, wie auch hier das Keton eine flacher verlaufende Kurve aufweist (λ_α mehr nach Rot verschoben) als die Säure, obgleich $[\alpha]_D$ für das Keton beträchtlich grösser ist; interessant aber ist, dass das Diketon in Benzollösung wohl ein grösseres $[\alpha]_D$ besitzt als das Monoketon, vor allem aber auch eine viel steilere Kurve (λ_α mehr nach Grün verschoben), welche sich der des Camphers wieder etwas nähert. Auch bei dieser hydrierten Verbindung ist das optische Verhalten noch nicht vollkommen klar zu übersehen und weitere Arbeiten sind hier nötig. Es muss vor allem darauf hingewiesen werden, dass wir die genaue Mittelzahl für λ_α (resp. λ_o^2 oder die andern Konstanten) von den Körpern der Formel



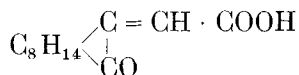
noch nicht kennen, doch hoffen wir, in Gemeinschaft mit Herrn *Akermann*, diese Lücke bald ausfüllen zu können.

Was die Zahlen für λ_o^2 , K' , K_1 in der Tabelle II betrifft, so wird in einer demnächst zusammen mit Herrn *Akermann* zu veröffentlichenden Arbeit eine genaue Begründung dafür gegeben werden. Hier soll nur so viel darüber gesagt werden, dass für sie die allgemeine Formel der Rotationsdispersion von *Drude* zu Grunde gelegt wurde, λ_o^2 z. B. entspricht in gewissem Sinne dem von *Hagenbach* aus der *Boltzmann'schen* Formel berechneten λ_α (der „charakteristischen Wellenlänge“).

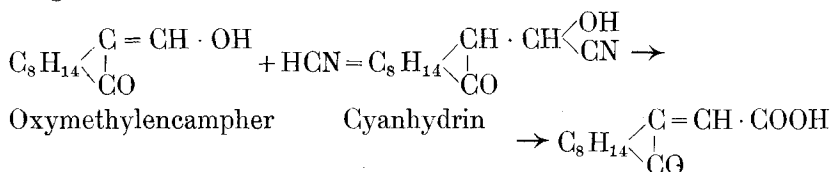
¹⁾ A. 409, 353 (1915). Die grüne Quecksilberlinie liegt bei 546,1 $\mu\mu$.

Experimenteller Teil.

Camphoryliden-3-essigsäure (Methylenecamphercarbonsäure).



*Bishop, Claisen und Sinclair*¹⁾ sagen, man könne aus Oxymethylenecampher durch Anlagerung von Blausäure ein Cyanhydrin erhalten, aus welchem durch Verseifung Camphoryliden-essigsäure zu gewinnen sei,



doch sei dieses Verfahren nicht zu empfehlen. Wir fanden aber, dass es entschieden den besten Weg zur Darstellung dieser Säure vorstellt, und verfahren deshalb folgendermassen:

In einem mit Rückflusskühler und Chlorcalciumrohr versehenen Kolben von 75 cm³ Inhalt löst man 10 gr Oxymethylenecampher unter Schütteln in 25 cm³ frisch bereiteter wasserfreier Blausäure. Dann wirft man rasch eine Messerspitze fein gepulvertes Cyankalium in den Kolben, nach wenigen Sekunden tritt Reaktion ein, die Blausäure beginnt zu sieden. Nach beendeter Reaktion lässt man das gut verkorkte Kölbchen im Dunkeln 10 bis 12 Stunden stehen. Man giesst jetzt auf Eis, saugt nach 2 bis 3 Stunden die fest gewordene Masse ab, wäscht mit Wasser gut aus, presst zwischen Fliesspapier ab und trocknet im Vacuum. Zur Reinigung kristallisiert man aus einem Gemische von 2 Teilen Benzol und 3 Teilen Benzin um. Weisse seidenglänzende Nadeln vom Smp. 119—120° (*Claisen* gibt 122—123° an). Die Ausbeute beträgt (Rohprodukt) 9,38 gr = 81,5% der Theorie.

Die Verseifung des Nitriles zur Säure führten wir zuerst nach den Angaben von *Bishop, Claisen und Sinclair* aus, d. h. durch Erhitzen mit Eisessig und Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr. Später fanden wir folgendes Verfahren, das rascher und bequemer zum Ziele führt: 50 gr Cyanhydrin (es muss frisch bereitet sein, mit einem älteren Produkte wird die Säure schmierig

¹⁾ *Bishop, Claisen und Sinclair. A. 281, 389 (1894).*

und die Ausbeute mangelhaft) werden mit einer Mischung von 125 cm³ Eisessig und 125 cm³ reiner, rauchender Salzsäure am Rückflusskühler (Kolben mit eingeschliffenem Kühler) 2¹/₂—3 Stunden erwärmt. Man giesst noch heiss in eine Schale, beim Erkalten scheidet sich die Säure fast quantitativ in schönen, langen, verfilzten Nadeln aus. Man saugt ab, aus dem Filtrate kann noch ein kleiner Rest durch Wasser ausgefällt werden. Ausbeute: 92—95 % d. Th. Für die meisten Zwecke ist diese Säure schon rein genug, sonst kann man sie aus Benzin umkristallisieren, besser aber ist es, sie unter vermindertem Drucke zu destillieren, unter 11,5 mm Druck geht sie bei 185,5—187° über und erstarrt sogleich in der Vorlage zu einer gelben, kristallinischen Masse. Da *Bishop*, *Claisen* und *Sinclair* nichts über die gelbe Farbe des Körpers mitteilen, so haben wir die Säure in Sodalösung mit Tierkohle gekocht, und die so erhaltene Substanz mehrmals aus Benzin umkristallisiert. Wir erhielten hell citronengelbe, schön ausgebildete etwa 1 mm lange Prismen, anscheinend 6-seitig mit abgeschrägten Ecken. *Bishop*, *Claisen* und *Sinclair* geben den Smp. zu 100—102° an, wir fanden für sorgfältig gereinigte Präparate: 99,5—101°. Die verdünnten Lösungen der Alkalisalze sind vollständig farblos. Versuche, bei der Verseifung des Cyanhydrins die Essigsäure durch die billigere technische Ameisensäure zu ersetzen, ergaben ein bedeutend weniger günstiges Resultat.

Chlorid der Camphorylidenessigsäure: 43,5 gr der Säure lösten wir in 40 gr Thionylchlorid, wobei keine Reaktion zu beobachten war und liessen über Nacht unter Chlorcalciumverschluss stehen. Tags darauf erwärmten wir noch eine Stunde lang bei 40°, hierbei trat starke Salzsäureentwicklung ein. Das überschüssige Thionylchlorid destillierten wir unter vermindertem Drucke bei ca. 40° ab, dann das Chlorid, das unter 13 mm bei 140° bis 141° übergang. Das Öl erstarrte bald zu einem Magma von schönen weissen, derben Nadeln deren Schmelzpunkt bei 34—35° lag.

0,2469 gr Subst. gaben 0,1577 gr AgCl

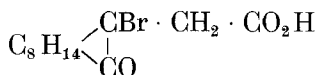
C₁₂H₁₅O₂Cl Ber. Cl 15,65% Gef. 15,80%

Magnesium-Salz: 5 gr fein gepulverte Säure wurden mit 500 cm³ Wasser und 10 gr Magnesiumcarbonat 2 Stunden gekocht, dann filtrierte man die erkaltete Flüssigkeit und dampfte bis zur

beginnenden Salzhaut ein. Abgesogen und getrocknet wog das Salz 5,2 gr. Aus heissem Wasser umgelöst wurde ein mikrokristallinischer Körper erhalten, auch in heissem Alkohol und sogar in Benzin löslich.

0,3847 gr Subst. gaben 0,0337 gr MgO
 $C_{24}H_{30}O_6$ Mg Ber. Mg 5,47% Gef. 5,28%

Hydrobromid der Camphoryliden-essigsäure.



5 gr Säure, fein gepulvert, wurden in der eben nötigen Menge von Eisessig gelöst, der bei 0° mit Bromwasserstoff gesättigt worden war, und 3 Tage stehen gelassen. Dann wurde auf Eis gegossen und die kristalline Fällung abgesogen. So wurden 0,8 gr einer Substanz erhalten, welche nach erstmaligem Umkristallisieren bei 135—137° schmolz. Aus dem etwas eingengten Filtrate schieden sich 3,8 gr unveränderter Säure in schönen Nadeln aus.

In besserer Ausbeute konnte das Hydrobromid nach folgendem Verfahren gewonnen werden:

10 gr reine, frisch destillierte Säure löste man in 40 cm³ Eisessig und leitete, zuletzt unter Eiskühlung, Bromwasserstoff bis zur vollkommenen Sättigung ein, dann liess man in mit Glasstopfen verschlossener Flasche 3 Tage im Eisschrank stehen. Nach dem Ausgiessen in Eiswasser usw. wurden 8,5 gr getrocknetes, noch rohes Hydrobromid erhalten, dies entspricht 61% der Theorie. Zur Reinigung löste man den Körper in wenig kaltem Alkohol und versetzte mit Wasser, so lange die Lösung noch eben klar blieb. Beim Stehen kristallisieren lange, weisse Nadeln aus, die (unter Zersetzung) bei 153—154° schmelzen. Löslichkeit: sehr leicht in Alkohol, schwer in kaltem Benzin und in Wasser.

1. 0,1290 gr Subst. gaben 0,0845 gr Ag Br
 2. 0,1622 gr Subst. gaben 0,1057 gr „ „
- $C_{12}H_{17}O_3$ Br. Ber. Br 27,65%
 Gef. „ 27,88; 27,73%

Aus dem Filtrate von Hydrobromid konnten 2,1 gr unveränderte Säure zurückgewonnen werden.

Eine Reihe von Versuchen, die Ausbeute an Hydrobromid durch Erwärmen der Camphoryliden-essigsäure mit Eisessig-Bromwasserstoff unter verschiedenen Bedingungen der Temperatur und der Zeit zu vergrössern, ergab in allen Fällen, dass hierbei gar keine Anlagerung von Bromwasserstoff erfolgt, denn die Säure konnte jedesmal unverändert zurückgewonnen werden. Als nun das reine Hydrobromid selbst, 5 gr, mit 40 cm³ Eisessig-Bromwasserstoff und 5 cm³ Wasser im Rohr während 3 Stunden auf 100° erhitzt wurde, konnten beim Aufarbeiten der Reaktionsflüssigkeit 4,7 gr Champhoryliden-essigsäure erhalten werden, dafür liess sich keine Spur Hydrobromid mehr auffinden.

Einwirkung von Brom auf Camphoryliden-3-essigsäure.

Die ungesättigte Säure lagert Brom nicht in normaler Weise an. Fügte man zu 5 gr reiner Säure, gelöst in 30 cm³ Chloroform tropfenweise 1 Mol. Brom (1,2 cm³), so verschwand die Farbe des Halogens nur sehr langsam. Liess man dann 10 Tage, so viel als möglich im Sonnenlichte, stehen und dann das Chloroform spontan verdunsten, so entwickelte sich reichlich Bromwasserstoff; die zurückbleibende schmierige Masse wurde nach dem Durchkneten mit Eiswasser und Natriumbisulfitlösung allmählich hart. Sie liess sich durch Umkristallisieren aus Benzin in kleinen weissen Nadeln vom Smp. 73—75° erhalten.

1. 0,1537 gr Subst. gaben 0,0654 gr Ag Br	
2. 0,1492 gr Subst. gaben 0,0638 gr „ „	
Dibromid C ₁₂ H ₁₆ O ₃ Br ₂	Ber. Br 43,32%
Monobromsubstitutionsprodukt C ₁₂ H ₁₅ O ₃ Br	Ber. „ 27,80%
	Gef. 18,11; 18,20%

Aus diesen Analysenzahlen lässt sich vorläufig kein Schluss auf die Konstitution dieses Bromderivates ziehen.

Aethylester der Camphoryliden-3-essigsäure.

1) Darstellung aus dem Säurechlorid: 10 gr reines, destilliertes Chlorid und 10 gr absoluter Alkohol werden 8 Stunden gekocht, nach dem Abdestillieren des Alkoholes usw. erhält man ein schwach gelb gefärbtes Öl, geruchlos, vom Sdp. 149,5—150° unter 12 mm Druck. d_{4}^{20} : 1,0459. — Ausbeute: die theoretische = 11,3 gr.

2) Aus der Säure: 10 gr Säure (frisch destilliert), 20 cm³ Alkohol, 2 gr reine konz. Schwefelsäure werden 10 Stunden gekocht. Ausbeute 10,5 gr (93 % der Theorie).

0,1606 gr Subst. gaben 0,4189 gr CO₂ und 0,1220 gr H₂O

C₁₄H₂₀O₃ Ber. C 71,18% H 8,47%

Gef. „ 71,12% „ 8,50%

Camphoryl-3-essigsäure.

Wir haben die Reduktion der Camphorylidenessigsäure sowohl mit Natriumamalgam als mit Wasserstoff bei Gegenwart von Nickel durchgeführt; die letztere Methode ist die bei weitem bequemere, so dass fast alle Camphorylessigsäure auf diese Weise dargestellt wurde.

Reduktion mit Natriumamalgam. In eine Lösung von 16 gr Camphorylidenessigsäure in der nötigen Menge Natriumcarbonat trägt man unter Eiskühlung und fortwährendem Rühren allmählich 150 gr Natriumamalgam von 3 % ein. Wenn das Amalgam verbraucht ist, dekantiert man vom Quecksilber ab, macht mit Schwefelsäure sauer und dann wieder sodaalkalisch und versetzt unter Kühlung mit Permanganatlösung bis zur bleibenden Rotfärbung. Nach dem Entfärben mit Bisulfit wird angesäuert und mit Äther extrahiert. Die nach dem Verjagen des Äthers hinterbleibende Kristallmasse wird am besten durch Destillation unter vermindertem Drucke gereinigt, die neue Säure geht unter 12 mm Druck von 191,5—192,5° über, als zähflüssiges Öl, das langsam, rasch nach dem Animpfen, zu einer porzellanartigen Masse erstarrt. Nach dem Umlösen aus Benzin erhält man sehr kleine, prismatische Kristalle vom Smp. 83–84° und von rein weisser Farbe.

Reduktion mit Nickel und Wasserstoff. 40 gr der ungesättigten Säure brachten wir in einer Mischung von 350 cm³ Wasser und 10,8 gr reinem Natriumcarbonat in Lösung (Reaktion genau neutral), fügten 74 gr Nickel-Tonpulver dazu und schüttelten unter Einleiten von Wasserstoff.

Zeit in Minuten	30	60	90	120	300
Verbrauchter H ₂ in cm ³	975	1935	2665	3285	4645
Ber. 4400 cm ³ H ₂					

Nach Verbrauch der nötigen Menge Wasserstoff filtrierten wir vom Katalysator ab, wuschen mit warmem Wasser nach und versetzten das sodaalkalische Filtrat unter Eiskühlung mit Per-

manganat bis zur bleibenden Rotfärbung (wozu nur wenige Tropfen nötig waren). Dann fügten wir $\frac{1}{2}$ cm³ Alkohol hinzu, dampften auf dem Wasserbade etwas ein, filtrierten nochmals und machten mit Salzsäure sauer. Die weitere Verarbeitung des Reduktionsproduktes geschah wie oben angegeben. Bei einem anderen, mit nur 5 gr Säure ausgeführten Versuche, wobei 25 gr Nickel-Katalysator angewendet wurden, war die berechnete Menge Wasserstoff schon nach 12 Minuten aufgenommen.

0,1611 gr Subst. gaben 0,4051 gr CO₂ und 0,1227 gr H₂O

C₁₂H₁₈O₃ Ber. C 68,52% H 8,63%

Gef. „ 68,57% „ 8,52%

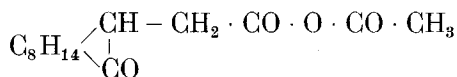
Aethylester. 14,5 gr Camphorylessigsäure kochte man während 8 Stunden mit 50 cm³ Äthylalkohol und 2 gr reiner Schwefelsäure unter Rückfluss. Dann destillierte man 25 cm³ Alkohol ab, goss den Rückstand in Wasser, fügte Soda bis zur alkalischen Reaktion dazu und aetherte aus. Der Ester ist ein ziemlich dünnflüssiges Öl, unter 10 mm Druck destilliert er von 154—155°, er hat einen schwachen, aromatischen Geruch, der an den des Acetessigesters erinnert.

0,1786 gr Subst. gaben 0,4623 gr CO₂ und 0,1478 gr H₂O

C₁₄H₂₂O₃ Ber. C 70,54% H 9,31%

Gef. „ 70,60% „ 9,26%

Gemischtes Anhydrid von Camphoryl-3-essigsäure und Essigsäure.



Bei einem Versuche, Camphorylidenessigsäure-Chlorid mit Zinkstaub und Essigsäure zu reduzieren, wurde ein schön kristallisierender, chlorfreier Körper erhalten; später aber gelang es längere Zeit nicht mehr, unter denselben Versuchsbedingungen diese Substanz darzustellen. Da das für die erste Probe benutzte Säurechlorid möglicherweise noch etwas Thionylchlorid enthielt, so wurde ein Tropfen von diesem Reagens zugesetzt, tatsächlich wurde der neue Körper auf solche Weise wieder erhalten, wenngleich in nur kleiner Menge. Besser wurde die Ausbeute nach Zufügen eines Tropfens Salzsäure, und wir arbeiteten zunächst so, dass wir auf 1 Teil Säurechlorid 6 Teile mit Salzsäure gesättigten Eisessig anwandten, doch liess auch so die Ausbeute noch viel zu wünschen übrig. Endlich fanden wir, dass möglichst

wenig Eisessig genommen werden darf und in Benzollösung gearbeitet werden muss.

In eine Lösung von 9 gr Methylencamphersäurechlorid in 30 gr trockenem Benzol und 7,5 cm³ Eisessig leitet man gasförmige Salzsäure bis zur Sättigung. Zu der in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben befindlichen Mischung fügt man eine kleine Menge Zinkstaub, worauf sofort eine heftige Reaktion einsetzt, welche bis zum Sieden der Flüssigkeit führt. Man wartet, bis diese Wirkung nachlässt und fährt dann mit dem Eintragen des Zinkes fort, bis 30 gr davon verbraucht sind, dann erwärmt man noch eine halbe Stunde auf dem Dampfbade. Nun rührt man mit Wasser durch, dekantiert vom Zinkschlamm ab, wäscht diesen zweimal gründlich mit Wasser und Äther durch, und vereinigt alle diese Flüssigkeiten. Nach Zugabe von einigen Tropfen Salzsäure, um basisches Zinksalz in Lösung zu bringen, zieht man mit Äther aus, wäscht mit Soda und trocknet über Magnesiumsulfat. Die zurückbleibende weisse Kristallmasse beträgt nach dem Trocknen 6 gr. Man kristallisiert aus Benzol um und erhält feine weisse Nadeln oder grosse durchsichtige Tafeln, welche bei 118—120° schmelzen.

1. 0,1702 gr Subst. gaben 0,4157 gr CO₂ und 0,1207 gr H₂O

2. 0,1830 gr Subst. gaben 0,4483 gr CO₂ und 0,1307 gr H₂O

C₁₄H₂₀O₄ Ber. C 66,62% H 7,99%

Gef. „ 66,61; 66,81% „ 7,94; 7,99%

Molekulargewicht (kryoskopisch) in Benzol: 0,1891 gr Subst. in 13,25 gr Benzol ergaben eine Gefrierpunkterniedrigung von 0,290°.

C₁₄H₂₀O₄ Ber. Mol.-Gew. 252. Gef. 246.

Verseifung. 4 gr des reinen Körpers erhitzten wir während 5 Stunden mit 25 cm³ methylalkoholischem Kali (1 : 2) und 5 cm³ Äthylalkohol am Rückflusskühler. Darauf versetzten wir mit Wasser, verdampften den Alkohol, machten mit Phosphorsäure sauer und trieben die Essigsäure mit Wasserdampf über. Das Destillat wurde auf einen Liter aufgefüllt. Durch Titration mit 0,1-n. Natronlauge konnten wir feststellen, dass 1,2 gr Essigsäure bei dieser Verseifung entstanden waren, während nur 0,95 gr berechnet waren. Die Lösung des Natriumacetates dampften wir auf ein kleines Volumen ein, versetzten mit Silbernitratlösung, das Silbersalz wurde dreimal aus Wasser umkristallisiert. Die Analyse stimmte auf Silberacetat.

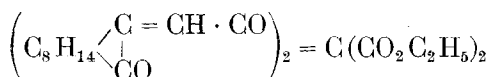
0,2033 gr Subst. gaben 0,1744 gr AgCl

C₂H₃O₂Ag Ber. Ag 64,63% Gef. 64,57%

Der Rückstand im Destillierkolben wurde ausgeäthert, die nach dem Abdestillieren des über Magnesiumsulfat getrockneten Äthers hinterbleibende Säure wog 3,1 gr, berechnet = 3,3 gr. Aus Benzin umkristallisiert bildete sie schöne weisse Prismen, welche den Schmelzpunkt der Camphoryl-3-essigsäure, 83—84°, besaßen; das Gemisch mit dieser Säure zeigte keine Schmelzpunktserniedrigung.

Versuche, dieses gemischte Anhydrid synthetisch darzustellen, waren bisher erfolglos.

Di-[Camphoryliden-3-acetyl]Malonsäureester
(*[Di-Methylenecamphercarbonyl]-Malonsäureester*).



Zu 2,3 gr sehr fein gekörntem Natrium liess man unter starkem Rühren 14,6 gr Malonsäureester, gelöst in 10 cm³ Äther, zutropfen und fügte im Verlaufe der Reaktion noch so viel Äther hinzu, dass der entstehende Salzbrei immer noch gerührt werden konnte; nach mehrstündigem Rühren liess man über Nacht stehen. Dann gab man, wieder unter gutem Rühren, 25 gr Camphorylidenessigsäurechlorid, gelöst in 10 cm³ Äther, tropfenweise dazu, worauf eine Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt wurde.

Die Reaktion ist nur schwach, doch nimmt der Natriumsalzbrei allmählich eine orangegelbe Farbe an. Nun wird noch eine Stunde unter Erwärmen auf dem Wasserbade gerührt, dann wird mit Eiswasser zersetzt und die Ätherschicht abgehoben, die wässrige Lösung wird noch zweimal mit Äther ausgeschüttelt, die Extrakte vereinigt man. Nach dem Abdestillieren des Äthers wird mit Wasserdampf unveränderter Malonsäureester abgetrieben, der Rückstand in Äther wieder aufgenommen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird verjagt, und das zurückbleibende Öl in einer Schale im Vacuum-Exsiccator stehen gelassen, es scheiden sich allmählich Kristalle ab. Sie werden auf Ton von Schmieren befreit (zweckmässig lässt man in einer Benzol-Atmosphäre stehen) und aus Benzin umkristallisiert. Feine, schwach gelbe Nadeln vom Smp. 90—91° oder kleine zu Sternen vereinigte Prismen.

1. 0,1656 gr Subst. gaben 0,4182 gr CO₂ und 0,1090 gr H₂O

2. 0,1631 gr Subst. gaben 0,4130 gr CO₂ und 0,1096 gr H₂O

C₃₁H₄₀O₈ Ber. C 68,85% H 7,46%
Gef. „ 68,87; 69,06% „ 7,37; 7,52%

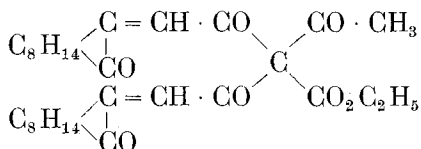
Molekulargewicht (kryoskopisch): 0,1836 gr Subst. in 10,69 gr Benzol gaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,170°. 0,1612 gr Subst. in 10,30 gr Benzol gaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,157°.

C₃₁H₄₀O₈ Ber. Mol.-Gew. 540,3. Gef. 504; 498.

Der Körper ist leicht löslich in reinem Alkohol, in Benzol, Äther, Chloroform, Eisessig, ziemlich schwer in kaltem Benzin. Zum Umkristallisieren eignet sich Benzin oder verdünnter Alkohol.

Die wässrige alkalische Lösung, die, wie oben beschrieben, bei der Synthese dieses Körpers entstand, wurde mit Phosphorsäure angesäuert, ausgeäthert und der Äther dreimal mit Soda ausgeschüttelt. Aus der Sodalösung konnten nach dem Ansäuern und Ausäthern 0,5 gr Methylenamphercarbonsäure gewonnen werden.

Di-[Camphoryliden-β-acetyl]-Acetessigester



Zu 2,5 gr fein gekörntem Natrium, suspendiert in 200 cm³ Äther, wurden in demselben Apparate, wie er zur Darstellung des Malonsäureester-Derivates benutzt worden war, unter gutem Rühren 17 gr frisch destillierter Acetessigester getropft. Nach Vermischen mit weitem 100 gr Äther wurde sodann noch zwei Stunden auf der Maschine geschüttelt und über Nacht stehen gelassen. Unter starkem Rühren liess man nun 20 gr des Säurechlorides, gelöst in 30 cm³ Äther, langsam hinzufliessen, zur Vollendung der Umsetzung erwärmte man noch zwei Stunden auf dem Dampfbad. Die orangefarbene Masse wurde mit Eiswasser zersetzt, der Äther abgehoben, abdestilliert und der Rückstand mit Wasserdampf behandelt, um noch vorhandenen Acetessigester zu entfernen. Dann wurde wiederum in Äther aufgenommen; nach dem Abdestillieren des Extraktionsmittels blieb ein braunes Öl zurück, in dem sich allmählich Kristalle bildeten. Sie liessen sich, durch Abpressen auf Ton von anhaftendem Öle befreit, aus Alkohol gut um-

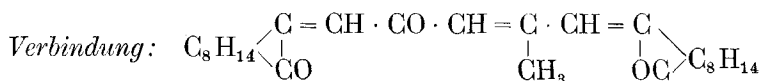
kristallisieren. Weisse, feine, wollige Nadeln vom Schmelzpunkt 149—150°. Ziemlich schwerlöslich in kaltem Alkohol und Benzin, leicht löslich in heissem Alkohol und Benzin, ferner in Benzol und Chloroform.

1. 0,1574 gr Subst. gaben 0,4097 gr CO₂ und 0,1045 gr H₂O
 2. 0,2189 gr Subst. gaben 0,5686 gr CO₂ und 0,1482 gr H₂O
- C₃₀H₃₈O₇ Ber. C 70,54% H 7,50%
 Gef. „ 70,98; 70,80% „ 7,43; 7,57%

Molekulargewicht (kryoskopisch): 0,2644 gr Subst. in 13,89 gr Benzol ergaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,150°. 0,1923 gr Subst. in 13,214 gr Benzol ergaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,143°.

C₃₀H₃₈O₇ Ber. Mol.-Gew. 510,3. Gef. 490,2; 508,8.

Beim Erhitzen dieses Körpers mit Schwefelsäure in Eisessiglösung entstand genau dasselbe Keton, wie aus dem Malonsäure-ester-Derivat, doch waren die Ausbeuten nach dem letztgenannten Verfahren entschieden besser.



Bei der Wasserdampfdestillation des durch Aufspaltung des Malonesterderivates erhaltenen Ketones blieben im Destillierkolben braune, feste Körner zurück, die, nach dem Abfiltrieren, Auswaschen und Trocknen in heissem Alkohol gelöst wurden. Auf Zusatz von etwas Wasser schieden sich bald hübsche Kristalle aus. Nach mehrmaligem Umkristallisieren bildet der Körper blassgelbe Blättchen oder kurze derbe Prismen vom Smp. 151—152°. Er ist ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol und Benzin, leicht in Benzol.

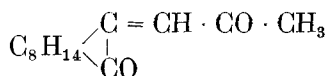
1. 0,1780 gr Subst. gaben 0,5183 gr CO₂ und 0,1427 gr H₂O
 2. 0,1748 gr Subst. gaben 0,5068 gr CO₂ und 0,1317 gr H₂O
 3. 0,1674 gr Subst. gaben 0,4860 gr CO₂ und 0,1299 gr H₂O
- C₂₆H₃₄O₃ Ber. C 79,13% H 8,69%
 Gef. „ 79,40; 79,08; 79,18% „ 8,97; 8,43; 8,68%

Molekulargewicht (kryoskopisch): 0,1784 gr gelöst in 12,400 gr Benzol ergaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,175°.

C₂₆H₃₄O₃ Ber. Mol.-Gew. 394,2. Gef. 411,0.

Versetzt man eine alkoholische Lösung des Körpers mit einem Tropfen Natronlauge, so färbt sich die Lösung tief dunkelblau.

Camphoryliden-β-aceton



Die Verseifung des Malonesters durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure nahmen wir anfangs in alkoholischer Lösung vor, doch gelang es uns auf diese Weise niemals, ein analysenreines Produkt zu erhalten, trotz des ganz konstanten Siedepunktes von 151—152° unter 10 mm. Es stellte sich heraus, dass das Keton beträchtliche Mengen des Aethylesters der Camphorylidenessigsäure enthielt, welche ja bei dieser Verseifung entstehen musste, und die sich mit dem als Lösungsmittel dienenden Alkohol verestern konnte; dieser Ester besitzt tatsächlich denselben Siedepunkt von 150—152° (unter 10 mm). Ihn durch Verseifung wegzuschaffen gelang nicht, da das sehr empfindliche Keton dadurch stark angegriffen wurde. Indessen liess sich diese Schwierigkeit schliesslich leicht umgehen, indem statt Alkohol als Lösungsmittel Eisessig angewendet wurde, denn es war zu erwarten, dass der bei der Aufspaltung des Malonesters frei werdende Alkohol sich nur mit der Essigsäure und nicht mit der schwachen Camphorylidenessigsäure verestern würde.

Zur Verseifung wurde der Malonester nicht in der reinen, kristallisierten Form benützt, sondern wir verwandten direkt das gelbe Öl, welches nach dem Abdestillieren des über Magnesiumsulfat getrockneten Äthers bei der oben beschriebenen Synthese entstanden war. Es wurde in einem Rundkolben von 700 cm³ mit aufgeschliffenem Kühler in 109 cm³ Eisessig gelöst und nach Zugabe von 50 cm³ 30 %iger Schwefelsäure während 4 Stunden in leisem Sieden gehalten; nach dieser Zeit ist die Kohlensäureabspaltung (von Zeit zu Zeit wurde mit Barytwasser geprüft) zu Ende gekommen. Nach dem Abkühlen gab man, wobei Erwärmung peinlichst vermieden werden musste, zunächst 200 cm³ Natronlauge von 30 % und dann bis zur schwach alkalischen Reaktion ungefähr 400 cm³ kalt gesättigte Sodalösung dazu, dann konnte das Keton, zusammen mit dem bei der Reaktion entstandenen Essigester, mit Wasserdampf übergetrieben und das Destillat ausgeäthert werden; der Äther wurde mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Camphoryliden-aceton destillierte unter 10 mm Druck von 137—138° ganz konstant über, also etwa 13° tiefer als der

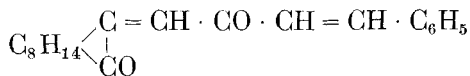
Körper, welcher durch Verseifung des Malonesterderivates in alkoholischer Lösung dargestellt worden war. Bei allen Versuchen wurde stets dieselbe Ausbeute, nämlich 7,8—8 gr, d. i. 66 % der Theorie, erhalten.

Das Keton bildet eine citronengelbe, schwere Flüssigkeit, von schwachem, aromatischem Geruche, die Dichte $d_{\frac{20}{4}}$ beträgt: 1,0327, die Lösung in Alkohol besitzt schwache Fluorescenz.

1. 0,1976 gr Subst. gaben 0,5492 gr CO_2 und 0,1552 gr H_2O
 2. 0,1972 gr Subst. gaben 0,5468 gr CO_2 und 0,1549 gr H_2O
- $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2$ Ber. C 75,67 % H 8,80 %
 Gef. „ 75,72; 75,63 % „ 8,79; 8,79 %

Die bei der Wasserdampfdestillation im Destillierkolben verbliebene Flüssigkeit wurde durch Filtration von den darin suspendierten braunen Körnern (Ketonkondensationsprodukt, siehe weiter oben) getrennt, durch Ausäthern konnten daraus noch 0,13 gr desselben Körpers erhalten werden. Dann wurde etwas eingedampft und angesäuert, es fielen weisse Nadeln aus, die nach dem Umkristallisieren aus Benzin bei 100—102° schmolzen, also aus Methylenamphercarbonsäure (Camphorylidenessigsäure) bestanden. Das Filtrat wurde ausgeäthert, auf diese Weise konnte ihm noch der Rest der Säure entzogen werden. Im ganzen wurden 11 gr davon erhalten. Berechnet wären: 10,7 gr Säure, es ist wohl möglich, dass durch die Einwirkung von Schwefelsäure auf das Malonesterderivat zum kleinen Theile auch ein zweites Molekül der Säure abgespalten wurde.

Benzyliden-Derivat des Camphoryliden-3-acetons



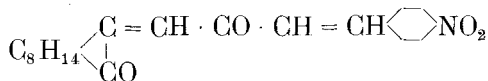
5 gr frisch destilliertes Camphorylidenaceton und 2,5 gr reiner Benzaldehyd wurden mit der eben zur Lösung nötigen Menge Alkohol vermischt, dann wurde Wasser bis zur beginnenden Trübung dazu gegeben und schliesslich fügte man unter Kühlung 4 Tropfen Natronlauge von 30 % dazu. Das verschlossene Gefäss schüttelte man dann während 1½ Stunden kräftig auf der Maschine. Allmählich sah man das Benzalderivat sich in gelben Kristallen abscheiden, sie wurden abgesogen und ausgewaschen (Ausbeute: 6,8 gr = 95,5 % der Theorie) und aus mässig ver-

dünntem Alkohol umkristallisiert. Prächtig leuchtend goldgelbe Nadeln vom Smp. 94—95°.

Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt der Körper eine intensive Rotfärbung.

1. 0,1551 gr Subst. gaben 0,4635 gr CO₂ und 0,1059 gr H₂O
 2. 0,1586 gr Subst. gaben 0,4742 gr CO₂ und 0,1071 gr H₂O
- | | | |
|--|----------------------|---------------|
| C ₂₀ H ₂₂ O ₂ | Ber. C 81,63% | H 7,48% |
| | Gef. „ 81,50; 81,54% | „ 7,64; 7,55% |

p-Nitrobenzyliden-camphoryliden-3-aceton



Zu einer Lösung von 2,1 gr *p*-Nitrobenzaldehyd und 3 gr Champhorylidenaceton in möglichst wenig kaltem Alkohol fügt man Wasser bis zur eben beginnenden Trübung und dann 2 Tropfen 10 %ige Natronlauge; langsamer Farbenwechsel der Lösung nach Grün. Nach 12 Stunden haben sich gelbe Schmierer, durchsetzt mit Kristallen, abgesondert; man saugt ab, streicht sie auf porösen Ton, aus dem Filtrate können durch Ausfällen mit Wasser noch einige Decigramme der neuen Substanz erhalten werden. Rohprodukt = 3,8 gr. Der Körper lässt sich aus heissem Alkohol gut umkristallisieren, man erhält citronengelbe, sehr kleine Kriställchen, die bei 150—151° schmelzen.

- 0,1690 gr Subst. gaben 6,30 cm³ N₂ (20°, 734 mm)
 C₂₀H₂₁O₄N Ber. N 4,12% Gef. 4,19%

Oxim des Camphoryliden-3-acetons. Eine Lösung von 0,45 gr Hydroxylaminchlorhydrat in wenig Wasser neutralisierte man mit 0,4 gr Soda, fügte 1 gr des Ketones dazu und so viel Alkohol, dass beim Schütteln gerade Lösung eintrat. Unter schwacher Selbsterwärmung begann bald die Abscheidung eines dicken weissen Niederschlages. Nach dem Absaugen und Trocknen wurde aus verdünntem Alkohol umkristallisiert; weisse glänzende Nadeln vom Smp. 142—143°. Ausbeute: 1,05 gr (96 % der Theorie).

1. 0,1568 gr Subst. gaben 8,30 cm³ N₂ (8°, 749 mm)
 2. 0,1834 gr Subst. gaben 9,74 cm³ N₂ (9°, 749 mm)
- C₁₃H₁₉O₂N Ber. N 6,33% Gef. 6,27; 6,37%

Phenylhydrazon. Eine Mischung von 2 gr Keton und 1,1 gr frisch destilliertem Phenylhydrazin wurde kräftig geschüttelt, sie

färbte sich rasch orange- bis dunkelrot und nach 5 Minuten erstarrte das Ganze zu einer gelatinösen Masse. Nach 12stündigem Stehen bei Zimmertemperatur verwandelte sich das Reaktionsprodukt beim Anreiben mit Alkohol in einen Kristallbrei. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol wurden orangegelbe schöne Nadeln erhalten vom Smp. 145—146°. Ausbeute: 2,6 gr. Fügt man von Anfang an 1,5 cm³ Alkohol zu, so kristallisiert das Phenylhydrazon sogleich aus.

1. 0,1575 gr Subst. gaben 13,25 cm³ N₂ (10,0°, 723 mm)
 2. 0,1796 gr Subst. gaben 14,70 cm³ N₂ (10,0°, 741 mm)
- C₁₉H₂₄ON₂ Ber. N = 9,46%. Gef. 9,65; 9,62%

Hydrazin-Derivat des Camphoryliden-3-acetons



Als 6 gr des Ketones mit 2,1 gr (2¹/₂ Mol.) Hydrazinhydrat längere Zeit geschüttelt wurden, konnte man beobachten, wie die Mischung allmählich zähflüssig wurde, ohne die Farbe zu verändern; goss man dann in Wasser, so entstand eine gelblich-weiße Trübung, auf Zusatz von verdünnter Salzsäure schieden sich gelbe Flocken aus. Nach dem Aufstreichen auf porösen Ton konnten sie aus heissem Alkohol umkristallisiert und in schönen, langen, gelben Nadeln vom Smp. 112—113° erhalten werden. Die Analyse und Bestimmung des Molekulargewichtes nach der Gefrierpunktmethode liessen keinen Zweifel, dass hier zwei Molekel des Ketons durch ein Hydrazin mit einander verbunden waren.

1. 0,1611 gr Subst. gaben 10,0 cm³ N₂ (19°, 734 mm)
 2. 0,1512 gr Subst. gaben 9,40 cm³ N₂ (19°, 735 mm)
- C₂₆H₃₆O₂N₂ Ber. N 6,86%. Gef. 7,00; 7,02%

Wenn die Einwirkung des Hydrazinhydrates in der Wärme vorgenommen wurde, bei Wasserbadtemperatur, so konnte neben dem oben beschriebenen Körper noch in kleinen Mengen ein zweiter erhalten werden, in Form von schmierigen Flocken, der ausgeprägt basische Eigenschaften zeigte, vielleicht lag hier die Verbindung von einem Keton mit einem Hydrazin vor.

Semicarbazid und Camphoryliden-3-aceton. Als das Keton mit einer konzentrierten Lösung von Semicarbazidchlorhydrat und so viel Alkohol als zur Lösung nötig, schliesslich noch mit der be-

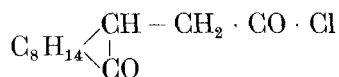
rechneten Menge Kaliumacetat vermischt wurde, fiel nach kurzem Stehen das Kondensationsprodukt als weisser Kristallbrei aus; nach dem Absaugen konnte aus dem Filtrate noch eine kleine Menge des Körpers mit Wasser ausgefällt werden. Die Ausbeute ist quantitativ. Zum Umkristallisieren löst man in heissem Alkohol und fügt etwas Wasser dazu, man erhält weisse, zu Büscheln vereinigte prismatische Nadeln oder kleine durchsichtige Plättchen, welche sich bei 223—224° unter Aufkochen zersetzen.

1. 0,1806 gr Subst. gaben 0,4239 gr CO₂ und 0,1320 gr H₂O
 2. 0,1738 gr Subst. gaben 0,4077 gr CO₂ und 0,1276 gr H₂O
 3. 0,1555 gr Subst. gaben 22,7 cm³ N₂ (20°, 736,4 mm)
 4. 0,2360 gr Subst. gaben 34,1 cm³ N₂ (19,5°, 740 mm)
- | | | | |
|---|----------------------|---------------|-----------------|
| C ₁₄ H ₂₁ O ₂ N ₃ | Ber. C 63,83% | H 7,98% | N 15,97% |
| | Gef. „ 64,01; 63,98% | „ 8,17; 8,02% | „ 16,07; 16,08% |

Alle Versuche, aus dieser Verbindung das Keton zu regenerieren, scheiterten an der erstaunlichen Beständigkeit des Körpers; weder durch Kochen mit Alkalien noch mit Säuren wurde er in nennenswerter Weise angegriffen, ganz im Gegensatz zu dem Semicarbazon des hydrierten Ketones, so dass, wie im theoretischen Teile erläutert, hier zweifellos kein einfaches Semicarbazon, sondern ein Ring vorliegt.

Verhalten des Camphoryliden-3-acetons gegenüber Natriumbisulfit. Schüttelt man das Keton mit konzentrierter Natriumbisulfitlösung, so löst es sich zu einer viscosen, schäumenden, seifenartigen Flüssigkeit auf, doch fällt auf Zusatz von Wasser der grösste Teil des Körpers wieder aus. Lässt man über Nacht stehen, so bleibt zwar die Lösung auf Wasserzusatz klar, doch kann man daraus mit Äther das Camphorylidenaceton extrahieren.

Chlorid der Camphoryl-3-essigsäure

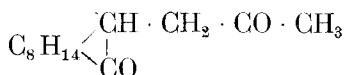


30 gr reine, im Vacuum destillierte Camphoryl-3-essigsäure wurden unter Chlorealcium-Verschluss in 35 gr Thionylchlorid gelöst, nach 12stündigem Stehen erwärmte man während einer Stunde auf 40° und destillierte sodann unter vermindertem Drucke zuerst das überschüssige Thionylchlorid, darauf das Säurechlorid über. Der Körper bildet eine schwach gelbe, geruchlose Flüssig-

keit, welche bei 12 mm Druck von 152—154° destilliert. Unter 0° abgekühlt wird er zähflüssig, ohne zu erstarren. Die Ausbeute beträgt 10,3 gr = 95,4 % der Theorie.

0,1909 gr Subst. gaben 0,1192 gr AgCl
 $C_{12}H_{17}O_2Cl$ Ber. Cl 15,35% Gef. 15,44%

Camphoryl-β-aceton



I. Verfahren: Einwirkung von Camphorylessigsäurechlorid auf Natriummalonester. Als, wie dies bei der Darstellung des Camphorylidenacetones beschrieben wurde, das Chlorid der reduzierten Säure mit Natriummalonester in ätherischer Suspension zur Reaktion gebracht wurde, konnte das Einwirkungsprodukt nach Ständigem Stehen bei Winterkälte im Vacuumexsiccator vollkommen fest-kristallinisch erhalten werden. Es zeigte sich aber, dass hierbei reine Camphorylessigsäure entstanden war. Deshalb wurde bei einem zweiten Versuche das 20 gr betragende Reaktionsprodukt sofort durch vierstündiges Kochen mit 50 cm³ 30%iger Schwefelsäure und 100 cm³ Eisessig verseift und wie früher beschrieben (siehe Camphorylidenaceton) aufgearbeitet. Man versetzte zuerst mit 200 cm³ Natronlauge und dann mit Sodalösung bis zur alkalischen Reaktion, beim Destillieren mit Wasserdampf ging sehr langsam ein wenig eines schwach gelben Öles über, ausgeäthert und getrocknet waren es 2,1 gr (17 % der Theorie). Sdp. unter 12 mm: 150—151°. Nebenbei liessen sich 13 gr Camphorylessigsäure wiedergewinnen.

Um die Reaktion zwischen Säurechlorid und Na-Malonester bei höherer Temperatur durchführen zu können, wurde letzterer in Benzol-Suspension dargestellt, dann wurde mit dem Säurechlorid 7 Stunden gekocht. Diesmal konnten 4,2 gr Keton aus 25 gr des Reaktionsproduktes erhalten werden = 33% der Theorie. Schliesslich wurden in Benzol dargestellter Natriummalonester und 10 gr Camphorylessigsäurechlorid im zugeschmolzenen Rohr 6 Stunden bei 100° erwärmt. Dieser Versuch lieferte 1,8 gr Keton gleich 28 % der Theorie, daneben wurden 6,3 gr Säure zurück-erhalten. Als bei einem letzten Versuche während 6 Stunden auf 180° erwärmt wurde, betrug die Ausbeute 1,5 gr Keton gleich 23 % der Theorie.

II. Verfahren: Reduktion von Camphoryliden-3-aceton mit Wasserstoff bei Gegenwart von Nickel. 8 gr durch zweimalige Destillation gereinigtes Camphorylidenaceton wurden in 50 cm³ Alkohol von 50 % mit 25 gr Nickelkatalysator unter Einleiten von Wasserstoff geschüttelt. Nach 100 Minuten war die berechnete Menge Wasserstoff, nämlich 870 cm³, aufgenommen, doch wurde bei längerem Schütteln noch mehr Wasserstoff absorbiert, nach 180 Minuten: 1350 cm³. Jetzt wurde im Extraktionsapparate während 16 Stunden mit Äther extrahiert und die Lösung über Magnesiumsulfat getrocknet. Die Destillation unter 13,5 mm Druck lieferte 7,9 gr (= 98,6% der Theorie) eines fast farblosen Öles vom Sdp. 154—156°. Doch zeigte es sich bald, dass diese Substanz nicht vollkommen rein, sondern von einem zweiten Körper begleitet war, der offenbar durch „Überhydrierung“ entstanden war, vermutlich war dieser ein Reduktionsprodukt des Ketones. Denn als das rohe Keton in sein Semicarbazon verwandelt wurde, so konnten beim Eingiessen des Reaktionsproduktes in Wasser und Absaugen des festen, kristallinischen Semicarbazones aus dem Filtrate 3 gr eines dicken, farblosen Öles isoliert werden, das unter 12 mm Druck von 142—148° destillierte, das kein Semicarbazon lieferte und schon nach kurzer Zeit sich braun färbte. 21,6 gr rohes Keton lieferten 19,4 gr Semicarbazon, dies entspricht bloss 72,6 % der Theorie.

Das reine Semicarbazon (siehe weiter unten), 19,0 gr, wurde mit 90 cm³ roher, technischer Phosphorsäure und 10 cm³ Wasser zum gelinden Sieden erhitzt, die Zersetzung beginnt nach wenigen Augenblicken. Nach einstündigem Kochen wurde ausgeäthert (mit Wasserdampf ist das Keton nicht genügend leicht flüchtig) und über Magnesiumsulfat getrocknet. Unter 12 mm Druck destilliert das gesättigte Keton von 148,5—149° glatt über.

0,1460 gr Subst. gaben 0,4009 gr CO₂ und 0,1261 gr H₂O

C₁₃H₂₀O₂ Ber. C 75,00% H 9,61%

Gef. „ 74,89% „ 9,66%

Geruchloses, stark lichtbrechendes Öl von sehr bitterem Geschmacke, Spez. Gew. d₄²⁰: 1,0213. Im auffallenden Lichte schwach gelblich, im durchfallenden Lichte farblos, in Wasser ist das Keton nicht unbeträchtlich löslich. Merkwürdigerweise ist es beim Aufbewahren unbeständiger als das ungesättigte Camphorylidenaceton, da es sich auch in zugeschmolzenen Röhren

und im Dunkeln rasch gelb färbt; wird es dann wieder unter vermindertem Drucke destilliert, so hinterbleibt ein ziemlich bedeutender brauner Rückstand.

Bei den späteren Versuchen zur Darstellung des gesättigten Ketones wurde nur so viel Wasserstoff eingeleitet, als der berechneten Menge entsprach, doch wurde auch dann immer von dem oben beschriebenen Nebenprodukte erhalten, die Ausbeute an reinem, aus Semicarbazon hergestelltem Ketone betrug im besten Falle 60 % der Theorie.

Semicarbazon des Camphoryl-β-acetones. Das wie üblich aus dem rohen Keton mit Semicarbazidchlorhydrat und Kaliumacetat in alkoholischer Lösung dargestellte Semicarbazon, von dem öligen Nebenprodukte (vergl. oben) befreit, lässt sich leicht durch Umkristallisieren aus Alkohol in schönen, weissen, 1—2 cm langen Nadeln erhalten, vom Smp. 203—204° (unter Zersetzung).

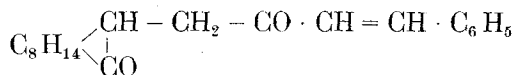
0,1550 gr Subst. gaben 21,0 cm³ N₂ (12,0°, 746 mm)
C₁₄H₂₃O₂N₃ Ber. N 15,86%. Gef. 15,93%

Leicht verseifbar mit Mineralsäuren, etwas schwieriger mit Oxalsäure.

Phenylhydrazon. Eine Lösung von 2 gr Keton in 3 cm³ Alkohol vermischte man mit 1 gr reinem Phenylhydrazin und liess im Eisschrank stehen. Nach kurzer Zeit schieden sich gelbliche Nadeln aus, nach 24 Stunden wurde scharf abgesogen und aus Alkohol umkristallisiert. Weisse, filzig mit einander verwobene, lange Nadelchen vom Smp. 87—89°, nach wenigen Stunden fangen sie an sich gelb zu färben und schon nach 2 Tagen sind sie zu einem rotbraunen Öle zerflossen.

0,2046 gr Subst. gaben 17,6 cm³ N₂ (23°, 728 mm)
C₁₉H₂₆ON₂ Ber. N 9,39%. Gef. 9,50%

Benzal-Camphoryl-β-aceton



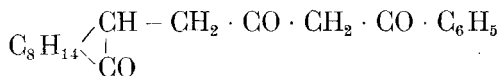
2 gr Keton und 1 gr frisch destillierter Benzaldehyd wurden bis zur klaren Lösung mit Alkohol und hierauf mit so viel Wasser versetzt, bis schwache Trübung eintrat, dann fügte man noch 6 Tropfen 30 %ige Natronlauge dazu. Nach mehrstündigem

Schütteln entstanden in dieser Emulsion weissgelbe Kristalle, die nach dem Absaugen und Nachwaschen mit Alkohol 2,7 gr wogen gleich 96,5 % der Theorie; aus dem Filtrate konnte durch Wasserzusatz noch etwas von der Substanz gewonnen werden. Das Benzalderivat kristallisiert aus verdünntem Alkohol in glänzenden, schönen, weissen Blättchen, Smp. 75—76°.

0,1530 gr Subst. gaben 0,4541 gr CO₂ und 0,1135 gr H₂O
 C₂₀H₂₄O₂ Ber. C 81,08% H 8,10%
 Gef. „ 80,94% „ 8,30%

Das hydrierte Keton verhält sich Natriumbisulfit gegenüber ähnlich wie das ungesättigte. Es löst sich beim Schütteln darin auf unter seifenartiger Schaumbildung, fällt aber auf Zusatz von Wasser aus. Lässt man 2 Wochen stehen, so scheiden sich asbestartige weisse Nadelchen ab, welche bei 48—50° schmelzen.

Camphoryl-3-acetylacetophenon



Nach vielen Versuchen, ein Diketon des Camphers darzustellen, gelang das schliesslich ganz einfach durch Einwirkung von reinem Natriumäthylat auf ein Gemisch von Camphorylessigsäureäthylester und Acetophenon, allerdings waren die Ausbeuten herzlich schlecht; Materialmangel erlaubte uns nicht, die Versuche fortzusetzen, es scheint uns aber durchaus möglich, dass die Synthese noch verbessert werden kann. Vorläufig ist die Bildung des Diketons wohl nur eine Nebenreaktion, in der Hauptsache entstehen hochmolekulare Kondensationsprodukte, denen die Eigenschaften der Diketone fehlen.

In einem mit Tropftrichter, Rührwerk und Rückflusskühler versehenen Dreihalskolben bringt man 9 gr frisch bereitetes, gepulvertes, alkoholfreies trockenes Natriumäthylat unter 100 cm³ absolutem Äther und lässt dazu unter Kühlung mit Eis-Kochsalz und gutem Rühren 30 gr Camphorylessigsäureäthylester, mit 50 cm³ Äther verdünnt, zutropfen. Nach einer halben Stunde fügt man 18 gr Acetophenon in 25 cm³ Äther dazu, rührt noch einige Zeit und lässt über Nacht in Eis stehen. Die Flüssigkeit hat sich dann dunkel gefärbt, das Natriumäthylat ist vollkommen verschwunden. Man erwärmt dann noch eine halbe Stunde auf

dem Wasserbade, nachdem man vorher noch 100 cm³ Äther dazu gegeben hat. Nach dem Erkalten versetzt man mit Eiswasser und hebt die Ätherschicht ab, aus ihr konnten nach dem Abdestillieren gewonnen werden: 4,2 gr unveränderter Ester und 6,8 gr Acetophenon, daneben aber noch 11 gr eines dunklen, schmierigen Rückstandes, der unter 11 mm Druck bei 160°, allerdings unter starker Zersetzung, destilliert und keine Eigenschaften eines Diketones zeigt; dies ist das Hauptprodukt der Reaktion.

Durch die dunkle, wässrig-alkalische Lösung wird ein Luftstrom geleitet zur Entfernung des Äthers, dann wird mit Essigsäure angesäuert und darauf die gelbweisse ölige Fällung längere Zeit tüchtig mit einer Kaliumbicarbonatlösung und Äther durchgeschüttelt, aus der alkalischen Flüssigkeit konnten nach dem Einengen auf dem Wasserbade 6,2 gr Camphorylessigsäure mit Salzsäure ausgefällt werden. Die Ätherlösung enthält das Diketon, beim Verjagen des Lösungsmittels bleiben 5,2 gr eines dunkelorange gefärbten Öles zurück.

Zur Reinigung dient die Überführung in das Kupfersalz. 5,2 gr des rohen Ketones löst man in 50 cm³ Alkohol, dabei scheiden sich weisse, amorphe Flocken ab, von denen abfiltriert wird (ca. 0,1 gr), dann gibt man einen Tropfen einer Kupferacetatlösung hinzu (zur Herstellung dieser Lösung wurde eine Mischung von 2 Vol. H₂O und 1 Vol. Alkohol verwendet), worauf das Kupfersalz als schwammiger, voluminöser Niederschlag ausfällt, der aber beim Reiben mit dem Glasstabe sandig-kristallinisch wird. Man fährt nun fort, auf diese Weise Kupferlösung zuzufügen und reibt jedesmal, bis die amorphe Fällung kristallinisch und die überstehende Flüssigkeit wieder gelb geworden ist, bis dann schliesslich Kupferacetat im Überschuss vorhanden ist. Man lässt über Nacht stehen und saugt ab, das getrocknete Salz wiegt 4,5 gr. Zur Reinigung kann man es — aber nur in kleinen Portionen, denn bei grössern tritt leicht Zersetzung ein — aus kochendem Alkohol umkristallisieren, man erhält dann schöne, 1—2 cm lange, graugrüne Nadeln, die ohne Zersetzung bei 184—186° schmelzen. Das Kupfersalz wird durch Schütteln mit Äther und verdünnter Salzsäure zersetzt, der Äther wird über Magnesiumsulfat getrocknet und abdestilliert, der hellgelbe Rückstand erstarrt rasch beim Animpfen zu einer kristallinischen Masse. Man löst sie in wenig kaltem Alkohol auf und fügt vorsichtig Wasser dazu, wo-

bei aber die Lösung noch klar bleiben muss. Dann aber schiessen beim Stehen weisse, spiegelnde, 1—2 mm lange Kristalle an, anscheinend 6-seitige Prismen mit pyramidalen Endflächen; sie schmelzen bei 59—61°.

1. 0,1007 gr Subst. gaben 0,2834 gr CO₂ und 0,0707 gr H₂O
 2. 0,1053 gr Subst. gaben 0,2986 gr CO₂ und 0,0729 gr H₂O
- C₂₀H₂₄O₃ Ber. C 76,92% H 7,75%
 Gef. „ 76,75; 76,87% „ 7,85; 7,74%

Das Diketon löst sich nur in sehr verdünnter Alkalilauge nach schwachem Erwärmen. Gibt man zu einer solchen Lösung etwas konz. Natronlauge, so fällt das Natriumsalz in feinen, atlasglänzenden Nadelchen aus. Erwärmt man längere Zeit mit Natronlauge, so wird der Körper zersetzt, denn es tritt dann starker Geruch nach Acetophenon auf. Die alkoholische Lösung des Diketons färbt sich auf Zusatz von Ferrichlorid sofort intensiv bläulich-rot.

Von denjenigen Versuchen, das Diketon darzustellen, welche ohne brauchbares Ergebnis blieben, mögen noch kurz diejenigen erwähnt werden, welche bezweckten, mit Natriumamid und Acetophenon eine Natriumverbindung darzustellen. *Beckmann* und *Paul*¹⁾ haben zuerst das Natriumderivat des Acetophenons studiert, aber sie konnten es nicht in reiner Form isolieren, bei der Einwirkung von Natrium auf das Keton entstand, wie zu erwarten, als Nebenprodukt das Natriumsalz des Acetophenonpinakones.

Natriumamid reagiert lebhaft mit Acetophenon; in einem einzigen Falle, wofür die Versuchsbedingungen später nicht mehr aufgefunden werden konnten, gelang es, das Salz rein darzustellen und damit, durch Umsetzung mit einem Säurechloride, die Synthese eines Diketones durchzuführen²⁾. Sonst aber verliefen die Versuche ganz anders, und zwar rührt das jedenfalls davon her, dass das bei der Einwirkung von Natriumamid auf Acetophenon frei werdende Ammoniak mit dem Ketone selbst unter Bildung von Kondensationsprodukten reagiert. Wir arbeiteten gewöhnlich so, dass wir fein zerriebenes Natriumamid (1 Mol.) mit 1 Mol. Acetophenon unter Toluol zusammenbrachten, der Kolben war mit Rückflusskühler und Natronkalkrohr verschlossen.

¹⁾ *Beckmann* und *Paul*. A. **266**, 19 (1891).

²⁾ *Kloppenburger*, Dissert. Basel 1918.

Zum Einleiten der Reaktion wurde zuerst schwach erwärmt, dann liessen wir 12 Stunden stehen; das Natriumamid war dann verschwunden, auf dem Boden des Kolbens hatte sich eine dunkelbraune, dicke Schmiere abgeschieden. Damit brachten wir dann das Chlorid der Camphorylessigsäure in Reaktion. Aber die Aufarbeitung dieser Versuche lieferte neben der Säure und Acetophenon allerlei hoch siedende, zähe, gelbe Harze mit intensiver Fluoreszenz in Alkohol usw. löslich, die aber durchaus keine der Reaktionen der Diketone zeigten¹⁾.

Zu einem Teile der Kosten für diese Untersuchungen wurde die uns von der *Van't Hoff-Stiftung* in *Amsterdam* freundlichst gewährte Unterstützung benützt.

Basel, Organische Abteilung der chemischen Anstalt.

¹⁾ Über andere Versuche, durch Condensation von Benzoesäureester mit Camphorylaceton bei Gegenwart von Natriumamid oder Natrium usw. vergl. die Dissertation von *M. Werder* (Basel 1918).

Rudolf Nietzki

1847—1917.

(31. VIII. 18.)

Le 28 septembre 1917 s'est éteint au Sanatorium de Neckar-gemund, après une longue maladie, Rudolf Nietzki, ancien professeur de chimie à l'Université de Bâle. Il avait passé dans cette ville 28 années de sa vie et il y avait exécuté la plus grande partie des travaux qui ont rendu son nom illustre entre tous. La Société Suisse de Chimie, à laquelle il appartenait depuis sa fondation, m'ayant fait l'honneur de me demander une notice nécrologique, j'ai accepté cette mission avec empressement, car j'étais attaché au défunt par une amitié de près de quarante ans et j'avais pu suivre ses travaux presque depuis le début de sa carrière scientifique. Les premières recherches de Nietzki furent publiées en 1877 et c'est en 1879, à un Congrès de naturalistes réuni à Baden-Baden, que nous entrâmes en relation. C'est là aussi que *Witt* et Nietzki, dont les travaux se touchèrent de près, et qui avaient déjà été en correspondance, se rencontrèrent pour la première fois et se lièrent pour la vie.

Nietzki a eu sur le développement de l'industrie des matières colorantes une influence considérable, par ses découvertes personnelles, par les nombreux travaux qu'il publia sur la constitution des colorants, par les très nombreux élèves qu'il initia à l'étude de ce domaine, enfin par son excellent traité des matières colorantes dont les éditions se sont succédé depuis 1886. Ce livre a certainement beaucoup contribué à répandre parmi les jeunes chimistes le goût pour cette partie de la science et à lui amener des adeptes pleins d'enthousiasme et de persévérance, deux qualités aussi nécessaires l'une que l'autre pour la réussite dans l'industrie.

Nietzki naquit le 9 mars 1847 à Heilsberg en Prusse Orientale où son père remplissait les fonctions de pasteur; en 1854, sa famille alla habiter à Zinten où le père de Nietzki avait été appelé aux mêmes fonctions. Le fils reçut sa première instruction par les soins de son père, homme intelligent et éclairé, qui

développa aussi en lui le goût de la botanique, qu'il conserva pendant toute sa vie. La petite ville de Zinten ne possédant pas d'établissement d'instruction supérieure, l'enfant fut envoyé, pour compléter ses études, au gymnase de Königsberg. Il n'y trouva pas beaucoup de satisfaction. Comme *Berzelius*, *Liebig* et bien d'autres, il trouva ses maîtres pédants et ennuyeux et s'occupa plus de sciences naturelles que de grec et de latin. Pour ne pas contrarier les goûts du jeune Nietzsche, on le fit passer à l'école réelle supérieure, mais il ne gagna pas beaucoup au change. „Si je n'avais pas eu par moi-même l'amour de la chimie et de la physique bien ancré“, me disait-il une fois, „mes maîtres d'alors auraient certainement réussi à m'en dégoûter; dans leur genre ils étaient encore inférieurs à ceux du gymnase“. (Sous ce rapport il y a du progrès maintenant, à ce qu'il me semble.)

Ce n'est pas que Nietzsche n'eût de goût que pour la chimie. Au contraire, tel que je le connus plus tard, il était grand amateur de littérature, ayant lu beaucoup et sachant par cœur presque tout le Faust, un grand nombre de pièces de Henri Heine et de bien d'autres poètes; mais l'enseignement classique tel qu'il était donné (et qu'il est donné encore maintenant, autant que je puis en juger) dans les gymnases allemands, basé surtout sur l'étude de la grammaire et noyant l'esprit de la littérature ancienne dans un fatras de philologie, le dégoûtait profondément.

La chimie n'offrant pas en Allemagne, avant 1870, beaucoup de chances d'avenir à un jeune homme sans fortune, Nietzsche se décida à étudier la pharmacie, pour pouvoir d'une part se livrer à son étude de prédilection et pour avoir d'autre part un gagne-pain assuré pour le cas où la chimie ne lui permettrait pas par elle-même de se créer une situation. Il fit son apprentissage et son stage de commis dans diverses pharmacies à Zinten, à Kreuzberg en Prusse et à Hirschberg en Silésie, puis il vint faire ses études universitaires à Berlin. En 1870 il passa avec succès ses examens de pharmacien. Peu après, la guerre éclata, et il fut mobilisé en qualité de pharmacien. L'ambulance à laquelle il était attaché tomba devant Metz entre les mains des Français et il passa plusieurs mois, d'abord à Amiens, puis à Calais, comme prisonnier de guerre. Sa captivité n'eut d'ailleurs rien de pénible, elle lui laissa plutôt de bons souvenirs et lui donna l'occasion de compléter ses connaissances de la langue française.

La guerre finie, le professeur *A. W. Hofmann*, dont il avait été l'élève à Berlin, lui offrit une place d'assistant dans son laboratoire particulier. Il saisit avec empressement cette occasion de se perfectionner, et pendant près de trois ans il remplit ces fonctions à la grande satisfaction de son maître. Tout en travaillant assidûment pour celui-ci, il put, dans ses moments libres, faire quelques recherches de chimie végétale, sur un glucoside contenu dans les fleurs de *Cichorium intybus*, sur l'huile essentielle de la racine de *Spiraea ulmaria* et sur l'huile essentielle d'*Anethum graveolens*, qui lui permirent d'obtenir, en 1874, le grade de docteur à l'Université de Göttingue. N'ayant pas le certificat de maturité du sacro-saint gymnase, il ne pouvait pas, à cette époque, prendre ses grades à Berlin.

A ce moment, il se présenta une situation dans la fabrique d'acide sulfurique et de soude de *Matthes & Weber* à Duisbourg. Bien que Nietzsche, par ses goûts et ses études antérieures, fût surtout organicien, il n'hésita pas à l'accepter, jugeant avec raison qu'un stage dans la grande industrie peut toujours être utile, mais il ne considéra naturellement cette place que comme une occupation passagère. Il s'était déjà bien familiarisé avec l'analyse à Berlin et se perfectionna ici encore dans cette branche. Il fit aussi, à Duisbourg, une étude sur la préparation du thallium qui fut publiée dans le journal polytechnique de *Dingler*¹⁾. En 1876 il obtint la place de premier assistant au laboratoire de l'Université de Leyde où *Van Bemmelen* et *Franchimont* occupaient alors, le premier la chaire de chimie minérale, le second celle de chimie organique. Il avait à préparer les cours, à surveiller les travaux pratiques d'élèves peu nombreux et avait beaucoup de temps libre pour se vouer à des recherches personnelles. Aussi se sentit-il très heureux à Leyde, malgré la modestie de ses ressources.

Pendant ce séjour, il ne publia pas moins de 19 Notes dans les „Berichte“; il posa les bases de plusieurs grands travaux qui devaient plus tard l'occuper encore pendant de longues années: études sur les dérivés aminoazo du toluène, entreprises en partie pour élucider la constitution de la rosaniline, qui ne conduisirent pas à ce but, mais qui l'aiguillèrent vers la série des safranines et furent l'occasion de la découverte de la toluquinone; analyse

¹⁾ Vol. 219 (1876); Arch. Pharm. [3] 7, 385 (1875).

du noir d'aniline et examen de ses réactions, menant au mode simple et pratique de préparation de la quinone et de l'hydroquinone employe encore aujourd'hui, non seulement dans les laboratoires, mais aussi dans l'industrie; découverte de l'acide nitrannique, dont il étudia plus tard les produits de transformation si remarquables.

En 1879, la maison *Kalle* de Biebrich offrit à Nietzki une position de chimiste de recherches dans son laboratoire, à de belles conditions, et avec l'autorisation de publier les résultats scientifiques de ses travaux. Dès la première année de son activité industrielle, il débuta par un coup de maître en préparant l'Ecarlate de Biebrich¹⁾ qui eût un grand succès et dont aujourd'hui encore on fabrique des quantités importantes. Il perfectionna ensuite la fabrication de la safranine et publia, au commencement de 1883, le premier de ses remarquables mémoires sur la constitution de cette classe de corps. Désireux d'être absolument indépendant, Nietzki quitta en 1883 la fabrique *Kalle* et loua une place dans le laboratoire du Dr. *Schmidt*, à Wiesbade, où il mena de front les études industrielles et scientifiques, publiant un second mémoire sur les safranines, une étude sur la monoacétylparaphénylènediamine et les colorants azoïques qui en dérivent, sur l'acétylation des acides aminosulfoniques et perfectionnant d'autre part sa préparation de la safranine.

Au printemps 1884 il se rendit à Bâle pour introduire, chez *J. R. Geigy*, le procédé en question et prit en même temps une place au laboratoire de l'Université. Le professeur *Piccard*, reconnaissant bien vite la haute valeur de Nietzki et l'intérêt qu'il y aurait pour Bâle, où fleurissait l'industrie des colorants, d'avoir un spécialiste dans cette branche, lui proposa de s'y établir comme privat-docent. Le 30 juin 1884 Nietzki obtint la *venia legendi*, donna, sur les matières colorantes et les combinaisons aromatiques, des cours qui eurent de suite un grand succès, et continua ses recherches scientifiques commencées à Wiesbade.

En 1885 et 1886 il publia, avec *Benckiser* qui avait déjà été son élève et son collaborateur à Wiesbade, ses remarquables études sur l'action de l'oxyde de carbone sur le potassium, l'héxaoxybenzène, le triquinoyl, l'acide croconique et l'acide rhodizonique, études qui eurent un retentissement considérable et le classèrent

¹⁾ D. R. P. 16 482, Frdl. I, 443, pris au nom de *Kalle & Cie*.

parmi les tout premiers maîtres de la chimie. En 1885, à la suite du départ du premier assistant *Krafft* pour Heidelberg, Nietzki prit sa succession et eut alors la direction des étudiants qui désiraient faire des recherches dans la série des composés aromatiques et des matières colorantes. Il conserva ces modestes fonctions jusqu'en 1895. Dès 1887 il avait été nommé professeur extraordinaire.

Jules Piccard, titulaire de la chaire de chimie à l'Université de Bâle, était un excellent chimiste, manipulateur habile, observateur perspicace et auteur de quelques travaux de premier ordre (Chrysine, cantharidine); mais il était d'une santé toujours chancelante et devait se résigner à se restreindre à ses devoirs professionnels, cours de chimie minérale et organique, surveillance des manipulations de laboratoire des chimistes débutants et des étudiants en médecine. Il fut donc heureux de trouver en Nietzki un collègue jeune, ardent, plein d'idées, susceptible comme peu d'autres d'initier les jeunes aux recherches personnelles, et de pouvoir lui confier la direction des travaux de recherches des étudiants avancés. Le laboratoire du Bernoullianum était exigu et n'offrait nullement les ressources matérielles auxquelles on était déjà habitué dans le dernier quart du siècle passé. Malgré cela les élèves affluèrent, les mémoires originaux se succédèrent sans interruption, et le nombre des étudiants demandant à travailler au Bernoullianum était toujours plus grand que celui des places disponibles.

Comme il n'était pas possible d'agrandir le Bernoullianum et que d'autre part on ne trouvait pas encore les fonds nécessaires pour bâtir un nouvel Institut de chimie, Nietzki se décida, en 1895, à établir à ses propres frais un laboratoire de chimie organique dans une maison particulière sise dans la rue du Rhin. C'était, comme on peut bien le penser, une installation modeste et même manquant un peu de confort, mais malgré cela les vingt places disponibles furent de suite occupées; quelques années plus tard on fut obligé de l'agrandir et d'y ajouter encore 16 autres places. Les frais courants furent couverts par les contributions des étudiants et par une subvention accordée par le Gouvernement de Bâle.

A cette même époque, Nietzki fut nommé professeur ordinaire à côté de Piccard. En 1903, celui-ci prit sa retraite et

Nietzki devint seul titulaire de la chaire de chimie. Sur son désir on nomma à côté de lui, comme professeurs extraordinaires, MM. *Rupe* et *Fichter* qui furent chargés, l'un du cours de chimie organique générale, l'autre du cours de chimie inorganique et analytique, tandis que lui-même continua à ne donner que les cours de chimie organique spéciale et de matières colorantes.

En 1905, le Gouvernement bâlois accorda les moyens nécessaires pour bâtir un nouvel institut de chimie, tout à fait à la hauteur des exigences modernes, qui fut commencé en 1908 après de très consciencieuses études préliminaires. Nietzki, assisté de *Rupe* et *Fichter*, en dirigea la construction et l'inaugura en 1910. Le Gouvernement bâlois lui remboursa aussi à ce moment les frais qu'il avait assumés pour l'aménagement de son laboratoire de la rue du Rhin qui fut supprimé. Il ne put pas jouir bien longtemps de sa nouvelle installation. L'artériosclérose, se développant rapidement, entrava sa faculté de travail et fit baisser à un tel point sa vue, que les manipulations de laboratoire lui devinrent très difficiles. Il donna en conséquence sa démission de professeur en mars 1911 et se retira en 1912 à Fribourg en Brisgau où il vécut paisiblement, entouré des soins vigilants d'une épouse fidèle et dévouée.

L'année 1915 lui apporta un terrible chagrin; son gendre, le mari de sa fille unique, périt victime de l'horrible guerre qui sévit, hélas, depuis trop longtemps sur le monde. Ce malheur porta un coup décisif à sa santé déjà affaiblie. A partir du commencement de 1917 ses forces déclinerent rapidement, et le 28 septembre de la même année il mourut à l'âge de 70 ans et demi au Sanatorium de Neckargemund où il était allé pour quelques semaines. Le 1^{er} octobre il fut incinéré au crématoire de Heidelberg.

La production scientifique de Nietzki fut considérable, comme en font foi environ 120 mémoires publiés dans les „Berichte“ de la Société Chimique de Berlin. En outre quelques-unes de ses découvertes industrielles ne se trouvent relatées que dans des brevets pris, soit en son nom, soit en celui de *Kalle & Cie.* ou des *Farbwerke Höchst* dont il fut le collaborateur. Les premiers travaux de Nietzki furent exécutés par lui seul, sans aucune aide. A Bâle, par contre, il associa à ses recherches les étudiants avancés et publia tous ses mémoires en commun avec ses collaborateurs.

Les travaux de Nietzki se rapportent principalement à la série des azoïques, des quinones et des dérivés qui s'y rattachent. On lui doit, en dehors du procédé pratique de la préparation de la quinone et de l'obtention de beaucoup de dérivés nouveaux, la découverte de l'acide nitrannique, des diquinones substituées et de la triquinone, ainsi que de leurs produits de transformation. Il fit encore des recherches très étendues dans le groupe des safranines, des azines, des oxazines et des phthaléines; il découvrit les dérivés tétraaminés du benzène, enfin il toucha à beaucoup d'autres points du domaine de la série aromatique.

Nous donnons ici un résumé de ces divers travaux en les classant autant que possible par catégories, et en relevant en particulier l'influence qu'ils ont eue sur le développement de la chimie aromatique et de l'industrie des matières colorantes. En effet, comme nous allons le voir, de nombreux corps découverts par Nietzki sont devenus plus tard, entre les mains d'autres chercheurs, des matières premières importantes et ont trouvé dans la pratique un emploi notable. C'est une nouvelle preuve que les travaux entrepris dans un but purement scientifique ont très souvent dans la suite une répercussion inattendue sur l'industrie.

I. NOIR D'ANILINE¹⁾.

Les travaux de Nietzki sur le noir d'aniline ont été provoqués par le *Verein für Gewerbefleiß* de Berlin qui avait mis au concours un travail sur ce sujet. Nietzki obtint le prix et publia ses résultats dans les comptes-rendus de cette Société en 1879, ainsi que dans les „Berichte“.

Le noir d'aniline occupe une place à part dans la série des matières colorantes. Il est absolument insoluble et ne peut par conséquent pas s'appliquer directement sur la fibre. Il ne se laisse pas solubiliser non plus par réduction, comme l'indigo et les nouvelles couleurs à cuve ou les couleurs au soufre. Son dérivé sulfoné est bien soluble à l'état de sel alcalin, mais il ne présente aucun intérêt pratique. Tout formé, le noir d'aniline ne peut être fixé que par l'albumine, mais d'autre part il est produit sur fibre en quantités énormes en apportant sur celle-ci,

¹⁾ B. 9, 616 et 1168 (1876); 11, 1093 (1878); 12, 1399 (1879) (*Witt*).

Les noms entre parenthèses, qui suivent les renvois bibliographiques, sont ceux des collaborateurs de Nietzki pour les travaux en question.

dans des conditions appropriées, ses éléments générateurs, aniline et oxydant, et développant la couleur sur la fibre même.

Pour ainsi dire, tous les oxydants acides transforment l'aniline en noir et ces divers noirs ont une composition très rapprochée. Il y a toutefois à distinguer entre deux catégories de noirs: les noirs ordinaires qui verdissent sous l'influence des réducteurs, en particulier de l'acide sulfureux, et les noirs dits inverdissables qui ne sont pas affectés par cet agent.

Les noirs inverdissables se forment par oxydation des verdissables, mais comme des recherches entreprises par divers coloristes le démontrent avec certitude, ce n'est pas une oxydation pure et simple qu'il faut effectuer, mais une oxydation en présence d'une certaine quantité d'aniline qui entre dans la nouvelle molécule. Le noir inverdissable serait avec le noir verdissable, jusqu'à un certain point, dans le même rapport que la safranine avec l'indamine (*Green*). Nietzki analysa un noir obtenu par l'action du chlorate, en présence de cuivre, sur le sel d'aniline et trouva des chiffres correspondant à la formule la plus simple C_6H_5N . A peu près en même temps *Kayser* et *Goppelsröder* (ce dernier pour un noir obtenu par oxydation électrique) arrivèrent au même résultat. Par oxydation du noir d'aniline, Nietzki obtint la quinone, par réduction énergique la p-phénylènediamine et la di-p-diaminodiphénylamine. D'après l'analyse d'un chlorhydrate, il attribua au noir la formule $C_{30}H_{25}N_5 \cdot 2HCl$, et, par suite, à la base $C_{30}H_{25}N_5 = (C_6H_5N)_5$. *Willstätter* et *Dorogi*¹⁾ ont repris l'étude du noir d'aniline beaucoup plus tard, en 1909, et en ont réalisé la synthèse par étapes, en passant par la paraminodiphénylamine. Ils lui donnent la formule $C_{48}H_{36}N_8$ c'est-à-dire $(C_6H_{4\frac{1}{2}}N)_8$, contenant donc un peu moins d'hydrogène que celle de Nietzki, mais ils constatent, en se rapportant aux analyses de celui-ci, qu'elles concordent tout aussi bien avec la nouvelle formule qu'avec celle que l'auteur avait préconisée. Nietzki considéra le noir inverdissable comme un chromate du noir ordinaire.

Le chromate, préparé et analysé par Nietzki, possède sans aucun doute la propriété de ne pas verdir, mais ce n'est pas le noir inverdissable de l'industrie. Celui-ci renferme bien aussi du chrome, mais à l'état d'oxyde et non à l'état d'acide chromique et probablement seulement à l'état de mélange. Il se pourrait

¹⁾ B. 42, 2147 (1909).

pourtant qu'il existât aussi des noirs oxygénés à caractère phénolique qui pourraient contenir le chrome sous forme combinée. Dans l'oxydation de l'aniline, en effet, les substances les plus diverses peuvent se former, et l'étude *des* noirs d'aniline (car il en existe certainement plusieurs) n'est nullement achevée, malgré le grand nombre de beaux travaux auxquels ils ont donné lieu. En chauffant le noir d'aniline avec un excès d'aniline et de chlorhydrate d'aniline, Nietzki obtint un colorant bleu de la formule $C_{36}H_{29}N_5$, qui appartient sans doute à la famille des indulines.

Quelques années plus tard, à l'occasion de ses travaux sur les safranines, Nietzki constata la formation de noir d'aniline par oxydation simultanée de la paraphénylènediamine et de la diphenylamine, de la paraminodiphenylamine avec l'aniline, et enfin aussi par oxydation de la paraminodiphenylamine seule¹⁾.

II. RECHERCHES SUR LES QUINONES.

C'est lors de son premier travail sur le noir d'aniline en 1877 que Nietzki trouva le procédé pratique, employé encore aujourd'hui exclusivement, pour la préparation de la quinone et de l'hydroquinone, procédé qu'il perfectionna à plusieurs reprises. Il étudia ensuite la quinone et ses dérivés aux points de vue les plus divers, y revenant toujours pendant toute sa carrière. Ses dernières notes de 1910 se rapportent encore précisément à ce sujet. C'est en étudiant les transformations de l'acide nitranilique, de la dinitrodioxyquinone, qu'il fut amené à éclaircir la constitution de l'acide croconique et à tirer au clair la réaction, connue depuis si longtemps, de l'oxyde de carbone sur le potassium.

Nous allons résumer ces divers travaux, autant que faire se peut, par ordre historique, mais en les divisant néanmoins en classes comprenant l'étude de composés similaires.

Préparation de la quinone et de l'hydroquinone. Quinhydrone. Toluquinone et dérivés²⁾.

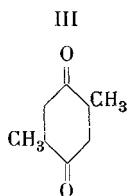
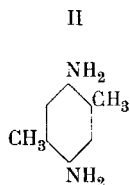
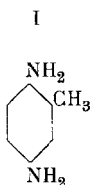
Ayant observé que le noir d'aniline donne par oxydation d'abondantes quantités de quinone, Nietzki réunit en une seule

¹⁾ B. 17, 226 (1884).

²⁾ B. 10, 832, 1155, 1934, 2003 (1877); 11, 1102 (1878); 12, 1979, 2236 (1879); 19, 1467 (1886); 27, 1426 (1894) (*Schneider*); 31, 1334 (1898) (*Bernard*); A. 215, 125 (1882).

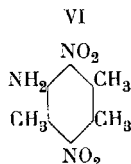
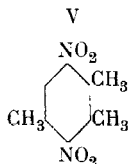
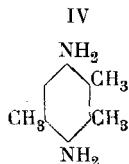
opération la formation du noir et sa transformation en quinone. A cet effet il dissout l'aniline dans l'acide sulfurique moyennement concentré, ajoute du bichromate de potasse, jusqu'à ce que le précipité noir d'abord formé se soit, pour ainsi dire, complètement redissous, filtre et extrait à l'éther. Pour obtenir l'hydroquinone, le liquide est saturé, avant l'extraction, par l'acide sulfureux. La quinone fut primitivement purifiée par distillation à la vapeur d'eau, ce qui donne lieu à des pertes importantes. Aussi dans les premiers essais, Nietzki n'obtient-il que 8-9 pour cent du rendement théorique en quinone ou 16-18 en hydroquinone. Le procédé fut successivement amélioré et, en 1886, il obtient jusqu'à 85 pour cent en hydroquinone¹⁾. La quinone se prépare le mieux par oxydation de l'hydroquinone préalablement isolée.

La toluquinone fut obtenue en premier lieu par oxydation de la paratoluylènediamine (I), puis plus simplement par oxydation de l'orthotoluidine, dans des conditions analogues à celles dans lesquelles l'aniline fournit la quinone ordinaire. Avec la xylylènediamine (II), produit de réduction de l'aminoazoxylène, et aussi avec la xylidine commerciale, Nietzki obtint la paraxyloquinone (III) qui doit sa naissance à la paraxyldine con-



tenue dans le produit technique.

La cumoquinone enfin fut préparée au moyen de la cumènediamine (IV), produit de réduction du dinitrocumène (V) qui, à son tour, est préparé au moyen de la dinitropseudocumidine (VI)



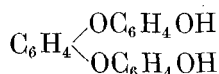
par élimination de NH_2 .

¹⁾ B. 19, 1467 (1886).

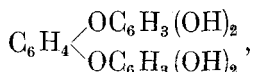
Par réduction incomplète de la quinone, ou par oxydation partielle de l'hydroquinone, ou enfin par union de la quinone et de l'hydroquinone, il se forme la quinhydrone qui, d'après *Wöhler*, a la formule



Wichelhaus avait obtenu, par oxydation du phénol ou par combinaison de celui-ci avec la quinone, une substance rouge bien cristallisée qu'il appela phénoquinone, à laquelle il attribua la formule $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_4$ et qu'il considéra comme formée par une molécule de quinone et deux molécules de phénol, avec élimination de deux atomes d'hydrogène. Il admit pour elle la constitution

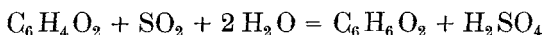


et pensa que, par analogie, la formule de la quinhydrone devait être

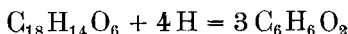


c'est-à-dire $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_6 = \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 + 2 \text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2 - \text{H}_2.$

L'analyse élémentaire seule est impuissante à décider entre cette formule et l'ancienne de *Wöhler*, car les différences en carbone et hydrogène ne dépassent guère les erreurs possibles dans l'analyse. *Nietzki* résolut la question d'une manière fort élégante. Il s'était convaincu que la quinone est réduite par l'acide sulfureux à l'état d'hydroquinone, d'après l'équation



en absorbant deux atomes d'hydrogène et qu'on peut la titrer en la traitant par un excès d'acide sulfureux et déterminant l'acide non absorbé au moyen de l'iode. Il appliqua cette méthode à la quinhydrone que l'acide sulfureux réduit naturellement aussi en hydroquinone. Pour transformer en hydroquinone un corps de la formule que *Wichelhaus* attribue à la quinhydrone il faut quatre atomes d'hydrogène,

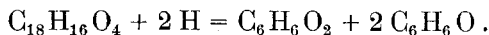


tandis que pour la formule de *Wöhler* $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_4$ ou $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O}_6$, en la mettant au même nombre d'atomes de carbone, il n'en faut que trois.



L'expérience montre que la formule de *Wöhler* est exacte.

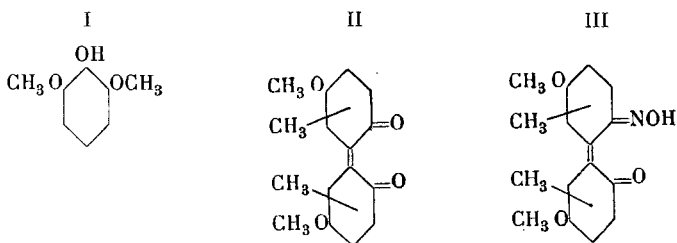
La phénoquinone d'autre part répond à la formule $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_4$ et non à $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_4$, car pour la réduire il ne faut que deux atomes d'hydrogène,



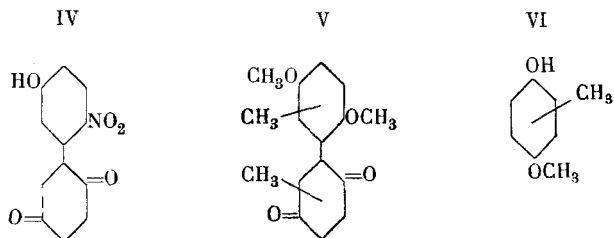
Dans le cas de la quinhydrone, la combinaison a lieu à molécules égales, tandis qu'une molécule de quinone se combine avec deux molécules de phénol.

L'éther monométhylique de l'hydroquinone $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)(\text{OH})$ se combine dans les mêmes proportions que le phénol, tandis que la résorcine se combine à molécules égales, comme l'hydroquinone. Pour chaque molécule de quinone il y a donc dans les quinhydrones formées deux groupes hydroxyles. La toluquinone forme une hydroquinone et une quinhydrone tout à fait analogues aux dérivés correspondants de la quinone ordinaire.

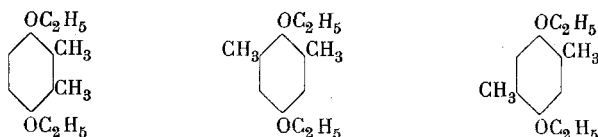
En oxydant l'éther diméthylique de la toluhydroquinone, il se forme un corps analogue au cédrirét obtenu par *Hofmann* en oxydant l'éther diméthylique du pyrogallol (I), seulement c'est une orthodiphénylènequinone (II), tandis que celle d'*Hofmann* appartient à la para-série. (La position des CH_3 n'est pas déterminée.) Avec l'hydroxylamine il se forme une monoxime (III)



qui, par traitement à l'acide nitrique, donne une nitro-oxyquinone qui ne peut guère avoir que la formule (IV), car il y a déméthylation. Il y aurait donc là une transformation curieuse et fort inattendue d'une diphenylènequinone en une benzoquinone. Nietzki envisage en conséquence aussi pour le cédrirét la formule asymétrique d'une benzoquinone phénylée (V). Toutefois, comme le cédrirét se forme aussi avec un éther monométhylique de la toluhydroquinone (VI), cette formule me paraît exclue.



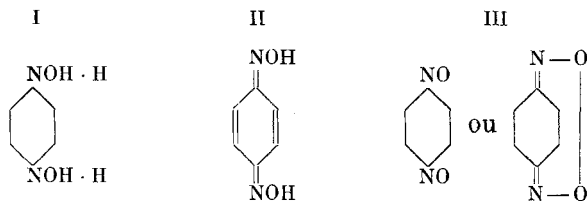
L'éther de l'hydroquinone ne donne pas de cédreret, mais simplement la quinone. Il en est de même, ainsi que j'ai pu le constater, avec tous les éthers isomères des xylohydroquinones



On ne se rend pas compte pourquoi l'éther de la toluhydroquinone seul montre cette réaction particulière.

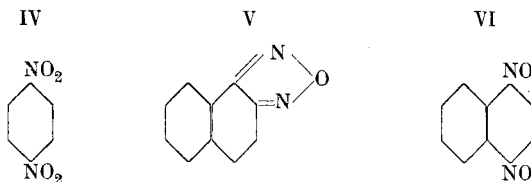
*Quinone-dioximes*¹⁾.

La quinone-dioxime fut obtenue, en premier lieu, par l'action du chlorhydrate d'hydroxylamine, en présence d'acide chlorhydrique, sur l'hydroquinone; il se forme, sans doute, d'abord une dihydroxylamine (I) sur laquelle l'hydroxylamine agit comme un oxydant ($\text{NH}_2\text{OH} = \text{NH}_3 + \text{O}$) en la transformant en dioxime (II). Cette même dioxime s'obtient aussi par l'action de l'hydroxylamine sur le nitrosophénol et sur la quinone. Cette dernière avait déjà été transformée en monoxime, identique au nitrosophénol, par *Goldschmidt*, mais celui-ci n'avait pas réalisé la seconde phase de la réaction. Les oxydants alcalins donnent avec la dioxime le dinitrosobenzène (III); l'acide nitrique la transforme

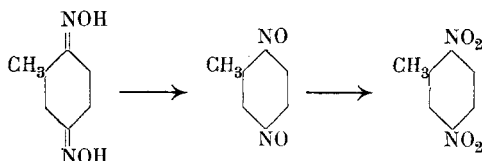


¹⁾ B. **20**, 613 (1887) (*Kehrmann*); **21**, 428 (1888) (*Guitermann*); **30**, 181 (1897) (*Blumenthal*); **32**, 505 (1899) (*Geese*).

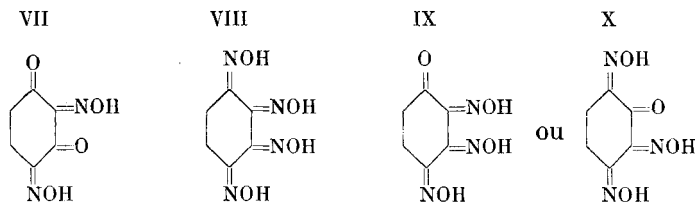
en paradinitrobenzène (IV) qui, de cette manière, devient aisément accessible. La quinone-dioxime est transformée par l'anhydride acétique en un diacétate, tandis que l'orthonaphtoquinone-dioxime donne, par anhydrisation, un dérivé furazane (V). La paranaphtoquinone-dioxime ne donne pas non plus de dérivé furazane; par oxydation elle produit la paradinitrosonaphtaline (VI).



La toluquinone ou le nitroso-orthocrésol donnent la toluquinone-dioxime, analogue en tous points à la quinone-dioxime et transformable par oxydation en p-dinitroso et p-dinitrotoluol

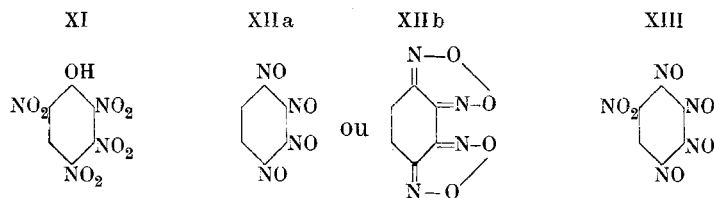


Goldschmidt avait préparé, au moyen de la dinitrosorésorcine ou diquinoylé-dioxime (VII), la diquinoylé-tétroxime (VIII). En employant moins d'hydroxylamine, par exemple une molécule et demie, on obtient une trioxime dont la constitution doit répondre à une des deux formules IX ou X.



Cette oxime colore les sels de fer en rouge, tandis que la dioxime donne une coloration verte et la tétroxime un brun noirâtre. Par réduction elle donne un triaminophénol. Au moyen de l'acide nitrique il n'a pas été possible d'obtenir un trinitrophénol; il se forme de suite, par introduction d'un nouveau groupe nitro, le tétranitrophénol (XI), substance très explosive, teignant

la soie et la laine en nuances un peu plus rouges que l'acide picrique. En oxydant par le chlorure de chaux la diquinoyl-tétroxime, on obtient le tétranitrosobenzène (XIIa ou XIIb), aiguilles incolores fusibles à 93°. L'acide nitrique fumant transforme ce corps en un dérivé mononitré (XIII).



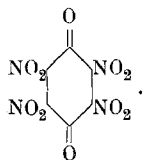
L'acide nitrique à 1,4 donne avec la téroxime une dinitroso-dioxime $C_6H_2(NO_2)_2(NO)_2$ à côté du dérivé tétranitroso.

*Acide nitranilique*¹⁾.

Lors de ses premières recherches sur la quinone en 1877, Nietzki découvrit l'acide nitranilique qui fut le point de départ de ses brillants travaux sur l'acide croconique et les polyquinoyles. Il y revint nombre de fois pendant toute sa carrière, et une de ses dernières publications, en 1910, se rapporte à un procédé amélioré de la préparation de ce corps, donnant un rendement de 75 à 80% de la théorie, tandis que primitivement il n'avait obtenu que quelques pour cent. Nietzki a observé la formation de l'acide nitranilique en premier lieu en faisant passer des vapeurs nitreuses dans une solution étherée d'hydroquinone, mais le rendement était tout juste suffisant pour déterminer la composition du nouveau corps, qui se laisse isoler sous forme d'un sel de potassium bien cristallisé et peu soluble. L'analyse conduisit à la formule $C_6N_2K_2O_8$, que l'on peut décomposer en $C_6(NO_2)_2O_2(OK)_2$. C'est donc une dioxydinitroquinone analogue à l'acide chloranilique $C_6Cl_2O_2(OH)_2$, formée probablement au moyen d'une tétranitroquinone $C_6(NO_2)_4O_2$, dans laquelle deux groupes NO_2 auraient été remplacés par deux OH.

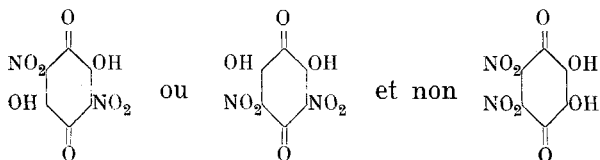
¹⁾ B. 10, 2147 (1877); 16, 2092 (1883); 19, 2727 (1886); 20, 797 (1887) (Preusser); 26, 2187 (1893) (Moll); 38, 453 (1905) (Humann); 43, 3457 (1910) (Kesselring).

La tétranitroquinone
ne peut être que



Comme un seul groupe
NO₂, voisin d'un autre

NO₂, est remplaçable par OH sous l'influence des alcalis, l'acide
nitranilique ne peut être que

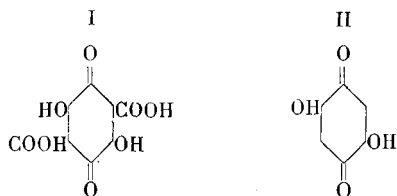


Nous verrons plus loin que c'est la première de ces trois formules
qui correspond à la réalité.

Se basant sur la composition de l'acide nitranilique, Nietzki
essaya de l'obtenir, par nitration de la quinone ou de l'hydro-
quinone, mais sans succès. L'hydroquinone est oxydée par l'acide
nitrique à l'état de quinone et celle-ci reste inaltérée à froid ou
est complètement brûlée à chaud. Nietzki essaya alors la nitra-
tion du dérivé acétylé ainsi que des éthers alcoyliques de l'hydro-
quinone. Avec ces derniers il obtint des résultats fort intéressants,
dont nous rendrons compte plus bas, mais pas d'acide nitrani-
lique, tandis que la diacétylhydroquinone lui en donna 60% dès
1883 et plus tard encore beaucoup plus. La diacétylhydroquinone
est simplement introduite à très basse température dans un mé-
lange sulfonitrique qui est coulé ensuite sur de la glace et le
produit de la réaction traité par la potasse. L'acide nitranilique
est devenu de cette façon un corps facilement accessible¹⁾. L'acide
nitranilique peut se préparer aussi, d'après *Naef*, par l'action du
nitrite de potassium sur le chloranile, mais ce procédé, dans le-
quel il se forme toujours à côté du produit principal une certaine
quantité de C₆Cl(NO₂)O₂(OK)₂, n'est pas plus avantageux que
celui de Nietzki.

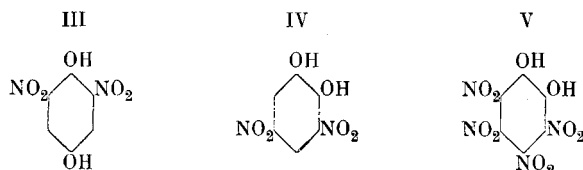
La constitution de l'acide nitranilique a été établie par
plusieurs réactions différentes. *Hantzsch*²⁾ l'obtint, en traitant par
l'acide nitrique l'éther dioxyquinonedicarboxylique (I) et Nietzki,
en traitant de la même manière, la dioxyquinone (II).

¹⁾ B. 43, 3457 (1910). ²⁾ B. 19, 2398 (1886).

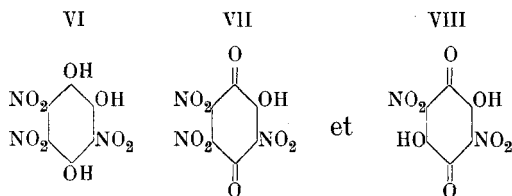


Ce dernier montra en outre que le produit de réduction de l'acide nitranilique, $C_6(OH)_4(NH_2)_2 \cdot 2 HCl$, distillé sur de la poudre de zinc, donne la paraphénylènediamine. Avec la phénanthrènequinone ou l'acide croconique il ne donne pas d'azine, ce qui est encore une preuve que les deux NH_2 ne sont pas en ortho.

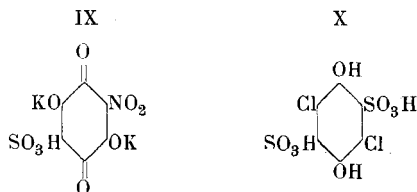
La dinitrohydroquinone (III) (obtenue au moyen de la diacétylhydroquinone) traitée par l'acide nitrique se transforme aussi en acide nitranilique. L'acide nitranilique a été obtenu encore au moyen de la dinitropyrocatechine (IV). Dans ce cas il se forme sans doute en premier lieu une tétranitropyrocatechine (V)



donnant successivement les corps correspondant aux formules VI, VII et VIII:



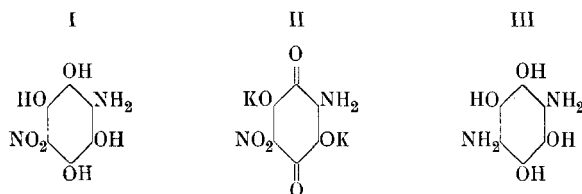
Le sel de potassium d'un acide nitrodioxyquinonesulfonique (IX), c'est-à-dire d'un acide nitranilique dans lequel un groupe NO_2 est remplacé par un groupe SO_3H , a été obtenu en traitant l'acide dichlorhydroquinonedisulfonique (X) par le nitrite de potassium.



*Hexaoxybenzène, triquinoyle, acide rhodizonique.
Acides croconique et leuconique¹⁾.*

Le travail de Nietzki sur la constitution des acides croconique et leuconique est peut-être le plus remarquable de tous ceux qu'il ait produits. Il y a fait preuve d'autant d'habileté dans l'expérimentation que de sagacité dans l'interprétation des résultats. C'est dans le cours d'études sur les produits de réduction de l'acide nitranilique que Nietzki rencontra l'acide croconique qui avait été obtenu par *Gmelin* dès 1825 et dont la constitution, malgré bien des recherches ultérieures, était restée complètement obscure.

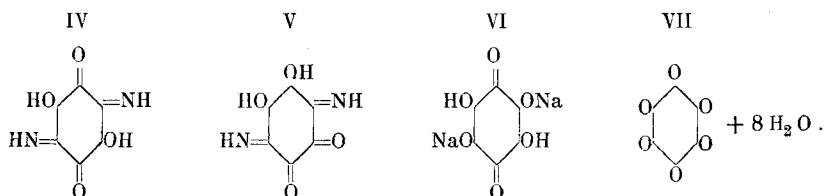
L'acide nitranilique réduit par le chlorure stanneux donne en premier lieu le nitraminotétroxybenzène (I) qui cristallise en aiguilles brun-violacé et qui est transformé par la potasse, sous l'influence oxydante de l'air, en sel potassique de l'aminonitrodioxyquinone (II), aiguilles noires ressemblant au permanganate. L'acide libre est orange. L'acide nitreux transforme ce corps ou le nitraminotétroxybenzène en un dérivé diazoïque très explosif. Le chlorure stanneux en excès donne avec l'acide nitranilique le diaminotétroxybenzène (III) incolore, formant un dichlorhydrate



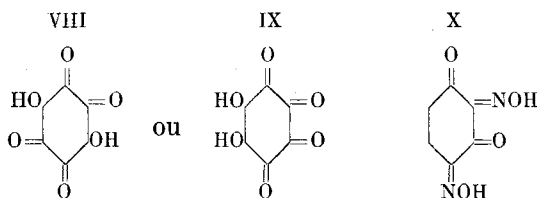
peu soluble dans un excès d'acide chlorhydrique, et que les oxydants ou l'acide nitreux transforment en dioxydiiminoquinone (IV). C'est la formule donnée dans le premier mémoire par Nietzki, mais il semble plus probable que ce corps dérive, comme l'acide rhodizonique, de la diquinone voisine et qu'il lui revient la formule V. En traitant le diaminotétroxybenzène par l'acide nitrique moyennement concentré il donne une solution incolore dont se sépare bientôt une substance blanche microcristalline de la formule $C_6H_{16}O_{14} = C_6O_6 + 8H_2O$. Celle-ci, réduite par le chlorure stanneux, donne l'hexaoxybenzène $C_6(OH)_6$, caractérisé comme tel par son hexacétate. Celui-ci, traité par le carbonate de soude,

¹⁾ B. **18**, 499, 1833 (1885); **19**, 293, 772 (1886) (*Benckiser*); **20**, 1617 (1887); **22**, 916 (1889) (*Rosemann*); **23**, 3136 (1890).

se réoxyde en donnant des aiguilles noires, solubles dans l'eau en jaune, du sel bisodique de la tétraoxyquinone (VI). L'acide nitrique régénère avec celle-ci le corps $C_6O_6 + 8H_2O$, qui peut être considéré comme un benzène contenant trois fois le groupement quinonique (VII). Nietzki lui donne le nom de triquinoylé.



En réduisant le triquinoylé par l'acide sulfureux, on obtient, après neutralisation avec du carbonate de soude, un sel en aiguilles noires, donnant une poudre rouge de la formule $C_6O_6Na_2$, qui, avec l'acide nitrique, régénère le triquinoylé et qui, d'après son mode de formation et ses propriétés, doit être considéré comme un dioxydiquinoylé de formule VIII ou IX suivant qu'on le considère comme dérivé d'un diquinoylé symétrique ou d'un diquinoylé voisin. C'est cette dernière formule qui semble répondre le mieux à toutes ses propriétés. Ce corps se trouve être identique avec l'acide rhodizonique découvert en 1837 par *Heller* et dont on ne soupçonnait pas jusque là la constitution. La dinitroso-résorcine (X) a, ainsi que l'a démontré *de Kostanecki*, également la formule voisine.

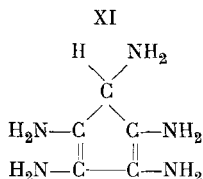


En chauffant la solution aqueuse du triquinoylé, elle se colore en jaune en dégageant de l'acide carbonique et, si l'on ajoute alors de la potasse, il s'en sépare un sel jaune $C_3O_3K_2$ identique avec le croconate de potassium obtenu, en 1825, par *Gmelin*, en traitant par l'eau le produit secondaire noir de la préparation du potassium. Plus tard, en 1863, *Lerch* avait étudié la réaction de l'oxyde de carbone sur le potassium et avait obtenu trois produits qu'il appela acides trihydrocarboxylique, dihydro-

carboxylique et carboxylique, qui, d'après leurs propriétés et composition, semblaient à Nietzki être identiques avec son hexaoxybenzène, sa tétraoxyquinone et son dioxydiquinoyle. En reprenant les essais en question, cette hypothèse fut pleinement confirmée. Le produit de réaction de l'oxyde de carbone sur le potassium n'est, en effet, autre chose que le sel potassique de l'hexaoxybenzène $C_6(OK)_6$ et les deux autres produits se forment au moyen de celui-ci par oxydation. L'acide rhodizonique enfin, obtenu par *Heller* en 1837, en traitant les résidus noirs par l'alcool, fut obtenu par Nietzki, en traitant le potassiumhexaoxybenzène par ce même réactif et se trouve être identique avec le dioxydiquinoyle. La constitution de tous ces dérivés était ainsi pleinement éclaircie. L'action de l'oxyde de carbone sur le potassium est certainement la synthèse la plus simple de dérivés benzéniques au moyen de substances purement minérales.

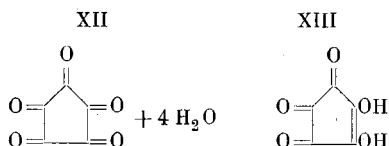
Restait à établir la constitution de l'acide croconique $C_5H_2O_5$. Comme il est bibasique, les deux hydrogènes y sont contenus sous forme d'hydroxyles. Par oxydation il se transforme en un corps blanc appelé acide leuconique, bien qu'il ne possède pas de propriétés acides et qui a la formule $C_5H_{10}O_{10} = C_5O_5 + 5H_2O$. L'hydroxylamine et l'acide leuconique donnent une pentoxime $C_5(NO)_5$, qui se forme aussi avec l'acide croconique, l'hydroxylamine en excès agissant comme oxydant, ainsi que cela a lieu assez souvent.

A côté de la pentoxime il se produit quelquefois aussi une certaine quantité de tétoxime $C_5O(NO)_4$. La pentoxime réduite par le sel d'étain, l'étain et l'acide chlorhydrique donne un dérivé pentaminé de la formule $C_5H(NH_2)_5$ connu seulement par ses sels et très facilement décomposable. Ce „pentaminopentol“, qu'il serait plus correct d'appeler pentaminocyclopentadiène, a la formule XI:



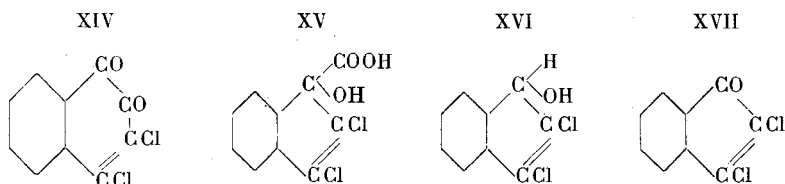
La tétoxime, par réduction, donne une tétramine dont le chlorhydrate a la formule $C_5H(OH)(NH_2)_4 \cdot (HCl)_3$.

L'acide croconique réagit avec une molécule et l'acide leuconique avec deux molécules d'orthodiamine en donnant des azines $C_7H_6N_2 \cdot C_5O(OH)_2$ et $(C_7H_6N_2)_2C_5O$. Cette dernière donne avec la phénylhydrazine l'hydrazone $(C_7H_6N_2)_2C_5=N-NH-C_6H_5$. Toutes ces réactions permettent d'attribuer avec certitude à l'acide leuconique la formule d'un penta-cétocyclopentane (XII) et à l'acide croconique celle d'un dioxytricétocyclopentène (XIII).

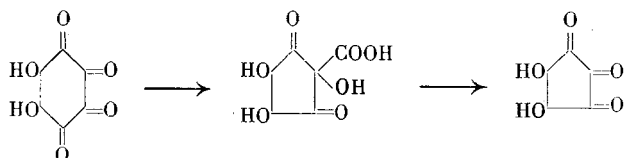


Quel est maintenant le mécanisme de formation de l'acide croconique? Cette question fut éclaircie par des travaux de *Zincke* et *Frölich*¹⁾ entrepris dans un tout autre domaine.

Par l'action des alcalis sur la dichlor-o-naphtoquinone (XIV), ces savants avaient obtenu le corps XV et au moyen de celui-ci les dérivés XVI et XVII.



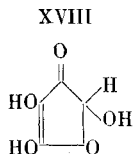
La transformation de l'acide rhodizonique (et des dérivés qui peuvent fournir celui-ci) en acide croconique s'effectue sans doute de la même manière.



Seulement l'acide intermédiaire n'a pu être isolé.

En opérant à l'abri de l'air, Nietzki a toutefois réussi à saisir l'acide hydrocroconique (XVIII) primitivement formé et qu'une

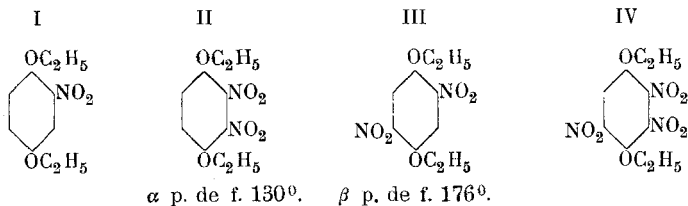
¹⁾ B. 20, 1265 (1887).



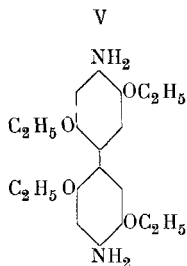
oxydation ultérieure transforme en acide croconique.

*Dérivés nitrés des éthers de l'hydroquinone. — Oxyquinones. —
Dérivés du di- et triquinoyl¹⁾.*

L'hydroquinone diéthylée donne avec l'acide nitrique, suivant les conditions et les proportions, un dérivé mononitré, deux dinitro et un trinitro, dont les formules de constitution sont les suivantes (I—IV):



Le produit mononitré se laisse transformer facilement en azo, hydrazo-dérivé et en tétraéthoxybenzidine (V):

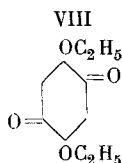
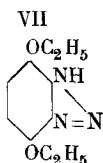
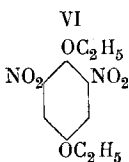


Les deux dérivés dinitrés se forment simultanément, tandis que le troisième isomère possible (VI) n'a pas été trouvé.

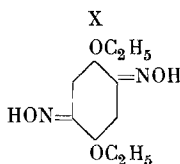
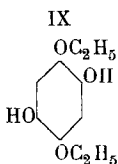
¹⁾ B. 11, 469, 1448 (1878); 12, 38 (1879); 19, 2247 (1887); 23, 1211 (1890) (Rechberg); 24, 3824 (1891) (Kaufmann); 43, 3459 (1910) (Kesselring). — B. 20, 322 (1887) (Kehrmann), 3150 (1887) (Kehrmann); 21, 1227, 1850 (1888) (Anton W. Schmidt), 2374 (1888) (Friedrich Schmidt); 22, 1653 (1889) (Friedrich Schmidt); 23, 3136 (1890); 24, 1337 (1891) (Hasterlik); 26, 2182, 2185 (1893) (Moll).

La diamine, obtenue par réduction du dérivé α , est transformée par l'acide nitreux en une azimide VII, douée de propriétés peu basiques, mais soluble dans les alcalis.

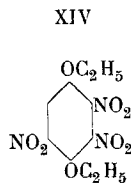
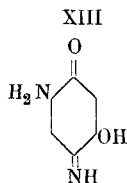
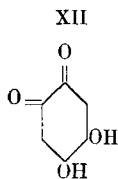
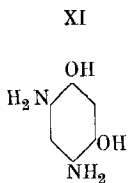
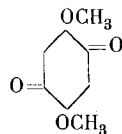
Le dérivé β donne, si on le réduit et qu'on oxyde ensuite, la diéthoxyquinone (VIII)



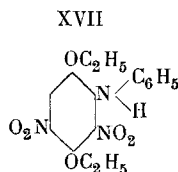
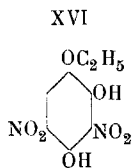
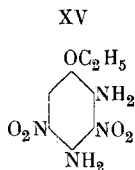
qui, à son tour, donne par réduction le dioxydiéthoxybenzène IX dont, par éthylation ultérieure, dérive le tétréthoxybenzène. La diéthoxyquinone se transforme, sous l'influence de l'hydroxylamine, en une dioxime X.



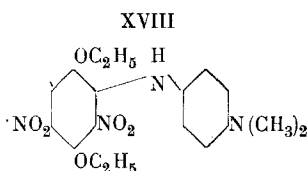
La diméthoxyhydroquinone donne, contrairement aux anciennes indications de *Habermann*, qui n'avait obtenu qu'un seul dérivé dinitré, également deux isomères, l' α , fondant à 197° , de la position ortho, et le β , fondant à 202° , de la position para. Ce dernier a été transformé en diméthoxyquinone identique avec celle qu'on obtient par méthylation de la dioxyquinone dérivée de la diaminorésorcine symétrique. La constitution de celle-ci se trouve ainsi déterminée. D'après son mode de formation au moyen de XI, elle aurait pu être aussi une dioxyorthoquinone XII formée en passant par le produit intermédiaire XIII. Le fait qu'elle réagit avec les orthodiamines avait fait admettre cette possibilité qui, comme on le voit, doit pourtant être écartée. La trinitrodiéthylhydroquinone XIV, ayant deux groupes nitro voisins, échange



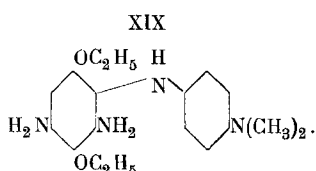
facilement celui qui se trouve en 2 contre OH, NH₂, NRH, si on la traite par les alcalis, l'ammoniaque ou les amines. Si on chauffe avec l'ammoniaque, en vase clos, l'éthoxyle en 4 est remplacé également et on obtient XV. Ce corps échange facilement les deux groupes NH₂ contre des OH en donnant le dérivé dinitré d'un trioxybenzène monoéthylé XVI. Avec l'aniline, l'éther trinitré donne un dérivé anilidé (XVII).



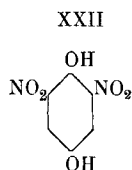
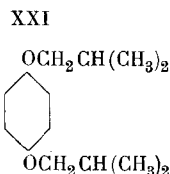
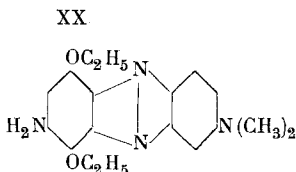
Avec la diméthylparaphénylène-diamine on obtient, d'une manière tout à fait analogue, XVIII



qui, par réduction,
donne XIX



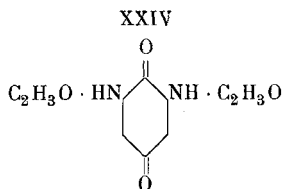
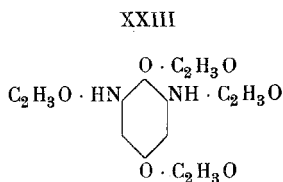
Cette dernière base est l'analogue du produit de réduction du bleu de toluylène de *Witt*, et se comporte d'une manière tout à fait semblable. Par oxydation elle donne d'abord une indamine bleue, puis une azine XX, analogue au rouge neutre et teignant en nuances plus violacées que celui-ci. *Schubart*¹⁾ avait cru qu'il se formait avec la diisobutylhydroquinone XXI, un dérivé tétra-nitré. *Nietzki* montre que cette opinion est erronée. De même qu'avec les dérivés éthylique et méthylique on obtient deux dinitro et un trinitro, mais pas de tétranitro. En saponifiant la diacétyldinitrohydroquinone on obtient la dinitrohydroquinone XXII



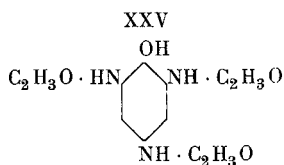
qui ne se laisse pas éthérifier. Par réduction, elle donne le dérivé

¹⁾ M. 3, 386 (1883).

aminé correspondant, connu seulement à l'état de chlorhydrate. Ce même dérivé s'obtient aussi par réduction du dinitroacéto, les groupes acétyles étant éliminés lors de la réduction. En traitant cette base par l'anhydride acétique en présence d'acétate de sodium, il se forme le dérivé tétracétylé XXIII, qui, traité par les alcalis, se désacétyle partiellement en s'oxydant en même temps et donne la quinone diaminoacétylée XXIV. Cette même quinone



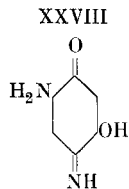
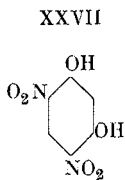
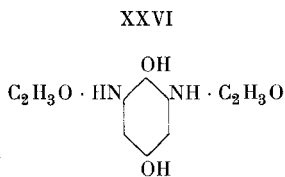
avait déjà été obtenue par *Bamberger* au moyen du triacétylamino-phénol, dérivé de l'acide picrique XXV



Par réduction on obtient la diacétylaminoquinone XXVI. Les relations de la dinitrohydroquinone ci-dessus avec l'acide picrique sont une preuve à l'appui de la formule qui lui a été attribuée ci-dessus. Par remplacement des groupes NH_2 par des OH, on aurait pu obtenir un tétraoxybenzène asymétrique, mais cette réaction n'a pas réussi.

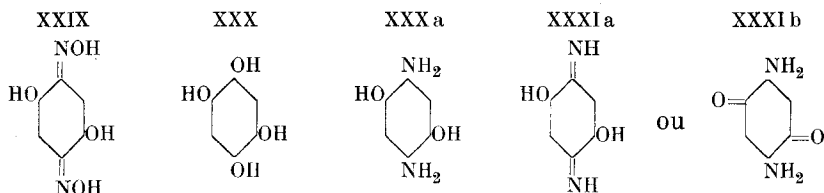
Par contre, *Nietzki* arriva à un tétraoxybenzène symétrique par une autre voie.

En nitrant la diacétylrésorcine et saponifiant ensuite, *Typke* avait préparé une dinitrorésorcine XXVII, qui, par réduction et oxydation subséquente, donne un dérivé, considéré d'abord comme une diimide $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NH})_2(\text{OH})_2$, mais qui est certainement une aminooxyquinonimide XXVIII. Chauffée avec la potasse vers

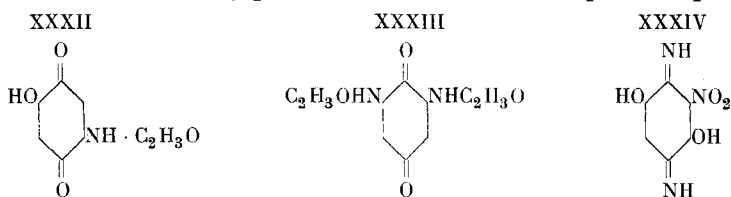


70°, elle se transforme en une dioxyquinone, qui, par l'acide nitrique, fournit l'acide nitrannique. La même diaminorésorcine s'obtient par réduction des dérivés disazoïques symétriques de la résorcine, caractérisés par *de Kostanecki*; ce dernier procédé de préparation est plus simple.

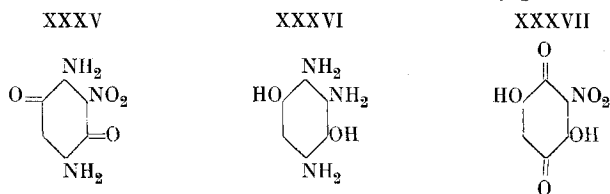
L'hydroxylamine donne avec cette oxyquinone une dioxime XXIX; le chlorure stanneux et l'acide chlorhydrique la réduisent en tétraoxybenzène XXX. Par réduction, la dioxime donne une diaminohydroquinone XXXa que le chlorure ferrique transforme en un dérivé quinonique (XXXIa ou XXXIb).



Le dérivé tétracétylé de cette diaminohydroquinone, traité par le carbonate de soude en présence d'air, donne une monacétylaminoxyquinone XXXII, tandis que le dérivé isomère donne, dans les mêmes conditions, une diacétyldiamidoquinone XXXIII. Par traitement modéré à l'acide nitrique, le dérivé tétracétylé donne une nitrodioxyquinonediimide (XXXIV) qui n'a pas de



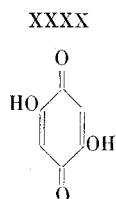
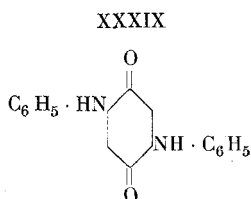
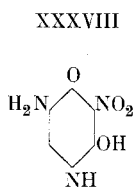
propriétés basiques et qui, par conséquent, est une dioxydiimide, et non une diaminoquinone XXXV, dont la formation eût été également possible. Par réduction, ce corps donne une base XXXVI qui se laisse isoler sous forme de son sulfate peu soluble et qui se condense avec les orthodicétones. Avec la potasse, le dérivé nitro donne le sel de potassium d'une nitrodioxyquinone XXXVII



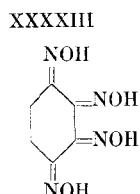
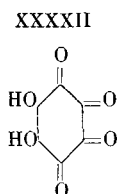
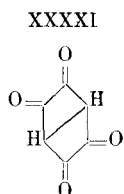
qui ressemble jusqu'à un certain point à l'acide nitranilique, dont elle se distingue par un groupe nitro en moins.

La diaminorésorcine donne avec l'acide nitrique un corps analogue au précédent, mais qui en diffère cependant. Ce doit être une nitroaminoxyquinonemonimide XXXVIII, car son produit de réduction est identique avec celui de la trinitrorésorcine (acide styphnique) dont la constitution est établie avec certitude.

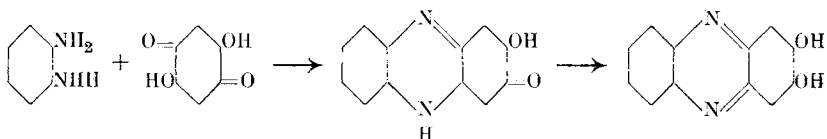
Par réduction de la nitrodioxyquinone, on obtient l'aminotétraoxybenzène $C_6H(NH_2)(OH)_4$, stable seulement sous forme de chlorhydrate ou de dérivé pentacétylé $C_6H(NH \cdot C_2H_3O)(O \cdot C_2H_3O)_4$ qu'on a vainement essayé de transformer en pentoxybenzène. La dioxyquinone, traitée par l'aniline, donne la quinonanilide de *Hofmann* XXXIX. Tous les essais de transformer la dioxyquinone en une quinone double, un diquinoylé d'après la nomenclature de Nietzki, ont été vains. On se rend facilement compte de cet insuccès en considérant la formule de la dioxyquinone (XXXX).



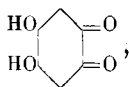
Pour obtenir au moyen d'un corps de cette constitution une diquinone XXXXI, il faudrait qu'il y eût liaison entre deux atomes de carbone se trouvant en para l'un vis-à-vis de l'autre, ce qui ne semble pas pouvoir se faire. Seul un diquinoylé voisin, tel qu'il existe dans l'acide rhodizonique XXXXII, la dinitrosorésorcine ou la diquinoylététroxime XXXXIII est possible.



En faisant réagir sur la dioxyquinone l'orthophénylènediamine, on obtient la dioxyphénazine,

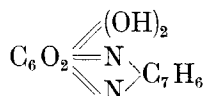


avec transposition du dérivé paraquinoïdique en ortho.

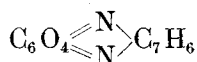
Pour expliquer cette formation d'azine on aurait pu admettre que la dioxiquinone fût elle-même un dérivé ortho de la formule  mais cette hypothèse est en désaccord avec toutes les réactions de ces corps, ainsi qu'il résulte de tout ce qui a été rapporté à son sujet. Quant à la formule de la dioxypyrazine, la première, contenant un groupe imide qu'on pourrait dériver de son mode de formation, n'est pas admissible.

En effet la présence de deux groupes hydroxyles y est indiquée par toutes les réactions. En particulier, elle donne un dérivé diacétylé, qui sous l'influence des agents saponifiants, alcalis ou acides, perd toujours ses deux acétyles à la fois. Si l'un des acétyles était uni à l'azote, il devrait être beaucoup plus stable et on devrait pouvoir isoler ce dérivé N-acétylé.

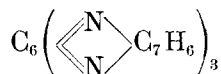
Pour la démonstration certaine de la formule C_6O_6 du triquinoylé il eût été important de pouvoir le transformer en une hexoxime au moyen de l'hydroxylamine ou en une triple azine par la réaction des orthodiamines. Les expériences effectuées pour arriver à ce but n'ont donné que des résultats négatifs, mais Nietzki y est parvenu cependant indirectement. L'acide rhodizonique $C_6O_4(OH)_2$ réagit avec une molécule d'orthotoluyldiamine en donnant un produit qui est sans doute une dioxiquinone-azine



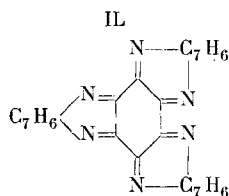
Ce dérivé se laisse oxyder et ce produit d'oxydation qui est évidemment l'azine d'un diquinoylé



réagit alors avec deux nouvelles molécules de diamine en donnant la triple azine



dont la formule développée (IL) serait:

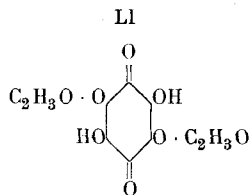
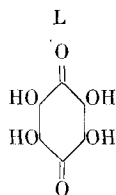


C'est un corps jaune à propriétés faiblement basiques.

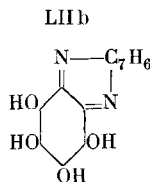
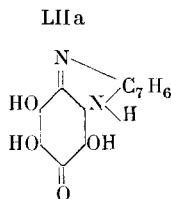
En présence d'acétate de soude, l'acide rhodizonique réagit directement avec trois molécules de diamine en donnant un corps de couleur grise, qui par oxydation se transforme en cette même triple azine.

Le produit de réduction de l'acide rhodizonique, la tétroxyquinone L, réagit avec une molécule de diamine, en passant sans doute par transposition à l'état orthoquinonique, mais son dérivé tétrabenzoylique n'est pas attaqué par ce réactif.

Avec le chlorure d'acétyle, la tétroxyquinone donne un diacétate, ressemblant à l'acide chloranilique et ayant sans doute une formule analogue, c'est-à-dire (LI).



Ce corps se combine avec une molécule d'orthodiamine en donnant une azine LIIa ou plus probablement LIIb

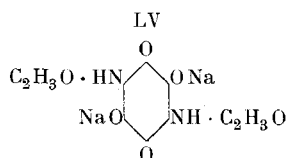
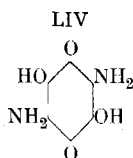
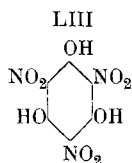


L'orthophénylènediamine se comporte vis-à-vis de l'acide rhodizonique absolument comme l'orthotoluylènediamine et il en est de même de l'acide orthophénylènediaminesulfonique.

Nietzki pensa pouvoir arriver aussi au triquinoylé en partant de la phloroglucine, mais il ne réussit pas à trouver les conditions favorables. En nitrant la triacétylphloroglucine il obtient, après désacétylation, le dérivé trinitré LIII, qui par réduction donne le dérivé triaminé connu seulement à l'état de sel. Par oxydation à l'air en présence d'alcali, il ne se forme pas de triquinoylé, mais en le traitant par le bioxyde de manganèse en présence de carbonate de soude, il obtint de l'acide croconique. Il y a eu évidemment formation intermédiaire de triquinoylé.

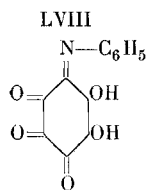
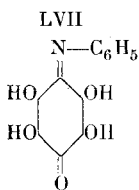
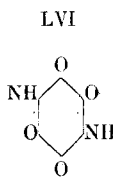
Le diaminotétroxybenzène $C_6(NH_2)_2(OH)_4$, traité en solution neutre par l'air ou à l'état de sel par le nitrite, le perchlorure de fer ou la phénanthrènequinone donne un corps cristallisant en aiguilles rouges, à propriétés basiques; c'est probablement la diaminodioxyquinone LIV.

Si l'on traite le dérivé hexacétylique du diaminotétroxybenzène $C_6(NH \cdot C_2H_3O)_2(O \cdot C_2H_3O)_4$ par les alcalis en présence de l'air on obtient $C_6(NH \cdot C_2H_3O)_2(OH)_2O_2$ analogue au chloranilate de soude et ayant sans doute la constitution LV.



Lors de la transformation du diaminotétroxybenzène en triquinoylé, il doit se former comme produit intermédiaire le diaminotriquinoylé LVI. On peut en effet, en interrompant à temps la réaction, isoler ce corps de la manière suivante: le triquinoylé brut est traité par l'acide sulfureux; l'acide rhodizonique passe en solution et il reste un corps insoluble, de la composition $C_6O_4(NH)_2 + 5 H_2O$, qui doit être le produit en question. En effet par réduction il régénère le diaminotétroxybenzène.

En oxydant l'hexoxybenzène en présence d'aniline il se forme l'anilide LVII. Avec la tétroxyquinone et l'aniline il se forme par contre l'anilide rhodizonique LVIII qu'on n'a pu ob-

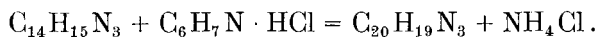


tenir directement au moyen de l'acide rhodizonique tout formé. L'acide croconamique $C_5O_2(NH)(OH)_2$ s'obtient en traitant cette anilide par l'ammoniaque et la laissant ensuite s'oxyder à l'air. Cet acide est bibasique et doit par conséquent avoir la formule indiquée ci-dessus et non la formule $C_5O_3(NH_2)(OH)$ également admissible à priori, d'après laquelle il serait monobasique.

III. DÉRIVÉS AZOÏQUES¹⁾.

Comme on le voit par la bibliographie ci-dessous, les travaux de Nietzki dans le domaine des azoïques sont nombreux et variés. Ce sont en partie des recherches scientifiques, en partie des travaux entrepris dans l'intention de compléter la gamme des couleurs industrielles ou de préparer de nouvelles matières premières.

Le premier travail de Nietzki dans le domaine des azoïques (1879) se rapporte à la préparation des aminoazotoluènes. En les chauffant avec le chlorhydrate d'aniline, il avait espéré arriver à la rosaniline d'après l'équation,



Il n'obtint pas le résultat désiré, mais le colorant rouge formé dans cette réaction montra tous les caractères de la safranine. En employant le chlorhydrate d'orthotoluidine à la place de celui d'aniline, il se produisit une matière tout à fait analogue. Ce fut évidemment pour Nietzki l'occasion de s'occuper des safranines, dans l'étude desquelles il obtint plus tard de si beaux résultats.

¹⁾ Aminoazotoluènes et xylènes. B. 10, 662, 832, 1155 (1877); 12, 2236 (1879); 13, 470 (1880).

Ecarlate de Biebrich. B. 13, 800, 1838 (1880).

Substancesmères du groupe disazoïque. B. 21, 2143 (1888) (*Diesterweg*).

Dérivés de l'acétyle-p-phénylènediamine. B. 17, 343, 1350 (1884).

Acides aminoacétylés et nitraminés. B. 17, 707 (1884); 18, 294 (1885) (*Benckiser*); 21, 3220 (1888) (*Lerch*); 22, 451 (1889) (*Zubelen*); 23, 138 (1890) (*Pollini*); 29, 2448 (1896) (*Helbach*). D.R.P. 86 097, Frdl. 4, 90.

Jaune d'alizarine. D.R.P. 44 170, 46 203, 48 357, Frdl. 2, 323.

Dérivés de l'acide α -naphтолcarbonique et des acides oxycrésotiques. B. 20, 1274 (1887) (*Guitermann*); 23, 3476 (1890) (*Ruppert*).

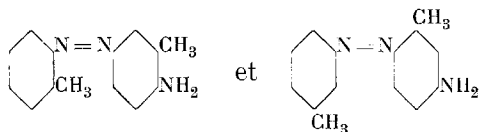
Colorants dérivés de l'amino-azimidobenzène. D.R.P. 100 880, Frdl. 5, 556.

Amino-azimidobenzène. B. 26, 2956 (1893) (*Prinz*).

Colorants dérivés de la dinitroaminodiphénylamine. D.R.P. 59 137, 62 151, Frdl. 5, 567, 568.

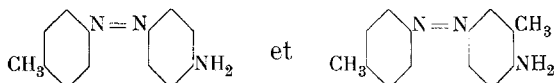
Azonaphtalines. B. 18, 297 (1885); 19, 1281 (1886) (*Goll*); 20, 612 (1887) (*Gœttig*); 26, 143 (1893) (*Zehntner*).

*Hofmann*¹⁾ avait essayé vainement de préparer l'aminazo de la paratoluidine; *Nietzki* ne fut pas plus heureux dans cette tentative, mais par contre il obtint facilement les aminoazo correspondant à l'ortho- et à la métatoluidine. En les scindant par réduction en o- respectivement m-toluidine et la même toluylènediamine dans les deux cas, il établit leur constitution qui est

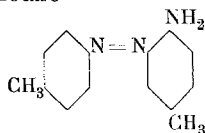


Par oxydation de la toluylènediamine, dont il montra l'identité avec celle obtenue par *Beilstein* et *Kuhlberg* par nitration de l'acéto-orthotoluidine, il prépara la toluquinone qu'il soumit, ainsi que nous le verrons plus tard, à une étude approfondie.

En traitant le diazoamino de la paratoluidine, qui ne se laissait pas transposer en aminoazo en solution alcoolique par le chlorhydrate de la paratoluidine, par celui d'aniline et d'orthotoluidine, il obtint les aminoazo mixtes



Quelques années plus tard, *Witt* et *Noelting*²⁾, en opérant la réaction du chlorhydrate de paratoluidine sur le diazoamino, non dans l'alcool, mais dans la paratoluidine fondue, obtinrent un rendement quantitatif en aminoazo

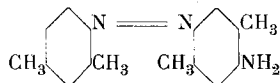


On voit par là que par un simple tour de main on est arrivé à réaliser une réaction réputée jusque là comme impossible. *Nietzki*, ainsi qu'il me le raconta plus tard, avait aussi trouvé de son côté la même réaction, mais occupé à ce moment à d'autres recherches, n'y avait pas donné suite.

Au moyen de la xylydine commerciale, *Nietzki* obtint un aminoazoxylène fondant à 115°, qui donna par réduction une xylylènediamine fondant à 150°, transformable en une xyloquinone

¹⁾ B. 5, 526 (1872). ²⁾ B. 17, 77 (1884).

du point de fusion de 125°. Il supposa que ces substances dérivait de la paraxylidine contenue à côté de la méta dans la xylidine commerciale. *Noelting* et *Forel*, dans le cours de leurs études sur les dérivés des xylènes purs¹⁾ confirmèrent l'exactitude de cette supposition et démontrèrent que l'aminoazo de *Nietzki* dérivait à la fois de la para et de la métaxylidine et qu'il avait la constitution



De tous les dérivés azoïques, celui qu'on essaya en premier lieu comme colorant est l'aminobenzène. Il fut observé en premier lieu par *Mène*²⁾, étudié et caractérisé plus tard par *Griess* et *Martius*. *Kekulé* expliqua le mécanisme de sa formation par transposition du diazoaminobenzène. En 1863 il fut mis dans le commerce sous forme d'oxalate par *Simpson*, *Maule* et *Nicholson*, mais il ne fut pas accueilli avec faveur et disparut bientôt du marché. Cet insuccès n'a rien d'étonnant quand on se rend compte de ses propriétés. L'aminobenzène à l'état de base est jaune, ses sels sont rouges, mais très facilement dissociables par l'eau et se décomposent par conséquent déjà dans le bain de teinture. Si on le fixe sur la soie ou la laine en bain acide, les teintes sont rougeâtres mais passent au jaune par lavage à l'eau et plus facilement encore par le savon, qui en outre les démonte fortement. D'autre part les teintes jaunes rougissent sous l'influence des acides. On comprend donc que ce colorant n'ait pas trouvé d'emploi. Par contre, l'aminobenzène a acquis dès 1863 de l'importance comme matière première d'un colorant bleu, de l'induline, dans lequel il se transforme sous l'action de l'aniline et en présence du chlorhydrate de cette base à température élevée.

En 1878, *Graessler* eut l'idée de sulfoner l'aminobenzène et il obtint ainsi un colorant jaune à caractère acide et parfaitement approprié à la teinture de la laine. C'est l'acide disulfonique de l'aminobenzène³⁾ $C_6H_4(SO_3H) \cdot N=N \cdot C_6H_3(SO_3H)NH_2$, connu dans le commerce sous le nom de Jaune solide et employé aujourd'hui encore sur une vaste échelle. Les brevets *Graessler* ayant été cédés à la maison *Kalle & Cie.*, *Nietzki* eut

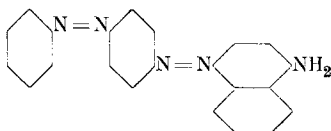
¹⁾ B. 18, 2686 (1885). ²⁾ C. R. 52, 311 (1861). ³⁾ D. R. P. 4186 et 7094, Tableaux de *Schultz*, 5^{me} édition, N° 137.

l'idée de préparer le dérivé diazoïque du jaune solide et de le copuler avec les phénols et les amines. Parmi les nombreux colorants ainsi obtenus, le plus important fut celui du β -naphtol, qui fut introduit dans le commerce sous le nom d'Ecarlate de Biebrich ¹⁾ et qui eut un succès retentissant.

En fait de colorants rouge ponceau azoïques on ne connaissait à ce moment que les Ponceaux de xylydine de *Hoechst* pour lesquels le nouveau produit devint un sérieux concurrent. L'Ecarlate de Biebrich se fabrique toujours. Un isomère de l'Ecarlate de Biebrich fut obtenu par Nietzki avec l'aminoozobenzène monosulfoné et l'acide 2,6-naphtolsulfonique.

En combinant le diazo de ce même acide aminoozobenzène monosulfonique avec l'acide 2,8-naphtolsulfonique (acide crocique), les *Farbenfabriken Bayer* ²⁾ obtinrent en 1881 les Ponceaux de crocine. Cette invention se base évidemment sur celle de Nietzki qui fut le premier à montrer que les sulfodérivés de l'aminoozobenzène se laissent diazoter et copuler. D'autre part, la découverte par *Bayer* des propriétés spéciales de l'acide 2,8-naphtolsulfonique, qui le différencie nettement de son isomère 2,6, l'acide de *Schaeffer*, est aussi particulièrement intéressante et justifia certainement la délivrance d'un nouveau brevet, indépendant du précédent.

A propos de ses recherches sur les colorants disazoïques, Nietzki prépara la substancemère de l'Ecarlate de Biebrich $C_6H_5 - N=N - C_6H_4 - N=N - \beta - C_{10}H_6OH$ et plus tard aussi le dérivé non hydroxylé, la substancemère du groupe. Celui-ci fut obtenu en éliminant le groupe NH_2 du produit de réaction du diazoazobenzène sur l' α -naphtylamine

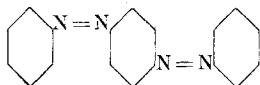


Nietzki montra aussi que par réduction ménagée on peut opérer la scission des disazo en deux phases; ainsi l'Ecarlate de Biebrich donne en premier lieu l'aminonaphtol et l'acide aminoozobenzènedisulfonique, et celui-ci, par réduction ultérieure, les acides sulfanilique et phénylènediaminesulfonique.

¹⁾ D. R. P. 16482, *Schultz* N° 247.

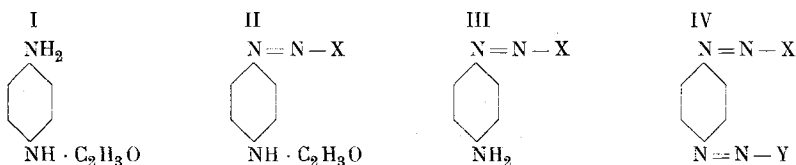
²⁾ D. R. P. 18027, *Schultz* N° 249.

Le dérivé disazo le plus simple enfin, fut obtenu, il est vrai,

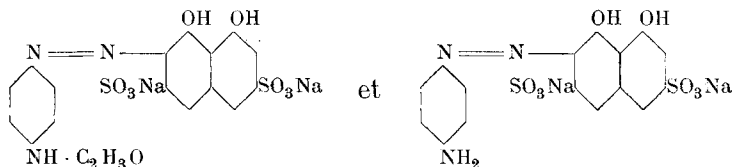


avec un très mauvais rendement, en préparant par l'action du diazoazobenzène sur l'aniline un diazoamino $C_6H_5 - N = N - C_6H_4 - NH - N = N - C_6H_5$, transposant celui-ci avec l'aniline en amino-azo et éliminant enfin le groupe NH_2 .

En traitant la paranitracétanilide par l'étain et l'acide chlorhydrique, *Hobrecker* avait obtenu la paraphénylènediamine; la réduction avait été accompagnée d'une désacétylation. En opérant la réduction au moyen du fer et de l'acide acétique, *Nietzki* obtint la monoacétylparaphénylènediamine (I) qui se comporte à tous les points de vue comme une monamine primaire, se laissant diazoter et copuler en donnant des colorants de la formule générale II. En désacétylant ce colorant, on obtient un produit aminé III qui se laisse encore diazoter et copuler à son tour, formant des colorants disazoïques de la formule générale IV. *Nietzki* ne bre-



veta pas sa réaction, les colorants qu'il avait préparés ne présentant pas d'intérêt, vu leur peu de solidité à la lumière, mais plus tard on trouva certaines combinaisons intéressantes. Ainsi la paraphénylènediamine copulée avec une molécule d'acide 1,4-naphtol-sulfonique et une molécule de naphtylamine est fabriquée par la *Badische Anilin- und Sodafabrik* sous le nom de Noir violacé¹⁾ et les combinaisons



sont mises dans le commerce par les *Farbwerke Höchst* sous les noms de Chromotrope 6 B²⁾ et de Violet Victoria³⁾.

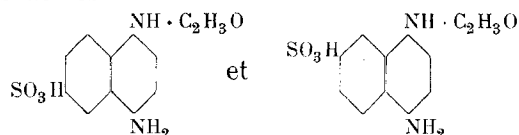
¹⁾ D. R. P. 42814, Tableaux de *Schultz*, 5^{me} édition, N° 210.

²⁾ D. R. P. 75738, *Schultz* N° 67.

³⁾ D. R. P. 75883, *Schultz* N° 61.

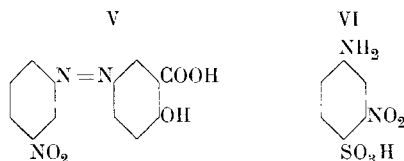
Si Nietzki n'est pas directement l'inventeur de ces importants colorants, ils dérivent, sans contredit, indirectement de ses travaux.

Nietzki a été le premier à acétyler des acides aminosulfoniques, tels que l'acide sulfanilique et l'acide naphthionique, en traitant leurs sels de sodium par l'anhydride acétique et d'autre part en sulfonant les amines acétylées au moyen de l'acide sulfurique fumant. Ces acides acétylés se laissent nitrer, ce qui n'est pas le cas pour les substances mères, et désacétyler ensuite. En appliquant le procédé Nietzki aux acides de *Clève*, 1,6- et 1,7-naphtylaminesulfoniques et réduisant ensuite, *Cassella & Cie.* obtinrent les acides



qui servent à la préparation des „diaminogènes“, colorants substantifs très importants pour la teinture du coton¹⁾.

En 1887, Nietzki prépara le colorant dérivé de la métanitriline diazotée et de l'acide salicylique (V) qui, comme colorant substantif, ne présente aucun intérêt, mais qui se laisse fixer très bien et d'une manière solide sur les mordants métalliques. Il fit breveter la réaction²⁾ et en céda l'exploitation aux *Farbwerke Hoechst*, qui livrèrent le colorant au commerce sous le nom de Jaune d'alizarine GG. En impression sur coton, il ne tarda pas à faire une concurrence sérieuse à la graine de Perse et en teinture sur coton et sur laine il s'implanta largement comme remplaçant du bois jaune. Une marque de jaune d'alizarine plus soluble fut obtenue au moyen de la métanitriline sulfonée (VI)



que Nietzki prépara par l'action du bisulfite de sodium sur le métadinitrobenzène³⁾.

¹⁾ D. R. P. 78 831, *Schultz* N° 273 et 274.

²⁾ D. R. P. 44 170, *Schultz* N° 48.

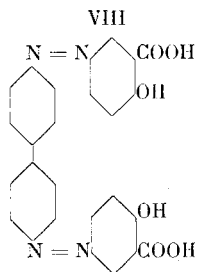
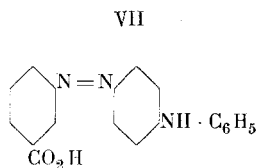
³⁾ D. R. P. 86 097.

Des colorants homologues et analogues furent obtenus en remplaçant la métanitriline par les nitrotoluidines et autres nitroamines et l'acide salicylique par les acides oxycrésotiques et l'acide oxynaphtoïque, mais aucun des nombreux dérivés essayés n'eût autant d'intérêt que le dérivé de la métanitriline¹⁾.

La découverte du Jaune d'alizarine GG marque une date dans l'histoire des matières colorantes azoïques. Elle a inauguré la série des colorants azoïques à mordants qui depuis ce temps s'est enrichie de bien des représentants nouveaux. Le jaune n'est pourtant pas le premier colorant azoïque contenant le groupe carboxyle, ni le premier se fixant sur les mordants, ni même le premier dérivé salicylique introduit dans l'industrie, mais il est le premier colorant à mordants vraiment important et le succès qu'il rencontra dans la pratique, dès son apparition, stimula l'ardeur des chercheurs et donna l'essor à bien d'autres découvertes, comme nous allons le voir tout à l'heure.

Griess, avant même de découvrir les dérivés azoïques des amines aromatiques simples, avait obtenu ceux des acides aminobenzoïques et, en les copulant aux amines et aux phénols, il avait préparé des colorants carboxylés. Ces colorants, moins solubles que les dérivés sulfonés correspondants, sont peu propres à la teinture directe de la laine et de la soie et n'eurent jamais d'emploi pratique, car *Griess* ni personne n'eut l'idée de les essayer sur mordants. *Rosenstiehl*²⁾ montra le premier en 1884 que les dérivés de l'acide métaminobenzoïque en particulier (VII), sont susceptibles de se fixer sur les mordants métalliques en donnant des laques d'une résistance moyenne au savon, mais ces produits n'eurent qu'un emploi restreint.

En 1884 les *Farbenfabriken Bayer* à Elberfeld, trouvèrent la Chrysamine (VIII) qui à l'état de sel tétrasodique teint substan-



1) D. R. P. 46 203 et 48 357.

2) D. R. P. 29 991, *Schultz* N° 203.

tivement le coton et qui, pour cet usage, a même aujourd'hui encore un emploi important. La Chrysamine ne fut pas essayée en teinture sur mordants; elle est d'ailleurs impropre à cet usage¹⁾. Le Jaune d'alizarine GG fut le premier colorant applicable sur mordants, soit en teinture, soit en impression, sur coton aussi bien que sur laine. En compulsant la littérature, on trouve que *Meldola* avait déjà préparé en 1885 le dérivé isomère de la para-série (IX), mais qu'il n'avait pas eu l'idée de l'essayer en teinture. On trouva qu'il teignait les mordants comme son isomère méta, mais qu'au lieu d'être jaunes, les laques sont oranges et ont par conséquent, au point de vue pratique, un intérêt bien moindre. Toutefois, ce colorant fut fabriqué aussi, et l'est encore actuellement, sous le nom de Jaune d'alizarine R²⁾. La substancemère (X) se trouva



aussi citée dans la littérature, mais en l'examinant au point de vue tinctorial, on trouva qu'elle était trop faible et ne présentait pas d'intérêt. Enfin le dérivé orthonitré que Nietzki obtint également, est, comme le dérivé para, un orange.

Nietzki eut naturellement l'idée d'examiner encore d'autres dérivés salicyliques et, entre autres, il prépara ceux des acides naphtylaminesulfoniques diazotés qui se montrèrent particulièrement appropriés à la teinture de la laine chromée. Il voulut les breveter également, mais le Patentamt de Berlin refusa d'accorder le brevet, sous prétexte que la propriété de l'acide salicylique de donner des colorants à mordants avait été portée à la connaissance générale par les brevets et les publications de . . . Nietzki lui-même. Le manque de jugement des bureaucrates causa ainsi à l'inventeur un dommage considérable, car les produits de réaction des acides naphtylaminesulfoniques 2,8 et 2,6 sur l'acide salicylique sont des colorants jaunes pour laine mordancée, très importants et qui sont fabriqués encore aujourd'hui en grandes quantités³⁾. On voit par cet exemple — et par bien d'autres encore qu'il n'y a pas lieu de mentionner ici — que l'examen préalable des demandes de brevets est une arme à deux

¹⁾ D. R. P. 31658, *Schultz* N° 342.
Schultz N° 177.

²⁾ *Schultz* N° 58.

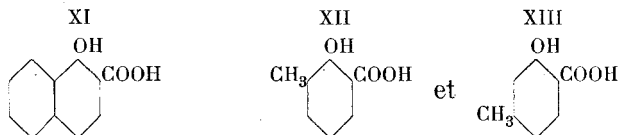
³⁾ Tableaux

tranchants. Il empêche évidemment la délivrance de beaucoup de brevets sans valeur dont les titulaires peuvent troubler l'industrie par leurs prétentions injustifiées, mais, manié par des mains inhabiles, il frustre quelquefois aussi un véritable inventeur du fruit de son travail. Depuis le refus de la demande de Nietzki, bien d'autres brevets se basant aussi sur l'emploi de l'acide salicylique, ont été accordés, bien qu'ils ne tirent leur valeur que du fait que les dérivés salicyliques se fixent sur mordants. Parmi les plus importants sont ceux qui revendiquent l'emploi de l'acide aminosalicylique, entre autres le D. R. P. 51 504, qui décrit les noirs diamants (acide aminosalicylique + α -naphtylamine + acide naphtolsulfonique¹⁾, et qui est d'une trèsgrande importance.

La propriété des dérivés salicyliques de teindre sur mordants, dont *de Kostanecki* s'occupe un peu plus tard dans un de ses célèbres mémoires sur les couleurs à mordants²⁾ fut utilisée aussi dans d'autres séries, par exemple dans celle du triphénylméthane (Violet au chrome³⁾, couleurs ériochromes et autres⁴⁾ de la maison *J. R. Geigy*.

Nietzki montra aussi que l'acide α -oxynaphtoïque (XI) fournit des colorants à mordants, mais ceux-ci n'ont guère acquis d'importance. L'acide β -oxynaphtoïque 2,1 fondant à 156°, copulé avec un diazoïque, perd le carboxyle en 1 et donne les mêmes colorants que le β -naphtol. Quant à l'acide β -oxynaphtoïque fondant à 216°, il ne fut pas étudié par Nietzki. *De Kostanecki* montra qu'il fournit des colorants à mordants, mais il n'a pas acquis d'importance pratique pour cet usage. Dans l'acide α -oxynaphtoïque, le diazo se place dans la position 4, en para vis-à-vis de l'hydroxyle.

Les acides o- et m-crésotiques (XII et XIII), en se copulant



aux diazoïques, donnent des colorants analogues à ceux de l'acide salicylique, mais de nuance plus orangée. Nietzki étudia les

¹⁾ *Schultz* N° 275.

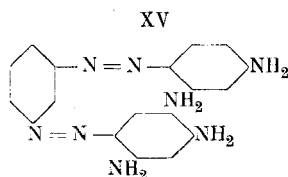
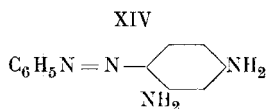
²⁾ B. 20, 2146 (1887); 22, 1347 (1889).

³⁾ D. R. P. 49 970, *Schultz* N° 557.

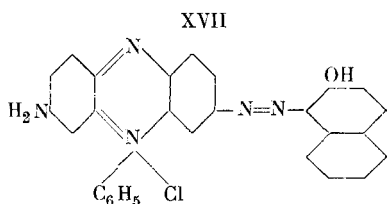
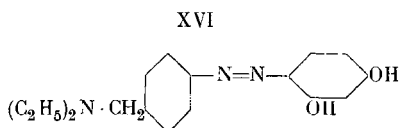
⁴⁾ D. R. P. 198 909, *Schultz* N° 551—554.

acides aminocrésotiques formés par réduction de ces colorants, et démontra par leur transformation en toluquinone que la copulation a toujours lieu en para vis-à-vis de l'hydroxyle. Tout cela nous semble élémentaire maintenant, mais, il y a trente ans, il fallait le prouver.

Le nombre des matières colorantes azoïques décrites dans les brevets se chiffre par dizaines de mille, et plusieurs centaines, peut-être même un millier, sont préparées réellement sur une échelle industrielle. Elles appartiennent pour la grande majorité à la catégorie des colorants acides, des colorants à mordants et chromatables et des colorants directs pour coton, représentés tous par de nombreuses familles. Le nombre des colorants basiques est relativement restreint. On ne connaît guère que les familles suivantes, pour lesquelles je ne citerai toujours qu'un exemple typique: les Chrysoïdines (XIV), les Bruns de Manchester ou Bismarck (XV), les colorants contenant un groupe basique dans



une chaîne latérale (XVI)¹⁾, les colorants jaunes contenant un groupe ammonium ($\text{C}_6\text{H}_4(\text{NCH}_3)_3 \cdot \text{Cl}$) — $\text{N}=\text{N}$ — $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$ ²⁾, et enfin les dérivés azoïques des safranines dont le plus important est le bleu Indoïne (XVII)³⁾.



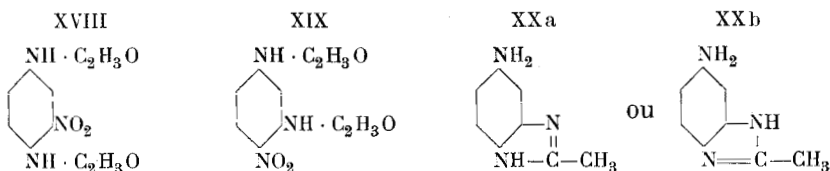
Nietzki y ajouta une nouvelle famille contenant le groupe imidazolique pour donner à la molécule des propriétés basiques. Par nitration des diacétylpara- et métaphénylènediamines, il avait

¹⁾ D. R. P. 70 678, *Schultz* N° 75.

²⁾ D. R. P. 87 257, *Schultz* N° 60.

³⁾ D. R. P. 61 692, *Schultz* N° 126.

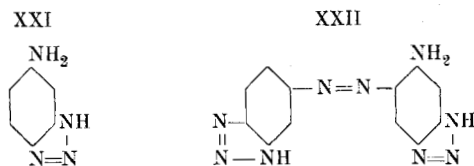
obtenu les dérivés XVIII et XIX qui, par réduction acide accompagnée de désacétylation, donnent le même imidazol amidé (XXa ou b) qui, diazoté et copulé, fournit toute une série de colorants azoïques.



Dans le D. R. P. 100880 du 14/XII 1897, Nietzki ne revendique que le dérivé du β -naphthol qui est un colorant rouge basique. Il ne paraît pas avoir eu d'importance industrielle, car le brevet ne fut maintenu que jusqu'en 1901.

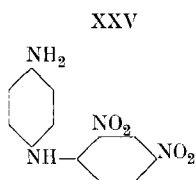
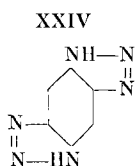
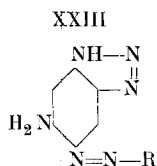
La préparation de l'imidazol amidé doit en effet être assez coûteuse et, en outre, on ne manque pas de colorants rouges basiques (fuchsine, safranine, rhodamine, rouge d'acridine).

Une autre série de colorants doués de propriétés très faiblement basiques, et qui ne présentèrent pas d'intérêt industriel, puisqu'ils ne furent même pas brevetés, dérivent de l'aminoozamide (XXI). Celle-ci s'obtient par l'action de l'acide nitreux sur la nitrophénylènediamine et réduction ultérieure. C'est une base biacide qui, en solution fortement acide, se laisse diazoter normalement et dont le diazo copule de la manière ordinaire. En solution faiblement acide par contre, elle se comporte comme la m-phénylènediamine, c'est-à-dire que le diazo formé réagit immédiatement sur une autre molécule de l'amine, en donnant un colorant de la série du Brun de Bismarck (XXII). L'aminoozamide est



aussi susceptible de se combiner aux diazo en général; la copulation a lieu en para vis-à-vis du groupement NH et en ortho vis-à-vis du NH_2 (XXIII), car par réduction on obtient une diaminoazimide, montrant tous les caractères des o-diamines, donnant avec l'acide nitreux une double azimide XXIV et se condensant à l'état d'azine avec l'acide croconique.

Au cours de ses recherches sur les azines, Nietzki eut l'occasion de préparer de l'aminodinitrodiphénylamine XXV en vue



de la transformer en diaminophénazine. Cette base contenant un groupe amino libre, il la diazota et prépara toute une série de colorants azoïques protégés par les brevets allemands Nos 59 137 et 62 151. Un rouge obtenu avec l'acide 2,6-naphtolsulfonique de *Schaeffer* a été fabriqué sur une certaine échelle, autant que je le sais. Les brevets (cédés aux *Farbwerke Höchst*) ont dû dans tous les cas avoir une certaine valeur, car ils ont été maintenus pendant onze ans.

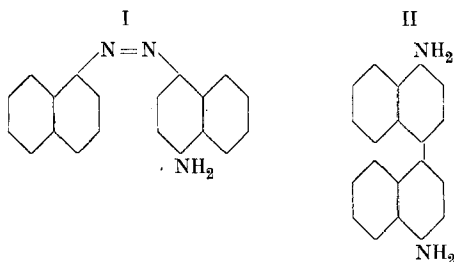
Azonaphtalines.

Tandis que le nitrobenzène et ses homologues se transforment très-facilement en dérivés azoxy, azo et hydrazo, la réaction analogue ne s'est pas laissée effectuer jusqu'à présent dans la série naphtylique. Comme il était évidemment fort intéressant de connaître les propriétés des azonaphtalines, substances mères de nombreux colorants azoïques, Nietzki s'est efforcé de les préparer d'une manière détournée, en éliminant le groupe NH_2 des aminoazonaphtalines.

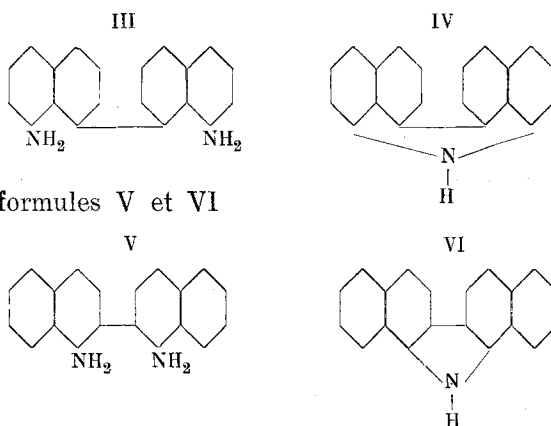
L'élimination se fait sans difficulté dans le cas de l' α -aminoazonaphtaline (I).

On obtient l' α -azonaphtaline en belles aiguilles rouges fusibles à 190° et solubles dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration bleue. Elle se laisse facilement réduire au moyen de la soude et du zinc à l'état d'hydrazo et celui-ci subit sous l'influence des acides la transposition benzidinique en donnant deux bases, la naphtidine et la dinaphtylène. La première est l'analogue complet de la benzidine, car elle donne par élimination des NH_2 l' α, α -dinaphtyle et doit par conséquent avoir la formule II.

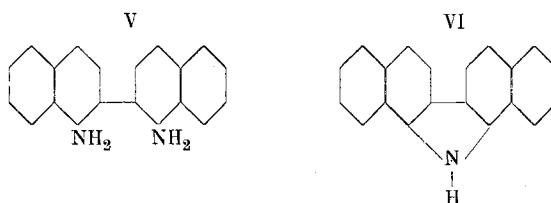
Par diazotation et copulation, elle donne des colorants plus ternes que les dérivés analogues de la benzidine et ne présentant aucune affinité pour le coton.



La constitution de la dinaphtylène n'est pas encore tout à fait éclaircie. Par élimination des groupes NH_2 , elle donne également de l' α, α -dinaphtyle et lorsqu'on la chauffe avec l'acide chlorhydrique elle perd les éléments de l'ammoniaque et donne un corps ayant la composition et les propriétés d'un dinaphtylcarbazol. Elle pourrait donc avoir la formule III et le dérivé carbazolique pourrait être IV.

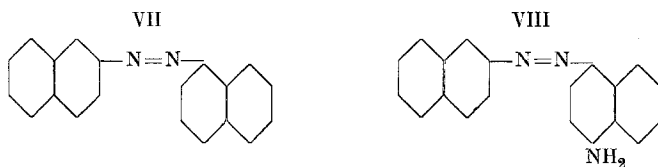


Les formules V et VI



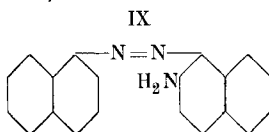
ne sont pas admissibles, car dans ce cas on devrait obtenir par élimination des NH_2 du β, β -dinaphtyle.

L' α, β -azonaphtaline VII s'obtient d'une manière analogue au dérivé α, α en éliminant le groupe NH_2 , de l'aminoazo VIII.



Elle fond à 136° et se dissout dans l'acide sulfurique avec une coloration violette.

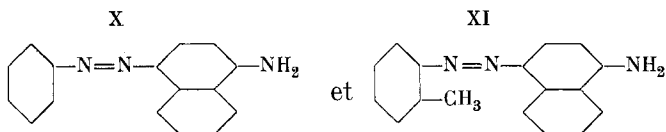
Dans l'aminoazo IX,



qui aurait pu la fournir également, le NH_2 ne se laisse pas remplacer par H; si l'on chauffe son diazo avec l'alcool, le NH_2 est remplacé par OH.

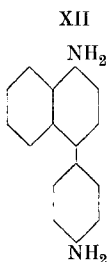
Enfin la β, β -azonaphtaline n'a pas encore été obtenue jusqu'à présent.

En faisant réagir le diazo de l'aniline ou de l'orthotoluidine sur l' α -naphthylamine il se forme les corps X et XI



dont on peut éliminer les NH_2 et obtenir les phényle et o-tolyle- α -azo-naphtalines.

Le dérivé phénylique fond à 65° et donne par réduction et transposition une seule benzidine XII,



dont les dérivés colorés, tout en ayant beaucoup moins d'affinité pour le coton que les colorants benzidiniques, teignent pourtant cette fibre jusqu'à un certain point.

IV. SAFRANINES¹⁾.

L'historique de la découverte de la safranine et le développement des procédés industriels de fabrication de cette couleur

¹⁾ B. 16, 464 (1883); 17, 223 (1884); 19, 3017, 3163 (1886); 21, 1590 (1888) (*Ouo*); 28, 1354 (1895); 29, 1442, 2771 (1896); D. R. P. 24 229 (*Kalle*); Frdl. 1, 275.

ont été rapportés avec beaucoup de détails par M. G. *Schultz* dans son traité des matières colorantes¹⁾; aussi nous abstiendrons-nous de nous appesantir sur ce sujet. Rappelons seulement que le premier travail scientifique sur la nature de la safranine a été publié par *Hofmann* et *Geyger* en 1872²⁾. La formation de la safranine en chauffant l'aminoazotoluène dérivé de l'orthotoluidine avec le chlorhydrate de cette base ou de l'aniline en solution alcoolique a été observé indépendamment par *Witt*³⁾ et par *Nietzki*⁴⁾.

Quant au procédé de fabrication de la safranine par oxydation simultanée d'une molécule de para-diamine avec deux molécules de monamine, il paraît avoir été trouvé dans la septième décade du siècle passé, mais je ne sais pas exactement ni où ni par qui. Ce procédé fut publié pour la première fois par *Witt*⁵⁾. Ce même chimiste obtint aussi le premier la safranine la plus simple, la phénosafranine.

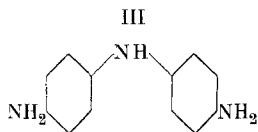
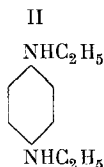
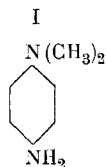
Ayant à s'occuper à Biebrich de la fabrication de la safranine, *Nietzki* entreprit l'étude scientifique de ce colorant et s'y attacha pendant de longues années. Sa première publication date de 1883 et ce n'est qu'en 1896 que toutes les questions y relatives étaient complètement tirées au clair. En dehors de *Nietzki*, un grand nombre d'autres chimistes, *Witt*, *Bindschedler*, *Bernthsen*, *Andresen*, *O. Fischer* et *Hepp*, *Jaubert*, *Barbier* et *Vignon*, *Kehrmann*, s'occupèrent du même sujet et chacun y apporta des contributions importantes.

Dans son premier mémoire de 1883, *Nietzki* établit déjà toute une série de faits fondamentaux, permettant jusqu'à un certain point de se faire une idée du mécanisme de formation et de la constitution des safranines. Il commença par faire l'analyse de la phénosafranine et trouva pour son chlorhydrate des chiffres correspondant à la formule $C_{18}H_{15}N_4Cl$, ou $C_{18}H_{17}N_4Cl$.

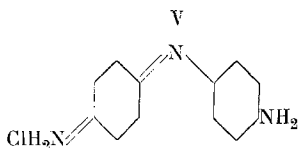
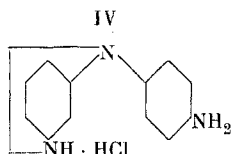
Plus tard il trouva que la première formule est exacte; la phénosafranine est donc l'homologue inférieur de la safranine analysée par *Hofmann* et *Geyger*. Il montra ensuite que les safranines se forment, ainsi que *Witt* l'avait aussi constaté, par oxydation d'une molécule de paradiamine avec deux molécules d'amines primaires, dans l'une desquelles la position para doit

¹⁾ Deuxième édition 1887, vol. II. ²⁾ B. 5, 526 (1872). ³⁾ B. 10, 873 (1877). ⁴⁾ B. 10, 668 (1877). ⁵⁾ B. 12, 939 (1879).

être libre. La paradiamine peut être mono ou disubstituée dans un des groupes amino, mais non dans les deux. Ainsi I fournit une safranine, tandis que ce n'est pas le cas pour II. Le premier produit de réaction de la paraphénylènediamine sur l'aniline en présence d'oxydants, l'indamine, donne par réduction la paradiaminodiphénylamine (III), identique avec celle qui avait été

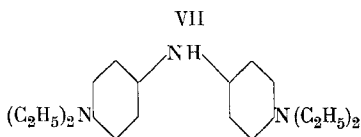
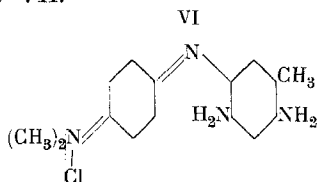


obtenue par Nietzki au moyen du noir d'aniline et par Witt en réduisant la dinitrodiphénylamine jaune. Inversement, cette base donne par oxydation l'indamine IV (à laquelle on donne maintenant la formule V).



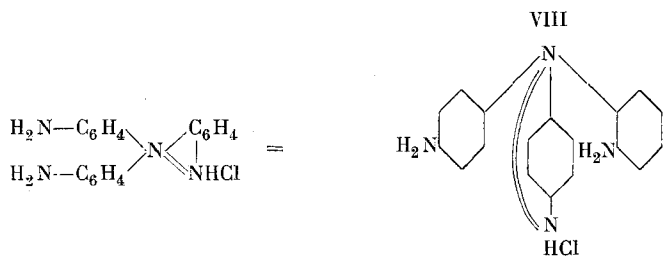
Ces faits permettent aussi de se faire une idée de la constitution du Bleu de toluyène de Witt, qui serait une indamine homologue diméthylée et contenant un groupe amino en plus (VI).

La diaminodiphénylamine donne des safranines, si on l'oxyde avec une molécule d'aniline ou de l'une des trois toluidines, mais elle n'en donne point avec les amines secondaires et tertiaires. Il en est de même des diaminodiphénylamines alcoylées, telles que VII.

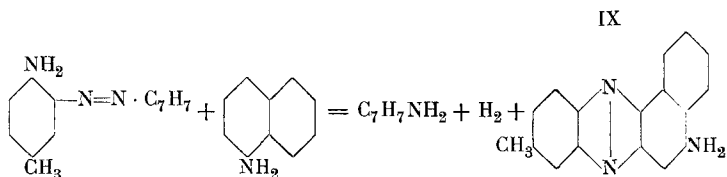


La phénosafranine se laisse transformer en un dérivé diacétylé; avec une molécule d'acide nitreux elle forme un dérivé monodiazoïque bleu biacide; en présence d'acide sulfurique concentré, elle absorbe une seconde molécule d'acide nitreux, en

donnant un bidiazo vert très-peu stable. Elle contient donc deux groupes amino. Par réduction, elle donne un leucodérivé très-oxydable, en additionnant deux atomes d'hydrogène. Tous ces faits conduisirent Nietzki à considérer la safranine comme un dérivé de la triphénylamine et à lui attribuer la formule VIII

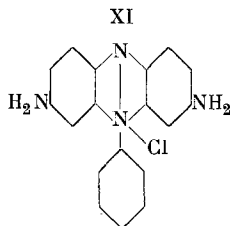
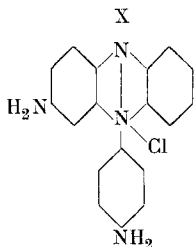


Trois ans plus tard, *Witt* obtint par l'action de l'aminoozotoluène, dérivé de la paratoluidine, sur l' α -naphtylamine un colorant qu'il appela Eurhodine (IX), et qui montra beaucoup d'analogie avec la safranine.



En éliminant le groupe NH_2 il le transforma en tolunaphazine. Ces résultats conduisirent *Witt* et Nietzki à considérer les safranines comme des dérivés de la phénazine transformée en azonium et à donner à la phénosafranine la formule X.

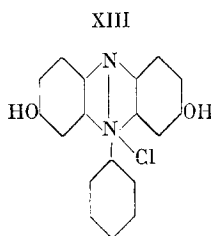
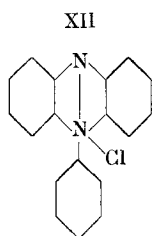
Bernthsen et *Andresen* émirent simultanément la même hypothèse, mais au lieu de donner à la safranine une formule asymétrique, ils considéraient comme plus probable la formule symétrique XI qui est maintenant généralement adoptée.



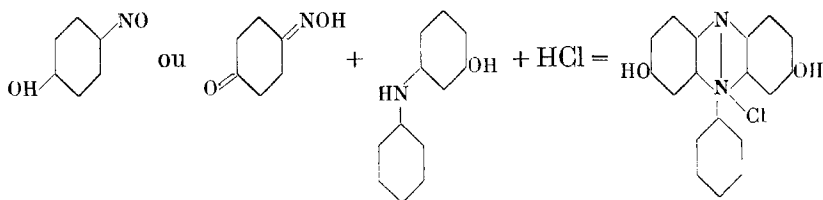
Un des principaux arguments en faveur de la formule asymétrique était l'existence, admise alors, de deux diéthyl- et diméthylsafranines isomères, obtenues l'une avec la diéthyl- ou diméthylparaphénylènediamine et deux molécules d'aniline, l'autre avec la paraphénylènediamine, la diéthyl- ou diméthylaniline et l'aniline. Cette isomérisie n'est explicable qu'avec la formule asymétrique. Plus tard Nietzki constata lui-même que ces deux safranines sont en réalité identiques et le principal argument en faveur de la formule asymétrique devint ainsi caduc.

En éliminant un groupe NH_2 de la phénosafranine, Nietzki obtint l'aposafranine, $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{Cl}$ (1886) et quelques années plus tard *Kehrmann* réussit à éliminer le second groupe NH_2 et à préparer la substance mère du groupe, le chlorure de phénylphénazonium (XII)¹⁾.

En chauffant la phénosafranine avec des alcalis, Nietzki remplaça les deux groupes NH_2 par deux OH et obtint le safranole XIII, doué encore de propriétés fortement basiques.



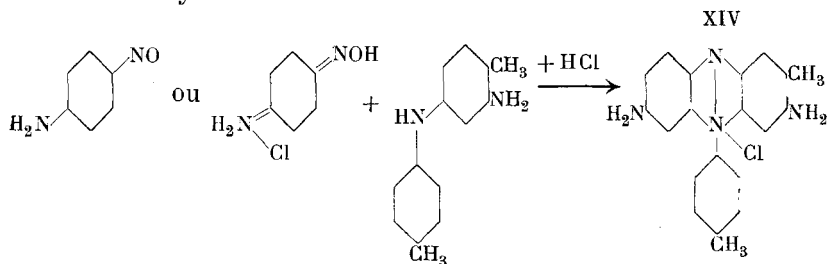
La formule symétrique de la safranine fut établie définitivement par *Jaubert* en 1895 et par Nietzki en 1896. *Jaubert*²⁾, en faisant réagir le nitrosophénol sur la méta-oxydiphénylamine, obtint le safranole



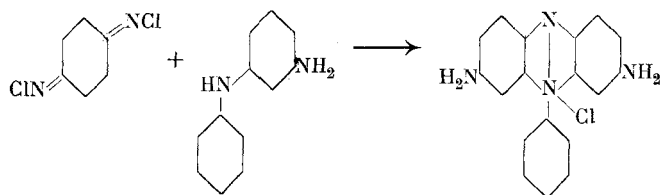
¹⁾ B. **27**, 2316 (1894).

²⁾ B. **28**, 270 (1895).

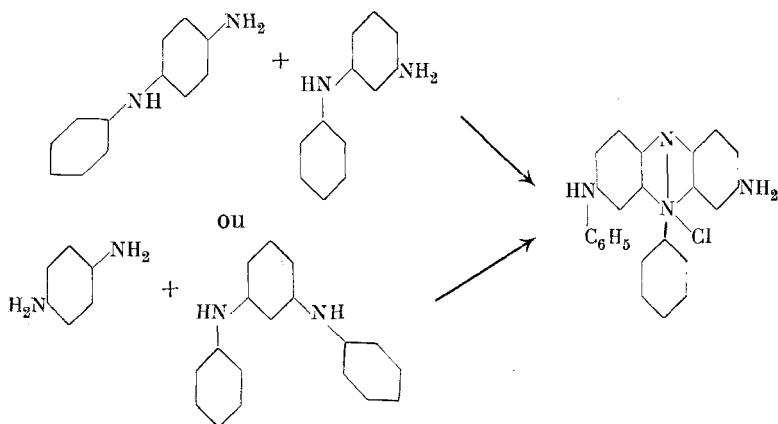
et en traitant par la nitrosoaniline la métaminoditolylamine, arriva à une diméthylsafranine XIV.



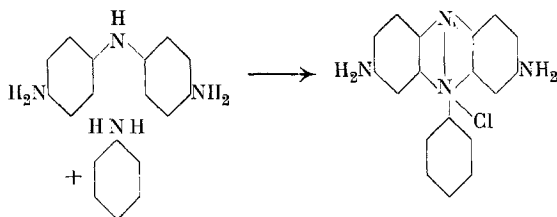
Nietzki d'autre part obtint la phénosafranine avec la quinone-dichlorimide et la métaminodiphénylamine.



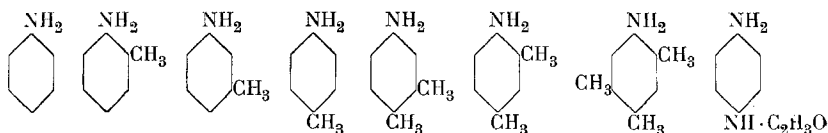
D'autre part il obtint la même monophénylsafranine, la mauvéine, dans quelques autres réactions d'oxydation, reproduites schématiquement ci-dessous:



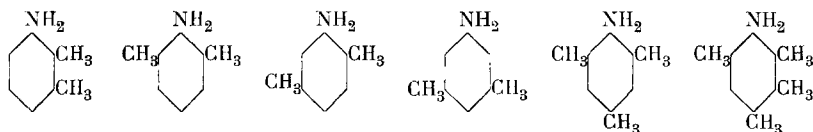
Il reste pourtant dans l'histoire de la safranine encore quelques points obscurs. Théoriquement on devrait s'attendre à ce que toutes les amines primaires, oxydées avec la diamidodiphénylamine, donnent des safranines



Effectivement, toutes les bases ci-dessous en donnent



mais les bases suivantes



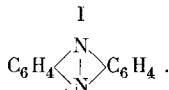
n'en donnent point, sans qu'on puisse s'expliquer la raison de cette divergence.

Au point de vue industriel, Nietzki a réalisé, du temps qu'il était chez *Kalle* et plus tard à Wiesbade, des perfectionnements importants dans la technique de la fabrication de la safranine que, pour des raisons faciles à comprendre, il n'a pas publiés. Ce procédé a été livré cependant plus tard à la publicité par M. *J. Walter* dans son traité, *Die Anilinfarbenfabrikation* (1903). Il consiste à oxyder le mélange de paradiamine et de monamines par le bioxyde de manganèse hydraté (boue de Weldon) en présence d'acide oxalique. J'ignore si ce procédé est encore appliqué actuellement ou s'il a été remplacé partout par le procédé au bichromate. Le chapitre en question du livre de *Walter* est dans tous les cas fort intéressant. On doit en outre à Nietzki la découverte des „Safranisol“ obtenus par oxydation d'une paradiamine avec deux molécules d'o-anisidine, qui ont été brevetés sous le nom de *Kalle & Cie.* et qui ont été fabriqués pendant quelque temps, puis abandonnés comme trop chers.

Enfin il a inauguré chez *Kalle* la fabrication de l'Améthyste, tétréthylsafranine, qui se distingue par une fluorescence remarquable.

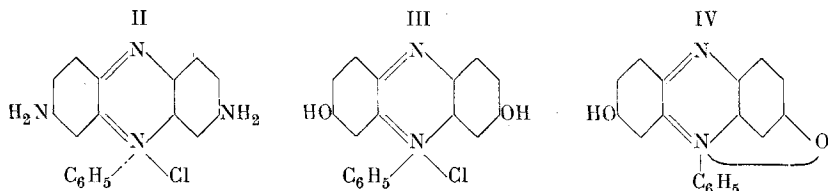
Remarque sur les formules de constitution employées dans les résumés précédents.

J'ai cru devoir employer dans mes résumés les formules de constitution telles que Nietzki les donne dans ses mémoires. Les oxazines et les thiazines sont formulées comme paraquinoïdes, c'est-à-dire comme des indamines ou des indophénols dans lesquels les deux noyaux sont unis par un O ou un S bivalent. Dans les phénazines, les deux atomes d'azote ont été reliés entre eux (I).

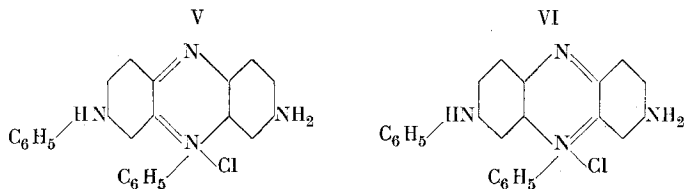


Les phthaléines ont été formulées comme paraquinoïdes.

Actuellement, à la suite des travaux de *Kehrmann*, il semble hors de doute que tous ces corps ne soient des dérivés orthoquinoïdes et des oxoniums dans lesquels l'oxygène et le soufre sont tétravalents, unis par trois valences aux groupements aromatiques et par une quatrième avec un radical acide. Ainsi la phénosafranine reçoit actuellement la formule II; le safranol la formule III à l'état de chlorhydrate et IV à l'état libre



Pour la mauvéine, je ne crois pas qu'on puisse arriver à une décision entre les formules V ou VI

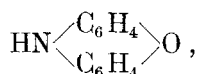


V. OXAZINES¹⁾.

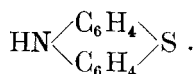
A la suite de ses études sur les safranines, Nietzki fut amené à s'occuper de la constitution d'autres colorants, montrant dans leurs propriétés certaines analogies avec celles-ci et dont la structure était encore absolument inconnue. Tels étaient les gallo-cyanines, le bleu de *Meldola*, les couleurs de *Weselsky*, les cyanamines et autres.

¹⁾ B. 21, 1590, 1736 (1888) (*Otto*); 22, 3020 (1889) (*Dietze, Maeckler*); 23, 718 (1890) (*Maeckler*); 24, 3366 (1891); 25, 2994 (1892) (*Bossi*).

La gallocyanine, découverte en 1884 par *Horace Kœchlin*, se forme par l'action de la nitrosodiméthylaniline sur l'acide gallique, ou par l'action de la diméthylparaphénylènediamine sur celui-ci en présence d'oxydants, mais il n'y a pas seulement élimination des éléments de l'eau, ainsi que cela a lieu lors de la formation des indophénols et des indamines, il y a encore perte de deux atomes d'hydrogène. *Nietzki* suppose en conséquence que les deux noyaux benzéniques y sont liés par l'intermédiaire d'un atome d'oxygène et que la gallocyanine dérive d'une substance mère

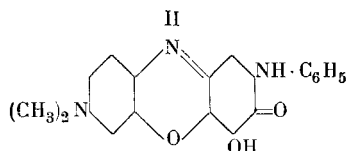
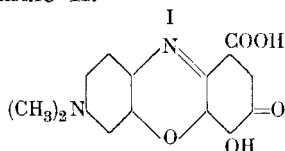


comme le bleu de méthylène, d'après les recherches de *Bernthsen*, dérive de la thiodiphénylamine



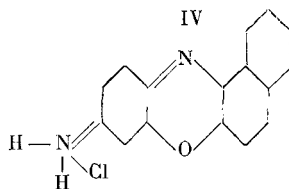
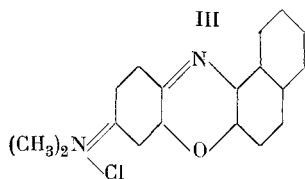
Il attribua en conséquence à la gallocyanine la formule de constitution I et la considéra comme une oxazine. Le *Prune de Sandoz* en est l'éther méthylique.

En traitant la gallocyanine par l'aniline, il se forme avec élimination d'acide carbonique une anilide; *Nietzki* supposa que le radical $\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ remplace le COOH , mais il a été démontré plus tard que ce n'est pas le cas, qu'il se place à côté du COOH et que celui-ci est éliminé ultérieurement; l'anilide a donc la formule II.



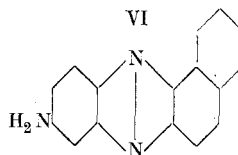
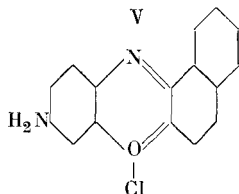
Meldola avait considéré son bleu comme formé d'une molécule de nitrosodiméthylaniline et d'une molécule de β -naphтол avec élimination d'une molécule d'eau. *Nietzki* montra qu'ici aussi il y a en outre élimination de deux atomes d'hydrogène et que le bleu de *Meldola* est le dérivé d'une phénonaphtoxazine et a la formule III.

Avec la quinonedichlorimide et le β -naphтол, *Nietzki* prépara le dérivé non méthylé correspondant (IV) qui est rouge, mais à part cela tout-à-fait analogue au corps de *Meldola*.



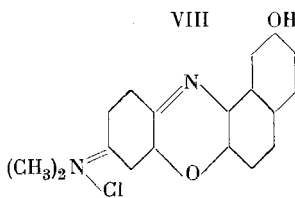
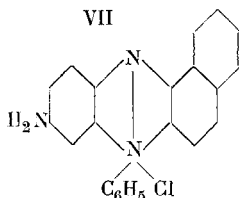
Il indique qu'il n'est pas diazotable, ce qui correspond bien à la formule qu'on lui attribuait à l'époque. Comme nous le verrons plus bas, on considère maintenant ce corps comme un oxonium de la formule V d'après laquelle il devrait pouvoir fournir un dérivé diazoïque. Des essais pour vérifier ce fait mériteraient d'être entrepris.

Au moyen de la même quinonedichlorimide et de la β -naphtylamine, Nietzki obtint l'aminophénonaphtazine VI qui était diazotable et donna par élimination de NH_2 la phénonaphtazine. Cette



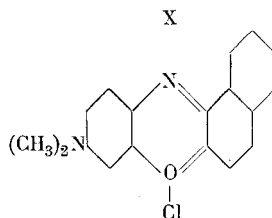
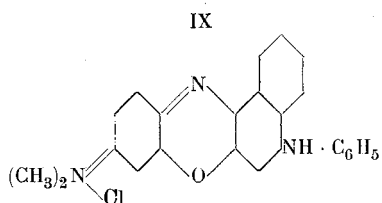
base est jaune, soluble dans l'alcool avec une forte fluorescence; ses sels sont rouges. Avec la phényl- β -naphtylamine on obtient le dérivé azonium correspondant (VII), analogue comme propriétés à l'aposafranine. Witt avait déjà préparé les dérivés correspondants au moyen de la nitrosodiméthylaniline¹⁾.

Avec le même réactif et la dioxynaphtaline - 2,7, *Durand* et *Huguenin* avaient obtenu la muscarine qui, d'après son mode de formation, devait être un Bleu de Meldola hydroxylé. Les analyses de Nietzki confirmèrent cette hypothèse. La muscarine a bien la formule VIII. Le dérivé non méthylé fut ici aussi préparé au moyen de la quinonedichlorimide.



¹⁾ B. 21, 719 (1888).

La cyanamine avait été obtenue par *Witt* par l'action des alcalis sur le bleu de *Meldola*, puis par *Hirsch* et *Kalkhof* en faisant réagir la diméthylparaphénylènediamine sur ce corps. Ces derniers avaient aussi préparé un dérivé correspondant avec l'aniline¹⁾. *Nietzki* obtint ce dernier dérivé synthétiquement au moyen du diméthylmétaminophénol et de la phényl- α -naphtylamine. Il est donc constitué d'après IX et représente un bleu de Nil phénylé. (La réaction s'explique fort bien quand on admet pour le bleu de *Meldola* la formule oxonium (X) d'après laquelle il est un dérivé de la β -naphtoquinonimide, qui s'anilide tout comme le fait la β -naphtoquinone elle-même. La formule de la cyanamine est naturellement à modifier de la même manière).



La muscarine donne une anilide encore plus facilement que le bleu de *Meldola*.

En 1872 *Weselsky* avait obtenu, par l'action de l'acide nitrique rouge fumant sur une solution étherée de résorcine, deux corps qu'il appela diazorésorcine et diazorésorufine, remarquables par les propriétés fluorescentes de leurs solutions alcalines. La première donnait des solutions bleues à magnifique fluorescence rouge, la seconde des solutions rouge-violacé à fluorescence orange non moins belle. Quelques années plus tard il en reprit l'étude avec *Benedikt*. De ses analyses, il déduisit des formules de constitution compliquées et assez peu plausibles.

En 1880 *Bindschedler* et *Busch* préparèrent la diazorésorufine par l'action de la mononitrosorésorcine sur la résorcine en présence d'acide sulfurique et montrèrent, que son dérivé tétra-bromé teint la soie en bleu avec fluorescence rouge, tandis que la résorufine elle-même ne possède pas d'affinité pour cette fibre.

En 1884 *Brunner* et *Kraemer*²⁾ étudièrent à leur tour ces corps et proposèrent eux aussi des formules de constitution égale-

¹⁾ B. 23, 2992 (1890).

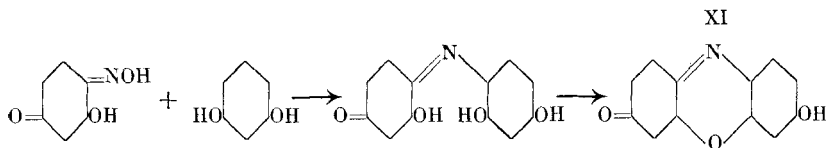
²⁾ B. 17, 1847 (1889).

ment peu probables. En 1889 Nietzki s'attacha à éclaircir cette question et y réussit brillamment. Au lieu des noms donnés par *Weselsky*, qui pouvaient faire croire que ces corps appartenaien à la série diazoïque, ce qui n'était certainement pas le cas, il proposa pour le corps à sels bleus le nom de résazurine et pour celui à sels rouges le nom de résorufine. Ces dénominations ont été généralement adoptées. Il montra par des analyses exactes et répétées que ces deux corps diffèrent par un atome d'oxygène, la résazurine ayant la formule $C_{12}H_7NO_4$ et la résorufine $C_{12}H_7NO_3$. L'un et l'autre se laissent réduire à l'état de leucodérivés qui se réoxydent facilement en donnant tous les deux la résorufine. La résazurine se transforme encore en résorufine si on la chauffe à sec ou avec l'acide sulfurique à 210° , ou si on la traite au bisulfite de soude.

La résorufine est soluble dans les alcalis aussi bien que dans les acides. Elle donne un éther monoéthylique, un dérivé monoacétylé, un dérivé tétrabromé. La leucorésorufine de son côté se laisse transformer en un triacétate; distillée sur de la poudre de zinc, elle donne de la diphénylamine. Une détermination du poids moléculaire montre que la résorufine correspond à la formule simple à 12 atomes de carbone.

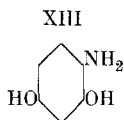
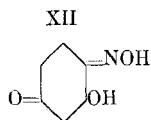
La résorufine se forme, ainsi que nous l'avons vu plus haut, par l'action de la nitrosorésorcine sur la résorcine en présence d'acide sulfurique, et aussi par l'action du nitrite de soude sur une solution sulfurique de résorcine. Dans les deux cas, il se produit d'abord un colorant soluble en bleu dans les alcalis, qui ne se transforme en résorufine que lorsqu'on chauffe le liquide.

Tous ces faits conduisent Nietzki à considérer la résorufine comme une oxazine (XI), formée par déshydratation d'un indophénol formé premièrement à froid.



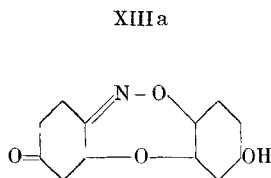
Cette formule rend compte de toutes les propriétés, de toutes les réactions et de tous les modes de formation de la résorufine d'une manière entièrement satisfaisante.

Nietzki obtint encore la résorufine par les réactions suivantes, toutes effectuées en présence d'acide sulfurique: action du nitroso-phénol ou de la quinonechlorimide sur la résorcine; action de la nitrosorésorcine (XII) sur le phénol; oxydation d'un mélange de paraminophénol et de résorcine ou d'un mélange d'aminorésorcine (XIII) et de phénol par le bioxyde de manganèse.

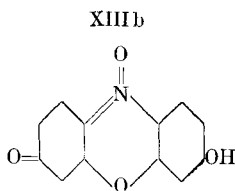


En soumettant l'éther monoéthylique de la résorcine à la réaction de *Weselsky*, on arrive à l'éther éthylique de la résorufine.

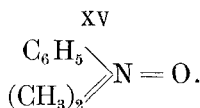
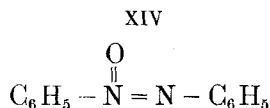
La résazurine contient un atome d'oxygène de plus que la résorufine. Elle n'avait été obtenue jusqu'alors que par la méthode de *Weselsky*, mais Nietzki réussit à la préparer aussi, en faisant réagir la mononitrosorésorcine sur la résorcine en présence de bioxyde de manganèse. Elle pourrait d'après cela, de l'avis de Nietzki, répondre aux formules XIIIa ou XIIIb.



ou

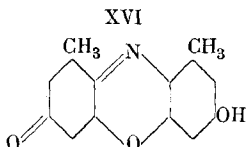


La seconde formule me paraît de beaucoup la plus probable. On s'explique mal la formation d'un noyau à sept atomes, donnant par réduction et réoxydation un noyau n'en contenant plus que six; par contre les dérivés tertiaires de l'azote peuvent très-bien additionner un atome d'oxygène, comme c'est le cas pour l'azoxybenzène (XIV) ou l'oxyde de diméthylaniline (XV).



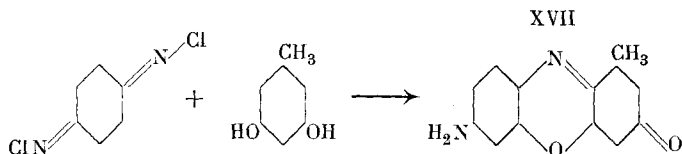
En soumettant l'orcine à la réaction de *Weselsky* il ne se forme que l'homologue de la résorufine, l'orcirufine, mais pas de dérivé analogue à la résazurine.

L'orcirufine XVI



ressemble en tous points à la résorufine et peut s'obtenir d'après les mêmes méthodes synthétiques, en particulier avec la nitrosorcine et l'orcine.

La quinonedichlorimide ne réagit pas nettement avec la résorcine, mais avec l'orcine elle donne une aminooxazine, douée de propriétés basiques, l'orcirufamine XVII.

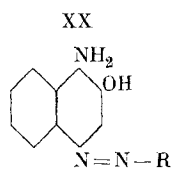
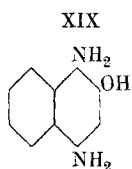
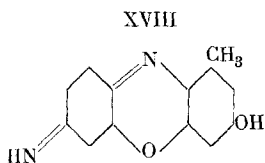


On n'obtient pas le dérivé XVIII dont on aurait pu attendre la formation; le produit formé n'a que des propriétés basiques et est insoluble dans les alcalis, dans lesquels un corps de la deuxième formule devrait se dissoudre.

L'existence du groupe NH_2 est prouvée encore par le fait que cette base se laisse diazoter et copuler.

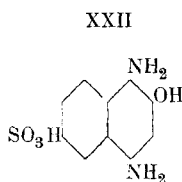
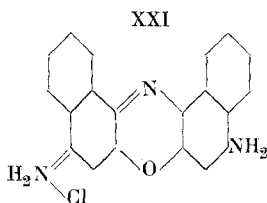
L'orcirufamine teint la soie en rouge, tandis que la résorufine n'a, ainsi que nous l'avons vu, aucune affinité pour cette fibre.

En nitrant le diacétyl-1-amino-2-naphtol et réduisant, on obtient le chlorhydrate d'une oxy-naphtylènediamine (XIX). Ce même corps se prépare plus facilement encore en copulant le 1,2-aminonaphtol avec un diazo (XX) et réduisant ensuite.

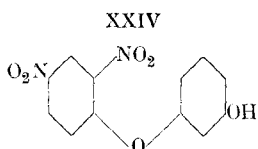
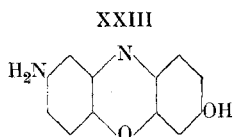


Lorsqu'on traite le chlorhydrate par les alcalis ou l'acétate de soude en présence de l'air, il se forme un colorant bleu qui d'après son analyse et ses réactions doit être la diaminonaphto-

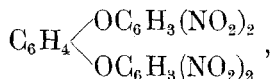
xazine (XXI). Avec le corps de formule XXII, dérivé de l'iconogène, on en obtient l'acide disulfonique correspondant. Dans



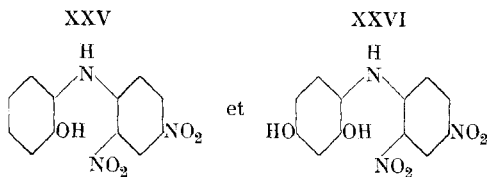
l'espoir d'obtenir un isomère de la résorufamine, le corps XXIII, Nietzki essaya de préparer par l'action du dinitrochlorobenzène sur la résorcine le dérivé XXIV qui par réduction et oxydation,



subséquente aurait pu le fournir. Il n'y réussit point, car deux molécules de dinitrochlorobenzène entrèrent toujours en réaction en donnant le dérivé,



qui par réduction ne donna rien de net. Chauffé avec l'aniline, ce corps donne la dinitrodiphénylamine $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{HN} \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$. L'acide nitrique donne un dérivé mono et un dérivé dinitré dans les noyaux résorcyliques. Avec l'hydroquinone il se forme un corps analogue, tandis que la réaction ne réussit point avec la pyrocatechine. En faisant réagir le dinitrochlorobenzène sur l'o-aminophénol et sur l'aminorésorcine, Nietzki obtint les dérivés XXV et XXVI



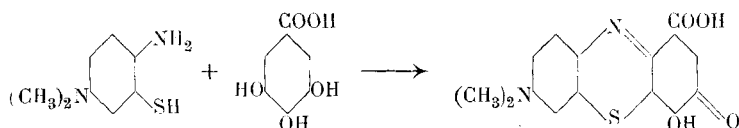
qui se laissent réduire et donnent ensuite par réoxydation des colorants, mais ce sont des azines et non des oxazines, comme on pouvait d'ailleurs s'y attendre. Le premier donne la mon-

aminophénazine. Le dérivé du second n'a pas été caractérisé, cela aura été évidemment l'aminoxyphénazine, obtenue plus tard au moyen de la dinitro-oxydiphénylamine.

VI. THIAZINES¹⁾.

Dans le domaine des thiazines Nietzki n'a effectué qu'un seul travail, la préparation d'une gallocyanine contenant à la place de l'oxygène, qui unit les deux noyaux benzéniques, un atome de soufre et appelée de ce fait „gallothionine“. Il prépara aussi des dérivés similaires provenant du tannin, de l'acide gallamique, de l'éther gallique, du pyrogallol et des anilides de l'acide gallique.

Cette série de corps se prépare en oxydant un mélange de l'acide thiosulfonique de la diméthylparaphénylènediamine, du mercaptan ou du disulfure correspondants avec un des corps cités plus haut, en solution alcaline, par un courant d'air, et précipitant le colorant formé par un acide.



Au lieu de préparer préalablement l'acide thiosulfonique ou le mercaptan on peut aussi faire réagir le chlorhydrate de nitroso-diméthylaniline en présence de thiosulfate $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ sur l'acide gallique, ajouter ensuite de l'alcali et oxyder par un courant d'air. Dans la première phase de la réaction il se forme sans doute un indophénol contenant du soufre. A la place de diméthylparaphénylènediamine, on peut employer la paraphénylènediamine ou d'autres bases similaires. Les colorants obtenus sont analogues comme propriétés, nuances et modes d'application aux gallocyanines. J'ignore s'ils ont été fabriqués sur une grande échelle. Les brevets ont été maintenus jusqu'en 1900.

VII. AZINES²⁾.

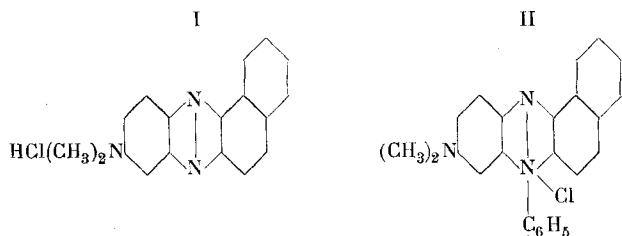
Les travaux sur les safranines et les oxazines conduisirent Nietzki tout naturellement aussi dans le domaine des azines, qui,

¹⁾ D. R. P. 73 556 du 8/II 1893; Frdl. 3, 360; D. R. P. 76 923 du 2/XI 1893 et 79 172 du 29/XII 1893; Frdl. 4, 455—456.

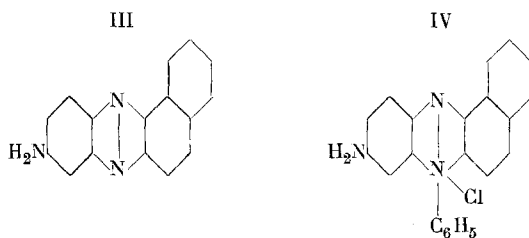
²⁾ B. 21, 1598 (1888) (Otto); 22, 3039 (1889); 23, 1852 (1890) (Ernst); 25, 3005 (1892) (Rehe); 28, 2969 (1895).

grâce surtout aux recherches de *Witt*, avaient été mises à l'ordre du jour.

En faisant réagir le chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline sur la β -naphtylamine et la phényl- β -naphtylamine, *Witt*¹⁾ prépara l'Eurhodine (I) et l'azonium II.



Ce dernier produit est employé industriellement sous le nom de Bleu solide neutre (*Cassella*)²⁾. A la même époque, Nietzki traita les deux mêmes bases par la quinonedichlorimide et obtint les dérivés non méthylés correspondant aux corps de *Witt* (III et IV)



qui au lieu de teindre en bleu, colorent les fibres en rouge. En éliminant le groupe NH_2 du premier de ces colorants, Nietzki obtint la phénonaphtazine.

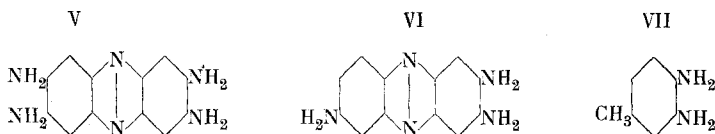
Lors de ses recherches sur les tétraminobenzènes, Nietzki observa que le tétraminobenzène symétrique, soumis à l'action de l'air en présence d'alcali, se transforme en un colorant rouge-orange qui fut caractérisé comme tétraminophénazine V (voir aux tétraminobenzènes).

Le triaminobenzène asymétrique donne dans les mêmes conditions la triaminophénazine (VI). Dans les deux cas il y a élimination d'ammoniaque.

¹⁾ B. 21, 719 (1888).

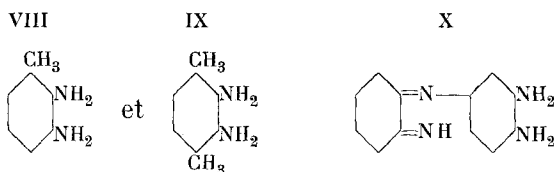
²⁾ *Schultz*, tableaux N° 676.

Des azines de ce genre ne se forment avec les orthodiamines que si en para des deux groupes NH_2 , il y a des atomes d'hydrogène ou des groupes facilement éliminables, tels que NH_2 . Ainsi le corps VII ne donne pas d'azine de ce genre, tandis que les corps

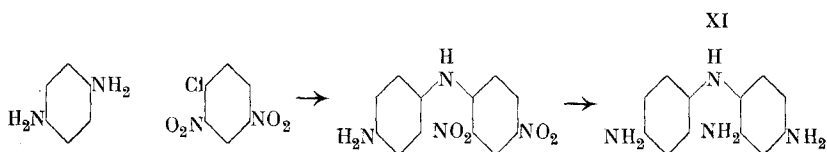


VIII et IX en donnent.

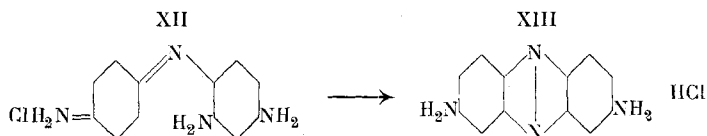
Evidemment il y a lors de l'oxydation, en premier lieu, formation d'une indamine (X), qui se transforme ensuite en azine.



Une méthode très générale de préparation d'azines aminées consiste à faire réagir le dinitrochlorobenzène sur des paradiamines, à réduire et oxyder ensuite les aminodiphénylamines (XI) ainsi



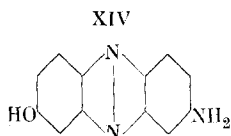
obtenues, d'abord en indamines XII, puis en azines (XIII).



Par élimination des NH_2 de cette dernière base, on obtient la phénazine.

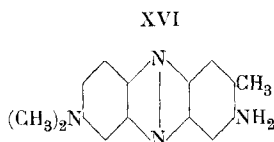
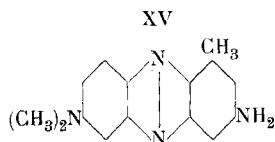
En soumettant au même cycle de réactions le paraminophénol, Nietzki obtint l'aminoxyphénazine (XIV). La dinitrooxydiphénylamine et l'aminoxyphénazine sont devenues plus tard des matières premières très importantes pour la fabrication de couleurs au

soufre; la première a donné le Noir et le Bleu Immédials¹⁾; la seconde un brun²⁾.



La diaminophénazine teint les fibres en un rouge de nuance plus jaunâtre que la safranine.

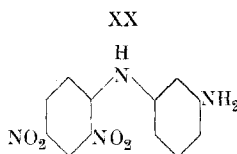
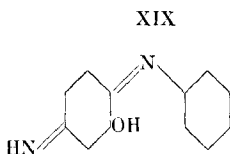
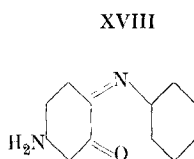
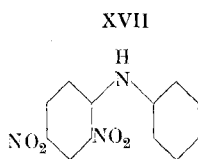
Le dinitrochlorotoluène fournit des dérivés absolument analogues; avec la paraminodiméthylaniline il se produit une azine (XV) isomère du Rouge de toluylène ou rouge neutre (XVI) et teignant en une nuance plus jaunâtre.



Nietzki fit réagir encore le dinitrochlorobenzène sur quelques autres amines et aminophénols et obtint les résultats suivants en réduisant et oxydant ensuite:

Avec l'aniline, le produit primaire (XVII) ne fournit ni indamine, ni azine, mais un corps de la formule $C_{12}H_{10}N_2O$ qui est peut-être un orthoindophénol (XVIII) ou une oxy-phénylquinone-imide (XIX).

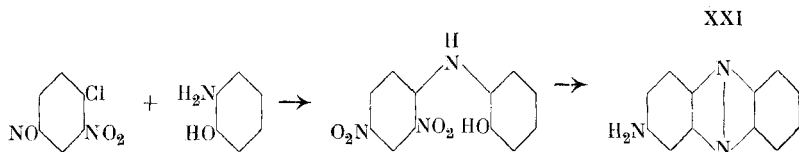
Le dérivé de la métaphénylènediamine (XX) ne donne également ni indamine, ni azine.



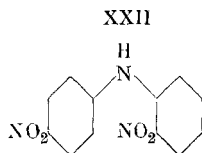
¹⁾ Kalischer; Cassella, D. R. P. 103 861.

²⁾ Cassella, D. R. P. 126 175.

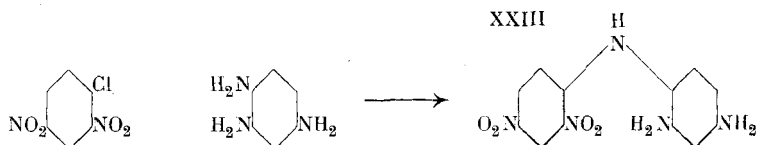
L'o-aminophénol fournit la monaminophénazine (XXI)



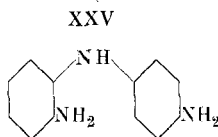
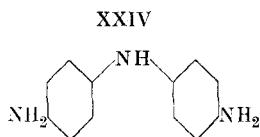
obtenue aussi à partir de la dinitrodiphénylamine rouge de *Witt* (XXII).



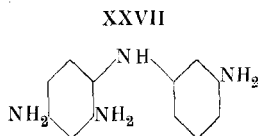
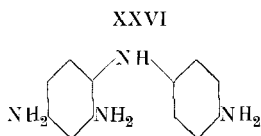
Enfin le triaminobenzène donne, en passant par le corps XXIII la diaminophénazine.



On voit d'après cela que pour qu'il y ait formation d'indamine, les deux noyaux doivent contenir chacun un groupe NH_2 en para du groupe NH (type de la di-p-amidodiphénylamine XXIV); la formation d'azine implique au minimum la présence d'un groupe NH_2 en para dans l'un des noyaux et d'un groupe NH_2 en ortho dans l'autre (XXV). Dans ce cas, il ne se produit



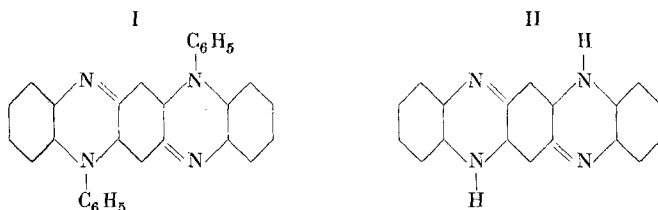
pas nécessairement une indamine en première phase, l'indamine ne se formant que si le type XXIV est réalisé en même temps (XXVI).



Dans le cas où l'un des noyaux n'est pas substitué ou substitué en méta (XXVII) il n'y a formation ni d'indamine, ni d'azine¹⁾.

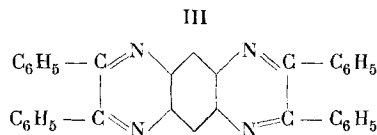
VIII. FLUORINDINES²⁾.

Les fluorindines, colorants assez faiblement basiques, et n'ayant que peu d'affinité pour les fibres textiles, ont été découvertes à peu près simultanément par *Witt* et *Caro* et ont été particulièrement étudiées par *O. Fischer* et *Hepp*³⁾. Ces savants attribuent à celle de *Witt*, obtenue en chauffant l'azophénine, la formule I et à celle de *Caro*, formée par l'action de l'orthophénylènediamine sur la diaminophénazine, la formule II.



Ils appellent la première „*Fluorindine*“ et la seconde „*Homofluorindine*“. *Nietzki* considéra d'abord ces formules comme peu probables et critiqua aussi, avec raison à notre avis, la nomenclature. Il proposa d'appeler la deuxième „*Fluorindine*“ et la première „*Diphénylfluorindine*“. Cette nomenclature permet de désigner facilement et sans équivoque les Fluorindines dérivées des azophénines homologues. D'après *Nietzki*, un corps de la formule ci-dessus devrait se laisser oxyder à l'état d'azine, tandis que la fluorindine est insensible aux oxydants.

En faisant réagir la benzoïne sur le tétraminobenzène symétrique, *Nietzki* avait obtenu une azine jaune de la formule III



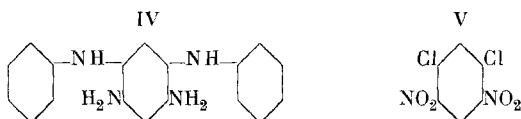
¹⁾ B. **28**, 2980 (1895).

²⁾ B. **28**, 1357 (1895); **34**, 3727 (1901) (*Slaboscewics*); **37**, 3887 (1904) (*Vollenbruch*).

³⁾ B. **23**, 2789 (1890); **28**, 293 (1895).

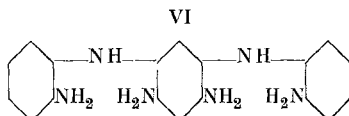
qui se laisse réduire en donnant une base, dont le chlorhydrate cristallise en aiguilles bleues, et dont le produit de réduction se laisse réoxyder à l'état d'azine. Cette observation très intéressante ne prouve rien contre la formule des fluorindines, car celles-ci ont la structure quinonique dans le noyau central, tandis que le produit de Nietzki a cette structure dans les noyaux latéraux.

Quelques années plus tard, Nietzki apporta lui-même une démonstration à l'appui de la formule *Fischer-Hepp* en réalisant une nouvelle synthèse de la fluorindine typique. Il essaya d'abord de l'obtenir par l'oxydation de la base IV

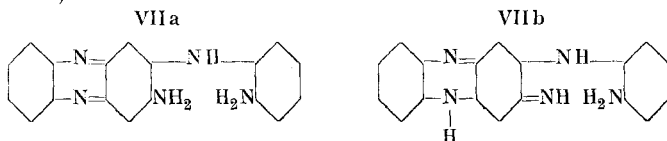


(préparée en faisant réagir le corps V sur l'aniline et réduisant ensuite), mais il n'y réussit point. Il fut plus heureux en remplaçant l'aniline par l'o-phénylènediamine.

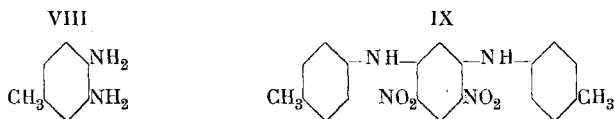
La base formée (VI)



traitée par les oxydants donne en premier lieu un colorant rouge (VIIa ou b)

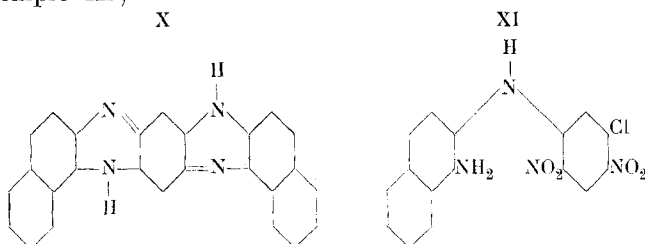


et celui-ci, quand on chauffe sa solution, perd les éléments de l'ammoniaque en se transformant en fluorindine. Un dérivé analogue s'obtient en remplaçant l'o-phénylènediamine par l'o-toluylènediamine (VIII). Le même corps (IX) peut se préparer en traitant le dinitrodichlorobenzène (V) par la p-toluidine, nitrant, réduisant, oxydant, et faisant bouillir la solution.



Enfin en faisant réagir la naphtylènediamine sur le dinitrodichlorobenzène (V) et opérant toujours de la même manière, on obtient la fluorindine de la série naphtylique (X), rouge à l'état de base, bleue à l'état de sel, mais ne montrant plus de fluorescence.

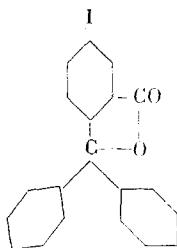
Par l'action d'une molécule d'o-diamine sur une molécule de dinitrodichlorobenzène, on peut obtenir un produit monosubstitué, par exemple XI;



En traitant ensuite ce corps par une molécule d'une autre o-diamine et opérant toujours de la manière usuelle on arrive à des fluorindines mixtes.

IX. ÉTHERS DE LA FLUORESCÉINE ET DE LA PHÉNOLPHTALÉINE¹⁾.

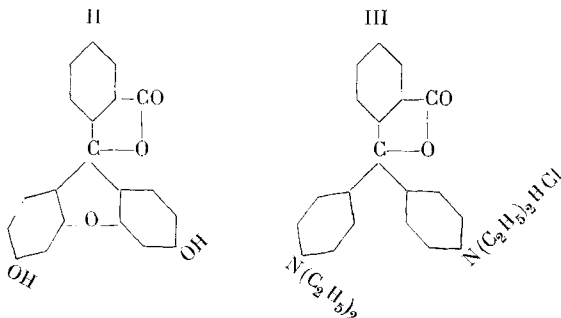
D'après les recherches de *Baeyer*, la phénolphtaléine est le dérivé dihydroxylé de la phtalophénone (I), c'est-à-dire de la lac-



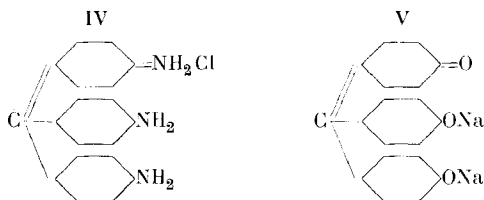
tone de l'acide triphénylcarbinol-ortho-carboxylique. La fluorescéine aurait une constitution similaire et ne se distinguerait de la phénolphtaléine que par la liaison de deux noyaux benzéniques au moyen d'un atome d'oxygène qui forme un noyau pyronique (II).

Les rhodamines sont alors les dérivés aminés analogues, par exemple III.

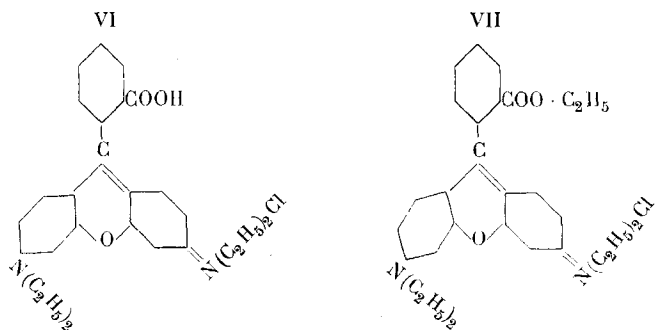
¹⁾ B. 28, 44 (1895) (*Schröter*); 30, 175 (1897) (*Burckhardt*).



Ces formules ne rendent pas compte de la grande analogie qui existe entre les phthaléines colorées et les dérivés triphénylméthaniques, auxquels on attribue depuis longtemps une constitution quinonique, par exemple le chlorhydrate de rosaniline ou fuchsine (IV) et le sel sodique de l'acide rosolique V.



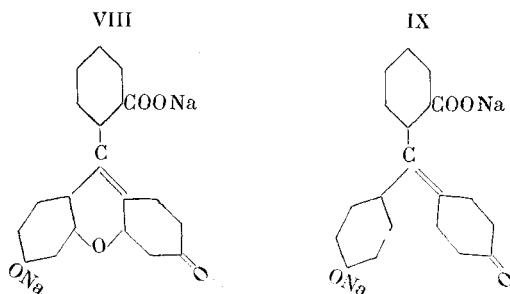
En particulier la formule lactonique de la rhodamine n'explique pas la formation des „anisolines“ observée par *Monnet*, consistant en une éthylation ultérieure. *Bernthsen*¹⁾ le premier, émit l'hypothèse que les phthaléines avaient une constitution quinonique analogue aux colorants triphénylméthaniques et donna en conséquence aux rhodamines et aux anisolines les formules VI et VII.



¹⁾ Ch. Z. **16**, 1956 (1892).

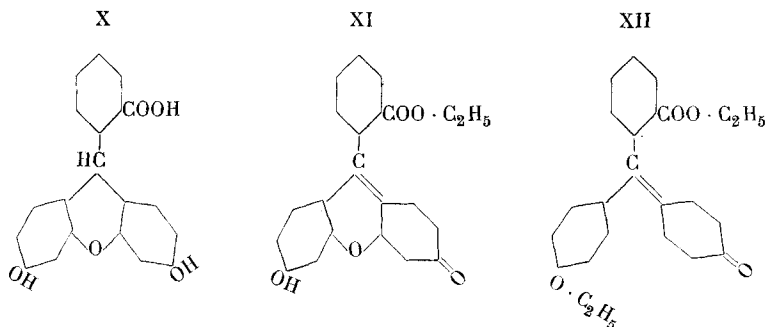
Il supposa aussi que la fluorescéine avait dans ses sels la forme quinonique VIII, tandis qu'à l'état libre elle était lactoïde.

Friedländer, en 1893, en étudiant l'action de l'hydroxylamine sur la phénolphthaléine en solution alcaline, observa la formation d'une oxime et conclut en conséquence que la phénolphthaléine, incolore et lactoïde à l'état libre, était quinonique dans ses sels, comme le représente la formule IX.



Nietzki en 1895 et 1897 apporta une série d'expériences fort intéressantes pour tirer au clair cette question, en étudiant les éthers de la fluorescéine et de la phénolphthaléine. Par réduction de la fluorescéine on obtient la fluorescine X, qui contient sûrement un groupe carboxyle libre, et qui, d'après *Herzig*, s'éthérifie facilement au moyen de l'alcool et de l'acide chlorhydrique. Si l'on oxyde cet éther incolore, en solution alcaline, au moyen de ferricyanure de potassium, on obtient un éther carboxylique coloré de la fluorescéine, auquel on ne peut attribuer que la formule XI. Traité par le brome il fournit l'érythrine ou primerose, l'éther de l'éosine, qu'on peut obtenir directement par éthérification de celle-ci au moyen de l'alcool et d'un acide. Nietzki ne réussit pas à obtenir l'éther de la fluorescéine à l'état de pureté au moyen de celle-ci, mais quelques années plus tard *Feuerstein* et *Wallach*¹⁾ purent déterminer les conditions dans lesquelles cette réaction s'effectue nettement. (Chauffage à reflux de 1 partie de fluorescéine, 2 parties d'alcool et 1½ d'acide sulfurique conc.) En traitant le sel sodique de cet éther monoéthylique coloré, par le bromure d'éthyle, Nietzki obtint un éther diéthylique (XII) également coloré:

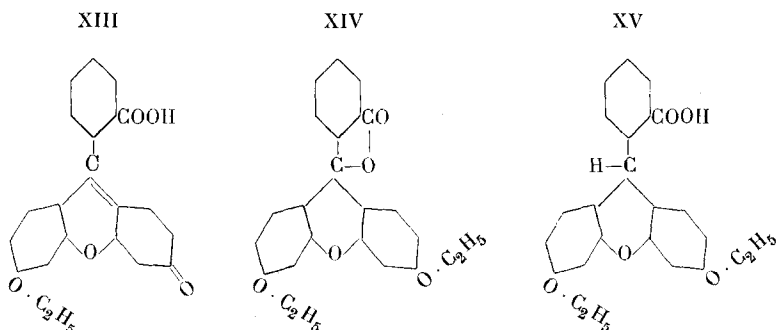
¹⁾ B. 34, 2641 (1901).



Par saponification partielle, celui-ci fournit un éther mono-éthylique jaune XIII, isomère avec l'éther carboxylique.

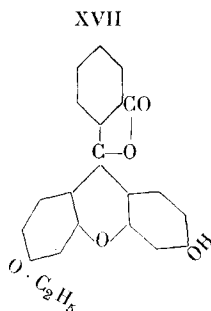
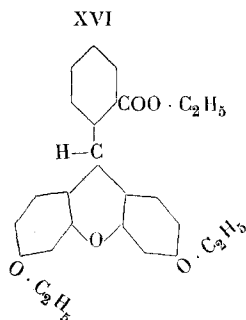
Un éther diéthylique blanc XIV, évidemment lactoïde, avait été obtenu par *O. Fischer* et *Hepp* en éthérifiant l'anilide de la fluorescéine également blanche et lactoïde.

Si l'on traite celui-ci par l'alcali et les réducteurs, on obtient l'éther diéthylique de la fluoresceine XV qui par l'action de

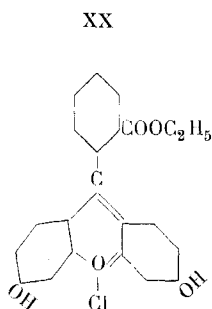
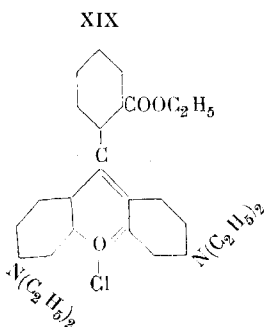
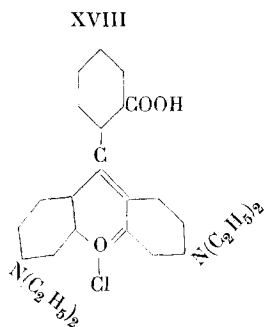


l'iodeure d'éthyle sur le sel sodique peut être transformé en un éther triéthylique (XVI).

Celui-ci par saponification et oxydation ultérieure, régénère l'éther diéthylique lactoïde. Tous ces éthers se forment simultanément par l'action du bromure d'éthyle sur le sel de potassium de la fluorescéine et peuvent être séparés par les alcalis; les uns se dissolvent dans les alcalis, les autres y sont insolubles. Théoriquement on peut encore prévoir l'existence d'un éther mono-éthylique blanc, lactoïde XVII, qui n'a pas encore été obtenu.

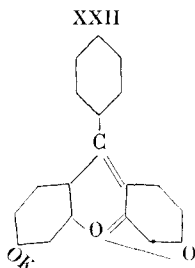
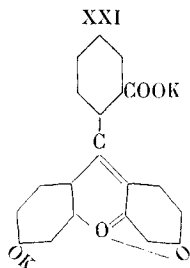


Grâce aux travaux de *Kehrmann* les idées sur la constitution du groupe de la fluorescéine et de la rhodamine se sont maintenant tout-à-fait éclaircies. C'est à ce savant qu'on doit en particulier d'avoir attiré l'attention sur la fonction basique de l'oxygène pyronique et sur le fait que la constitution de tous ces corps s'explique mieux, si on les regarde comme orthoquinoniques. Les sels des rhodamines et des éthers de la fluorescéine prennent d'après cette manière de voir les formules XVIII, XIX et XX.



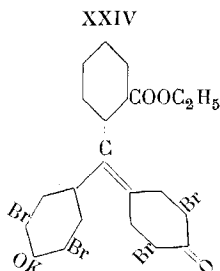
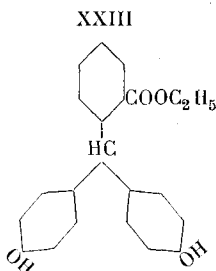
Quant aux sels de la fluorescéine avec les alcalis, on admet qu'ils sont également orthoquinoniques, et qu'il y a salification entre l'oxygène pyronique et un hydroxyle XXI.

On pourrait toutefois considérer peut être comme paraquinoniques les sels métalliques de la fluorescéine comme on le faisait autrefois. (Comparez ci-dessus.) Une salification entre le carboxyle et l'oxygène pyronique n'est pas admissible, car la résorcinebenzène XXII qui ne contient pas de carboxyle est absolument analogue à la fluorescéine.



L'étude des éthers de la phénolphthaléine donne également des résultats fort intéressants.

L'éther de la phénolphthaléine XXIII ne se laisse pas oxyder nettement, mais son dérivé tétrabromé donne nettement par le ferri-cyanure de potassium en présence de potasse le dérivé de la phthaléine. Le sel de potassium ainsi obtenu XXIV est bleu.



L'éther libre cristallise dans le benzène en aiguilles jaunes, contenant du benzène, et dans l'alcool en gros prismes rouge-sang, fusibles à 210—215°. La solution alcoolique est jaune-orange; si on la verse dans l'eau et qu'on introduit de la soie ou de la laine dans ce bain de teinture, la fibre se colore en bleu; c'est-à-dire, elle prend la couleur, non de l'éther libre, mais de ses sels. Cette expérience très importante est considérée par Nietzki comme une nouvelle démonstration de la théorie chimique de la teinture. Il a d'ailleurs été toujours partisan de cette théorie et dans son traité des matières colorantes, il avait déjà donné d'autres preuves à l'appui de celle-ci.

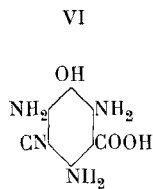
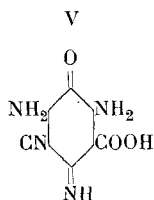
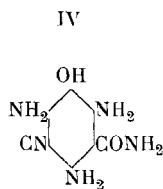
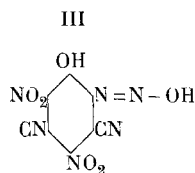
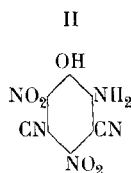
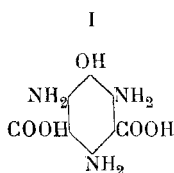
X. ACIDE ISOPURPURIQUE¹⁾.

La constitution de l'acide isopurpurique, obtenu simultanément par *Hlasiwetz* et *Bayer*, en faisant réagir le cyanure de

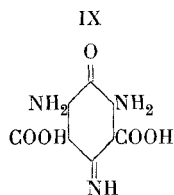
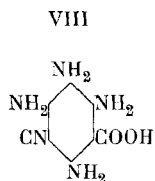
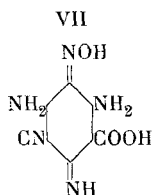
¹⁾ B. 33, 1788 (1900) (*H. Hagenbach, Petri*).

potassium sur l'acide picrique, était restée absolument obscure. Dans un travail extrêmement remarquable, Nietzki arrive à l'élucider et à établir une formule de structure qui semble répondre à toutes les exigences. Il confirme tout d'abord la composition de l'isopurpurate de potassium trouvée par *Hlasivetz*, et qui est $C_8H_2O_5N_5K + H_2O$. En essayant de mettre l'acide en liberté il observa toujours une décomposition accompagnée de dégagement de vapeurs nitreuses et la formation d'un corps dont la composition était $C_8HO_6N_6K$, très explosif et montrant les caractères d'un diazo. Il supposa que ce corps s'était formé par l'action de l'acide nitreux. En ajoutant, lors de la mise en liberté de l'acide purpurique, du nitrite, le rendement était augmenté de beaucoup, ce qui confirma cette hypothèse. Par une suite de réactions, ce diazo put être transformé en acide triamino-oxyisophtalique (I) et ce fait permit d'établir pour l'acide isopurpurique la formule d'un acide dicyanopicramique (II). Le diazo a alors la formule III. Par réduction ce diazo se transforme en IV.

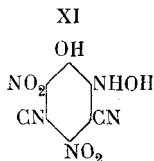
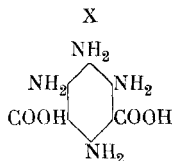
Ce corps oxydé en présence d'alcali donne une quinonimide V et celle-ci par une nouvelle réduction le corps VI.



L'hydroxylamine transforme la quinonimide en une oxime VII qui se réduit en VIII. Tous ces corps contiennent encore un groupe cyanogène, qui n'est pas saponifié en solution acide, mais si l'on traite la quinonimide par la potasse, elle donne l'acide dicarboxylique IX qu'on peut réduire finalement en acide triaminoisophtalique.



Si cette imide est traitée par l'hydroxylamine, elle donne une oxime et celle-ci, réduite, un acide tétraminoisophtalique X. *Borsche*, avec ses élèves, avait commencé, à peu près en même temps que *Nietzki*, une étude des purpurates, mais en débutant par ceux qui dérivent des dinitrophénols et des dinitrocrésols. Il trouve que ces dérivés contiennent non le groupe NH_2 , mais le groupe $\text{NH} \cdot \text{OH}$, et il propose pour l'acide isopurpurique la formule XI.



Comme composition elle diffère de celle de *Nietzki* par deux atomes d'hydrogène en moins; en effet $\text{C}_8\text{H}_2\text{O}_6\text{N}_5\text{K} + \text{H}_2\text{O}$ est égal à $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_6\text{N}_5\text{K}$, tandis que la formule de *Borsche* donne $\text{C}_8\text{H}_2\text{O}_6\text{N}_5\text{K}$. La formation d'un diazo s'explique moins bien avec cette formule; il convient toutefois de ne pas oublier que le rendement est loin d'être théorique et que sa dérivation d'une hydroxylamine n'est pas impossible du tout. Il se pourrait enfin que ce „diazo“ soit une nitrosohydroxylamine, qui devrait donner les mêmes produits de réduction¹⁾.

XI. TÉTRAMINOBENZÈNES²⁾.

Jusqu'en 1887 on ne connaissait que les dérivés di- et triaminés du benzène et de ses homologues; on n'avait pas réussi, malgré bien des tentatives infructueuses, à obtenir les dérivés tétraminés. En perfectionnant la méthode de réduction par le

¹⁾ *Borsche*. B. **33**, 2718, 2995 (1901); **35**, 569 (1902); **36**, 4357 (1903); **37**, 1843, 4388 (1904); **38**, 3530, 3938 (1905) et **39**, 3359 (1906).

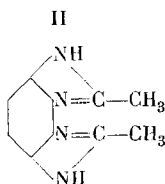
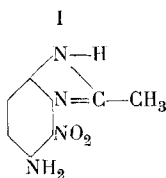
²⁾ B. **20**, 328, 2114 (1887) (*Ed. Hagenbach*); **22**, 440 (1889) (*Müller*); **30**, 1666 (1897) (*Schedler*); **22**, 1648 (1889) (*L. Schmidt*); **23**, 3216 (1890) (*Rösel*); **25**, 282 (1892) (*Kurtenacker*); **30**, 539 (1897) (*H. Hagenbach*).

sel d'étain et l'acide chlorhydrique, en présence d'étain, Nietzki réussit à combler cette lacune et a obtenu les trois tétramino-benzènes, sinon à l'état de bases, du moins à l'état de sels bien caractérisés et parfaitement stables.

Pour arriver aux tétramino-benzènes, on pouvait partir des phénylènediamines dinitrées, de la diquinoylététroxime ou de la trinitraniline. Toutes les trois voies conduisirent au but cherché et permirent de préparer les trois isomères prévus par la théorie.

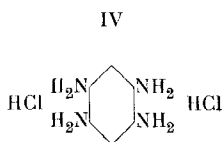
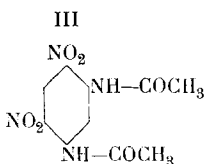
Tétramino-benzène symétrique - 1, 2, 4, 5.

Nietzki essaya en premier lieu d'introduire deux groupes NO_2 dans la paraphénylènediamine. En nitrant le dérivé diacétylé, il obtint un dinitro dans lequel les deux groupes NO_2 se trouvent en position voisine, qui ne se laissa pas désacétyler et qui, d'ailleurs même si cette désacétylation avait réussi, aurait donné le dérivé voisin et non le symétrique. Chauffé avec l'ammoniaque sous pression il donne, par désacétylation d'un groupe, remplacement d'un groupe NO_2 par NH_2 et anhydrisation avec le deuxième groupe acétyle le produit I. Par réduction du dinitrodiacéto il se forme une anhydrobase double II.

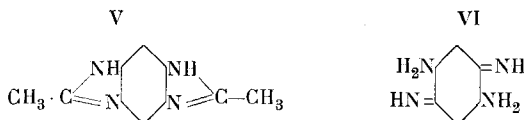


En dinitrant la diacétyl-m-phénylènediamine Nietzki fut plus heureux; il obtint le dinitro III qui par saponification au moyen de l'acide sulfurique donne la dinitro-m-phénylènediamine.

Celle-ci réduite par le sel d'étain et l'acide chlorhydrique, en présence d'étain métallique, donne le bichlorhydrate du tétramino-benzène symétrique IV:



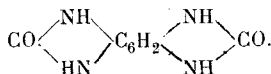
On peut aussi obtenir un tétrachlorhydrate et un sulfate $C_6H_2(NH_2)_4 \cdot 2H_2SO_4$. Avec l'anhydride acétique et l'acétate de soude, on obtient une anhydrobase double V, isomère du dérivé de la p-phénylènediamine. L'acide nitrique le transforme en dinitrate de la quinonediimide VI, plus nettement encore en



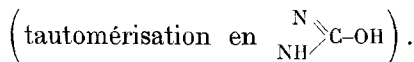
présence de chlorure ferrique. Ce dinitrate introduit dans l'acide sulfurique et versé ensuite dans l'eau donne la dinitrodiaminoquinone VII qui sous l'influence des alcalis se transforme en acide nitranilique, les NH_2 étant remplacés par des OH. Cette réaction fixe la constitution de l'acide nitranilique. Par réduction il se forme d'abord la nitrotriaminoquinone, puis la tétraminohydroquinone VIII dont le sulfate est peu soluble. Si on traite



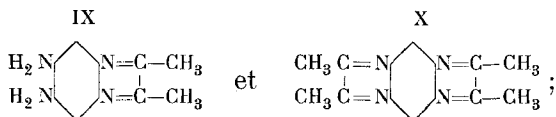
ce sel par les alcalis en présence de bioxyde de manganèse, il donne de l'acide croconique. Avec l'anhydride acétique seul, le tétramino benzène donne un dérivé tétracétylé, avec $COCl_2$ une diurée,



soluble dans les alcalis



Avec le sulfure de carbone, il se forme le dérivé sulfuré correspondant. Avec le diacétylé, il se forme suivant les circonstances une mono IX ou une diazine X;

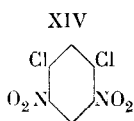
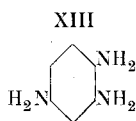
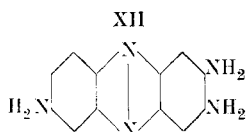
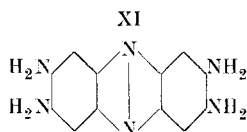


il en est de même avec le benzile et l'acide pyruvique. Dans le cas de la phénanthrènequinone, l'acide croconique et l'acide leuconique, il n'y a réaction qu'avec une molécule.

Tandis qu'en présence d'acide ou d'alcali caustique la tétramine s'oxyde en diimide, elle se transforme en présence d'acétate de soude en tétraminophénazine XI, deux molécules s'unissant avec élimination d'ammoniaque.

Cette base cristallise en aiguilles brunes et est soluble dans l'alcool en orange. Ses sels forment des aiguilles vertes. L'acide sulfurique concentré la dissout en jaune; par addition d'eau, la solution devient bleue, violette, rouge et enfin jaune, évidemment par suite de la formation de sels à teneur d'acide différente. Elle réagit, en qualité d'o-diamine, avec les o-diquinones ou dicétones, et avec deux molécules de ces corps. Un élève de Nietzki, *E. Müller*, obtint par une réaction tout-à-fait analogue, une triaminophénazine (XII) au moyen du triaminobenzène asymétrique (XIII)¹⁾.

Le tétraminobenzène symétrique a été obtenu encore en faisant réagir l'ammoniaque sur la m-dinitro-m-dichlorobenzène XIV et réduisant ensuite. En employant des amines R-NH₂ à la place de l'ammoniaque on obtient des tétraminobenzènes bisubstitués du type C₆H₂(NH₂)₂(NHR)₂.



Tétraminobenzène voisin - 1, 2, 3, 4.

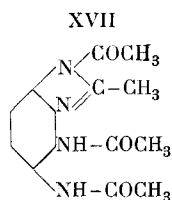
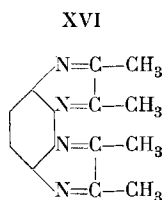
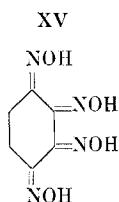
Ainsi que nous l'avons vu, ce dérivé n'a pu être obtenu au moyen de la p-phénylènediamine, mais on peut le préparer aisément par réduction de la diquinoylé-tétroxime XV qui de son

¹⁾ B. 22, 856 (1889).

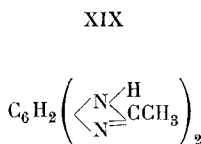
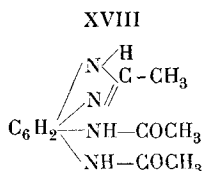
côté se prépare sans difficulté par l'action de l'hydroxylamine sur la dinitrosorésorcine. Dans ce cas le chlorhydrate ne se sépare pas de la solution stannique, mais en ajoutant de l'acide sulfurique et de l'alcool on obtient un sulfate peu soluble, contenant une molécule d'acide: $C_6H_2(NH_2)_4 \cdot H_2SO_4$.

Le vic.-tétramino benzène a des propriétés moins basiques que le symétrique et ne se combine qu'avec 2 molécules d'acide monovalent. Avec les oxydants la solution se colore en brun, mais ne donne pas de produit caractéristique. Avec le diacétyle il y a formation d'une diazine XVI.

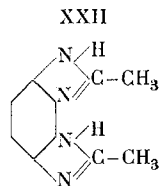
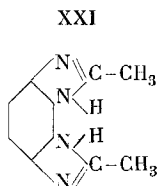
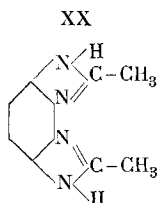
Avec l'anhydride acétique et l'acétate de soude il se forme une monoanhydrobase triacétylée, qui a sans doute la formule XVII; chauffée avec l'acide sulfurique dilué, elle donne d'abord



le corps XVIII, puis le corps XIX, fusible à 145^0 , différent du



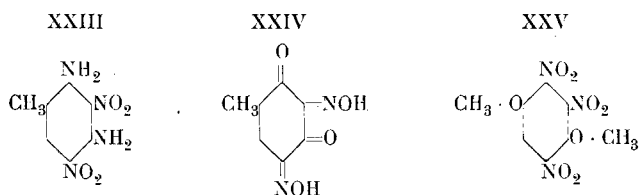
produit obtenu (voir ci-dessus) avec la p-phénylènediamine et dont le point de fusion est 210^0 . Pour la base XIX les trois formes isomères XX, XXI et XXII sont possibles:



Il n'est pas possible de déterminer quelles formules reviennent aux deux modifications décrites ci-dessus.

Le *tétraminotoluène voisin* a été obtenu de deux manières, d'une part au moyen de la dinitrotoluylènediamine XXIII, qui se forme par nitration de l'acétyltoluylènediamine et désacétylation subséquente, d'autre part au moyen de la méthylidiquinoyle-tétroxime dérivant de la dinitrosoorcine XXIV. C'est une base un peu plus forte que son homologue inférieur, car elle forme des sels non seulement avec 1, mais aussi avec $2 \text{ H}_2\text{SO}_4$; à part cela, elle en est à tous les points de vue l'analogue.

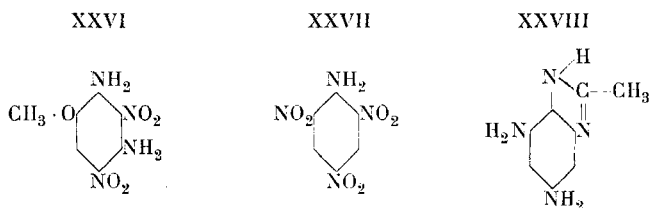
Le *méthoxytétraminobenzène* s'obtient de la manière suivante: nitration de la diméthylhydroquinone, traitement du produit résultant XXV par l'ammoniaque, qui remplace un $\text{O} \cdot \text{CH}_3$ et un

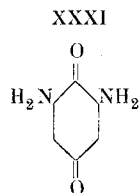
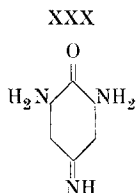
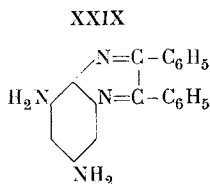


NO_2 , en donnant le dérivé XXVI et réduction. Réactions analogues aux deux dérivés précédents.

Le *tétraminobenzène asymétrique* enfin a été obtenu par réduction de la picramide (XXVII) par le sel d'étain et l'acide chlorhydrique en présence d'étain à une température ne dépassant pas 35 à 40°. *Salkowski* et *Hepp*, qui avaient déjà essayé cette méthode, avaient obtenu par élimination d'ammoniaque, le premier un diaminodioxybenzène, le second le triaminophénol. Une fois formé, le chlorhydrate de tétraminobenzène est stable, c'est lorsque la réaction devient violente lors de la réduction que l'élimination d'ammoniaque a lieu. Il existe un sel avec 2 et un autre avec 3 molécules de HCl . Avec l'anhydride acétique il se forme un dérivé tétracétylé que l'acide sulfurique saponifie en donnant le produit XXVIII. Avec le benzile on obtient le dérivé XXIX.

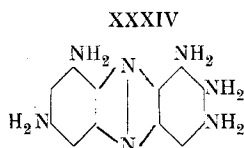
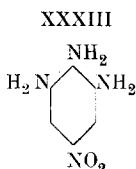
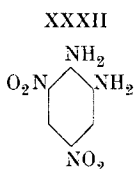
Le chlorure ferrique donne à froid la diaminoquinonimide XXX et à chaud la diaminoquinone XXXI.





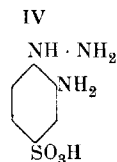
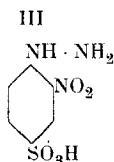
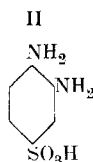
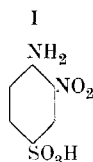
Par réduction partielle au sulfhydrate d'ammonium la picramide donne en outre les corps XXXII et XXXIII (le dernier avec un excès de ce réactif).

Par oxydation en présence d'acétate de soude il aurait pu se former la pentaminophénazine XXXIV, mais cette base n'a pas encore été obtenue.



XII. ACIDES NITROAMINOSULFONIQUES ET DÉRIVÉS¹⁾.

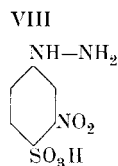
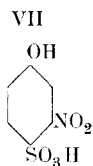
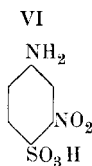
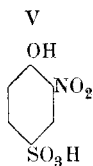
L'acide sulfanilique ne se laisse pas nettement nitrer, mais au moyen de son dérivé acétylé préparé soit en traitant le sulfanilate de soude par l'anhydride acétique, soit en sulfonant l'acétanilide, on obtient facilement l'acide nitranilinesulfonique (I). Par désulfonation celui-ci donne l'o-nitraniline qui devient ainsi facilement accessible. Par réduction on obtient un produit (II) qui donne les condensations caractéristiques des o-diamines. L'acide diazonitranilique se laisse transformer par réduction ménagée en acide nitrohydrazinesulfonique (III), susceptible de se condenser avec l'acide dioxytartrique en une tartrazine plus rougeâtre que l'ordinaire, et par réduction énergique en aminohydrazine (IV) qui ne donne pas de tartrazine.



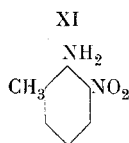
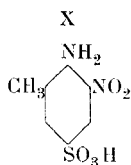
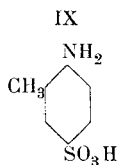
¹⁾ B. 17, 707 (1884); 18, 294 (1885); (*Benckiser*); 21, 3220 (1888) (*Lerch*); 22, 451 (1889) (*Zubelen*); 23, 138 (1890) (*Pollini*); 29, 2448 (1896) (*Helbach*); D. R. P. 86 097, Frdl. 4, 90.

Les alcalis transforment l'acide nitrosulfanilique aisément en V.

Un acide nitrosulfanilique isomère (VI) s'obtient facilement en chauffant le dinitrobenzène avec le sulfite de sodium neutre. Par élimination du NH_2 il donne l'acide nitrobenzènesulfonique 1,2; par réduction l'acide phénylènediaminosulfonique 1, 3, 4, ce qui prouve la formule ci-dessous. Son diazo chauffé avec l'eau se transforme en VII, et réduit par SnCl_2 il donne VIII.

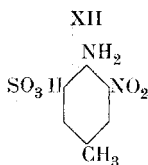


En acétylant et nitrant l'acide orthotoluidinesulfonique IX il se forme X et par désulfonation, l'o-nitrotoluidine (XI) qu'on

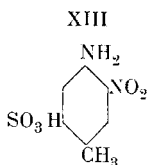


n'obtient qu'en faible quantité en nitrant l'orthotoluidine acétylée.

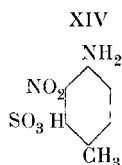
Les deux acides paratoluidinesulfoniques fournissent les acides XII—XIV.



et



ou bien



L'un et l'autre donnent la nitrotoluidine XV, mais ce fait ne suffit pas pour fixer la constitution du second de ces acides.

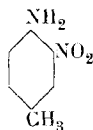
L'acide naphthionique acétylé donne un seul nitrodérivé de la formule XVI qui par élimination du groupe SO_3H donne facilement la 1,5-nitronaphtylamine du point de fusion 119° .

L'acide nitronaphtionique est presque incolore, comme les sels de la nitronaphtylamine, tandis que les nitronaphtionates sont rouges, comme la base libre.

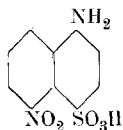
Cela est bien une preuve que dans les acides aminosulfoniques il y a salification intérieure et qu'on devrait les formuler

en conséquence; par exemple écrire le dérivé ci-dessus comme l'indique la formule XVII.

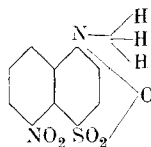
XV



XVI



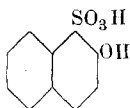
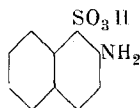
XVII



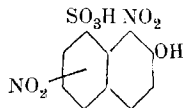
XIII. DÉRIVÉS DE LA NAPHTALINE¹⁾.

En faisant réagir l'acide sulfurique à froid sur le β -naphthol, Nietzki obtint un dérivé qu'il considérait comme l'éther sulfurique du naphthol $C_{10}H_7O \cdot SO_3H$. Ce corps a en effet toutes les propriétés qu'on peut s'attendre à trouver chez un corps de cette constitution: facile décomposition en naphthol et acide sulfurique, incapacité de se combiner aux diazo, transformation en $C_{10}H_7O - C_2H_5$ sous l'influence de l'éthylsulfate de soude. En même temps que Nietzki, *Armstrong* trouva ce même corps et lui attribuait aussi la constitution d'un éther. Cette hypothèse n'est pourtant pas exacte, car plus tard *Tobias*²⁾, en chauffant ce corps avec l'ammoniaque sous pression, obtint un acide 2,1-naphtylaminesulfonique (I). L'acide *Nietzki-Armstrong* a donc la formule II. Le groupe sulfonique est très mobile et peut ou bien s'éliminer ou bien émigrer à une autre place, en 8 à température relativement basse, à température plus élevée en 6. (acides crocique et de *Schæffer*.) L'acide crocique, sous l'influence de l'acide nitrique donne un dérivé dinitré (III) dans lequel un NO_2 se place en 1, tandis que la position du deuxième n'a pu être déterminée.

II



III

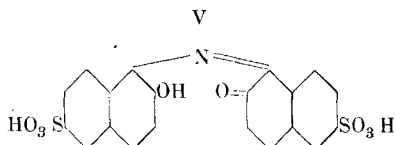
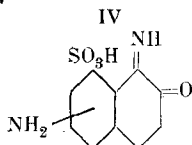


Par réduction il se forme un acide diaminé, dont un seul groupe NH_2 se laisse diazoter. Par oxydation il se forme un produit cristallisant en aiguilles brunes, sans doute un dérivé quinonimidique (IV) ou même quinonique. L'acide hypoazotique

¹⁾ B. 15, 305 (1882); 22, 453 (1889); 30, 187, 1119 (1897) (*Knapp*).

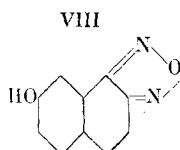
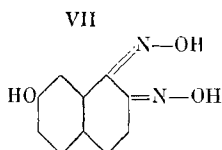
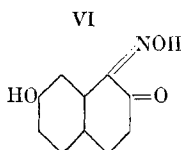
²⁾ D. R. P. 74 688.

transforme l'acide naphtholsulfonique de *Schæffer* en un corps cristallisant en aiguilles rouges et se dissolvant dans l'eau en orange. C'est une réaction caractéristique de cet acide qui n'est donnée par aucun de ses isomères, ni par les acides naphtholpolysulfoniques. La composition de ce corps est $C_{20}H_{11}O_2(SO_3H)_2N$; il rentre peut-être dans le groupe des indophénols, et pourrait avoir la constitution V



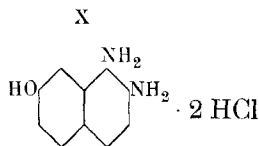
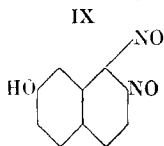
mais Nietzki n'a pu apporter de preuves décisives en faveur de cette formule.

La 2,7-dioxynaphtaline forme seulement un dérivé mononitroso VI. En traitant celui-ci par l'hydroxylamine, Nietzki obtint une dioxime VII, qui s'anhydrise facilement à l'état de dérivé furazane VIII.



Par l'acide nitrique, la dioxime donne à froid un dérivé dinitré et à chaud un dérivé trinitré du dinitrosonaphtol (IX) dans lesquels la position des groupes n'a pu être déterminée.

Le dérivé acétylé de la furazane donne avec l'acide nitrique un dérivé trinitré. La dioxime réduite avec précaution par le chlorure stanneux donne le chlorhydrate d'un diamidonaphtol X, dont le dérivé triacétylé fond à 244° — 245° .



XIV. TRAVAUX DIVERS.

Action d'une température très élevée sur l'aniline¹⁾.

En faisant passer l'aniline à travers un tube chauffé au rouge, il se forme, à côté d'autres produits, du carbazol. En sou-

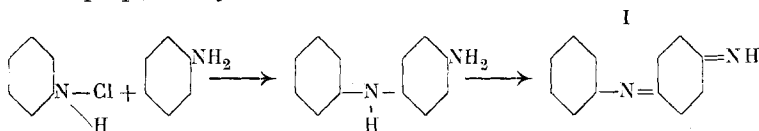
¹⁾ B. 10, 474 (1877).

mettant la diméthylaniline à la même réaction on obtient jusqu'à 25 pour 100 de benzonitrile C_6H_5CN , à côté de NH_3 , CNH et C_6H_6 . L'acétanilide enfin fournit environ 10 pour 100 de son poids de diphénylurée.

Réaction de l'aniline avec le chlorure de chaux¹⁾.

Hantzsch avait cru que l'aniline très pure ne donnait pas la réaction violette avec le chlorure de chaux. *Nietzki* démontra que cette assertion était erronée; toutes les anilines, quelle que soit leur provenance, la donnent pourvu qu'on opère dans des conditions convenables, c'est-à-dire en n'employant pas le chlorure en proportion trop faible par rapport à l'aniline.

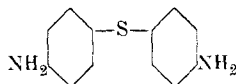
D'autre part un excès de chlorure fait disparaître la couleur primitivement formée. (La coloration violette est due évidemment à la formation de mauvéine, monophénylsafranine, dont la production s'expliquerait par les réactions suivantes:



La monophénylquinonimide (I) donnerait avec deux molécules d'aniline la mauvéine, d'après le processus bien connu.)

Sur les sulfures de phényle diaminés²⁾.

La constitution de la thioaniline $S=(C_6H_4NH_2)_2$, obtenue par *Merz* et *Weith*, en faisant réagir le soufre sur l'aniline, n'était pas établie. *Nietzki* entreprit de préparer des thioanilines de constitution connue, en faisant réagir les nitrochlorobenzènes sur le sulfure de sodium et réduisant ensuite. Le para-dérivé



se trouve être identique avec celui de *Merz* et *Weith*; il fond à 108° ; l'isomère de l'orthosérie fond à $85-86^\circ$. Le méta ne peut être obtenu de cette manière, car le métanitrochlorobenzène n'échange pas son chlore avec le sulfure de sodium, mais est transformé en dichlorazoxybenzène.

¹⁾ B. 27, 3263 (1894).

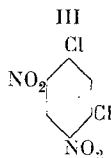
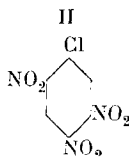
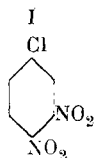
²⁾ B. 27, 3261 (1894); 29, 2774 (1896) (*Bothof*).

Sur la purpurogalline¹⁾.

De nouvelles analyses confirment la formule $C_{20}H_{16}O_9$. On obtient un tétracétate. Par distillation avec la poudre de zinc, il se forme de la naphthaline. Depuis cette époque, la purpurogalline a été étudiée à plusieurs reprises, mais sa constitution reste encore inconnue.

Sur le 2, 4, 5- (ou 3, 4, 6-) -trinitrochlorobenzène²⁾.

En nitrant le m-nitrochlorobenzène, *Laubenheimer* avait obtenu le dérivé dinitré I. Celui-ci traité par un mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique fumants fournit un dérivé trinitré (II), isomère avec le chlorure de picryle. Tandis que dans celui-ci, seul l'atome de chlore est remplaçable par l'hydroxyle, l'amine etc., le nouveau trinitro échange un chlore et un nitro contre ces divers groupes et même ce dernier plus facilement que le chlore. Les produits obtenus étant identiques avec ceux qui se forment avec le m-dinitrodichlorobenzène (III), ce sont donc les groupes en 1 et en 3 qui sont échangés.



Produits obtenus par l'action de l'hydroxylamine sur le chlorure de picryle³⁾.

En faisant réagir ces deux substances en présence d'acétate de sodium on obtient le dinitrosodinitrobenzène I qui avait déjà été préparé par *Drost*⁴⁾ en nitrant l'orthodinitrosobenzène.

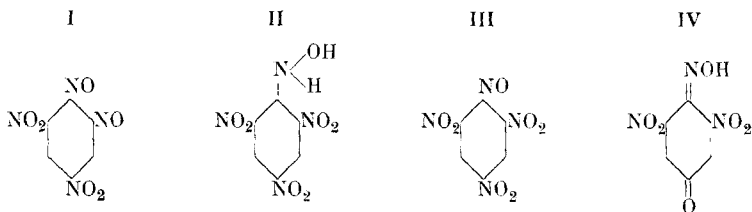
Par nitration ultérieure, les auteurs avaient cru le transformer en tétranitrobenzène, mais cette supposition était erronée; le tétranitrobenzène semble ne pas pouvoir exister. Si, dans la réaction ci-dessus, on opère sans addition d'acétate de soude, il se forme le corps II, qui est transformé par l'acide chromique en III et par l'acide nitrique en IV.

¹⁾ B. **20**, 1277 (1887) (*Steinmann*).

²⁾ B. **36**, 39, 53 (1903) (*Zänker*).

³⁾ B. **34**, 55 (1901) (*Dietsch*).

⁴⁾ A. **307**, 55 (1899).

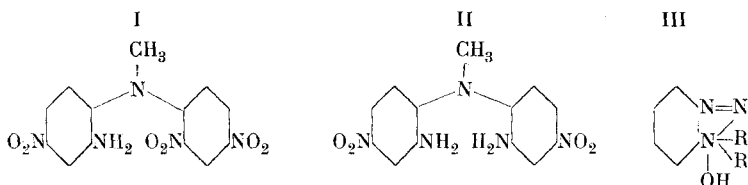


Il ne se forme pas non plus de tétranitrobenzène en ce cas¹⁾.

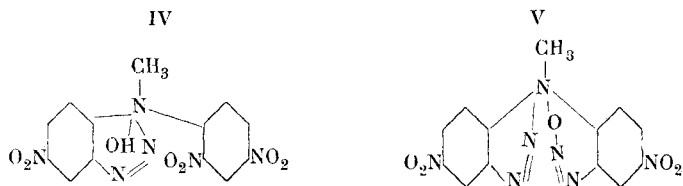
*Composés azammonium*²⁾.

En réduisant partiellement la tétranitrométhylidiphénylamine, on obtient les deux bases I et II.

L'acide nitreux transforme l'une et l'autre en des dérivés quaternaires de l'azimidobenzène III que Nietzki appelle azam-



monium, et dont il avait déjà observé autrefois des représentants³⁾. La base I donne l'hydrate d'azammonium IV, aiguilles jaunes, insolubles aussi bien dans les acides que dans les alcalis, et la base II donne, avec deux molécules de nitrite, le dérivé V



ayant des propriétés analogues à celles du précédent. Il eut été possible que sous l'influence des phénols alcalins le noyau azammonié s'ouvrit et qu'il y eut copulation et formation d'un colorant azoïque, mais ce n'est pas le cas. Les deux dérivés restent absolument inaltérés.

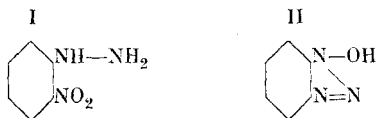
¹⁾ B. 47, 714 (1914) (Will).

²⁾ B. 31, 1460 (1898) (Raillard).

³⁾ B. 19, 3381 (1886).

*Azimidols*¹⁾.

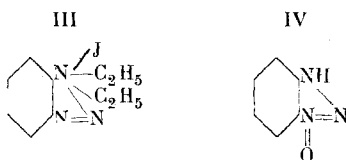
Par l'action des alcalis sur l'orthonitrophénylhydrazine I il se forme avec élimination des éléments de l'eau un nouveau corps, auquel Nietzki attribue la formule II



et qu'il nomme azimidol. Si on traite ce corps par l'iodure d'éthyle, il y a réduction, éthylation simultanée et addition d'iodure d'éthyle avec formation du dérivé III.

L'orthonitrophénylhydrazine sulfonée donne un corps tout-à-fait analogue.

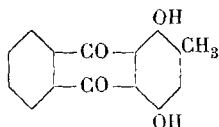
Il me semble que l'azimidol pourrait bien être un corps dans le genre des azoxy (IV), dont la formation s'expliquerait plus aisément.



Lors de l'éthylation un corps de ce genre se réduirait par l'iodure d'éthyle. Il y a en effet une forte proportion d'iode mise en liberté.

*Sur la méthylquinizarine*²⁾.

La toluhydroquinone se condense avec l'anhydride phtalique à l'état de méthylquinizarine



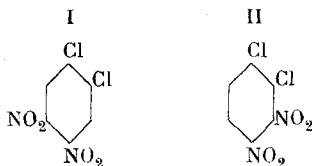
analogue sous tous les rapports à la quinizarine, et donnant par distillation avec la poudre de zinc du β -méthylantracène, fusible à 190°. Cette synthèse est la seule incursion de Nietzki dans le domaine de l'antracène.

¹⁾ 27, 3381 (1894) (*Braunschweig*).

²⁾ B. 10, 2011 (1877).

Dérivés nitrés de l'o-dichlorobenzène¹⁾.

En nitrant fortement l'o-dichlorobenzène il se forme deux dérivés dinitrés isomères fusibles à 108° et à 53—55°, et répondant aux formules I et II.



Dans les deux les nitro sont donc en position voisine, mais, fait assez remarquable, vis-à-vis des alcalis ils se comportent différemment. Dans le dérivé symétrique un Cl est remplacé par OH, tandis que dans l'autre dérivé c'est un nitro qui est substitué, mais on n'a pas déterminé si c'est le nitro 3 ou 4.

XV. TRAITÉ DES MATIÈRES COLORANTES.

Nous avons déjà mentionné le Traité des Matières colorantes de Nietzki. Il est temps d'y revenir avec un peu plus de détails. Ce livre doit son origine à un article fait pour le Dictionnaire de Chimie de *Ladenburg* et qui parut comme tirage à part en 1886, contenant alors une centaine de pages. Comme ce petit ouvrage fut accueilli avec faveur, Nietzki le remania, le compléta et publia en 1888 la première édition de son Traité qui eut un succès retentissant et se trouva bientôt entre les mains de tous ceux qu'intéressaient les matières colorantes. Des éditions nouvelles, toujours mises à la hauteur du jour, parurent en 1894, 1897, 1901 et 1906. L'ouvrage fut traduit aussi en français, en anglais et en russe,

Comme Nietzki le dit dans sa première édition, les traités, parus jusqu'alors, classaient les matières colorantes, soit suivant leurs nuances, rouges, bleues, vertes, etc., soit suivant leur origine, en dérivés du benzène, de la naphthaline, de l'anthracène, etc. Cette classification toute arbitraire et qui avait l'inconvénient de séparer des colorants de même nature, en particulier par exemple dans le groupe azoïque, et de réunir des types de nature fort diverse, fut remplacée par Nietzki par une classification naturelle basée sur la théorie des chromophores de *Witt* et

¹⁾ B. 37, 3892 (1904) (*Konwaldt*).

qui depuis ce temps a été adoptée dans tous les traités et dans tous les cours. L'étude des colorants fut singulièrement facilitée par ce système qui a certainement beaucoup contribué au développement de cette partie si intéressante de l'industrie chimique.

Ainsi que nous venons de le voir, l'œuvre scientifique de Nietzki est considérable. Beaucoup de ses travaux peuvent être à bon droit considérés comme étant de premier ordre, et assureront pour toujours à leur auteur une place honorable dans l'histoire de la chimie.

Quant à l'homme, il restera inoubliable à ses nombreux amis et élèves. Le souvenir de son caractère aimable et enjoué, de sa vive intelligence, de sa loyauté parfaite, de la sûreté et de la fidélité de son amitié ne s'effacera jamais de la mémoire de tous ceux qui ont eu le privilège de le connaître.

E. Noelting.

Zwei Vorlesungsversuche

von

Fr. Fichter.

(21. II. 18.)

1. Vermeiden der Geruchsbelästigung beim Auffangen von Gasen.

Es ist üblich, in den Vorlesungen die in Wasser leicht löslichen Gase in einer Röhre über Quecksilber aufzufangen, um ihre Farblosigkeit, und durch Hinzutretenlassen von Wasser ihre grosse Löslichkeit zu zeigen¹⁾. Zuerst entwickelt man das Gas einige Zeit und lässt es in eine mit Wasser gefüllte Waschflasche gehen, bis dort die Blasen vollständig verschluckt werden; dann kommt der für den Vortragenden unangenehme Augenblick, wo die Gasentwicklungsröhre unter den in der Quecksilberwanne bereitstehenden Zylinder geführt werden soll, was nicht ohne

¹⁾ Vergl. z. B. *Heumann-Kühling*, Anleitung zum Experimentieren etc. 3. Auflage, 1904, *F. Vieweg & Sohn*, S. 287, 327/328 etc.

Entweichen einer zum Husten reizenden Gaswolke gelingt. Es ist nun in sehr einfacher Weise möglich, alle Operationen in einem vollkommen verschlossenen Apparat durchzuführen, indem man oben an die Auffangröhre ein T-Stück mit einem Hahn ansetzt und eine Leitung vom Gasentwicklungsapparat (z. B. Chlorwasserstoffgas aus Kochsalz und Schwefelsäure) durch das T-Stück zur Waschflasche führt, vergl. Fig. Seite 432. Die Röhre ist bis zum Hahn mit Quecksilber gefüllt. Sobald sich durch Beobachtung der Waschflasche ergibt, dass das Gas luftfrei ist, öffnet man *langsam* den Hahn, so dass die sinkende Quecksilbersäule das Gas ansaugt; dabei ist durch genügend rasche Entwicklung im Apparat stets ein Überdruck aufrecht zu erhalten, der unbenütztes Gas in die Waschflasche treten lässt, weil sonst das Zurücksteigen des Waschwassers oder das Eindringen von Luft durch die Sicherheitsröhre der Entwicklungsflasche zu befürchten ist.

Ist die Röhre mit dem Gas gefüllt, so schliesst man den Hahn, und entfernt den Brenner vom Gasentwicklungsapparat; wenn die Entwicklung nachlässt, so sinkt der Druck und es tritt Luft durch die Sicherheitsröhre ein, aber ein Entweichen von Gas in die Atmosphäre findet niemals statt. Mit dem abgeschlossenen Gasvolum kann man dann in Ruhe die beabsichtigten Experimente anstellen. Die Gasauffangröhre mit T-Stück und Hahn wird von der Firma *Werthemann, Botty & Co.* in Basel angefertigt.

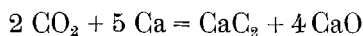
2. Darstellung von Calciumcarbid ohne elektrischen Ofen.

*K. Brunner*¹⁾ hat einen hübschen Versuch beschrieben, um den Kohlenstoffgehalt des Kohlendioxyds sichtbar zu machen, indem man eine Mischung von gepresstem Kohlendioxydschnee und Magnesiumpulver abbrennt und den Rückstand von Kohlenstoff und Magnesia in ein Reagenzglas mit Salzsäure wirft, wobei sich tiefschwarze Kohle abscheidet. Er gibt an, dass der Versuch sich auch mit Aluminiumpulver durchführen lasse, aber weniger gut, weil ein Teil des Aluminiums Aluminiumcarbid bildet.

Wählt man als Metall Calcium, dessen Verwandtschaft zum Kohlenstoff noch grösser ist, so wird die Carbidbildung zur Hauptreaktion. Auf eine Unterlage von zusammengepresstem

¹⁾ B. 38, 1432 (1905).

Kohlendioxydschnee in einem eisernen Schälchen bringt man gepulvertes Calcium (die käuflichen, zu groben Calciumspähne kann man in einer Reibmühle zerkleinern), mischt es mit lockerem Kohlendioxydschnee, und wirft dann etwas an der Luft zum Brennen erhitztes Calciummetall darauf. Ein prasselndes Geräusch und lebhaftes helles Funkensprühen begleitet die heftige Reaktion, als deren Ergebnis sich graugelbe zusammenhängende Brocken finden, die manchmal am Boden der Eisenschale kleben. Man wirft die Stücke in ein Reagenzglas, übergiesst mit wenig Wasser und verschliesst mit einem Kork, der ein ausgezogenes Glasrohr trägt. Das entweichende Gas brennt mit gelbgesäumter, weisser Flamme, die an einem kalten Porzellantiegeldeckel einen starken Russfleck gibt. Entfernt man den Stopfen, so ist sowohl der Geruch von Acetylen, als der von Ammoniak erkennbar, und ein rotes Lackmuspapier wird prompt gebläut. Um die Nitridbildung möglichst hintanzuhalten, ist es vorteilhaft, mit einem grossen Überschuss von Kohlendioxyd über die nach der Gleichung



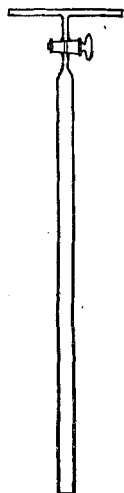
geforderte Menge zu arbeiten. Größere Calciumstückchen reagieren nur oberflächlich mit dem Kohlendioxyd, und verdünnen nachher das Acetylen so stark mit Wasserstoff, dass die Flamme nicht mehr russt.

Die Reaktion mit Calciummetall und Kohlendioxyd ist schon von *H. Moissan*¹⁾ gründlich untersucht und von *O. Ohmann*²⁾ als Vorlesungsversuch ausgestaltet worden, aber stets wurde nur mit dem verdünnten gasförmigen Kohlendioxyd gearbeitet, was die Notwendigkeit längeren Erhitzens in einer Röhre mit sich bringt, und den Verlauf der Reaktion so stark verlangsamt, dass die Carbidbildung nur neben reichlicher Kohlenstoffabscheidung verläuft.

Basel, Anorganische Abteilung der Chemischen Anstalt,
September 1917.

¹⁾ C. R. **127**, 584 (1898).

²⁾ Z. f. phys. u. chem. Unterricht **19**, 83 (1906).



Zur Frage des Zusammenhangs von Diastase, Peroxydase und Katalase

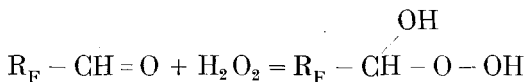
von

H. Maggi.

(24. IX. 18.)

Gestützt auf Beobachtungen¹⁾ im Laboratorium für physikalisch-chemische Biologie der Universität Bern über den abnorm raschen Verlauf der Katalasereaktion bei Pilzsäften, bei denen eine Peroxydasereaktion nicht nachgewiesen werden kann, und über die Schädigung, welche die Peroxydasereaktion dadurch erleidet, dass vor dem Zusatz des Chromogens (Benzidin) die betreffenden Säfte mit Wasserstoffsuperoxyd in Berührung bleiben, hat Fräulein Dr. *Woker* eine Hypothese entwickelt, die den bisher bekannten, scheinbar widerspruchsvollen Tatsachen über die angegebenen Fermentwirkungen gerecht zu werden sucht.

Danach würde ein gemeinsames Grundprinzip für die angeführten, den Oxydationsfermenten zugerechneten Enzyme, sowie für die sog. Reduktasen oder Hydrogenasen, deren Bedeutung, wie schon der Name sagt, in der Beschleunigung von Reduktionsvorgängen liegt, anzunehmen sein. Dieses Grundprinzip wäre ausgezeichnet durch das Vorhandensein der Aldehydgruppe, welche ja aus verschiedenen Gründen in der Einzahl oder Mehrzahl den Fermenten zugeschrieben wird. Durch Addition von Wasserstoffsuperoxyd an die Aldehydgruppe würde gemäss der Gleichung



ein sekundäres Peroxyd von stärkeren oxydativen Fähigkeiten als sie das Wasserstoffsuperoxyd besitzt, gebildet, und dieses würde nun den energischen, als Peroxydasewirkung in die Erscheinung tretenden Oxydationseffekt gegenüber den verschiedensten Chromogenen etc. vermitteln. Andererseits würde aber das sekundäre Peroxyd auch mit dem überschüssigen Wasser-

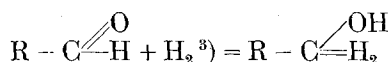
¹⁾ *Woker*, Z. f. allg. Physiol. **16**, 346 (1914); B. **47**, 1026 (1914); *Begemann*, Inaug. Dissert. Bern, (*Pflügers Arch.*) (1915).

stoffsuperoxyd unter gegenseitiger Zerstörung (unter Sauerstoffentwicklung) in Reaktion treten, wie dies für die Wechselwirkung von Peroxydasen mit Wasserstoffsuperoxyd charakteristisch ist. Dies wäre aber nichts anderes als die Katalasereaktion. Von der Geschwindigkeit dieser gleichzeitig nebeneinanderverlaufenden Reaktionen hängt es ab, welche von ihnen das Übergewicht erlangt, wobei die beiden Grenzfälle einer sehr rasch vor sich gehenden Katalasereaktion bei sehr langsam verlaufender Peroxydasereaktion oder umgekehrt neben allen andern Variationen der fraglichen Geschwindigkeiten erfüllt sein können, je nach der Natur der die eine oder die andere Reaktion beschleunigenden oder verzögernden Begleitstoffe. Wird aber in dem einen oder dem andern Grenzfall das beiden Vorgängen gemeinsame aldehydische Prinzip durch die sehr rasch verlaufende eine Reaktion verbraucht, ehe die andere Zeit zu ihrer Entwicklung findet, so ist der letztern eben die Möglichkeit, sich Geltung zu verschaffen, genommen. Man wird dann bei den Pilzsäften nur eine Katalasereaktion bei fehlender Sauerstoffübertragung beobachten, oder es fehlt umgekehrt die erstere Reaktion und nur die Peroxydasewirkung wird beobachtet. Dadurch erhält das gegensätzliche Verhalten des Tabakblätterrauszuges, welches *Loew*¹⁾ beobachtete, seine Deutung. Während in wässriger Lösung die Wasserstoffsuperoxydzersetzung so rasch erfolgt, dass der Peroxydasereaktion das Substrat, von dem sie zehrt, durch die konkurrierende Katalasereaktion entzogen ist, ehe sie zur Wirkung gelangt, lässt sich durch künstliche Unterdrückung der Katalasereaktion durch Alkoholzusatz die Chromogenoxydation zum Vorschein bringen. Fehlt das Wasserstoffsuperoxyd, so kann die Aldehydgruppe die ihr eigentümlichen Reduktionswirkungen ausführen. Sie tritt dann als Reduktase in Kraft, eine Wirkung, die ich gemeinsam mit Fräulein Dr. *Woker*²⁾ als eine Wasserstoffabspaltung aus der Aldehydgruppe betrachte, da wir auch an dem später noch eingehend besprochenen einfachsten Modell für eine Reihe verschiedenartigster Fermente, dem Formaldehyd, eine Hydrierung von Schwefel zu Schwefelwasserstoff, wie sie den Hydrogenasen eigentümlich ist, beobachten konnten.

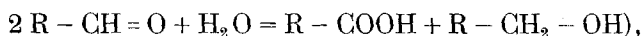
¹⁾ *Loew*, Rep. of the U. S. Depart. of Agricult. **1899**, Nr. 68; *Pflügers Archiv* **100**, 332 (1903).

²⁾ *B.* **50**, 1189 (1917).

Immerhin wäre die Aldehydgruppe auch ohne Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd oder einem andern Peroxyd zu Oxydationswirkungen befähigt, wie ich mit Fräulein Dr. *Woker*¹⁾ gezeigt habe, da zahlreichen Oxydationen, im Sinne der schönen Theorie von *Wieland*²⁾, eine Dehydrierungsreaktion zu Grunde liegt. Dehydrierend könnte aber gerade die Aldehydgruppe wirken (und somit die durch dieselbe ausgezeichneten Fermente) vermöge ihrer Tendenz, durch Wasserstoffbindung in die alkoholische Gruppe $\text{CH}_2\text{—OH}$ überzugehen:



Mit diesem Mechanismus der Aldehydgruppe haben wir die Aldehydmutasewirkung (Beschleunigung der *Cannizaroschen* Reaktion der Aldehyde:



die Alkoholoxydation durch das Ferment der Essigbakterien, die Salicylaldehydasewirkung (Oxydation des Salicylaldehyds zu Salicylsäure) und andere sog. Direktoxydasewirkungen⁴⁾ in Zusammenhang gebracht, welch letztere Reaktionen schon *Wieland* (l. c.) auf eine Dehydrierung durch das Ferment zurückgeführt hat. Doch in den genannten Fällen handelt es sich um Reaktionen, die noch in das Wirkungsgebiet der Oxydations-Reduktionsfermente fallen. Bei der Diastase dagegen würde im Falle eines Zusammenhanges der hydrolysierenden und der peroxydierenden bzw. Wasserstoffsuperoxyd katalysierenden Eigenschaft ein seinem Mechanismus und seiner Funktion nach völlig verschiedenartiges Prinzip in dasselbe System hineingezogen, ein Umstand, der noch weit mehr Bedenken gegen eine Identifizierung Raum gewährt, als bei den Oxydations-Reduktionsfermenten. Daher hat sich auch hier zuerst das Bestreben, eine Trennung durchzuführen, geltend gemacht. Für die Wasserstoffsuperoxyd zersetzende Fähigkeit der Diastase fand *Jacobson*, dass beim vorsichtigen Erhitzen und beim Aussalzen (mit Natriumsulfat) zunächst die katalytische Wirkung gegenüber Wasserstoffsuperoxyd erlischt, während die diastatische erhalten bleibt, und dass es

¹⁾ B. 50, 1321 ff. (1917).

²⁾ *Wieland*, B. 45, 484, 679, 2606 (1912); 46, 3327 (1913).

³⁾ Aus irgend welchem oxydablen (dehydrierbaren) Substrat.

⁴⁾ B. 50, 1324–1327 (1917).

gelingt, die Wasserstoffsuperoxyd katalysierende zu erschöpfen, ohne dass der diastatische Effekt verloren geht. *Jacobson*¹⁾ folgte daher aus seinen Versuchen: „dass Verlust des Vermögens, Wasserstoffsuperoxyd zu katalysieren, durchaus nicht den Verlust der spezifischen Fermentwirkung bedingt. Beide Eigenschaften sind trennbar, gehen und verschwinden nicht zusammen“. Mit dieser Arbeit *Jacobsons* schien die Frage, ob die von *Schönbein* an der Diastase festgestellten Eigenschaften der Wasserstoffsuperoxydzerlegung ihrem Molekül eigentümlich sei, oder auf einer anhaftenden Verunreinigung mit einem besonderen Wasserstoffsuperoxyd katalysierenden Ferment (*Loews* Katalase) beruhe, im letzteren Sinne entschieden, und da die damalige Forschung auch auf dem Boden stand, die Wasserstoffsuperoxydzerlegung sei zugleich ein Mass für die Sauerstoffübertragung aus dieser Quelle, so wurde ohne weiteres auch für die Peroxydasewirkung eine Abtrennung von der Diastase für notwendig befunden. Diese Auffassung hatte sich so sehr eingelebt, dass man die Diastase auf ein Zusammengehen ihres spezifisch diastatischen und ihres peroxydierenden Effekts auch dann nicht besonders prüfte, als die Ergebnisse der Forschung für eine prinzipielle Verschiedenheit von „Peroxydase“ und „Katalase“ sprachen.

Hielt ich es nun auch für wahrscheinlich, dass Peroxydase- und Katalasewirkung auf ein und demselben Grundprinzip basieren, im Sinne der im vorigen skizzierten *Wokerschen* Theorie, so schien es mir trotzdem nicht überflüssig zu sein, die Identitätsfrage von Diastase und Peroxydase nochmals in Erwägung zu ziehen. Denn einmal konnten durch die Kombination von Peroxydase- und Katalasewirkung mit dem diastatischen Effekt besonders komplizierte Bedingungen geschaffen sein, die dem Peroxydase-Katalasesystem allein nicht zukommen und die daher ein eingehendes Studium verlangten. Ferner war aber auch die Frage zu prüfen, ob die Befunde *Jacobsons* notwendig nur durch die Annahme zweier Enzyme gedeutet werden können, eine Frage, auf die ich nach Besprechung der Theorie der Diastasewirkung zurückkommen werde. Zu Zweifeln an der Berechtigung der Abtrennung des spezifischen diastatischen Enzyms von seinen peroxydierenden Eigenschaften gaben endlich auch die kapillaran-

¹⁾ *Jacobson*, H. 16, 340 (1892).

lytischen Untersuchungen von *Grüss*¹⁾ Veranlassung, welche ein vollständiges Zusammenfallen der Diastase- und Peroxydasezonen des Kapillarisationsfeldes dartaten. Was die Wasserstoffsuperoxyd zersetzenden Eigenschaften der Diastase anbetrifft, so habe ich dieselben experimentell nicht besonders untersucht, da es sich hier noch mehr als in den Fällen, wo ausser der Wasserstoffsuperoxyd katalysierenden nur die peroxydierende Fähigkeit vorhanden ist, um eine Nebenerscheinung handeln musste. Diastasen verschiedenen Ursprungs verhalten sich sehr ungleichartig in Bezug auf die Entwicklung der katalytischen (Wasserstoffsuperoxyd zersetzenden) Fähigkeit. Sie ist nach *Loew*²⁾ sehr ausgeprägt bei der Takadiastase, schwach dagegen bei der Malzdiastase, und bei einer Pankreasdiastase fehlte sie vollkommen. Wie bei den Versuchen von *Jacobson* war also auch hier kein Parallelismus vorhanden, Tatsachen, die aber sowohl durch ein besonderes Enzym, wie durch die ungleiche Konkurrenz mit der peroxydierenden oder der diastatischen Reaktion, oder beider, ihre Erklärung finden können (s. im folgenden). Dass es sich hier in der Tat um analoge Verhältnisse handelt wie bei der Konkurrenz der Wasserstoffsuperoxyd zersetzenden und der Sauerstoff übertragenden Fähigkeit, wobei das Übergewicht durch die betreffenden von verschiedenen Bedingungen abhängigen Reaktionsgeschwindigkeiten bestimmt wird, legt auch ein Befund von *Grüss*³⁾ nahe, der beim direkten Übergiessen von etwas Diastase mit Wasserstoffsuperoxyd Sauerstoffentwicklung erhielt, während die gleiche Menge Fermentpräparat im Wasser gelöst mit Wasserstoffsuperoxyd keine Sauerstoffentwicklung, wohl aber augenblicklich Blaufärbung von Guajak ergab.

Diese neben dem Diastaseeffekt einherlaufende Wechselwirkung der „Peroxydase“ und „Katalasereaktion“ zeigte aber auch die grossen Schwierigkeiten an, mit denen eine Prüfung des diastatischen und des peroxydierenden Prinzips auf ihre Identität zu rechnen hatte. Wurde nicht gleichzeitig auch der Ausfall der „Katalasereaktion“ berücksichtigt, so waren die Ergebnisse ohne jeden Wert. Aber auch unter Berücksichtigung der letztgenannten Reaktion wurden durch die schon erwähnten

¹⁾ Biologie und Kapillaranalyse der Enzyme, Verlag *Bornträger* (Berlin 1912).

²⁾ *Loew*, Rep. of the U. S. Depart. of Agricult. 1899, No. 68.

³⁾ *Grüss*, l. c. S. 81.

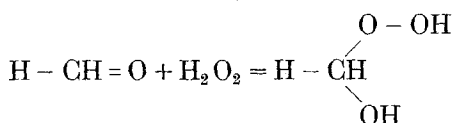
Wechselbeziehungen der diastatischen Wirkung mit den beiden übrigen ungemein komplizierte schwer zu beurteilende Verhältnisse geschaffen. Da zudem durch *Grüss's* kapillaranalytische Befunde an natürlichem Material schon ein wesentliches Argument zu gunsten der Zusammengehörigkeit des diastatischen und des peroxydierenden Prinzips bezeichnet worden war, so versuchte ich auf einem völlig andern Wege gleichsam synthetisierend der Frage näher zu kommen, die dem analytischen Vorgehen so schwer zugänglich erschien. Es handelte sich darum, eine einfache organische Substanz, bei der Störungen von Seiten eines unkontrollierbaren Gemisches von Begleitstoffen ausgeschaltet waren, aufzufinden, die zugleich als Peroxydase und als Diastase zu fungieren vermochte. Der Stoff musste so einfach als möglich konstituiert sein, um event. die beiden Wirkungen nur auf eine einzige Gruppe zurückführen zu können. Nach den Versuchen von *Grüss* blieb natürlich immer noch die Möglichkeit, dass Diastase- und Peroxydasewirkung durch verschiedene Gruppen, die aber am selben Molekül haften, vermittelt würden, und *Grüss* hatte aus seinen Versuchen auch nur diesen Schluss gezogen. Es stand jedoch der Annahme, dass dieselbe Gruppe Träger der beiden Wirkungen sei, theoretisch nichts entgegen. In diesem Fall allein könnte von völliger Identität gesprochen werden. Versuche an geeigneten Stoffen mit nur einer in Frage kommenden Gruppe konnten über die beiden möglichen Auffassungen entscheiden.

Der Formaldehyd als Peroxydasemodell.

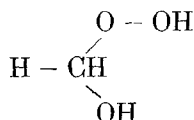
Meine Versuche knüpfen an an Untersuchungen aus dem hiesigen Laboratorium für physikalisch-chemische Biologie¹⁾, bei welchen sich herausgestellt hatte, dass der Formaldehyd die Rolle einer Peroxydase zu übernehmen vermag. Während er für sich allein, wie dies auch für die ächten Peroxydasen charakteristisch ist, nicht instande ist, Oxydationen zu vermitteln, erlangt er diese Fähigkeit, wenn er mit Wasserstoffsuperoxyd oder einem andern geeigneten Peroxyd in Berührung gebracht wird. Demzufolge ist der Formaldehyd instande, die klassische *Schönbeinsche* Reaktion, die Blaufärbung der mit ozonisiertem Ter-

¹⁾ *Woker*, B. **47**, 1024 (1914); Z. f. allg. Physiol. **16**, 350 (1914); Arch. Gen. [4] **39**, 410—412 (1915).

pentinöl versetzten Guajak tinktur, sowie des Benzidin-Wasserstoffsperoxydgemisches¹⁾, die violette Färbung der mit Wasserstoffsperoxyd versetzten Mischung von p-Phenylendiamin und Guajakol, die Blaufärbung von Jodkaliumstärke, die Entfärbung von Indigolösung, die Weiteroxydation von zuvor aus dem Chromogen gebildeten Farbstoffen usw. zu geben. Diese eigenartigen Erscheinungen beruhen nach Frl. Dr. *Woker* auf der Bildung eines sekundären Peroxyds von stärker oxydierenden Eigenschaften, als sie das Wasserstoffsperoxyd und das Peroxyd des ozonisierten Terpentins besitz, so dass Oxydationen von Chromogenen zum Farbstoff, von Farbstoffen zu farblosen Oxydationsprodukten und ähnliche Reaktionen viel rascher vor sich gehen als in Gegenwart des Wasserstoffsperoxyds oder des ozonisierten Terpentins allein. Die Bildung des sekundären Peroxyds vollzieht sich folgendermassen:



Geradeso wie dies für die natürlichen Peroxydasen angegeben wurde, wird also die doppelte Bindung C=O der Aldehydgruppe gelöst unter Addition eines H des Wasserstoffsperoxyds an das Sauerstoffatom und des Restes -O-OH an das Kohlenstoffatom. Das sekundäre Peroxyd



ist ferner gemäss dieser Theorie als Ursache der Gasentwicklung anzusehen, welche Formaldehyd mit Wasserstoffsperoxyd zusammengebracht, erzeugt, so dass also auch nach dieser Richtung die grosse Ähnlichkeit nicht zu verkennen ist, welche zwischen dem natürlichen Peroxydase- und Katalaseprinzip und dem Formaldehyd besteht. Diese Analogie war wohl am einfachsten so zu deuten, dass der Formaldehyd eine Gruppe besitzt, der eine gleiche oder sehr ähnlich konstituierte Gruppe des Fermentmole-

¹⁾ *Woker*, Z. f. allg. Physiol. **16**, 350 (1914); B. **47**, 1027 (1914); Arch. Gen. [4] **39**, 412 (1915).

küls entsprechen muss. Der Natur der Sache nach kann dies aber nur die Aldehydgruppe sein, die ja auch den Fermenten zugeschrieben wird.

Die Fragestellung (welche meiner Arbeit zugrunde liegt) spitzte sich also entsprechend den vorigen Ausführungen folgendermassen zu:

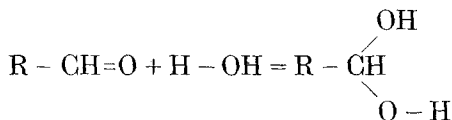
Kann die Aldehydgruppe ausser peroxydierenden und Wasserstoff-superoxyd katalysierenden Wirkungen diastatische vermitteln, und ist auch der einfachste Repräsentant der Aldehyde, der Formaldehyd, hiezu instande?

So sehr eine derartige Fragestellung auch im ersten Augenblick befremden mag, so war sie doch keineswegs theoretisch ausgeschlossen. Das Vorhandensein unbeständiger Aldehydhydrate konnte in der Tat die Veranlassung von Wasser-übertragenden Fähigkeiten sein, wie sie die diastatische Wirkung zur Voraussetzung hat. An das Wesen der fermentativen Hydrolysen sind zwar nur wenige Forscher herangegangen. Bei der Unkenntnis über die Natur der Fermente musste die Inangriffnahme dieses Problems um so schwieriger erscheinen, als selbst die analogen Hydrolysen unter dem beschleunigenden Einfluss so einfacher Agentien wie der Wasserstoffionen einer Erklärung vorläufig unzugänglich waren. Man legte daher das Hauptaugenmerk zunächst auf die Untersuchung der Gesetze, nach welchen sich die Wirkung der Fermente vollzieht. Immerhin ist von drei der grössten Forscherauf biologisch-chemischem Gebiete, von *M. Traube*¹⁾, *Hüfner*²⁾ und *Nencki*³⁾ in der zweiten Hälfte des vorigen Jahrhunderts eine bestimmtere Auffassung über das Zustandekommen hydrolytischer Wirkungen der Fermente geäussert worden, deren Kernpunkt in der Annahme besteht, dass das betreffende Ferment das Wasser in vermehrter Masse in seine Bestandteile zerlege⁴⁾,

¹⁾ *M. Traube*, Theorie der Fermentwirkungen (Berlin 1858); *Fehlings* Handwörterbuch **3**, 220. ²⁾ *Hüfner*, J. pr. [2] **5**, 372 (1872). ³⁾ *Nencki*, Die Lehre von den fermentativen Gerinnungserscheinungen, Dorpat 1876; *Fehlings* Handwörterbuch **3**, 220 (1878); s. auch *Wallach*, B. **10**, 2125 (1877).

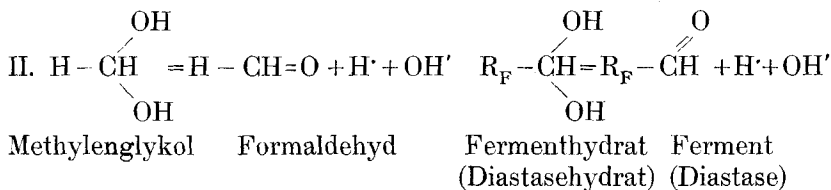
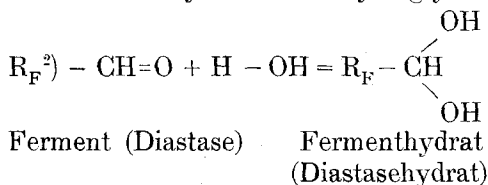
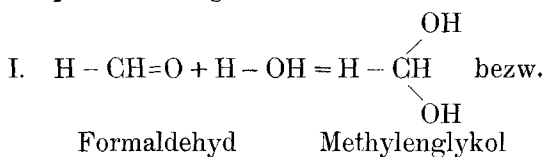
⁴⁾ So sagt *Hüfner*, „dass das Ferment eine bestimmte Dissociation der Wassermoleküle und zwar in H und OH befördere“, und auch *Nencki* erklärte den Einfluss der Fermente durch eine ihnen innewohnende Fähigkeit, das Wasser in H und OH zu spalten. Nach der ältern Ansicht von *Traube* würde das Ferment eine Wasseraufnahme bewirken auf dem Wege, dass es gemeinsam mit einem Substratkomplex das Wasser zerlegt. Der Sauerstoff des Wassers sollte dann vom Ferment, der Wasserstoff des Wassers vom Substratkomplex aufgenommen werden.

die dann von der zu hydrolysierenden Substanz aufgenommen würden. Der Übergang der Aldehydgruppe in die Aldehydhydratgruppe geht nun aber gerade mit einer Spaltung des Wassers in seine beiden Komponenten H' und OH' einher, insofern als sich H' und OH' im Aldehydhydrat an verschiedenen Stellen inseriert vorfinden:



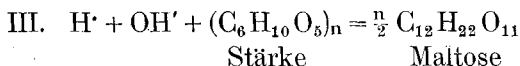
Da nun die Aldehydhydrate mit wenigen Ausnahmen unbeständig sind, so spalten sich bei der Rückbildung des Aldehyds H' und OH' wiederum ab und in dem kürzeren oder längeren Intervall, das zwischen ihrem Freiwerden und ihrer Wiedervereinigung zu Wasser liegt, können sie durch die Moleküle einer hydrolytisch spaltbaren Substanz wie Stärke abgefangen werden und deren Hydrolyse bedingen¹⁾.

Der Mechanismus, der bei den aldehydischen Fermenten wie bei deren einfachstem aldehydischen Modell, dem Formaldehyd, die Beschleunigung von Hydrolysen bewerkstelligt, wäre demnach als intermediäre Wasseraddition und Wiederabspaltung zu deuten, entsprechend folgenden Formeln:

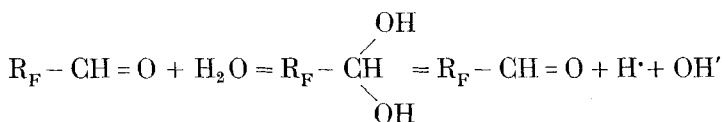


¹⁾ s. Woker, B. **49**, 2312 (1916).

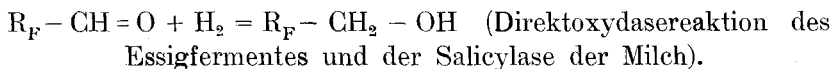
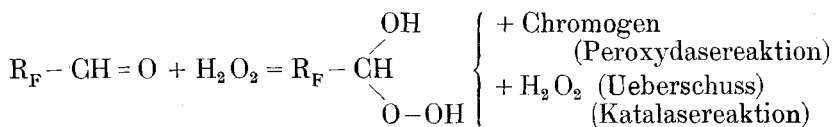
²⁾ R_F bedeutet das unbekannte Radikal, welches mit der Aldehydgruppe des Ferments verbunden ist.



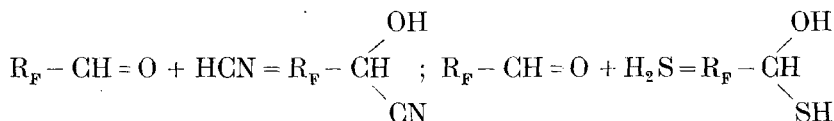
Die diastatische Spaltung durch ächte Diastase wie durch Formaldehyd und vielleicht noch andere fermentative Hydrolysen könnte also in demselben Additionsvermögen der Aldehydgruppe ihre Ursache besitzen, das im vorigen gegenüber einigen andern Substanzen skizziert worden ist. Eine Anzahl spezifischer Fermentreaktionen würde nach dieser Auffassung nur als eine Erweiterung der bekannten Aldehydadditionsreaktionen erscheinen. Im Zusammenhang mit den frühern Ausführungen seien die für die hier interessierenden Fermente in Frage kommenden Aldehydadditionsreaktionen im folgenden zusammengestellt:



(Hydrolysierende Fermente, spez. Diastase)

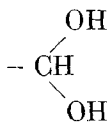


Die Tatsache, dass ausgesprochene Fermentgifte solche Substanzen sind, die das Vermögen besitzen, sich an die Aldehydgruppe anzulagern, gewinnt in diesem Zusammenhang an Bedeutung, denn sobald ein Stoff wie Blausäure oder Schwefelwasserstoff die Tendenz besitzt, sich an die Aldehydgruppe zu addieren, wird eben die die betreffende Fermentwirkung vermittelnde Gruppe durch die Überführung in eine indifferente Gruppe z. B. nach den Gleichungen:



ihrem Wirkungsfeld entzogen, d. h. funktionsunfähig gemacht. Aus diesem Grunde erklärt es sich auch, dass zwischen den oben

genannten Fermentwirkungen nicht selten ein gewisser Antagonismus konstatiert werden kann. Denn wenn durch H_2O -Anlagerung die diastatische Wirkung vermittelt wird, so kann die von der H_2O -Anlagerung betroffene Aldehydgruppe nicht zugleich H_2O_2 anlagern und damit ihrer peroxydierenden oder H_2O_2 katalysierenden Fähigkeit genügen. Es zeigt dies, wie vorsichtig man damit sein muss, als Kriterium für die Identität fermentativer Prinzipie einen Parallelismus in der Wirkung anzunehmen. Auch für die Versuche *Jacobsons*, aus denen der so folgenschwere Schluss gezogen worden ist, dass das diastatische Prinzip von dem H_2O_2 spaltenden zu trennen sei, kann der angeführte Einwand erhoben werden, und nur eine eingehende Differentialuntersuchung dürfte daher die Frage der Identität endgültig entscheiden. Da eine solche Untersuchung über den Rahmen meiner Arbeit hinausgeht, begnüge ich mich damit, die drei wichtigsten Tatsachen, welche *Jacobsons* Arbeit zu Tage gefördert hat, hier im Licht der vorhin skizzierten Theorie nochmals zu diskutieren. Dabei muss unter Voraussetzung einer Identität des Grundprinzips zunächst in Rechnung gezogen werden, dass sich im System Ferment + Wasser + Wasserstoffsuperoxyd die einzelnen Fermentmoleküle in einem ungleichartigen Zustand befinden können, wodurch ein verschiedenes Verhalten derselben bedingt und damit das Vorhandensein zweier Prinzipie vorgetäuscht werden kann. In dem fraglichen System würden im allgemeinen nebeneinander bestehen Fermentmoleküle, deren Aldehydgruppe unverändert ist; Fermenthydratmoleküle, die statt der $-\text{CH}=\text{O}$ Gruppe, deren Hydratform



tragen; und endlich Fermentmoleküle, in denen die Aldehydgruppe durch Anlagerung von Wasserstoffsuperoxyd in die Peroxydform übergegangen ist. Es müsste nun ein merkwürdiger Zufall sein, wenn sich die ursprüngliche aldehydische Grundform und ihre beiden Umwandlungsprodukte auf der ganzen Linie gleichartig verhalten würden. Ungleiche Temperaturempfindlichkeit, ungleiche Aussalzbareit durch Natriumsulfat und andere mögliche, aber von *Jacobson* nicht besonders genannte Differenzen sind zum mindesten zu erwarten von Stoffen von so ungleichem

Charakter wie Peroxyd und Aldehyd bzw. Aldehydhydrat und es entspricht nur der grössern Labilität, wenn durch Temperaturerhöhung und durch Stoffe, welche aussalzend wirken, die peroxydierten Fermentmoleküle schon zu einer Zeit betroffen werden, wo die wasserübertragende (diastatische) Wirkung der Aldehyd- bzw. Aldehydhydratmoleküle noch fortbesteht.

Noch selbstverständlicher erscheint im Sinne dieser Auffassung die frühere Erschöpfung der „katalytischen Kraft“. Denn diese muss sistieren, sobald entweder alles Wasserstoffsuperoxyd oder alles Aldehydperoxyd durch deren gegenseitige Wechselwirkung vernichtet worden ist. Nicht betroffen würden aber dadurch die Fermentmoleküle, deren Aldehydgruppe durch die Wasseranlagerung zur Addition von Wasserstoffsuperoxyd nicht mehr befähigt waren und demgemäss noch Träger unveränderter diastatischer Wirkung sein können, wenn der Wasserstoffsuperoxyd zerstörende Einfluss schon längst erloschen ist. Erst eine genaue Durchprüfung der Literatur kann hier dartun, wie viele scheinbar der Identitätstheorie zuwiderlaufende Tatsachen sich in der angegebenen Weise ganz einfach erklären lassen. Doch die Theorie bedurfte nichtsdestoweniger der Erhärtung durch das Experiment.

Die Kapillarisation von Formaldehyd-Stärkegemischen.

Diese noch viel zu wenig benutzte physikalisch-chemische Methode schien mir aus mehr als einem Grunde für die Untersuchung von Formaldehyd-Stärkegemischen besonders geeignet. Einmal hatte die Methode *Grüss* bei seinen Arbeiten über Diastase und Peroxydase die vorzüglichsten Dienste geleistet, und wie schon im vorigen erörtert worden ist, auf der ganzen Linie ein Zusammenfallen der Diastase- und Peroxydasezonen ergeben. Die Anwendung der Methode auf die Formaldehyd-Stärkegemische war daher in Bezug auf die Identitätsfrage von Interesse. Dann gab ferner die im allgemeinen mit abnehmender Molekülgrösse zunehmende Kapillarisationsfähigkeit ein Mittel an die Hand, die so kompliziert zusammengesetzten Reaktionsgemische, um die es sich bei der Einwirkung von Formaldehyd auf Stärke handelt, in ihre einzelnen Bestandteile zu trennen. Demgegenüber haftete der Methode gerade für die Anwendung auf meine Reaktionsgemische auch wieder mancher Mangel an, der mich veranlasst hat,

mich nur auf einige wenige Kapillarisationsversuche zu beschränken. Eine erste Fehlerquelle bildet der Stärkegehalt des zur Kapillarisation verwendeten Filtrierpapiers. Von einer ganzen Reihe daraufhin geprüfter Filtrierpapiere erwies sich nur eine Blaubandpapierprobe von *Schleicher* und *Schüll* und ein gewöhnliches graues Filtrierpapier als stärkefrei. Von ersterem stand mir jedoch zu wenig Material zur Verfügung, von letzterem musste ich abstrahieren, weil es die Zuckerreaktionen in beträchtlichem Masse gab. Ich musste daher zunächst das ganze zur Verwendung kommende Filtrierpapier zur Entfernung von Stärke, Dextrin und Zucker umständlichen Reinigungsoperationen unterwerfen, die wiederum von Nachteil für die physikalischen Eigenschaften der Papiere waren. Auf solchem gereinigten Papier, das in den Kapillarisator eingespannt war, versuchte ich nun zunächst eine Trennung der unveränderten Stärke, der Dextrine, des Zuckers und des Formaldehyds durchzuführen, indem ich auf das angefeuchtete Zentrum des Kapillarisationsfeldes den gut durchgemischten Reisstärke-Formaldehyd-Teig auftrug. Nach dem Trocknen wurde das Kapillarisationsfeld in drei Sektoren zerschnitten, deren einer mit Benzidin und Wasserstoffsuperoxyd auf die Peroxydasereaktion hin untersucht wurde, während die beiden andern Sektoren der Ermittlung der diastatischen Wirkung auf Grund der Jodreaktion und der *Fehlingschen* Zuckerprobe dienten.

Entsprechend der starken Kapillarisationsfähigkeit des Formaldehyds ergab der mit Wasserstoffsuperoxyd und Benzidin behandelte Sektor sofort eine intensive blaue Zone, welche das nur langsam sich bläuende Mittelfeld einschloss. Nach einiger Zeit war aus der Zone stärkster Blaufärbung eine Zone maximaler Entfärbung geworden, da das zunächst gebildete Benzidinblau unter den starken oxydativen Wirkungen des Formaldehydsuperoxyds der Weiteroxydation unter Bildung farbloser Oxydationsprodukte verfällt. Mit der aus dem Verhalten des Kapillarisationsfeldes gegenüber Wasserstoffsuperoxyd und Benzidin sich ergebenden Annahme einer Anreicherung der äussersten Zone des Feldes an Formaldehyd, stimmt auch das Verhalten des Feldes gegenüber Jod. Beim Behandeln des betreffenden Sektors mit einer verdünnten Jodlösung zeigt das innerste Feld eine blauviolette Farbe, die nach aussen hin rötlichen und braunen Nüancen

weicht. Dies hängt allerdings nicht nur mit der geringeren Einwirkungsdauer des Formaldehyds in den zentralen Partien und der längeren Einwirkungszeit in den peripheren Partien zusammen, sondern auch damit, dass die einfacher zusammengesetzten Dextrine rascher kapillarisiert als die hochmolekularen, und die unveränderte Stärke bleibt vollends zurück. Der dritte Sektor wurde durch Eintauchen in siedende *Fehlingsche* Lösung auf Verzuckerung geprüft, ergab jedoch wegen des Ineinandergreifens der auf die Dextrinzonen folgenden Zuckerzone mit den peripheren Teilen des Kapillarisationfeldes, in denen sich der Formaldehyd hauptsächlich angesammelt hatte, kein einwandfreies Resultat, da sich bei den Zuckerreaktionen verschiedene Störungen durch den Formaldehyd geltend machen, worüber ich an anderem Ort berichtet habe¹⁾. Noch auf einem andern Wege versuchte ich die Kapillarisation für Untersuchung der Stärke-Formaldehydreaktion heranzuziehen. Ich tränkte Filtrierpapier mit einer 1%igen Stärkelösung, spannte dasselbe nach dem Trocknen in den Kapillarisator und verbrachte auf die angefeuchtete Mitte einige Tropfen Formalin. Bei Verwendung von Reisstärkepapier konnte ich mit Formalin von Zimmertemperatur keine nennenswerte Veränderung erhalten, mit heissem Formalin dagegen zeigte sich die Mitte des Feldes bei der Prüfung mit Jod entfärbt, während die peripheren Partien die blaue Farbe der unveränderten Jodstärke ergaben. Da die Imprägnation der Filtrierpapierfasern mit der relativ schwer löslichen Reisstärke die freie Kapillarisation des Formaldehyds verhindert, so habe ich den Versuch mit Stärkepapier, welches mit einer 1%igen Lösung von löslicher Stärke (*Kahlbaum*) imprägniert war, wiederholt. Bei der Prüfung des in drei Sektoren zerschnittenen Kapillarisationfeldes erhielt ich auch hier bei der Peroxydaseprobe die intensivste und am raschesten einsetzende Reaktion in der äussersten Zone. Weit schwächer war der Ausfall der Peroxydasereaktion in der nächst inneren Zone, welche die maximale Cuprohydroxydabscheidung des Feldes zeigte und beim Behandeln mit Jodlösung als 3—4 mm breite Entfärbungszone (im Abstand von 3—4 cm vom Zentrum) in die Erscheinung trat. Ob der erwähnte schwächere Ausfall der Farbenreaktion mit Wasserstoffsuroxyd und Benzidin in der Zucker- bzw. Achroodextrin-reichsten Zone die Folge eines

¹⁾ Maggi und Woker, B. 50, 1331 (1917).

geringeren Formaldehydgehaltes, oder die Folge des grösseren Zuckerreichtums ist, vermag ich nicht zu entscheiden. Sicher ist nur, dass die Peroxydasereaktion des Formaldehyds durch Zucker ebenso gehemmt werden kann, wie umgekehrt die Zuckerreaktion durch Formaldehyd, wofür als Ursache offenbar die gegenseitige Bindung der beiden Reagentien anzusprechen ist. Dass auch die ächte fermentative Oxydasereaktion durch Zucker gehemmt wird, wie *v. Hunger*¹⁾ fand, zeigt nur, wie gross die zwischen solchen Fermenten und dem Formaldehyd bestehenden Analogien sind, die wohl kaum anders als durch die Annahme desselben wirksamen Prinzips, also der Aldehydgruppe, gedeutet werden können. Aber auch für die Beurteilung der Identitätsfrage von Oxydasen und Diastasen bildet die für beide Fermente festgestellte Hemmung durch Zucker ein wichtiges Moment. Die angegebene Hemmungswirkung liesse sich vielleicht auch umgekehrt als Argument dafür anführen, dass es sich in der fraglichen Reduktionszone nicht um Dextrin, sondern um Zucker handelt, wofür sonst nur die grössere Breite gegenüber der im übrigen damit zusammenfallenden Entfärbungszone bei der Prüfung mit Jodlösung spricht. Ein Mangel der Methode liegt in dem Umstand begründet, dass bei der erwähnten Versuchsanordnung die schon im kalten Wasser lösliche Stärke, die selbst nicht unerheblich reduziert, verwendet werden muss. Durch blosser Einwirkung der Flüssigkeit könnten sich daher im Kapillarisationsfeld dextrinreichere, stärker reduzierende, und dextrinärmere, schwächer reduzierende Auswaschungen bilden. Tatsächlich ergab auch ein mit demselben Papier angesetzter Kontrollversuch, bei welchem dieselbe Zahl Wassertropfen als im vorigen Fall Formaldehydtropfen auf die Mitte des Kapillarisationsfeldes aufgetropft wurden, ein ähnliches Bild, nur war die Reduktionszone etwas schmaler. Man muss daher, wenn aus dieser Kapillarisationsmethode bindende Schlüsse gezogen werden sollen, immer einen Kontrollversuch mit Wasser unter genau denselben Bedingungen neben dem Hauptversuch ansetzen. Bei den *Grüss*-schen Versuchen an natürlichen Säften fand ich keine derartigen Kontrollversuche angegeben, obschon lösliche Stärke zur Verwendung kommt. Es könnte daher dieser oder jener Befund von *Grüss* durch die erwähnte Fehlerquelle vorgetäuscht worden sein.

¹⁾ *v. Hunger*, über die reduzierenden Körper der Oxydase und Peroxydasereaktion, B. d. deutsch. bot. Ges. XIX. Heft 6.

Die Beobachtungen am Kapillarisationfeld, die im Vorigen beschrieben sind, werden, soweit sie durch den Ausfall der Jodreaktion auf die Bildung von Dextrinen und durch den Ausfall der *Fehlingschen* Probe auf eine Zuckerbildung aus Stärke schliessen lassen, gestützt durch das Verhalten von Stärke-Formaldehydgemischen im Reagensglas bei Jodzusatz, durch die Alkohol-fällung von Dextrinen aus eingeeengten Dialysaten von Stärke-Formaldehydgemischen und die Identifizierung des Koagulums als Dextrin durch Darstellung des Glukosazons¹⁾ nach stattgefundenener Inversion des Produktes, durch den positiven Ausfall einer Reihe von Zuckerproben, sowie durch viscosimetrische, dilatometrische und andere physikalisch-chemische Methoden. Auch ist die Verflüssigung der festen Stärke und die morphologisch und mikrochemisch darstellbare Veränderung des festen Stärkekorns verschiedener Provenienz für Formaldehyd und Diastase prinzipiell übereinstimmend.

*Die Nachbläuung der Formaldehyd-Stärkegemische
und ihre Deutung.*

So gross aber auch die Analogie im Verhalten des Formaldehyds und der Diastase gegenüber der Stärke ist, fällt es auf, dass sich beim Stehen der Reaktionsgemische ein Unterschied entwickelt. Die Formaldehyd-Stärkemischungen bläuen nach, d. h. sie durchlaufen allmähig im umgekehrten Sinn die Stufenfolge der Farbenänderungen, welche man beim Versetzen einer Stärkelösung mit Formaldehyd und Jodzusatz zu nach verschiedenen Zeiten herausgenommenen Proben beobachten kann, vorausgesetzt, dass die „Erythroextrinstufe“ nicht überschritten war. Der Unterschied ist allerdings kein prinzipieller, da *Reichert*²⁾ bei einer frühzeitig (Erythroextrinstufe) unterbrochenen Stärkespaltung mittelst Pankreatin ebenfalls Bläuung des Reaktionsgemisches beobachtet hat. Durch blosses Stehen kann also ein mit Jod versetztes Formaldehyd-Stärkereaktionsgemisch in längeren Zeiten dieselbe Veränderung erfahren, wie sie steigende Jodzusatze nach der von *Sahli*³⁾ beschriebenen Methode hervor-

¹⁾ Maggi und Woker, B. 51, 790 (1918).

²⁾ Reichert, Univ. Pennsylvania Medic. Bull. 23, 57 (1910).

³⁾ Sahli, Lehrbuch der klinischen Untersuchungsmethoden, letzte Auflage.

zurufen vermögen. Dies legt den Gedanken nahe, dass eine protrahierte Jodwirkung vorliegt von Seiten einer jodbindenden und Jod allmählig wieder abgebenden Substanz des Reaktionsgemisches. Als solche kommen in Betracht: einerseits der Formaldehyd, der sich mit den Dextrinen in das zur Verfügung stehende Jod teilt unter Bildung von Jodoform und verwandten Jod wieder abgebenden Jodderivaten, anderseits die Achroodextrine, deren aufgenommenes Jod, wenn sie selbst dem weiteren Abbau verfallen, dieselbe Rolle im Reaktionsgemisch zu übernehmen vermag, wie das frisch hinzugesetzte Jod. Dass der Formaldehyd in der Tat jodbindend wirkt, habe ich nicht nur aus dem bisweilen beim Stehen der mit Jod versetzten Reaktionsgemische auftretenden Jodoformgeruch geschlossen, sondern aus vergleichenden Beobachtungen an bei verschiedenen Temperaturen und ungleich lang sich selbst überlassenen Gemischen, bei denen die Reihenfolge des Stärke-, Jod- und Formaldehydzusatzes variiert wurde. Es zeigte sich, dass der Formaldehyd zur Jodbindung nach Massgabe der Reaktionstemperatur und -Zeit befähigt ist. Nach Zusatz von Stärke zu einer Mischung von Jod und Formaldehyd war die Blaufärbung geringer, als wenn dieselbe Menge Jod mit der gleichen Stärkequantität ohne Formaldehydzusatz zur Reaktion kam. Ausser der Bindung an Formaldehyd kommt allerdings auch die mit steigender Temperatur rasch zunehmende Zerstörung des Jods durch Oxydation in Betracht. Die typischen Farbennüancen der Stärkespaltgemische konnten durch die Bindung des Jods an Formaldehyd begreiflicherweise nicht erzeugt werden, so dass meine Beobachtungen über die Reaktionen der Formaldehyd-Stärkegemische mit Jod nur in einer vorausgegangenen Veränderung des Stärkemoleküls durch den Formaldehyd ihre Erklärung finden.

Anders dagegen ist es bei der analogen Einwirkung des Formaldehyds auf Glykogen und auf die niedrigeren Dextrine. Da es sich hier nur um eine Abschwächung, nicht aber um eine typische Änderung der Farbe handelt, ist es nicht leicht zu entscheiden, welches der Anteil ist, den der Bindungs- und Zerstörungsvorgang des Jods an dieser Abschwächung trägt, und welches demgegenüber der Anteil ist, der auf die Einwirkung des Formaldehyds auf das Glykogenmolekül gesetzt werden kann. Daher kommt den Jodmethoden für die Frage der Aufspaltung

des Polysaccharidmoleküls bei der Stärke weit mehr Bedeutung zu als beim Glykogen.

Im vorigen ist nur die Jodbindung und Wiederabgabe durch den Formaldehyd für die Nachbläuung eingehend in Betracht gezogen worden. Nun wird aber das Jod, wie erwähnt, auch durch die Dextrine des Reaktionsgemisches gebunden. Dieses Jod kann frei werden, wenn eine weitere Aufspaltung derselben stattfindet. Bei der Wirkung natürlicher diastatischer Fermente kommt eine solche Aufspaltung kaum in Frage, da die geringen Mengen des Fermentes sofort durch die Jodierung, welche dasselbe erleidet, inaktiviert werden. Beim Formaldehyd dagegen, der in viel grösseren Quantitäten vorhanden sein muss, um eine nennenswerte Wirkung auszuüben, reichen die vorhandenen Jodmengen im allgemeinen nicht zu seiner völligen Jodierung hin, oder es bedarf zum mindesten bis zu seiner Ausschaltung durch den angeführten Prozess einer gewissen Zeit, während welcher die Wirkung des Formaldehyds auf die vorhandenen Kohlehydrate und deren Jodadditionsprodukte, welche ebenfalls eine — allerdings langsamere — Veränderung zu erleiden scheinen, noch fort-dauert. Das hierdurch freiwerdende Jod wird sich nun ebenso verhalten, wie das zugesetzte, oder das aus Formaldehydjodierungsprodukten stammende, d. h. es wird zur Absättigung noch vorhandener Dextrine verbraucht, und wie dies bei der Jodierungsmethode nach *Sahli* beschrieben worden ist, durchläuft daher das Gemisch successive die roten, violetten bis blauen Nüancen. Dass die blaue Jodstärkefärbung allmähig auch von selbst, ohne erneuten Jodzusatz erreicht wird, könnte vielleicht noch durch einen dritten, die beiden erstgenannten Faktoren unterstützenden begünstigt werden: durch die abbauende Wirkung des Formaldehyds gegenüber den nicht jodierten Achroodextrinen. Aber man müsste dann voraussetzen, dass sich dieser Abbau rascher vollzieht, als die wohl ebenfalls noch vor sich gehende Dextrinneubildung aus der vorhandenen Stärke, und dies wäre eine Voraussetzung, für welche mir Beweise fehlen. Ich möchte mich daher hier auf die beiden vorerwähnten Erklärungen für die Nachbläuung beschränken und bei anderer Gelegenheit ausserdem noch auf die nach verschiedenen Richtungen eingehendere Diskussion erfordernde Nachbläuung infolge resynthetischer Vorgänge zurückkommen.

Im vorigen war nur von der Selbstbläuung der Reaktionsgemische aus den angegebenen Gründen die Rede. Selbstverständlich kann aber auch durch fremde Beimengungen eine solche Veränderung erzielt werden, wenn der Zusatz direkt oder indirekt durch Umsetzung mit den jodierten Achroodextrinen oder dem jodierten Formaldehyd Jod disponibel macht, wie dies z. B. bei der Säure- und Ammoniakwirkung der Fall ist, wo Jodachroodextrine weiter umgesetzt werden. Auch solche Fremdstoffe, welche die jodbindenden Achroodextrine mit Beschlag belegen, wirken naturgemäss fördernd auf das Auftreten der blauen Jodstärkereaktion, da nur die freien Achroodextrine der Stärke das zu ihrer Blaufärbung erforderliche Jod vorwegzunehmen vermögen. Die Bedingungen, unter denen die Rückbläuung eines mit Jod versetzten noch Rotfärbung zeigenden Stärkespaltgemisches stattfindet, lassen sich demnach folgendermassen zusammenfassen:

1. es muss noch unveränderte Stärke vorhanden sein,
2. es muss eine zur Jodabgabe befähigte Substanz im Reaktionsgemisch enthalten sein.

ad 2: Es ist einerlei, ob die Jodabgabe durch Selbstveränderung der betreffenden Substanz, wie bei den Formaldehyd-Jodreaktionsprodukten oder durch Umsetzung mit einem im Reaktionsgemisch enthaltenen oder demselben hinzugesetzten Körper (z. B. Säurewirkung auf Jodachroodextrine) erfolge.

3. Ist 1 und 2 erfüllt, so vermag jede Achroodextrinelimierung durch Bindung, Spaltung, oder auf anderem Wege die Bläuung des Reaktionsgemisches hervorzurufen.

Bern, Institut für physikalisch-chemische Biologie
der Universität, April 1918.

Die Reduktionsprodukte des Oxymethylencamphers

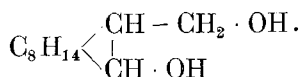
1. Abhandlung

von

H. Rupe, A. Akermann und H. Takagi.

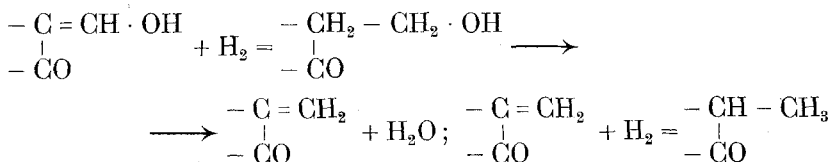
(26. IX. 18.)

Die Reduktion des Oxymethylencamphers wurde vermittelst Natrium und Alkohol schon vor längerer Zeit von den *Farbwerken vormals Meister, Lucius und Brüning*¹⁾ ausgeführt, dabei entstand Camphylglycol



Wie der Eine von uns fand, erhält man bei der Reduktion mit Natriumamalgalam unter verschiedenen Bedingungen mehrere Substanzen, über welche später berichtet werden soll.

Im Jahre 1912 unternahmen *Kötz* und *Schaeffer*²⁾ die Reduktion der Oxymethylenverbindungen mit Wasserstoff bei Gegenwart von kolloidalem Palladium oder Platin nach den Verfahren von *Paal* und von *Skita*. Dabei wurde die interessante Tatsache gefunden, dass diese Methode der Reduktion Methylketone liefert, indem nach der Ansicht dieser Autoren zunächst unter Reduktion der Doppelbindung Ketoalkohole entstehen, dann aber werden unter Wasserabspaltung Methenketone gebildet, welche darauf weiter zu Methylketonen hydriert werden.



Nur bei der Reduktion des Oxymethylen-dihydrocarvones konnte in schlechter Ausbeute, als Nebenprodukt, der Ketoalkohol in Form seiner Benzoylverbindung erhalten werden. Auch wurde eine vollkommene Hydrierung nie erreicht. Oxy-

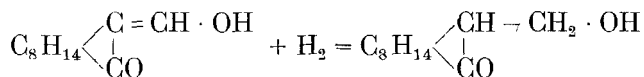
¹⁾ D. R. P. 123 909 (1901).

²⁾ *Kötz* und *Schaeffer* B. **45**, 1952 (1912); J. pr. [2] **88**, 604 (1913).

methylenecampher liess sich überhaupt nicht mit Wasserstoff bei Gegenwart von Palladium oder Platin reduzieren, und *Kötz* und *Schaeffer* nehmen an, dieser negative Befund sei zurückzuführen „auf den stark sauren Charakter dieser Verbindung und die geringe Additionsfähigkeit ihrer Doppelbindungen“.

Wir haben, auf Grund der Erfahrungen von *Kötz* und *Schaeffer*, die Reduktion des Oxymethylencamphers mit Wasserstoff bei Gegenwart von Nickel versucht und waren dabei von Erfolg begünstigt, da diese Hydrierung bei Zimmertemperatur und unter gewöhnlichem Drucke vollständig in der gewünschten Richtung gelang, indem dabei der Ketoalkohol, das Camphylcarbinol, entstand.

Camphylcarbinol.



Einige Versuche zeigten uns, dass Oxymethylencampher durch Wasserstoff bei Gegenwart von frisch reduziertem, fein verteiltem Nickel tatsächlich zum primären Alkohol reduziert werden kann, doch verlief die Reduktion langsam und blieb zunächst noch unvollkommen. Wir stellten dann verschiedene Präparate dar von Nickel „auf Träger“, wie sie von *Kelber*¹⁾ empfohlen wurden, d. h. auf Tierkohle, geglühtem Kieselguhr, Talk, Silikaten usw., doch waren wir mit dem Ergebnis dieser Versuche nicht zufrieden. Den gewünschten Erfolg hatten wir dann schliesslich, als wir folgendermassen verfahren: Stücke von Tontellern (wie sie im Laboratorium zum Absaugen von schmierigen Substanzen allenthalben benützt werden) wurden in einer kleinen Kugelmühle mit Stahlkugeln zu einem möglichst feinen Pulver zermahlen. 100 gr dieses Pulvers wurden mit einer Lösung von 250 gr Nickelsulfat in 400 gr Wasser zu einem dünnen Brei zerrieben, dann liess man unter kräftigem Turbinieren Sodalösung bis zur alkalischen Reaktion oder noch besser die berechnete Menge verdünnter Natronlauge zufließen. Dann kochte man mit 2—3 Liter Wasser auf, goss in viel kaltes Wasser, dekantierte vom Niederschlag vorsichtig ab und saugte letzteren ab, oder noch besser, zentrifugierte ihn ab. Dieses Verfahren muss wieder-

¹⁾ *Kelber* B. 49, 55 (1916).

holt werden, bis die Masse keine alkalische Reaktion mehr zeigt. Schliesslich trocknete man bei 140° und pulverisierte im Mörser oder in der Kugelmühle zu einer staubfeinen Masse. Zur Reduktion benützten wir einen einfachen elektrischen Ofen. Um eine Röhre aus Kupfer ist ein Widerstandsdraht gewickelt, die Röhre selbst steckt in einer weiteren eisernen Röhre (Ofenrohr), und der Zwischenraum ist mit Kieselguhr festgestampft. In der Kupferröhre liegt ein Glasrohr, das bei einer Beschickung mit 100 bis 120 gr des Ton-Nickelpulvers etwa zur Hälfte gefüllt ist. Zum Heizen benützen wir Einphasen-Wechselstrom von 110 Volt; durch eine Reihe von Vorversuchen wurde festgestellt, dass die günstigste Temperatur zur Reduktion des Nickels in unserem Falle bei $370-380^{\circ}$ liegt, dafür war bei unserer Einrichtung eine Stromstärke von ca. 5,8—6 Amp. nötig. Da der Wechselstrom in unserem Institute mittags und abends starken Schwankungen unterworfen ist, so musste noch ein geeigneter Widerstandsregulator konstruiert werden,¹⁾ mit dessen Hilfe es gelang, den Strom bei tagelangem Dauerbetriebe auf ca. 0,2 Amp. konstant zu halten; dies entsprach einer Temperaturschwankung von $10-15^{\circ}$. Das an beiden Enden mit Gummistopfen verschlossene Glasrohr besitzt eine Schalteinrichtung, die es ermöglicht, den Wasserstoff abwechselnd von der einen und der anderen Seite einzuleiten, was unbedingt für eine gleichmässige, rasche Reduktion nötig ist; das Gas wird durch Permanganat geleitet und dann getrocknet. An eines der aus dem Ofen herausragenden Enden des Glasrohres ist ein 20 cm langes Holzstück aufgeschraubt, ein langsam laufendes, durch einen kleinen Elektromotor angetriebenes Exzenterrad hebt und senkt diesen Hebelarm, dadurch wird das Pulver im Inneren des Rohres beständig hin- und hergeschüttelt und gut durchgemischt. Zur vollständigen Reduktion von 120 gr Ton-Nickelpulver sind 48 bis 60 Stunden nötig. Man lässt zuerst im Wasserstoff-, dann im Kohlensäurestrom erkalten. Das auf solche Weise erhaltene schwarze bis schwarz-braune Pulver, das an der Luft sich sogleich entzündet und verglimmt, enthält ungefähr 33% Nickel. Es kann, in mit Kohlensäure gefüllten Glasröhren eingeschmolzen, scheinbar beliebig lange aufbewahrt werden, ohne viel von seiner Wirksamkeit zu verlieren; mit einer Probe, welche $6\frac{1}{2}$ Monate aufbewahrt blieb, konnte Oxyethylencampher

¹⁾ Näheres in der Dissertation von A. Akermann, Basel 1919.

nur wenig langsamer als mit frisch bereitetem Katalysator vollständig reduziert werden.

Zur Hydrierung des Oxymethylencamphers verwenden wir *Drechsel'sche* Gaswaschflaschen, an deren Einleitungsröhren zwei *Reitmeyer'sche* Aufsätze (Kugeln) angeschmolzen sind, um das Überspritzen beim Schütteln zu vermeiden; der Wasserstoff wird unter einem kleinen Überdruck von ca. 1,30 m Wassersäule eingeleitet, während die Flasche auf einer Maschine rasch geschüttelt wird.¹⁾ Der Oxymethylencampher wurde gewöhnlich in der 10-fachen Menge 50%igen Alkohols gelöst, doch kann man ihn auch als neutrales Natriumsalz in wässriger Lösung hydrieren. Die Geschwindigkeit der Wasserstoffanlagerung hängt sehr von der Menge des Katalysators ab, sie geht viel rascher, wenn auf ein Teil des Methylencampherderivates 2 Teile des Nickelpulvers angewendet werden, als z. B. bei dem Verhältnis 1:1; trotzdem versuchten wir später mit möglichst wenig Katalysator auszukommen, um möglichst viel Substanz damit reduzieren zu können. Das Einfüllen des Nickelpulvers in die Schüttelflasche geschieht in einer Kohlensäureatmosphäre.

50 gr Oxymethylencampher in 500 cm³ Alkohol von 50%;
90 gr Katalysator.

Zeit in Minuten	5	10	15	25	35	45	55	80
Wasserstoff in cm ³	1465	2900	4005	4896	5130	5375	5620	6255
berechnet: 6227 cm ³ .								

3 gr Oxymethylencampher in 30 cm³ verdünnter Natronlauge;
9 gr Katalysator.

Zeit in Minuten	5	10	45	150	200	422	1142
Wasserstoff in cm ³	65	145	190	240	250	300	400
berechnet: 373 cm ³ .							

105 gr Oxymethylencampher in 700 cm³ Alkohol von 50%
und 105 gr Katalysator.

Zeit in Minuten	5	15	45	60	120	180	300	470	755
Wasserstoff in cm ³	1320	3360	7260	7690	8300	8690	9410	10000	11560
berechnet: 13062 cm ³									

¹⁾ Näheres in der Dissertation von A. Akermann, Basel 1919.

Der letzte dieser Versuche ist typisch für die meisten in grösserem Masstabe unternommenen Reduktionen; die Aufnahme des Wasserstoffs hört auf, bevor die berechnete Menge davon verbraucht ist; trotzdem werden beim Aufarbeiten nur kleine Mengen, gewöhnlich bloss einige Dezigramme, unveränderten Oxymethylencamphers zurückgewonnen. Das hat zwei Gründe: erstens wird schon ein erhebliches Quantum Wasserstoff absorbiert während des Verdrängens der Kohlensäure in der Schüttelflasche durch jenes Gas, und zweitens zersetzt, wie uns zahlreiche Beobachtungen gezeigt haben, das frisch dargestellte, pyrophore Nickel Wasser ziemlich heftig. Nach dem Einfüllen des Katalysators macht sich anfangs ein nicht unbedeutender Druck in der Schüttelflasche bemerkbar, der erst nach einigem Schütteln verschwindet. Die Kurve des Wasserstoffverbrauches steigt immer rasch und steil an, um dann plötzlich sehr flach, fast horizontal zu verlaufen. Bei diesem Knickpunkte ist die Hydrierung jedenfalls schon vollständig¹⁾.

Einfluss des Eisens. Da das Tonpulver etwas eisenhaltig ist, so wurde es anfangs mit Salzsäure ausgekocht zur Entfernung des Eisens. Dann kam ein Versuch, bei welchem auf 25 gr Tonpulver 62 gr krist. Nickelsulfat und 2.6 gr Eisenvitriol angewendet wurden; mit 26 gr dieses Katalysators reduzierte man 11 gr Oxymethylencampher, die berechnete Menge von 1370 cm³ Wasserstoff war nach 85 Minuten aufgenommen, die Reduktion war somit ganz normal verlaufen. Als dagegen auf 40 gr Nickelsulfat 10 gr krist. Ferrosulfat genommen wurden, konnte die Reduktion von 10 gr Oxymethylencampher nicht zu Ende geführt werden, die Aufnahme des Wasserstoffs ging von Anfang an viel zu langsam und hörte schliesslich ganz auf, nachdem $\frac{2}{3}$ der berechneten Menge verbraucht worden waren. Da wir ferner ein etwas kupferhaltiges Nickel zu verarbeiten hatten, so musste auch der Einfluss des Kupfers festgestellt werden. Beim ersten Versuche kamen auf 10 gr Oxymethylencampher 20 gr Katalysator, der 1,5–2% Kupfer enthielt in Bezug auf das Nickel. Damit verlief die Reduktion in 4 Stunden, also bedeutend langsamer als mit dem kupferfreien Präparate. Zu einem zweiten Versuche wurden auf 67 gr Oxymethylencampher 92 gr Katalysator angewendet, der (auf Nickel bezogen) ca. 2,5% Kupfer enthielt. Die Reaktion verlief von Anfang an sehr langsam, als 38% der berechneten Menge Wasserstoff nach 15 Stunden aufgenommen waren, hörte die Reduktion vollkommen auf. Es geht hieraus hervor, dass zur Katalyse bestimmtes Nickel schon durch geringe Kupfermengen „vergiftet“ wird.

¹⁾ Die Einzelheiten dieser Versuche, die genaue Beschreibung der Apparate, ferner eine theoretisch-mathematische Untersuchung dieser Hydrierung findet man in der Dissertation des Herrn A. Akermann, sowie in einer späteren Publikation.

Nach beendigter Hydrierung wird der Alkohol mit Wasserdampf übergetrieben (starker Geruch nach Acetaldehyd)¹⁾, dann wird die rückständige wässrige Lösung samt dem Nickel und Tonpulver, welche die Hauptmenge des Carbinols wie ein Schwamm festgesogen haben, im Extraktionsapparate gründlich mit Äther ausgezogen. Der Äther wird zur Entfernung von etwas suspendiertem Nickel mit verdünnter Schwefelsäure gewaschen, dann wird zur Entfernung von etwa noch vorhandenem unverändertem Oxymethylencampher mit verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Aus 173 gr Oxymethylencampher wurden erhalten: 172 gr Rohcarbinol; diese lieferten bei der Destillation unter 10,5 mm Druck folgende Fraktionen:

- 1) 82—88° = 20,9 gr. 2) 88—110° und 3) 110—136° zusammen 8,1 gr.
4) 136—150° = 134 gr.

Da auch Fraktion 3) grösstenteils aus Carbinol besteht, so beträgt die Ausbeute ca. 80% der Theorie. Die Substanz der Fraktion 1) lässt sich nur durch sehr langsames, oft wiederholtes Fraktionieren vollständig abtrennen. Der Ketoalkohol, Camphylcarbinol, siedet unter 9 mm Druck bei 139—140°, unter 11 mm bei 143—144°. Zur Analyse wurde eine durch sechsmaliges Fraktionieren gereinigte Probe benützt.

- I. 0,1760 gr Subst. gaben 0,4685 gr CO₂ und 0,1566 gr H₂O
II. 0,1769 gr Subst. gaben 0,4694 gr CO₂ und 0,1555 gr H₂O
C₁₁H₁₈O₂ Ber. C 72,47% H 9,96%
Gef. „ 72,60, 72,41% „ 9,96, 9,84%

Bestimmung des Molekulargewichtes (kryoskopisch) in Benzol.

0,2353 gr Subst. in 13,23 gr. Benzol ergaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,476°.

C₁₁H₁₈O₂ Mol.-Gew. Ber.: 182,1. Gef. 186,7.

Der Körper bildet eine farb- und geruchlose Flüssigkeit von glycerinartiger Konsistenz, und dem spez. Gew. $d_{20}^{20} = 1,0502$, seine Dämpfe riechen schwach campherartig, der Geschmack ist bitter, brennend. Etwas in Wasser löslich, ein Teil Carbinol in ungefähr 90 Teilen Wasser von Zimmertemperatur.

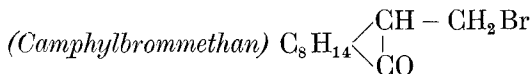
Die Ausbeuten schwanken zwischen 80—95% der Theorie, neben dem Alkohol werden noch 20—5% niedrig siedende Körper gebildet, die, wie sich gezeigt hat, aus Methylen-

¹⁾ Bildet sich aus dem Alkohol durch Abspaltung von H₂ unter dem Einflusse des Nickels.

campher und anderen Substanzen bestehen. Über die Reindarstellung und die Eigenschaften dieser Verbindungen werden wir unten Mitteilung machen.

Chlorcalciumverbindung: Statt das Camphylcarbinol durch mühsames Fraktionieren abzutrennen, ist es viel zweckmässiger, es durch seine Chlorcalciumverbindung zu reinigen. Das rohe, nicht destillierte Produkt der Hydrierung wird mit der gleichen Gewichtsmenge fein gepulverten Chlorcalciums verrieben, bis eine harte Masse entstanden ist, man lässt dann 24 Stunden stehen, zerreibt die Chlorcalciumverbindung unter trockenem Benzol, saugt ab, und wäscht mit Benzol dreimal nach. Die gut abgepresste Substanz wird mit wenig Wasser geschüttelt, bis alles Feste gelöst ist und der Ketoalkohol sich als Öl abgeschieden hat. Bei der Destillation unter 9 mm wurden aus 32 gr Rohcarbinol 28,8 gr reine Verbindung erhalten, vom Siedepunkt 138 bis 141° ohne jeden Vorlauf.

Bromwasserstoffsäure-Ester des Camphylcarbinols

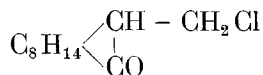


In einer Pulverflasche, durch deren Stopfen ein Tropftrichter und ein Rührer geführt sind, werden 20 gr Camphylcarbinol allmählich unter kräftigem Rühren mit 23 gr Phosphortribromid (1,5 Mol) versetzt, wobei mit Eiswasser gekühlt wird. Die Mischung wird bald dick-gelatinös, schliesslich scheiden sich Kristalle aus. Man rührt noch 2 Stunden weiter und fügt dann Eis hinzu, das Bromid fällt als weisses, schweres Pulver aus. Nach dem Absaugen und Auswaschen trocknet man im Exsikkator und erhält an schon sehr reinem Rohprodukt: 26 gr = 96% der Theorie.

Zum Umkristallisieren löst man in heissem Alkohol und fügt vorsichtig Wasser dazu. Lange weisse, flache Nadeln, vom Smp. 65,5—66°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol und Eisessig; mit Wasserdampf ist der Körper flüchtig; er besitzt einen angenehmen, feinen Geruch.

0,1914 gr Subst. gaben 0,1461 gr AgBr; 0,1676 gr Subst. gaben 0,1285 gr AgBr.
 $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{OBr}$ Ber. Br 32,60%. Gef. 32,48, 32,62%.

Chlorwasserstoffsäure-Ester (Camphylchlormethan).



Zu 20 gr Camphylcarbinol lässt man unter Kühlung mit Wasser 20 gr Thionylchlorid tropfen; die Reaktion ist anfangs recht heftig. Man erwärmt dann auf dem Wasserbade bis zur Beendigung der Salzsäure-Entwicklung. Nach einigem Stehen destilliert man unter vermindertem Drucke zuerst das überschüssige Thionylchlorid, dann das Camphylchlormethan über; es siedet unter 14 mm bei 125—127°. Dünnflüssiges Öl, bald kristallinisch erstarrend. Ausbeute: 17 gr = 80% der Theorie. Man kann den Körper aus Alkohol unter Eiskühlung umkristallisieren und unter starkem Abkühlen absaugen. Schneeweisse Blättchen vom Smp. 53—54°;

0,2374 gr Subst. gaben 0.1716 gr Ag Cl.

$\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{OCl}$. Ber. Cl 17,68%. Gef. 17,88%.

In 10 gr Camphylcarbinol wurde bei Zimmertemperatur trockenes Salzsäuregas eingeleitet und 24 Stunden stehen gelassen. Das Reaktionsgemisch trennt sich in zwei Schichten, wovon die untere etwas dunkler gefärbt ist. Es wurde ausgeäthert, getrocknet und unter vermindertem Druck destilliert. Wir erhielten dabei 4,0 gr Methylencampher und 6,0 gr (55% d. Th.) Camphylchlormethan vom Smp. 52—53°. Nach einmaliger Kristallisation ist das Chlorid rein und schmilzt bei 53—54°.

Einwirkung von Oxydationsmitteln auf Camphylcarbinol.

I. Carbinol und Chromsäure.

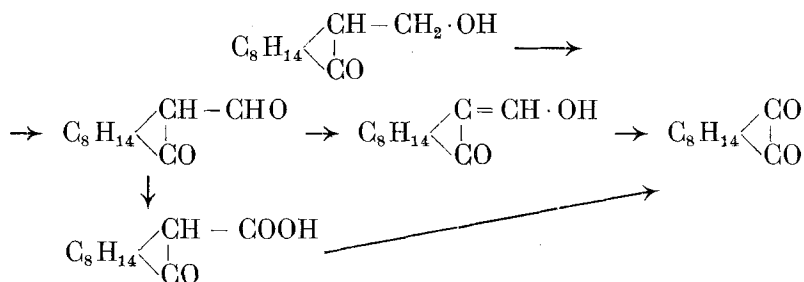
Wir oxydierten unter Rühren 9 gr Camphylcarbinol in Eisessig mit 4 gr Chromsäure (CrO_3 wurde in wenig Wasser gelöst und mit Eisessig versetzt), die nach und nach zugegeben wurden und liessen über Nacht stehen. Die tiefgrün gefärbte Lösung wurde zunächst eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und dann mit Wasserdampf behandelt. Die gelben Kristalle, die übergingen, waren Campherchinon, das nach der Umkristallisation den Smp. 197° zeigte.

Der nichtflüchtige Teil erstarrte beim Erkalten zu festen, weissen Klumpen, die wir mit verd. Salzsäure verrieben und in Aether aufnahmen. Die ätherische Lösung wurde über geglühtem Magnesiumsulfat getrocknet, der Aether verdampft und der dunkelgrüne Rückstand im Vakuum destilliert. Das unter 10 mm Hg bei 125—130° übergehende dünnflüssige Oel (ca. 1 cm³) war kein Aldehyd, denn mit Semicarbazid entstand kein Semicarbazon.

Andere Versuche ergaben nur Campherchinon und unverändertes Carbinol. Mit überschüssiger Chromsäure (11 gr) erhielten wir bis zu 50% Campherchinon.

In keinem Fall konnte Oxymethylencampher nachgewiesen werden.

Es gelang also vorläufig noch nicht, durch Oxydation dieses primären Alkoholes den Campheraldehyd darzustellen. Immerhin scheint es uns wahrscheinlich zu sein, dass er bei dieser Reaktion als unbeständiges Zwischenprodukt auftritt, dann aber sich sogleich zu Oxymethylencampher umlagert, welcher leicht durch Chromsäure zu Campherchinon oxydiert wird. Natürlich könnte er auch weiter zu Camphocarbonsäure und diese dann weiter zu Campherchinon oxydiert werden:



doch geben wir der ersteren Formulierung den Vorzug.

II. Oxydation des Camphylcarbinols mit Braunstein und Schwefelsäure.

9,1 gr Camphylcarbinol wurden in der dreifachen Menge Eisessig gelöst und mit portionenweise zugegebenen 5 gr frisch dargestelltem Braunstein und 12 gr 50proz. Schwefelsäure oxydiert. Man erwärmte das Reaktionsgemisch auf dem Wasserbade; beim kräftigen Schütteln verschwand der Braunstein allmählich. Man goss dann das Produkt in Wasser, wobei sich eine dicke Ölmasse ausschied; die in Äther aufgenommen wurde. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels hinterblieb ein orangegelbes Öl, aus dem sich beim Stehen feine Nadelchen abschieden. Letztere wurden vom Öl getrennt und aus reinem Alkohol umkristallisiert. Smp. 201°. Die Ausbeute ist sehr gering, sie beträgt nur Dezi-gramme.¹⁾

¹⁾ Diese Versuche werden fortgesetzt.

Analyse des festen Oxydationsproduktes:

0,1629 gr Subst. gaben 0,4566 gr CO_2 und 0,1279 gr H_2O
 Gef. C = 76,44%; H = 8,78%

Aus dem öligen Teil kristallisierte in der Kälte nochmals etwas fester Körper aus. Das Öl wurde unter vermindertem Druck destilliert und zeigte bei 12 mm Hg den Siedep. 144 bis 147°. Das übergehende Öl scheint also unverändertes Carbinol zu sein; Campherchinon ist bei der Reaktion nicht entstanden.

Benzoylderivat des Camphylcarbinols.

Es war noch zu prüfen, ob das Reduktionsprodukt des Oxy-methylencamphers optisch ganz einheitlich ist. Denn bei dieser Hydrierung wird ein neues asymmetrisches Kohlenstoffatom gebildet, sodass also mehrere neue, stereoisomere Formen entstehen können, wenngleich eine vielfache Erfahrung auf diesem Gebiete uns lehrt, dass häufig in solchen Fällen nur eine Form gebildet oder wenistens isoliert werden kann. Deshalb wurde die Untersuchung des Benzoessäureesters in die Hand genommen.

18,2 gr (über die Calciumchlorid-Verbindung gereinigtes) Carbinol werden in 11,8 gr Pyridin gelöst und unter Eiskühlung tropfenweise 17,5 gr Benzoylchlorid dazu gefügt. Unter häufigem Schütteln wird 2—3 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, dann unter Rühren in kalte, verdünnte Natronlauge gegossen. Der Niederschlag wird abgesogen, mit kalter verdünnter Lauge verrieben, wieder abgesogen und gut mit Benzol gewaschen. Das im Exsikkator getrocknete Rohprodukt wiegt 28,1 gr (ca. 98% der Theorie). Zum Umkristallisieren löst man in heissem Alkohol und gibt vorsichtig Wasser dazu bis zur beginnenden Kristallisation. Der Körper bildet glänzende farblose Platten oder, anscheinend vierkantige, häufig an einem Ende zugespitzte Prismen vom Smp. 95—97°.

0,1473 gr Subst. gaben 0,4065 gr CO_2 und 0,1005 gr H_2O
 $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_3$ Ber. C 75,48% H 7,75%
 Gef. „ 75,28% „ 7,63%

Auch nach der Methode von *Schotten-Baumann* kann das Benzoylderivat dargestellt werden, doch sind dann die Ausbeuten weniger gute. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol und in Benzin, leicht in Benzol und in Äther.

Das reine Benzoylcarbinol schien uns ein geeignetes Ausgangsmaterial zu sein zur Darstellung von optisch ganz reinem Camphylcarbinol. Allein die Versuche, den Ester zu verseifen, ergaben meistens nicht das gewünschte Resultat. Kocht man ihn mit alkoholischem Kali unter verschiedenen Bedingungen der Zeit und der Konzentration, so erhält man keine Spur Carbinol, sondern ausschliesslich Methylenecampher. Die Verseifung geht sehr rasch vor sich, aber aus dem Alkohol wird sofort Wasser abgespalten. Versuche mit Barytwasser, Magnesiumoxyd u. dgl. führten ebenfalls nicht zum Ziele. Es wurde deshalb die berechnete Menge Kali (in Alkohol gelöst) zu der kochenden alkoholischen Lösung allmählich in Portionen gegeben, das Resultat war dasselbe. Die berechnete Menge Benzoësäure konnte leicht zurückgewonnen werden (für 7,5 gr verseiftes Benzoylderivat ber. Benzoësäure = 3,2 gr, gefunden: 3,1 gr), aber daneben entstand bloss ein Körper vom Sdp. 88–90° bei 10 mm, also Methylenecampher.

Mit Säuren dagegen geht die Verseifung sehr langsam. Wurden 18,5 gr des Benzoylestere mit 50 cm³ 50-prozentiger Schwefelsäure und so viel Alkohol als gerade zur Lösung nötig, unter Rückfluss 6 Stunden gekocht, so war immer noch etwas unveränderter Ester vorhanden. Es wurde in Wasser gegossen, ausgeäthert, der Äther gründlich mit Soda ausgeschüttelt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Beim Destillieren wurden 4,5 gr Ketoalkohol erhalten, daneben 7,5 gr eines Gemisches von Benzoësäureäthylester und Methylenecampher. Unter dem Einflusse der Schwefelsäure war also aus dem Alkohol Wasser abgespalten worden.

Ausserdem konnten noch 2,5 gr der nicht verseiften Benzoylverbindung zurückgewonnen werden. Als aber 20 gr des Benzoylderivates mit demselben Gemische 15 Stunden lang gekocht worden waren, konnte zwar keine unveränderte Substanz mehr aufgefunden werden, dafür aber waren 12,8 gr des niedrig siedenden Gemisches entstanden, neben bloss 4,0 gr Camphylcarbinol. Das aus dem Benzoylderivate erhaltene Präparat besass denselben Siedepunkt wie das aus der Chlorcalciumverbindung dargestellte.

Für die optische Untersuchung dieser Substanzen wurde die Rotationsdispersion für die 4 Lichtarten C, D, E (grüne Quecksilberlinie $\lambda = 546,3 \mu\mu$) und F bestimmt. Alle Körper sind rechtsdrehend.

I. Camphylcarbinol, durch Destillation gereinigt.

5 cm-Rohr. $d_4^{20} = 1,0502$.

	C	D	E	F	$\frac{F}{C}$	λ_a
α_{20}	48,64°	65,24°	81,57°	119,17°		
$[\alpha]_{20}$	46,31°	62,11°	77,67°	113,48°	2,45	578,9

II. Camphylcarbinol aus der Chlорcalciumverbindung.

5 cm-Rohr. $d_4^{20} = 1,0502$.

	C	D	E	F	$\frac{F}{C}$	λ_a
α_{20}	48,78°	65,34°	81,64°	119,62°		
$[\alpha]_{20}$	46,45°	62,22°	77,74°	113,90°	2,45	578,2

III. Camphylcarbinol, aus dem Benzoyl ester durch Verseifung dargestellt.

5 cm-Rohr. $d_4^{20} = 1,0502$.

	C	D	E	F	$\frac{F}{C}$	λ_a
α_{20}	51,60°	69,02°	86,58°	126,88°		
$[\alpha]_{20}$	49,13°	65,73°	82,44°	120,82°	2,45	578

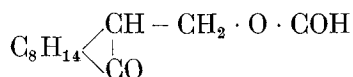
Während ein durch sorgfältige Destillation gereinigtes Präparat sich von einem aus der Chlorcalciumverbindung gewonnenen optisch kaum unterscheidet, so dreht die Substanz, welche durch Verseifung des Benzoylderivates dargestellt wurde, etwas stärker, wenn auch die Unterschiede in Anbetracht des grossen Drehungsvermögens nicht bedeutend sind. Immerhin ist nur die letztere Verbindung als vollkommen optisch rein zu betrachten¹⁾.

¹⁾ Bei Gelegenheit einer späteren Untersuchung wurde eine kleine Korrektur an diesen Zahlen angebracht. Ueber die optischen Eigenschaften dieser Körper wird in einer folgenden Abhandlung im Zusammenhang berichtet werden.

Versuch zur Darstellung der Phtalester-Säure
(saurer Phtalsäureester).

Als 5 gr Carbinol in 6 cm³ Benzol gelöst mit 5,2 gr Phtalsäure-Anhydrid während 16 Stunden gekocht wurden, konnte nach dem Eingiessen in Wasser und Entfernen der nicht alkali-löslichen Teile mit Aether nach dem Ansäuern bloss Phtalsäure, aber keine Spur einer Estersäure aufgefunden werden. Dagegen wurden nach dem Aufarbeiten der Aetherlösung (Destillation unter vermindertem Druck usw.) 4,3 gr Methylenecampher und 0,5 gr einer braunen, sandigen Schmiere erhalten. Also auch hier war durch das Phtalsäure-Anhydrid lediglich Wasser abgespalten worden.

Formylderivat des Camphylcarbinols.



10 gr Carbinol mit 15 gr Ameisensäure (techn. 86%ig) erhitzt man unter Rückfluss während zwei Stunden zum Sieden, giesst sodann auf Eis und macht mit Bicarbonat schwach alkalisch. Das Formylderivat scheidet sich als weisse Kruste ab; man kristallisiert nach dem Absaugen aus verdünntem Alkohol um, wobei man seidenglänzende, bis 3 cm lange Nadeln erhält, welche bei 74—75° schmelzen. Bequemer noch ist die Reinigung durch Destillation, unter 11 mm geht der Körper bei 142—143° über, zuerst als farbloses Öl, das nach einiger Zeit unter Erwärmung plötzlich erstarrt. Der Körper ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

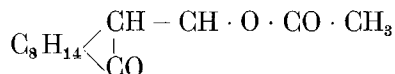
0,1950 gr Substanz gaben 0,4899 gr CO₂ und 0,1476 gr H₂O.

C ₁₂ H ₁₈ O ₃	Ber. C 68,53 %	H 8,61 %
	Gef. „ 68,45 %	„ 8,51 %

Es ist also tatsächlich der Ameisenester entstanden, und zwar in quantitativer Ausbeute. Dieses Resultat kam uns ganz unerwartet; wenn man bedenkt, dass in den meisten derartigen Fällen Ameisensäure als vorzügliches Wasser-abspaltendes Mittel wirkt, so ist es wirklich merkwürdig, dass gerade das sehr empfindliche Camphylcarbinol hier glatt verestert wird. Indessen muss bemerkt werden, dass es in erster Linie Alkalilauge ist, die so sehr leicht Methylenecampher bildet, Säuren wirken nicht so energisch. Säuren (20%ige Schwefelsäure in Eisessiglösung) scheinen das Formylderivat leichter zu verseifen, als den Benzoë-

säureester¹⁾. Die verhältnismässig grosse Beständigkeit des Carbinols gegenüber organischen Säuren zeigt sich auch in der Bildung des Essigsäureesters.

Acetylderivat des Camphylcarbinols.



9,1 gr Camphylcarbinol und 5,3 gr Essigsäureanhydrid wurden drei Stunden lang auf dem Wasserbade, dann noch während einer Minute zum Sieden erhitzt. Man giesst in Wasser, neutralisiert mit Soda, zieht mit Äther aus und schüttelt den Äther mit ganz verdünnter Natronlauge. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat und dem Verjagen des Äthers rektifiziert man den Rückstand durch Destillation unter vermindertem Druck mittelst einer *Raschig'schen* Kolonne. Man erhält 10,6 gr eines unter 10 mm bei 148,5—149° übergehenden farblosen, dünnflüssigen Öles von angenehmem Geruche.

0,1706 gr Subst. gaben 0,4350 gr CO₂ und 0,1370 gr H₂O.

C ₁₃ H ₂₀ O ₃	Ber. C 69,60 %	H 8,99 %
	Gef. „ 69,56 %	„ 8,98 %

Versuch zur Darstellung des primären Alkohols aus Camphylbrommethan.

7 gr des Bromderivates wurden in 20 cm³ Alkohol mit 5 gr feuchter Silberoxydpaste gekocht; die anfangs grünlich-braune Farbe der Lösung geht allmählich in Violettrot und schliesslich in Blauviolett über, nach einer halben Stunde beginnt sich ein Silberspiegel zu bilden. Nach einer Stunde wird der Versuch abgebrochen, und mit Wasserdampf destilliert. Nach dem Ausäthern des Destillates usw. wird ein Öl erhalten, farblos und dünnflüssig vom Sdp. 116° unter 11 mm (4,2 gr)²⁾ neben Spuren von Methylenecampher. Der Rückstand von der Wasserdampfdestillation ergab 1,1 gr Carbinol.

Die bei der Hydrierung des Oxymethylencamphers entstehenden Nebenprodukte.

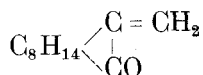
Wie oben mitgeteilt wurde, erhält man bei der Reduktion des Oxymethylencamphers 80 bis im besten Falle 95% der

¹⁾ Diese Reaktion, welche möglicherweise eine bequeme Darstellungsweise für optisch reines Carbinol bedeutet, soll noch weiter verfolgt werden.

²⁾ Diese Reaktion soll später genauer untersucht werden, der Körper vom Sdp. 116° ist zweifellos keine einheitliche Verbindung.

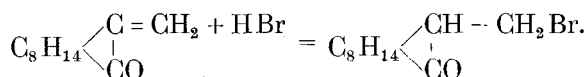
Theorie an Ketoalkohol, Camphylcarbinol, daneben entstehen 5—20% anderer Substanzen. Sie finden sich entweder in den Vorläufen, welche bei der genauen Rektifikation des Rohcarbinols aufgefangen werden, oder auch in den Benzolwaschwässern, die bei der Reinigung des Ketoalkohols über die Chlorcalciumverbindung abfallen.

I. Methylencampher.



Destilliert man die Fraktion von 82—88° möglichst sorgfältig unter Anwendung einer Kolonne¹⁾ unter vermindertem Druck, so erhält man eine durchsichtige, wachstartig-glasige Masse (ähnlich wie Camphen), sehr flüchtig mit Wasserdampf, von starkem, Campher-ähnlichem Geruche. Der Siedepunkt unter 10 mm Druck liegt bei zirka 82—84°, der Smp. unscharf gegen 40°. Die Analysen zeigten, dass mit einer zweiten Substanz verunreinigter Methylencampher vorlag; mit Bromwasserstoff und mit Brom konnten damit sogleich die entsprechenden Additionsprodukte erhalten werden.

Bromwasserstoff-Additionsprodukt.

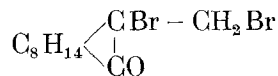


In einer Weithalsflasche mit eingeschliffenem Stopfen löst man 70 gr rohen Methylencampher in wenig Eisessig und leitet, zunächst bei Zimmertemperatur, später unter Eiskühlung, gasförmigen Bromwasserstoff ein. Ist die Lösung gesättigt, so lässt man die verschlossene Flasche 1—2 Tage im Eisschranke stehen. Ein Teil des Hydrobromides scheidet sich in schönen Kristallen ab; man saugt ab, fällt aus dem Filtrate den Rest mit Eiswasser aus, stumpft die Säure teilweise mit Soda ab und filtriert wieder; in dem milchigen Filtrate findet sich vornehmlich der Methylcampher. Das Gewicht des rohen Hydrobromides schwankt,

¹⁾ Wir verwenden seit längerer Zeit zu derartigen Destillationen sogen. Claisen-Kolben, deren eines Rohr (welches die Ablaufröhre trägt) bedeutend verlängert und mit kleinen Glasringen (nach *Raschig*) gefüllt ist. Man kann damit auch nahe aneinander liegende Fraktionen weitgehend trennen, je nach dem Siedepunkte des Gemisches füllt man mehr oder weniger Glasringe ein.

je nach der Reinheit des Methylenecamphers, zwischen 60 und 90% der Theorie. Schon nach der ersten Kristallisation aus Alkohol unter Zusatz von Wasser erhält man die flachen, kreidig-weissen Nadeln des Bromwasserstoffsäure-Esters des Camphylcarbinols vom Smp. 65—66°, ein Gemisch der beiden Substanzen erleidet keine Schmelzpunkterniedrigung. Wir haben den grössten Teil des zu unseren Versuchen nötigen Camphylbrommethans auf solche Weise aus rohem Methylencampher dargestellt.

Methylencampherdibromid.

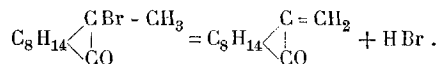


4 gr Methylencampher, in Chloroform gelöst, werden mit einer Chloroformlösung von 4 gr Brom (1 Mol.) tropfenweise versetzt. Im zerstreuten Lichte verschwindet die Farbe des Broms sehr langsam, rascher dagegen im Sonnenlichte, dabei tritt nur sehr wenig Bromwasserstoff auf. Lässt man die Lösung dann in einer flachen Schale verdunsten, so beginnt bald die Kristallisation des neuen Körpers. Man presst die Kristalle zur Befreiung von Schmieren auf Ton ab und reinigt durch Umlösen, zuerst aus Benzin, dann aus Spiritus. Man erhält weisse, glänzende, an Harnstoff oder Salpeter erinnernde Spiesse von feinem, aromatischem Geruche, die bei 108—109° schmelzen.

0,3328 gr Subst. gaben 0,3859 gr AgBr. 0,2340 gr Subst. gaben 0,2349 gr AgBr.
 $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{OBr}_2$ Ber. Br 49,33%. Gef. 49,34; 49,49%.

Es gelang nun, mit Hilfe des Bromwasserstoffesters, oder besser aus Camphylcarbinol, *chemisch reinen Methylencampher* darzustellen.

Methylencampher wurde zuerst von *Minguin*¹⁾ dargestellt aus Brommethylcampher durch Kochen mit alkoholischem Kali



Es sei bei dieser Operation eine Flüssigkeit vom Sdp. 218° entstanden, aus der beim Erkalten Kristalle sich ausschieden, welche, rasch abgepresst, „un solide à forte odeur de camphre“ bildeten, vom Smp. 30—35°. Es ist natürlich unmöglich, auf diese Weise ein reines Produkt zu erhalten, trotzdem findet sich

¹⁾ C. R. 136, 752 (1903).

dieser Körper von *Minguin* in der gesamten chemischen Literatur immer als reiner Methylenecampher aufgeführt, obgleich er, wie sich jetzt zeigte, ganz andere Eigenschaften hat. Dagegen hat *Minguin* aus diesem unreinen Präparate mit Bromwasserstoff bereits das reine Hydrobromid vom Smp. 65° erhalten.

1) Abspaltung von HBr aus Camphylbrommethan.

Eine Lösung von 30 gr Camphylbrommethan in Alkohol wurde mit 30 gr methylalkoholischem Kali am Rückflusskühler drei Stunden gekocht; sodann goss man in Wasser, machte mit verdünnter Schwefelsäure schwach sauer, zog mit Äther aus und verjagte den Äther nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat. (Das Abdestillieren des Äthers muss mit einem Kolonnenapparat geschehen, da Methylenecampher mit Ätherdämpfen etwas flüchtig ist.) Beim Destillieren (mit dem oben erwähnten Apparate) unter $9\frac{1}{4}$ mm¹⁾ Druck wurden zwei Fraktionen erhalten. 1) 105 bis 125° , ganz farbloses, bald vollkommen zu einer weissen Masse erstarrendes Öl, 16,5 gr. 2) 125 — 145° , farbloses, auch im Kältegemisch nicht erstarrendes Öl = 4,4 gr. Fraktion 1. zeigte nach mehrfach wiederholter Rektifikation den konstanten Siedepunkt von 85 — $85,5^{\circ}$ unter 9 mm. Fraktion 2. besteht wahrscheinlich aus unreinem Aethyläther des Camphylcarbinols.

2) Ganz rein indessen gewinnt man Methylenecampher aus Camphylcarbinol mit alkoholischem Kali.

30 gr des Ketoalkohols und 30 gr methylalkoholisches Kali²⁾ werden während 3—4 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgt wie unter 1) beschrieben. Man erhält 24 gr (= 90% der Theorie) an ganz reinem Methylenecampher, ohne Nebenprodukte, der Körper schmilzt bei $43,5$ — 44° und erstarrt beim Abkühlen unter 35 — 30° zu der charakteristischen weissen, wachsartigen Masse. Der Geruch ist campher-artig, aber deutlich verschieden von dem des Camphers, weniger angenehm. Der Körper ist sehr leicht löslich in allen Lösungsmitteln, es gelang uns bisher nicht, ihn umzukristallisieren.

I. 0,2086 gr Subst. gaben 0,6150 gr CO₂ und 0,1821 gr H₂O.

II. 0,1240 gr Subst. gaben 0,3658 gr CO₂ und 0,1101 gr H₂O.

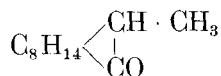
C ₁₁ H ₁₆ O	Ber. C 80,44 %	H 9,81 %
	Gef. „ 80,41, 80,46 %	„ 9,77, 9,93 %.

¹⁾ Zweckmässig destilliert man in einer Wasserstoff- oder Stickstoffatmosphäre, weil sich ohne diese Vorsichtsmassregel der Methylenecampher schon während des Destillierens gelb färbt.

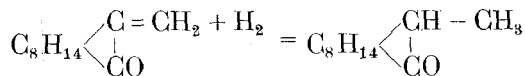
²⁾ Lösung 1:2.

Methylenecampher ist ebenso veränderlich als reaktionsfähig. Wenn man ihn z. B. mehrfach wiederholt unter vermindertem Druck destilliert, so steigt sein Schmelzpunkt immer höher. Nach zehnmaliger Destillation betrug er z. B. 74°; offenbar findet hierbei teilweise Polymerisation statt.

II. Methylcampher.



In der ersten Fraktion unter den Nebenprodukten des Carbinols von 82—88° steckt noch ein zweiter Körper, welcher vom Methylenecampher getrennt werden kann, indem dieser in das Hydrobromid verwandelt wird; aus den milchigen Filtraten vom Hydrobromid kann die zweite Verbindung mit Äther extrahiert werden. Nach mehrmaligem Durchfraktionieren erhält man ein farbloses Öl, das bei 90—91° unter 10,5 mm siedet, also einige Grade höher als Methylenecampher, vom Geruche dieses Körpers; es erstarrt bald zu einer campherartigen Masse. Ganz rein aber erhält man diesen Körper, den Methylcampher, aus reinem Methylenecampher durch direkte Reduktion.



15,6 gr Methylenecampher, in 80 cm³ Alkohol von 70% gelöst, werden bei Gegenwart von 6 gr Nickelkatalysator mit der theoretisch nötigen Menge Wasserstoff = 818,7 cm³ geschüttelt. Nach beendigter Hydrierung wird mit Wasserdampf Alkohol und Reduktionsprodukt übergetrieben, ausgeäthert, über Magnesiumsulfat getrocknet und destilliert. Der Methylcampher geht unter 8,5 mm bei 88—89° über, sein Schmelzpunkt liegt bei 37,5 bis 38,5°. Ausbeute quantitativ.

0,1742 gr Subst. gaben 0,5064 gr CO₂ und 0,1695 gr H₂O.

C ₁₁ H ₁₈ O	Ber. C 79,46 %	H 10,92 %
	Gef. „ 79,35 %	„ 10,90 %

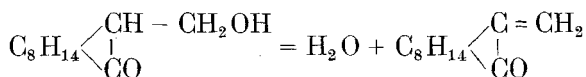
Lösungsmitteln gegenüber verhält sich Methylcampher gerade so wie Methylenecampher.

Fraktion 2) von 88—110° (unter 10,5 mm) aus der Reihe der Nebenkörper wurde mit methylalkoholischem Kali längere Zeit gekocht und das Reaktionsprodukt (nach der Destillation mit Wasserdampf) mit Bromwasserstoff behandelt. Es zeigte sich, dass es zu etwa 60% aus Methylenecampher bestand, der Rest war Methylcampher.

Fraktion 3) vom Sdp. 110—138° zerfällt beim Behandeln mit alkoholischem Kali in Methylenecampher und Oxymethylenecampher.

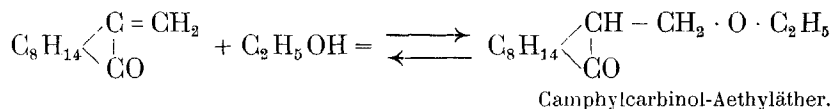
Fasst man nun die obenstehenden experimentellen Ergebnisse zusammen, so zeigt sich folgendes:

Die Hauptmenge der ungefähr 15% betragenden, bei der Reduktion des Oxymethylenecamphers entstehenden Nebenprodukte besteht aus Methylenecampher. Die Bildung dieses Körpers ist leicht zu deuten: er verdankt seine Entstehung der Wasserabspaltenden Wirkung des Nickels

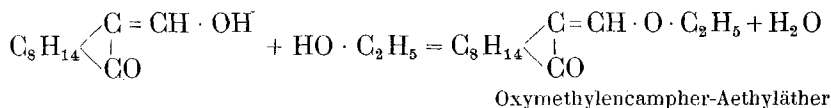


indem ein kleiner Teil des fertig gebildeten Camphylcarbinols dehydratisiert wird. Den besten Beweis für diese — übrigens schon mehrfach festgestellte — Wirkung des Nickels finden wir in folgendem Versuche. Nachdem ein Quantum von 100 gr Oxymethylenecampher einmal in üblicher Weise reduziert worden war, blieb die ursprüngliche alkoholische Lösung zusammen mit dem Nickel-Tonschlamm während dreier Monate sich selbst überlassen. Beim Weiterarbeiten zeigte es sich, dass keine Spur Ketoalkohol vorhanden war, sondern das ganze Reaktionsprodukt bestand aus Methylenecampher (neben kleineren Mengen von Methylcampher). Der zweite Nebenkörper ist der Methylcampher. Wir sehen also, dass eine verhältnismässig sehr kleine Menge Oxymethylenecampher bis zu demjenigen Produkte reduziert wurde, das bei der von *Kötz* und *Schaeffer* mit Wasserstoff bei Gegenwart von Palladium oder Platin durchgeführten Reduktionen der Oxymethylen-derivate das Hauptprodukt war, indem, nach der Ansicht jener Autoren, der wir auf Grund unserer eigenen Erfahrungen jetzt wohl zustimmen können, die Hydroxylgruppe unter Bildung

von Methylenecampher abgespalten und dieser dann vollkommen hydriert wird. Das Interessante ist nun das: beim Arbeiten mit Nickel wird das Oxymethylenderivat zunächst vollkommen hydriert¹⁾, dann erst beginnt langsam die Wasserabspaltung und die nachfolgende Reduktion zum gesättigten Kohlenwasserstoff (Methylcampher), sie wird abgebrochen durch sofortige Aufarbeitung; beim Arbeiten mit Palladium oder Platin als Katalysatoren wird offenbar unmittelbar nach der Reduktion Wasser vollkommen abgespalten, worauf sofort die Weiterhydrierung einsetzt bis zum ganz gesättigten Kohlenwasserstoff. Der Methylenecampher, der aus Fraktion 2) beim Kochen mit alkoholischem Kali entstand, wurde wahrscheinlich durch Aufspaltung des Äthyläthers des Camphylcarbinols gebildet und dieser Äther entstand seinerseits durch Anlagerung von Aethylalkohol an Methylenecampher:



Aus der Fraktion 3) konnte schliesslich, ebenfalls beim Erhitzen mit Alkali, etwas Oxymethylenecampher erhalten werden, und zwar hauptsächlich aus der Fraktion 130—138°. Wir vermuteten darin den von *Bishop, Claisen* und *Sinclair* bereits dargestellten Aethyläther des Oxymethylenecamphers; ein Präparat, das nach der Vorschrift dieser Autoren angefertigt wurde, besass den Sdp. 135—137° unter 11 mm Druck; wie die Fraktion 3) gab es auf Zusatz von Ferrichlorid erst bei längerem Stehen eine violette Färbung, durch Säuren oder Alkalien wird es leicht, schon in der Kälte, zu Oxymethylenecampher aufgespalten. Die Deutung der Entstehung dieses Körpers bei der Reduktion des Oxymethylenecamphers ist die folgende: Unter dem Einflusse des Nickels findet zwischen Oxymethylenecampher und Alkohol eine Kondensation statt:



welche zu einem Äther führt.

¹⁾ Die Versuche, andere Oxymethylen Derivate mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel zu reduzieren, behalten wir uns vor.

Als Produkte der Reduktion des Oxymethylencamphers sind also festgestellt worden: 1. Camphylcarbinol, 2. Methylen-campher, 3. Methylcampher, 4. Aethyläther des Camphylcarbinols, 5. Aethyläther des Oxymethylencamphers.

Dagegen konnte eine zweite, stereoisomere Form des Camphylcarbinols trotz sorgfältigen Suchens nicht aufgefunden werden.

Ein Teil der Kosten dieser Untersuchung wurde aus einem von der *Van't Hoff-Stiftung* gütigst gewährten Beitrage bestritten.

Basel, Organische Abteilung der chemischen Anstalt,
September 1918.

Untersuchungen über Chemiluminescenz

(Vorläufige Mitteilung)

von

J. Lifschitz.

(17. X. 1918.)

Ebenso wie die Untersuchung der Lichtabsorption und chemischen Lichtwirkung verspricht auch diejenige der Lichtemission bei chemischen Reaktionen bedeutsame Aufschlüsse über die Beziehungen zwischen strahlender und chemischer Energie und die Natur der chemischen Kräfte.

Das als Chemiluminescenz bezeichnete Phänomen wird ausserordentlich häufig beobachtet und ist speziell keineswegs nur bei Oxydationsprozessen festzustellen. So konnte durch eigene Versuche bestätigt werden, dass bei der Destillation des an sich sauerstofffreien Hydrobenzamids¹⁾ in einem Wasserstoffstrome schöne Luminescenz auftritt. Als Produkt entsteht hierbei, unter gleichzeitigen Zersetzungserscheinungen unbekannter Art, Lophin. Es handelt sich also im Wesentlichen um eine intramolekulare Umlagerung.

¹⁾ Vgl. auch *Beilstein* III.

Weder die gesamte bei einer Reaktion umgesetzte Energie, noch die Reaktionsgeschwindigkeit scheinen für sich allein massgebend für das gleichzeitige Auftreten einer Chemiluminescenz zu sein, wie folgende Beispiele lehren: So wirkt einerseits Stickstoffdioxyd mindestens ebenso heftig auf ätherisches Phenylmagnesiumbromid ein wie Luft, aber nur in letzterem Falle und auch dann nur bei Ausschluss von Feuchtigkeit, wird Chemiluminescenz beobachtet. Andererseits ist bei den unendlich rasch verlaufenden Ionenreaktionen höchst selten, wenn überhaupt, Chemiluminescenz beobachtet worden.

Umso empfindlicher scheint das Auftreten der Luminescenz von feinen chemischen Einflüssen und vom Chemismus der Reaktion abhängig zu sein. Hieraus erklärt sich die Regellosigkeit, mit welcher ganz analoge, ja ein und dieselbe Reaktion bald mit, bald ohne Emission von Licht verläuft.

Ein besonders gut zugängliches Studienmaterial für diese Verhältnisse fand Verfasser in den Organomagnesiumverbindungen $R-Mg-X$, deren Untersuchung er mit Herrn O. Kalberer begonnen hat.

Wie schon Hezko¹⁾ fand, reagieren ätherische *Grignard*-Lösungen mit Sauerstoff unter Lichtemission. Sv. Moeller²⁾ zeigte später, dass diese Luminescenz nur bei aromatischen Organomagnesiumverbindungen auftritt.

Es konnte nun gezeigt werden, dass dieser Unterschied der aromatischen und aliphatischen Vertreter lediglich auf der verschiedenen Stabilität ihrer Aetherate beruht. Die individuellen, ätherfreien *Grignard*-Verbindungen leuchten sämtlich mit Sauerstoff, wobei auch graduell, bezüglich der Helligkeit, die aliphatischen kaum zurückstehen.

Ausser Sauerstoff und Luft löst auch Stickoxydul, nicht aber Stickoxyd, Stickstoffdioxyd, Kohlendioxyd und Wasser Chemiluminescenz aus.

Die Additionsverbindungen von Organomagnesiumverbindungen mit Dimethylanilin liefern ebenfalls, wenn auch schwächer, Chemiluminescenz mit Sauerstoff, und zwar auch hier nur die aromatischen.

¹⁾ Ch. Z. **35**, 199 (1911).

²⁾ Archiv f. Pharmaci og Chemi, 1914.

Zur näheren Charakteristik dieser Verhältnisse wurden zunächst thermochemische Messungen herangezogen. Fügt man zu einer benzolischen Suspension von reiner *Grignard*-Verbindung schrittweise 1, 2 n Mole Aether, so geht dieselbe unter Wärmeentwicklung und Aetheratbildung in Lösung. Der Verlauf der Wärmeentbindung ist indes bei den aliphatischen und den aromatischen Vertretern ein durchaus verschiedener. Während bei ersteren nach Zufügung von zwei Mol Aether der grösste Teil der zu gewinnenden Wärme entbunden ist, und nach Zusatz weiterer zwei Mole kaum mehr Wärme entwickelt wird, entbinden die aromatischen erst nach Zusatz von vier Mol Aether den grössten Teil der Reaktionswärme, und weiterer Zusatz hat immer noch erheblichen calorischen Effekt¹⁾.

Die Aetheratbildung wird also erst bei grösseren Ueberschüssen an Aether vollständig. Auch die gesamte Wärmetönung der Aetheratbildung scheint bei den aromatischen *Grignard*-Verbindungen kleiner zu sein als bei den aliphatischen. Selbst in ätherischer Lösung ist die geringere Stabilität der aromatischen Aetherate noch so ausgesprochen, dass sie ein verschiedenes Verhalten gegenüber den aliphatischen bedingt.

Aehnliche Einflüsse sind auch bei zahlreichen andern Körperklassen beobachtet worden. Die Untersuchungen an diesen und an den *Grignard*'schen Verbindungen werden zur Zeit fortgesetzt und sollen speziell in optischer und elektrischer Hinsicht erweitert werden. Die bisherigen Versuche lassen hoffen, dass hierdurch einer systematischen Bearbeitung und Aufklärung der bisher so rätselhaften Chemiluminescenzen die Wege geebnet werden können.

Zürich, Chem. Laboratorium der Universität.

¹⁾ Vgl. auch B. **38**, 3664 (1905).

Contribution à la recherche de minimes quantités d'Arsenic

par

O. Billeter.

(26. X. 18.)

Le travail qui fait l'objet des pages suivantes fut commencé il y a sept ans en collaboration avec Mlle *Lydia Bulyghin*¹⁾ et fut continué jusqu'en 1914 avec M. *J. Bonhôte*²⁾. En plus des deux thèses de mes collaborateurs et de quelques notices préliminaires³⁾, une conférence tenue à Berne en 1914⁴⁾ en a exposé sommairement les résultats tels qu'ils se présentaient à ce moment.

Un point de détail qu'il s'agissait de vérifier avant de procéder à une publication in extenso souleva d'autres questions et il en est résulté un remaniement notable d'une bonne partie du travail ce qui, étant donné que je fus seul à y consacrer mes loisirs, a retardé la publication jusqu'à ce jour.

Malgré d'innombrables publications sur ce sujet, il manquait, au moment où ce travail fut entrepris, une méthode répondant à toutes les exigences pour déceler de minimes quantités d'arsenic.

Il est vrai que l'appareil de *Marsh* avec le miroir d'arsenic, qui constitue — jusqu'à nouvel avis — le fondement classique incontesté de cette opération dans tous les cas graves, ne semble avoir besoin d'aucun perfectionnement. Dans la forme qui lui a été donnée par les *Strzyzowski*, *Lockemann*, *Hefti*, qui permettrait de déceler jusqu'à 0,0001 mg. d'arsenic, cet appareil atteint ou, suivant quelques-uns, dépasse même la limite désirable de la sensibilité.

1) *L. Bulyghin*. Thèse. Neuchâtel 1915.

2) *J. Bonhôte*. Thèse. Neuchâtel 1916.

3) *Billeter und Bulyghin*. Ch. Z. **36**, 402 (1912).

4) Mitt. Lebensmittelunters. **5**, 280. — C. **1914**, II, 951. Une erreur d'impression y donne comme limite de sensibilité 0,001 mg au lieu de 0,0001 mg.

Par contre les méthodes de travail qui amènent l'arsenic, contenu dans la substance à examiner, à la forme en laquelle il sera introduit dans l'appareil de *Marsh* laissent, à mon avis, fort à désirer.

Quant aux inconvénients qu'elles présentent à l'égard de la sensibilité, ces méthodes se divisent en deux catégories:

1) Les méthodes dans lesquelles l'arsenic est séparé d'avec les métaux soit par le procédé classique de l'analyse qualitative, précipitation par l'hydrogène sulfuré etc., soit par distillation à l'état de chlorure.

2) Les méthodes qui renoncent à toute séparation ou n'opèrent qu'une séparation partielle.

Les auteurs s'accordent généralement à admettre que dans les méthodes du premier genre, des quantités d'arsenic ne dépassant pas l'ordre de grandeur de 0,01 mg. échappent à l'appréciation, soit qu'elles ne sont plus précipitées par l'hydrogène sulfuré, soit qu'elles se volatilisent à l'évaporation de la solution chlorhydrique, même en présence d'oxydants tels que l'acide azotique ou le chlore. Il va de soi que, dans ce cas, il est superflu de pousser la sensibilité de l'appareil de *Marsh* au delà de la limite de 0,01 mg.

Les méthodes du second genre permettent d'introduire dans l'appareil de *Marsh* la totalité de l'arsenic contenu dans l'objet d'analyse ou du moins, ce qui revient pratiquement au même d'après les auteurs (*Lockemann*), tout ce qui est précipité par adsorption à l'hydrate de fer ou d'aluminium. Mais ces méthodes ne sont applicables qu'en l'absence de métaux lourds; aussi *Lockemann* ne destine-t-il son procédé qu'aux recherches physiologiques. En principe elles devront être proscrites dans l'analyse toxicologique même dans le cas où l'absence de métaux lourds aura été constatée. L'obligation de faire dépendre la valeur du résultat de la recherche de l'arsenic de la démonstration de l'absence des métaux lourds, constitue une complication qui est propre à diminuer sensiblement la valeur de ce résultat et qui doit être évitée si cela est possible.

Qu'on songe au mercure dont la présence paralyse absolument la recherche de l'arsenic dans l'appareil de *Marsh*. Or le degré de sensibilité des réactions du mercure étant loin d'atteindre la précision du procédé *Marsh-Berzélius*, il pourrait arriver que

la recherche de traces d'arsenic fût empêchée par des quantités de mercure dont la présence ne serait même pas constatable.

L'objection que dans l'analyse toxicologique de semblables traces d'arsenic n'entrent pas en ligne de compte, n'est valable que lorsqu'il s'agit d'un empoisonnement aigu. Il peut se présenter, même dans le domaine de l'empoisonnement criminel, des cas dans lesquels la recherche de quantités minimales d'arsenic devient nécessaire; il s'agira p. ex. d'un empoisonnement chronique, d'une tentative d'empoisonnement, tentative qui datera peut-être de quelque temps en arrière. C'est précisément un fait de ce genre qui m'engagea à m'occuper de ce problème. En pareil cas il s'agit de constater si la matière à examiner contient des quantités d'arsenic dépassant indubitablement celles qui peuvent s'y rencontrer normalement. (Cette question implique le problème de la teneur normale de l'organisme en arsenic, problème qui attend toujours encore une solution satisfaisante).

Seule une méthode permettant de séparer d'avec les métaux et d'isoler en substance les quantités les plus minimales d'arsenic est susceptible de satisfaire à cette tâche. Je crois avoir démontré qu'aucun des principes sur lesquels sont fondés les méthodes en usage jusqu'ici pour la recherche de l'arsenic et dont je crois pouvoir me dispenser de faire ici une critique détaillée ne répond à toutes ces exigences.

Pour combler cette lacune, il ne s'agissait en principe que de trouver un moyen d'amener l'arsenic, sans perte et tout en le séparant des métaux, dans une forme appropriée à l'introduction dans l'appareil de *Marsh*, vu que celui-ci ne paraissait réclamer aucun perfectionnement.

Le moyen le plus élégant de séparer intégralement l'arsenic d'avec les métaux consiste dans la distillation avec l'acide chlorhydrique. Seulement on n'était pas parvenu jusqu'ici à l'isoler sans perte de sa solution chlorhydrique. Le problème à résoudre consistait donc à éliminer l'acide chlorhydrique autrement que par évaporation.

Or cette élimination peut s'effectuer nettement et sans aucun inconvénient par la décomposition de l'acide chlorhydrique au moyen de la quantité équivalente d'acide hypochloreux; il se forme du chlore et de l'eau et on se trouve finalement en présence d'une solution aqueuse d'acide arsénique qui peut être évaporée sans perte aucune.

C'est sur ce principe que j'ai fondé la méthode dont je vais donner la description.

Voici la marche à suivre: Détruire la matière organique au moyen de l'acide azotique et de l'acide sulfurique concentrés, distiller la solution sulfurique résultante avec du sel de cuisine et du bromure de potassium, décomposer l'acide chlorhydrique dans le produit de la distillation au moyen de l'acide hypochloreux, évaporer la solution, reprendre le résidu dans de l'acide sulfurique dilué, introduire dans l'appareil de *Marsh*.

Nous allons examiner successivement les détails des diverses opérations.

1) DESTRUCTION DE LA MATIÈRE ORGANIQUE.

Le procédé qui semble s'offrir tout naturellement est celui de la destruction par l'acide chlorhydrique et le chlore (chlorate de potassium), puisqu'il s'agira dans la suite d'une distillation de l'arsenic à l'état de chlorure. Il ne peut cependant pas entrer en ligne de compte à cause des trop grandes quantités d'acide chlorhydrique qu'il y aurait à détruire.

Par contre la destruction par l'acide azotique et l'acide sulfurique se prête fort bien à notre but. C'est d'ailleurs le mode de désorganisation qui, semble-t-il, tend à se généraliser de plus en plus. Il n'entre pas dans le cadre de ce travail de discuter les modifications avec lesquelles ce procédé est appliqué; en principe elles se valent toutes, à notre point de vue. Dans nos essais, qui ont porté ordinairement sur du foie, nous avons suivi le procédé décrit par *Hefti*¹⁾ et qui consiste, en résumé, à attaquer la matière à froid par l'acide azotique fumant, à ajouter ensuite de l'acide sulfurique concentré et puis, en chauffant, de l'acide azotique fumant par petites doses jusqu'à ce que l'effet voulu soit atteint; enfin diluer et évaporer à plusieurs reprises afin d'éliminer l'acide azotique. En chauffant finalement jusqu'à l'apparition nettement perceptible de fumées blanches, la solution a la concentration voulue — près de 90% d'acide sulfurique — pour l'opération suivante.

¹⁾ *Fritz Hefti. Bestimmung minimaler Mengen Arsen. Dissertation. Zürich 1907.*

Le procédé est en somme une modification de ceux préconisés d'abord surtout en France par les *Denigès, Gautier, Meillère*, dont il se distingue essentiellement par la suppression du moyen d'activation (permanganate de potassium etc).

Ce procédé ne se recommande pas pour l'urine à cause de sa grande teneur en chlorure de sodium; le traitement en tube scellé préconisé par *Hefti* n'est pas applicable lorsqu'il s'agit de traces d'arsenic vu la teneur du verre en arsenic.

Nous proposons pour l'urine la méthode suivante élaborée spécialement à cet effet:

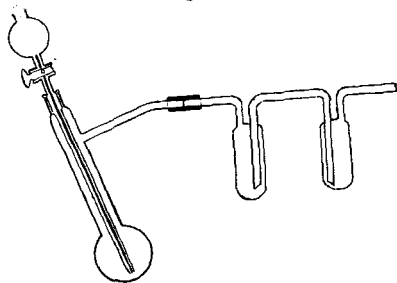
Evaporer, après alcalinisation avec du carbonate de sodium, à la fin au bain-marie jusqu'à consistance sirupeuse, ajouter pour 100 cm³ d'urine 2 g de perchlorate de potassium et 4 g de sulfate de potassium pilés, sécher à l'étuve à 120°, introduire la masse soigneusement broyée par petites portions dans un creuset en platine chauffé au rouge sombre, en attendant, avant chaque nouvelle addition, la fin de la réaction précédente, enfin chauffer plus fort jusqu'à fusion tranquille.

Jusqu'ici je n'ai pas spécialement tenu compte des combinaisons organiques de l'arsenic; elles sont sans aucun doute détruites par le dernier procédé, tandis que la question de savoir si et dans quelle mesure le premier doit être modifié reste réservée à des essais ultérieurs.

2) DISTILLATION.

La distillation s'effectuera au moyen de l'acide sulfurique et du sel de cuisine après réduction de l'arsenic quintivalent en arsenic trivalent.

Fig. 1.



Appareil pour la distillation de As par HCl.

L'appareil dont je me sers se compose d'un ballon à distiller et d'un récipient. Le premier est un ballon à fractionner de 30 à 50 cm³ de contenance dont le col, long de 10 à 12 cm, porte un entonnoir à robinet rodé et allant jusque près du fond du ballon. Le tube abducteur long de 10 à 15 cm et partant de la partie supérieure du col à angle droit, est recourbé vers la fin.

Il rejoint le récipient au moyen d'un tuyau de caoutchouc très court, les deux tubes de verre étant à leurs extrémités soigneusement rodés bout à bout. Le récipient se compose en somme de deux petits flacons laveurs unis, en position renversée, en une seule pièce par leurs tubes adducteurs. Cette disposition qui assure une bonne absorption tout en empêchant la venue en arrière du liquide absorbant, se recommande dans beaucoup d'autres cas.

Pour les essais les plus minutieux, je me suis servi d'un appareil semblable exécuté en verre de quartz, sauf l'entonnoir à robinet.

La distillation s'opère comme suit:

Aspirer dans le récipient ca. 15 cm³ d'eau et le fixer solidement à un support au moyen de pinces serrant le tube de communication des deux flacons, y joindre le ballon à distiller qui sera maintenu dans une position inclinée sur une toile métallique au moyen d'un second support. Après avoir introduit la masse saline bien pilée, ajuster l'entonnoir et verser l'acide, en rinçant convenablement s'il y a lieu. Chauffer sur une très petite flamme et en secouant fréquemment jusqu'à cessation de mousse; ouvrir ensuite le robinet et aspirer pendant 2 à 3 minutes un courant d'air au moyen d'un tuyau de caoutchouc adapté au récipient; pendant ce temps, promener avec précaution une petite flamme le long du tube abducteur du ballon afin de volatiliser la petite quantité de liquide qui s'y sera déposée. Durée de la distillation environ $\frac{1}{4}$ d'heure.

Quant au choix du réducteur, j'ai cru devoir faire abstraction de sels ferreux parce qu'il me paraissait peu probable de pouvoir me les procurer absolument exempts d'arsenic. Nous avons employé jusqu'en 1914 le sulfate d'hydrazine et le bromure de potassium préconisés d'abord par *Seidel et Jannasch*¹⁾. En réalité le sulfate d'hydrazine est ici superflu, car il ne réduit pas l'acide arsénique en solution dans l'acide sulfurique, ainsi que l'ont démontré des essais spéciaux. L'acide bromhydrique suffit à la réduction, ce qui était à prévoir puisqu'il réduit déjà l'acide sulfurique concentré.

S'il s'agissait de titrer l'acide arsénieux dans le produit de la distillation, ce mode de réduction présenterait l'inconvénient d'entraîner du brome qui oxyderait au moins une partie de l'arsenic distillé. Dans ce cas on peut opérer la réduction à part au moyen de l'acide sulfureux; seulement, cette réduction ne se fait point aussi facilement qu'il ne semble d'après les indications

¹⁾ B. 43, 1218 (1910).

de la littérature. En effet, il ne suffit point, pour obtenir une réduction complète, de traiter la solution sulfurique diluée avec un excès d'acide sulfureux à froid; par contre on atteint facilement ce résultat en chauffant sous pression au bain-marie.

Exemples:

Un mélange refroidi de 0,5 cm³ d'une solution 3-n. d'acide arsénique (1 mol. g. par litre), 10 g. d'acide sulfurique conc. et 6 cm³ d'eau est additionné 1) de 5 cm³, 2) de 20 cm³ d'une solution 2-n. d'acide sulfureux (théorie 2 cm³) et laissé reposer pendant 12 heures; 3) et 4) de 20 cm³ d'une solution d'acide sulfureux et chauffé pendant une heure au bain-marie dans le flacon à pression; on chasse l'acide sulfureux, neutralise par la soude caustique, ajoute quelques gouttes d'acide chlorhydrique, puis un excès de bicarbonate de sodium et titre par une solution 0,1-n. d'iode.

Employé 1) 1,44 2) 9,04 3) 10,20 4) 9,97 cm³ de la solution d'iode. Théorie 10 cm³.

Lorsque l'arsenic se trouve dans la masse saline, comme c'est le cas lors de la destruction de la matière organique dans l'urine, la réduction par l'acide sulfureux peut se faire en solution alcaline en chauffant pendant deux heures au réfrigérant ascendant; acidifier ensuite par l'acide sulfurique, chasser l'excès d'acide sulfureux dans un courant d'air, neutraliser par la soude caustique et évaporer à sec.

0,5 cm³ d'une solution 3-n. d'acide arsénique, 0g, 63 de parasulfite potassique K₄S₂O₅ (de 88%, soit la quantité théorique), 6,7 cm³ de soude caustique normale (théorie 5,55), plus l'eau nécessaire à la dissolution, chauffé pendant 2 heures à reflux, acidifié, chassé l'excès d'acide sulfureux, neutralisé par du bicarbonate de sodium, titré: employé 10 cm³ de solution 0,1-n. d'iode.

En opérant ainsi la réduction au préalable et indépendamment de la distillation, on a en outre l'avantage d'abrégé celle-ci et de la rendre plus facilement complète. Ce mode de procéder se recommanderait donc peut-être dans le cas de quantités plus ou moins grandes d'arsenic.

Pour la distillation il importe d'employer le moins d'acide chlorhydrique possible. Nous avons donc fait de nombreux essais pour déterminer la plus petite quantité de sel de cuisine nécessaire à l'entraînement total de l'arsenic dans une quantité donnée d'acide sulfurique.

Afin de nous assurer de ce passage total nous fîmes, au début et en opérant toujours sur de très petites quantités d'arsenic (0,01 mg. au plus) après chaque essai une seconde distillation

avec une nouvelle portion de sel de cuisine et nous nous assûrâmes de la présence ou de l'absence de l'arsenic dans le distillat. De cette façon il fut constaté que pour 20 cm³ d'acide sulfurique (la quantité nécessaire à la destruction de 50 gr. de foie) 4 gr. de chlorure de sodium et 0,2 gr. de bromure de potassium étaient nécessaires et suffisants pour atteindre le but.

Afin de vérifier si cette proportion s'appliquait à de plus petites quantités d'acide ainsi qu'au cas de l'urine où l'arsenic se trouve dans la masse saline, j'ai préféré plus tard, soit pour éviter certains inconvénients théoriques et pratiques de ce procédé, soit pour fournir en passant une contribution au dosage de l'arsenic, opérer sur de plus grandes quantités d'arsenic et en faire le titrage dans le produit de la distillation. A cet effet ce produit fut oxydé par le chlore, évaporé (les pertes d'arsenic sont dans ce cas négligeables), réduit par l'acide sulfureux comme il est dit plus haut et titré par une solution 0,1 - n. d'iode.

J'ai fait d'abord quelques essais avec de l'anhydride arsénieux.

0,5 cm³ d'une solution d'anhydride arsénieux exigeant 4,18 cm³ de solution 0,1 - n. d'iode furent distillés avec 10 g d'acide sulfurique à 85% et des quantités variables de chlorure de sodium, le distillat neutralisé par le bicarbonate de sodium et titré,

Employé grammes NaCl: 1, 1, 1, 1;
cm³ 0,1 - n. J: 4,14 4,03 4,14 4,01 Moyenne 4,08

Employé grammes NaCl: 0,5, 2, 2;
cm³ 0,1 - n. J: 3,60 4,20 4,12 Moyenne 4,16.

Le rapport 2 g NaCl: 10 g H₂SO₄ donne des résultats quantitatifs; cependant ceux obtenus avec le rapport 1:10 s'en rapprochent suffisamment pour leur être pratiquement équivalents dans le cas de minimes quantités d'arsenic où il ne peut s'agir que d'une évaluation approximative.

Essais avec l'acide arsénique:

Employé une solution 3 - n. H₃AsO₄ dont 0,5 cm³ = 10,09 cm³ 0,1 - n. J.

1) L'arsenic se trouve dans l'acide sulfurique.

No.	Sol. H ₃ AsO ₄	H ₂ SO ₄	Concentration	NaCl	K Br	P. aliqu.	0,1 - n. J	% H ₃ AsO ₄ retrouvé
1	0,5	20 gr.	85 %	2 gr.	0,2 gr.	1/5	1,84	91,2
2	0,4	20 gr.	90 %	4 gr.	0,2 gr.	1/4	2,00	99,2
3	0,2	10 gr.	90 %	2 gr.	0,2 gr.	1/2	1,90	94
4	0,2	10 gr.	90 %	2 gr.	0,2 gr.	1/2	1,92	95
5	0,2	10 gr.	90 %	2,5 gr.	0,2 gr.	1/2	1,98	98

2) L'arsenic est contenu dans la masse saline.

L'acide arsénique fut dissout avec le chlorure de sodium et le bromure de potassium; neutraliser avec le carbonale de sodium, évaporer à sec, sécher à 110°, fondre, piler et distiller avec l'acide sulfurique.

No.	Sol. H_4AsO_4	Na Cl gr.	K Br gr.	H_2SO_4 90°/o gr.	p. aliqu.	0,1 - n. J cm ³	°/o H_3AsO_4 retrouvé
6	0,2	2	0,1	10	1/2	1,50	74,5
7	0,2	2	0,1	6	1/2	1,72	85
8	0,2	2	0,1	8	1/2	1,69	83,5
9	0,2	2,5	0,1	8	1/2	1,50	74,5
10	0,1	2	0,1	6	1	2,00	99
11	0,1	2	0,1	6	1	2,10	104

Dans les deux derniers essais le passage de l'arsenic était quantitatif. L'insuccès des premiers essais doit être attribué sans doute à l'insuffisance de l'excès de bromure de potassium dont 0,2 cm³ de solution 3 - n. d'acide arsénique exigent théoriquement 0,05 gr.

Les essais n'ont pour le moment pas été poussés plus loin, puisque les résultats obtenus suffisent à notre but.

De tous ces résultats nous déduisons les prescriptions suivantes pour la distillation des produits de destruction de la matière organique:

1) Destruction par l'acide azotique et l'acide sulfurique:

Pour 20 gr. d'acide sulfurique intervenus employer 2 gr. de chlorure de sodium et 0,2 gr. de bromure de potassium.

2) Destruction par fusion avec le perchlorate de potassium:

Etant donné que 100 cm³ d'urine contiennent en moyenne 1 gr. de sel de cuisine et exigent pour la destruction 2 gr. de perchlorate équivalents à 0,84 gr. de sel de cuisine: ajouter 0,1 à 0,2 gr. de bromure de potassium et distiller avec 6 gr. d'acide sulfurique de 90°/o.

L'un des buts principaux de la distillation étant la séparation de l'arsenic d'avec les métaux, il importait de savoir si, et éventuellement dans quelles conditions, cette séparation est réellement atteinte par la distillation telle qu'elle vient d'être décrite. La question ne concerne pratiquement que le mercure et l'anti-

moine. Le mercure importe puisqu'il s'en volatilise déjà à l'évaporation de la solution aqueuse du sublimé corrosif¹⁾ et que sa présence entrave la recherche de l'arsenic dans l'appareil de *Marsh*. J'ai fait quelques essais spéciaux à ce sujet.

Quant au dernier point, j'ai trouvé que 0,02 mg. de mercure en présence de 0,5 mmg. (millième de mg.) d'arsenic suffisent à réduire le miroir jusque tout près de la limite de visibilité; il fut évalué à 0,02 mmg.

Heureusement, j'ai pu constater qu'aucune trace de mercure ne se volatilise à la distillation telle qu'elle vient d'être décrite. La preuve en a été fournie de deux façons différentes:

1) Indirectement: La présence de mercure dans le mélange à soumettre à la distillation ne porte aucun préjudice à la recherche de l'arsenic dans le distillat; 1 mmg. d'arsenic distillé en présence de 0,05 gr. de chlorure mercurique a fourni le miroir attendu.

2) Directement: Aucune trace de mercure ne peut être décelée dans le produit de la distillation (ou du moins dans le résidu d'évaporation du distillat).

J'ai ajouté 0,1 gr. de chlorure mercurique à 20 gr. d'acide sulfurique, 4 gr. de chlorure de sodium et 0,2 gr. de bromure de potassium et procédé à la distillation, évaporé la solution chlorhydrique lentement au bain-marie, dissous le résidu dans 1—2 cm³ d'eau et cherché le mercure dans la solution comme il va être dit. Résultat: 0.

J'ai cherché le mercure d'après la réaction bien connue avec la lame de cuivre et l'iode en la modifiant comme suit:

Placer la solution très légèrement acidifiée d'acide sulfurique (afin de se trouver dans les conditions de l'expérience décisive) et mesurant environ 1 cm³, dans un très petit creuset de porcelaine et y plonger une lame de cuivre de 0,3 mm de largeur. Au bout de plusieurs (au moins 4) heures, sortir la lame, la laver et la sécher; couper le bout qui avait plongé et le glisser dans un tube capillaire d'un diamètre semblable à la largeur de la lame de façon que celle-ci s'y arrête à un point donné; fermer le tube capillaire, après en avoir sorti la lame, à environ 1 cm en aval du point où la lame s'était arrêtée; introduire quelques grains d'iode dans le bout fermé, replacer la lame, enfin sceller le tube en l'étirant de l'autre côté de la lame. En cas de présence de mercure on voit déjà au bout de 15 à 20 minutes apparaître entre l'iode et la lame (plus près de la lame que de l'iode) le sublimé jaune caractéristique de l'iodure mercurique qui augmentera encore visiblement pendant quelque

¹⁾ *Minozzi*. Bull. chim. Farm. **43**, 745 (1904).

temps pour finir par se transformer en la modification rouge. On observera le sublimé contre un fond obscur à la loupe. Le sublimé obtenu avec 0,005 mg de chlorure mercurique est assez fort pour permettre d'en conclure qu'on ne se trouve pas encore près de la limite de sensibilité de la réaction.

L'antimoine se volatilise dans une proportion très faible, mais facilement appréciable dès qu'on se trouve en présence d'une quantité notable: 0,1 gr. de chlorure d'antimoine fournit un miroir évalué à 2 mmg. ayant tous les caractères du miroir d'antimoine; il se produit même un enduit nettement visible avant la place chauffée. Il suffit, pour remédier à cet inconvénient, de reprendre par 5—6 gr. d'acide sulfurique (90%) le résidu d'évaporation d'une première distillation et de procéder à une seconde distillation avec le chlorure de sodium et le bromure de potassium. L'essai fut fait et donna un miroir de 0,02 mmg. d'arsenic instantanément soluble dans l'hypochlorite de sodium. L'élimination quantitative de l'antimoine s'effectue donc sans difficulté par une double distillation.

3) ELIMINATION DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE.

Rien n'est plus simple que cette opération: à la solution chlorhydrique résultant de l'opération précédente (ou à une partie aliquote de cette solution) ajouter la quantité équivalente d'une solution d'acide hypochloreux et évaporer à sec au bain-marie. Pour éviter toute perte, verser la solution d'acide hypochloreux à travers un entonnoir dans la solution chlorhydrique se trouvant dans un Erlenmeyer, chauffer au bain-marie jusqu'à cessation du dégagement du chlore, transvaser dans une capsule et évaporer.

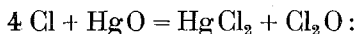
Soit p le poids du sel de cuisine employé à la distillation, t le titre de la solution d'acide hypochloreux (en millimol.), le volume de cette dernière à ajouter sera $v = \frac{p \cdot 17}{t}$ (1 gr. NaCl = 17 millimol.).

L'obligation dans laquelle on se trouve de préparer soi-même la solution d'acide hypochloreux constitue la complication malvenue de toute l'opération. J'avais espéré pouvoir engager une fabrique à se charger de la fourniture de ce réactif; les circonstances actuelles ont empêché la réalisation de ce projet. Jusqu'à nouvel avis ceux qui voudront expérimenter ma méthode devront donc le fabriquer eux-mêmes.

Je crois dès lors bien faire en communiquant brièvement les expériences que j'ai faites à ce sujet:

Un produit sûrement exempt d'arsenic et de mercure ne peut s'obtenir que par distillation d'une solution d'acide hypochloreux ou à partir du monoxyde de chlore. La distillation ne fournit que des solutions extrêmement diluées et avec des rendements déplorables; j'ai dû y renoncer.

La synthèse de l'acide hypochloreux à partir du monoxyde de chlore par contre donne les résultats les plus réjouissants, mais elle comporte la préparation du monoxyde de chlore qui passe pour une opération des plus délicates. En réalité, elle est un peu longue, mais ne présente pas de difficulté et je l'ai introduite depuis longtemps dans la série de mes expériences de cours en me conformant ainsi aux recommandations de *V. Meyer*¹⁾ et de *Ladenburg*²⁾. Il peut paraître superflu d'exposer à nouveau une opération vieille bientôt d'un siècle et souvent décrite (voir aussi *Lunge* et *Næf*³⁾). Quelques indications utiles qui, d'après nos expériences, peuvent prévenir des mécomptes m'engagent cependant à dire brièvement comment je mets en pratique la réaction bien connue⁴⁾:



Chauffer dans une capsule en porcelaine la quantité voulue d'oxyde de mercure jaune pendant 3 à 4 heures à 250—300° sur un entonnoir de *Babo*; laisser refroidir dans un dessiccateur; mélanger avec la moitié de son poids de pierre ponce (traitée à l'acide chlorhydrique, lavée, séchée, pilée et passée par un tamis aux mailles de 1 mm); introduire le mélange dans un tube de verre de 160 cm de longueur et de 10 mm de diamètre intérieur, recourbé à angle droit à 15 cm de l'une des extrémités, dans lequel on aura glissé auparavant un tampon d'amiante jusqu'à 3 cm de l'angle⁵⁾ et boucher par un second tampon d'amiante; ajuster le tube ainsi rempli dans un second tube faisant office de réfrigérant et muni à cet effet de branches servant à l'amenée et à la sortie de l'eau. Tout le système étant fixé en position horizontale par deux supports, ouvrir le robinet d'eau et faire passer dans le tube à oxyde

¹⁾ B. 16, 2998 (1883).

²⁾ B. 17, 157 (1884).

³⁾ A. 219, 129 (1883).

⁴⁾ Je reviendrai plus tard sur ce procédé; ce que j'en dis ici est essentiellement un résumé des essais que Mr. *M. de Montmollin* a faits à ma demande en 1911.

⁵⁾ Afin d'empêcher que le tube ne se bouche, y glisser jusqu'au tampon une longue et mince baguette de verre qu'on maintient en position au moyen d'un bout de tuyau de caoutchouc et d'un crochet fixés à l'autre extrémité qui sort du tube; on peut alors verser la poudre sans aucune précaution dans le tube maintenu en position verticale, puis retirer la baguette.

mercurique un courant lent de chlore, soigneusement séché pendant que l'extrémité recourbée du tube plonge dans un flacon rempli d'eau distillée. Afin de pouvoir régler à volonté le courant de chlore, préparer ce gaz soit avec du permanganate de potassium et de l'acide chlorhydrique, soit dans un *Kipp* avec des cubes de gypse et de chlorure de chaux et de l'acide chlorhydrique. Pour le réglage du courant de gaz, le dernier procédé est préférable, puisqu'il est bien plus facile de régler directement un courant de gaz, surtout en employant une pince à vis que d'en régler le dégagement par l'écoulement d'un liquide. Faire passer 80 à 100 bulles de chlore par minute dans le flacon laveur. Avec une charge de 100 g d'oxyde de mercure, l'opération durera de 2 à 3 fois 24 heures. Le rendement maximum en monoxyde de chlore dépasse de peu les 50% de la théorie d'après l'équation ci-dessus. La dite charge fournira donc dans les meilleures conditions près de 500 millimol. d'acide hypochloreux, soit une solution 0,5-normale (ou iodométriquement normale), si on recueille le gaz dans un litre d'eau. Après avoir fait le titrage de la solution, il conviendra de la diluer aussitôt de façon à la rendre 0,25-normale. A cette concentration elle perdra à peu près 3% par mois. Une dilution plus forte serait encore plus avantageuse au point de vue de la conservation, mais trop incommode pour notre application.

La solution fraîchement préparée est, cela va sans dire, exempte d'arsenic. A bout de quelques mois, on en constate des traces, minimes il est vrai, même lorsque la solution a été conservée dans des flacons de porcelaine¹⁾.

4) L'APPAREIL DE MARSH.

J'ai dit que le procédé de *Marsh-Berzélius* ne semble avoir besoin d'aucun perfectionnement. Cela ne voulait pas dire qu'il n'en soit pas susceptible. Amener l'arsenic sans perte dans la forme propre à être introduite dans l'appareil de *Marsh* signifie, dans la méthode que je préconise, du même coup et pour la première fois, je crois: *Isoler l'arsenic sous forme d'acide arsénique*²⁾. Cet acide n'étant accompagné d'aucune des substances qui dans les autres procédés déterminent les dimensions à donner à l'appareil de *Marsh*, celui-ci pourra recevoir les proportions les plus

¹⁾ Je suis prêt à fournir de l'acide hypochloreux à ceux que l'obligation de le préparer empêcherait seule d'expérimenter la méthode.

²⁾ Théoriquement le résidu d'évaporation de l'opération (3) se compose en effet d'acide arsénique pur; pratiquement il en est ainsi lorsque 1) la destruction de la matière organique a été complète, 2) la réduction de As^{V} en As^{III} a été effectuée à part, et 3) l'acide hypochloreux a été fraîchement préparé. Si ces conditions ne sont pas remplies, l'acide arsénique sera accompagné de très petites quantités de matières organiques, d'acide sulfurique et d'acide chlorique.

exiguës compatibles avec l'opération en soi et la sensibilité de la méthode pourra être poussée jusqu'à la dernière limite que comporte le principe même de la méthode. Il n'était pas improbable qu'il en résultât des observations nouvelles susceptibles d'amener d'autres modifications dans l'application du principe. C'est en effet ce qui est arrivé.

Au début nous nous sommes contentés de décharger le flacon de dégagement du soin de chasser l'air en chargeant de cette besogne, soit un appareil semblable, un peu plus grand¹⁾, soit, comme l'ont fait d'autres avant nous²⁾, un appareil de dégagement constant; le flacon de dégagement avait une capacité de 10 cm³ et était tout en verre. Pour tout le reste nous suivions les indications de *Lockemann*, notamment en ce qui concerne sa façon d'activer le zinc et de sécher le gaz³⁾, avec des modifications d'importance secondaire (zinc plus divisé, forme des tubes à miroir d'As).

Les résultats paraissaient satisfaisants; nous fûmes cependant étonnés de ne pas réussir à pousser la sensibilité au-delà de 0,1 mmgr., limite déjà atteinte par *Lockemann*, *Hefti* et *Strzyzowski*. Non pas que nous eussions jugé nécessaire de franchir cette limite, mais le progrès réalisé par l'élimination de toute substance étrangère à l'arsenic et la réduction des dimensions de l'appareil devait se traduire par un effet quelconque, en premier lieu par l'augmentation de la sensibilité. Il semblait n'en être rien⁴⁾ et 0,1 mmgr. apparaissait comme la limite absolue de la sensibilité; c'était comme si le verre se refusait à la condensation de quantités plus petites.

C'était avant 1914; jusque là l'appareil de *Marsh* avait été manié presque exclusivement par mes collaborateurs qui avaient obtenu, semblait-il, des résultats constants. Voulant, à ce moment, vérifier une question de détail (le rapport NaCl/H₂SO₄ dans

¹⁾ Voir thèse *Bonhôte*.

²⁾ *Strzyzowski* recommande le bioxyde de carbone; je l'ai rejeté parce que, dans l'appareil constant, il est impossible de l'obtenir exempt d'hydrogène sulfuré dont il est malaisé de se débarrasser. *Lockemann* (*Bio. Z.* **35**, 490 (1911)) emploie du zinc allié avec 10% de cuivre, afin de retenir l'hydrogène arsénié, et de l'acide chlorhydrique. Je me sers de zinc cuivré et d'acide sulfurique.

³⁾ *Z. ang. Ch.* **18**, 416—429 (1905).

⁴⁾ Au moins en tant que cela concerne la sensibilité directe: l'appareil se montrait déjà plus sensible quant à la pureté des réactifs.

l'essai d'urine), je voulus d'abord me faire la main à l'appareil de *Marsh* et je constatai à ma grande surprise qu'il n'était point facile d'obtenir des résultats constants, au moins à partir de 1 mmgr. Je crus d'abord devoir attribuer mes insuccès à un état particulier de la surface du verre et je fis de nombreux essais pour parer à cette prétendue insensibilité de la surface intérieure de mes tubes capillaires fraîchement étirés. L'attaque par l'acide fluorhydrique semblait un moment remédier à l'inconvénient, mais le remède n'était pas décisif. Entre temps j'avais remplacé le chlorure de calcium cristallisé, recommandé par *Lockemann* pour sécher le gaz, par de l'azotate de calcium cristallisé, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. En effet la déliquescence du chlorure de calcium cristallisé rend son maniement fort désagréable et il me paraissait très plausible que la masse saline dans le tube dessiccateur, en partie liquéfiée, pût retenir de l'hydrogène arsénié. Il semblait d'ailleurs découler des discussions qui ont eu lieu à ce sujet qu'une dessiccation intense du gaz n'était point nécessaire, mais qu'il suffisait de le sécher assez pour empêcher le dépôt d'humidité dans le tube capillaire. L'azotate de calcium cristallisé répond à cette exigence et comme il est beaucoup moins déliquescent que le chlorure, je me félicitai de ce que je croyais être une innovation heureuse. Or les résultats furent encore moins bons, d'où je conclus que l'insuffisance de la dessiccation par le chlorure de calcium cristallisé pouvait bien être la cause de mes insuccès et qu'au lieu de n'avoir qu'une influence secondaire, le degré de dessiccation du gaz jouait un rôle important dès qu'il s'agissait d'un travail minutieux. Il fallut donc revenir au chlorure de calcium fondu. *Lockemann* l'avait abandonné parce que le produit commercial a une assez forte réaction alcaline; ce produit doit en effet être considéré comme impropre à notre usage et je me vis obligé d'aviser à la préparation de *chlorure de calcium fondu neutre*. Cela n'est point très facile et voici ce que j'ai constaté à cet égard dans de nombreuses expériences:

Le chlorure de calcium, chauffé sans précaution spéciale, perd pratiquement toute son eau de cristallisation au-dessous de $200^{\circ 1)}$, mais il en retient opiniâtrément de petites quantités jusque près de son point de fusion, même s'il a été chauffé longtemps et à

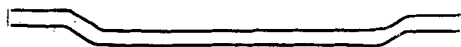
¹⁾ *A. Weber*, B. 15, 2316 (1882).

l'état de poudre, *tout en restant parfaitement neutre*¹⁾. Mais dès qu'il entre en fusion, le reste d'eau encore présent détermine la décomposition hydrolytique et le produit dissous dans l'eau montre une réaction alcaline, même si on a fait toute l'opération dans un courant d'acide chlorhydrique.

Voici comment j'ai finalement opéré pour arriver au résultat voulu :

Déshydrater d'abord le sel comme d'habitude, le piler, puis le chauffer dans une capsule en porcelaine profonde sur un bon trois-bec en remuant fréquemment et en le pilant de temps en temps dans un mortier chaud jusqu'à ce qu'il soit finalement transformé en une poudre impalpable portée à la plus haute température que l'on puisse atteindre dans ces conditions; introduire cette poudre toute chaude dans un tube en verre de quartz (voir fig. 2) en la main-

Fig. 2.



Tube en quartz pour la fusion du chlorure de calcium

tenant en place au moyen d'un bout de tube de verre fermé et entouré de papier d'amiante; chauffer dans un courant très lent d'acide chlorhydrique sur une rampe à gaz (le mieux dans un petit fourneau à combustion dont on aura enlevé les rigoles) en élevant graduellement la température jusqu'à ce qu'il ne se dépose plus ou à peu près plus d'humidité dans le tube de verre qu'on aura adapté au moyen d'un bouchon à la sortie du tube de quartz, enfin chauffer jusqu'à fusion et verser dans une capsule de quartz. Si l'opération, qui dure 5 à 6 heures au moins, a été bien conduite, le produit ainsi obtenu est parfaitement neutre ou ne présente qu'une alcalinité insignifiante.

La solution, dans l'eau bouillie, de 1 gr. de chlorure de calcium fondu dans ces conditions exige pour la neutralisation de 0 à quelques centièmes de cm³ de soude caustique 0,1 - n., tandis que le produit commercial le meilleur en demande environ 6--7 cm³.

Les meilleurs résultats s'obtiennent en partant du calcium métallique. Le chlorure de calcium cristallisé du commerce, même la marque „pro analysi“ de *Kahlbaum*, fournit un produit qui, tout en répondant sans doute à nos exigences, ne se neutralise que peu à peu, ce que j'attribue à une teneur minime en sel d'un acide faible.

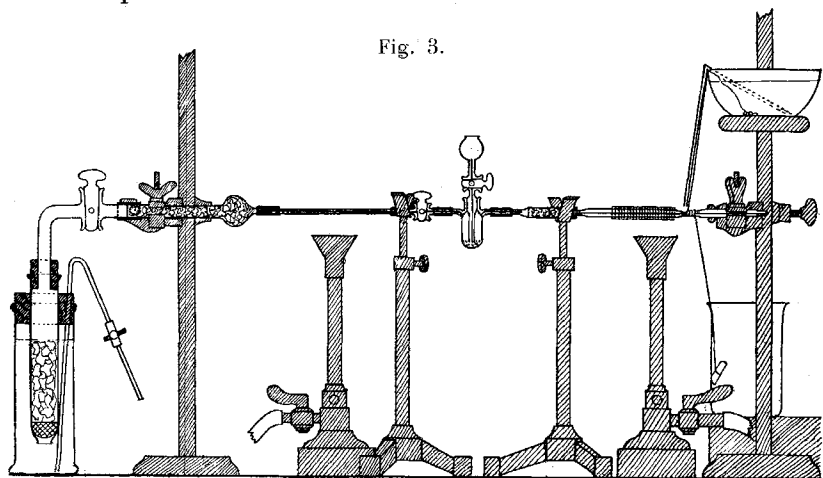
¹⁾ Ces observations sont en contradiction avec l'affirmation de *J. D. van der Plaats*, reproduite *Fr. 31, 56* (1892), d'après laquelle le chlorure de calcium séché à 180° contiendrait toujours de la chaux.

Quant à *Cl. Winkler*, il ne parle pas, comme on pourrait le croire d'après une citation de *Lockemann* (*Z. ang. Ch.*, loc. cit.), des conditions dans lesquelles se produit l'alcalinité du chlorure de calcium, mais seulement de sa façon de se comporter à l'égard de l'acide carbonique et de l'acide chlorhydrique, *Fr. 21, 545* (1882).

Ce chlorure de calcium fondu neutre a entièrement répondu à ce que j'en attendais : dès son application au séchage du gaz dégagé dans l'appareil de *Marsh*, les résultats furent constants et du même coup la sensibilité de la méthode se trouva notablement accentuée.

Cet effet se traduisit aussitôt par une constatation peu agréable : si déjà auparavant l'acide sulfurique le plus pur du commerce s'était trouvé insuffisant, ce fut maintenant le tour du zinc (je parlerai plus loin des réactifs, le zinc doit trouver sa place ici). Malgré les petites quantités de zinc qu'exige mon appareil, il se produisit avec la marque *Kahlbaum* „für forensische Zwecke“ des miroirs minuscules que je ne pouvais attribuer qu'à ce métal. Il fallut dès lors aviser à m'en procurer du plus pur. J'eus de nouveau recours au zinc électrolytique auquel je m'étais déjà adressé au début avec un succès relatif ; un produit obtenu par électrolyse en solution alcaline ne m'avait pas entièrement satisfait, le résultat avait été moindre encore avec un zinc électrolytique du commerce. Cette fois je soumis tout simplement à l'électrolyse une solution aqueuse de sulfate de zinc (produit de mon appareil constant) en me servant comme anode d'une plaque de zinc pur de *Kahlbaum* et comme cathode d'une grande feuille de cuivre dont une mince bande sortant de la solution pour l'établissement du contact fut couverte d'un enduit protecteur. Le zinc pulvérulent obtenu de cette façon est non seulement exempt d'arsenic, il offre en outre l'avantage précieux de se dissoudre rapidement dans l'acide sulfurique dilué *sans avoir besoin d'être activé*.

Je passe à la description de l'appareil (voir fig. 3) et du mode d'opérer :



Appareil de Marsh.

Le flacon de dégagement de 2 cm³ de capacité porte, rodé dans son col, un entonnoir à robinet; il est muni de deux tubes latéraux, dont l'un relie le flacon à l'appareil constant, l'autre au tube dessiccateur et au tube à miroir.

Entre l'appareil constant et le flacon sont intercalés

- 1^o un tube à chlorure de calcium granulé ayant pour but de ménager le chlorure de calcium pur du second tube pendant qu'on chasse l'air,
- 2^o un tube en verre de quartz de 10 cm. de longueur et de 4 mm. de diamètre extérieur dans lequel on introduit à 2 cm. de l'extrémité postérieure un tampon de laine de verre (ce tube servira à retenir les traces d'arsenic qui pourraient se dégager de l'appareil constant), et
- 3^o un petit tube à robinet.

Le second tube à chlorure de calcium a la forme la plus simple; sa longueur, sans le tube adducteur, est de 4 cm. et il a 5 mm. de diamètre intérieur; il sera relié au tube à miroir par un joint spécial.

Pour les tubes à miroir je me sers de tubes capillaires en verre réfractaire d'Iéna de 5 mm. de diamètre extérieur et de ca. 1,7 mm. de section intérieure; ils sont étirés à 10 cm. de l'extrémité antérieure et une seconde fois à la sortie.

La meilleure manière de former ces tubes consiste sans doute à les composer de deux parties: une plus large pour la décomposition et une capillaire soudée à la première pour la condensation. On est ainsi mieux assuré de voir se produire les miroirs toujours dans les mêmes conditions, ce qui est important pour leur comparaison. Ce n'est que l'impossibilité de me procurer actuellement les tubes capillaires minces qui m'a obligé de renoncer pour le moment à m'en servir.

Mode d'opérer

Ajouter au résidu d'évaporation de l'opération (3) 1 cm³ d'acide sulfurique pur de 12% et évaporer au bain-marie, afin de décomposer l'acide chlorique contenu dans l'acide hypochloreux (si le résidu d'évaporation a une coloration foncée provenant de traces de matières organiques entraînées à la distillation, ajouter quelques gouttes d'acide azotique fumant et évaporer plusieurs fois avec un peu d'eau); reprendre dans 0,85 cm³ d'eau. La solution est ainsi prête à être introduite dans l'appareil de *Marsh*. Entre temps, l'appareil étant monté sauf le tube à chlorure de calcium et le tube à miroir, en terminer la prépa-

ration comme suit: chauffer le tube à miroir, après l'avoir glissé dans un rouleau de toile de nickel, dans un courant de bioxyde de carbone sec sur toute l'étendue qui sera chauffée dans la suite et jusqu'à la place où se déposera le miroir; pendant que le tube se refroidit dans le courant de gaz, remplir le tube dessiccateur de chlorure de calcium fondu neutre¹⁾ et le mettre en place; ajuster le tube à miroir après en avoir scellé l'extrémité étirée en capillaire, introduire dans le flacon de dégagement 0,15 gr. de zinc électrolytique, verser à travers l'entonnoir à robinet un peu d'acide sulfurique 12^o/o, de façon à en remplir le tube, le mettre en place: appliquer le système pour refroidir l'emplacement où se déposera le miroir²⁾: il se compose d'un fil de coton de 30 cm. de longueur aux extrémités duquel sont attachés deux bouts de baguettes de verre, d'un tube capillaire plié à angle aigu (ca. 60^o), longueur des branches ca. 13 et 6 cm., destiné à faire siphon et laissant écouler environ deux gouttes d'eau par seconde, d'une capsule en porcelaine reposant sur un anneau fixé au même support qui maintient en place le tube à miroir et d'un verre à précipiter; plonger l'une des deux baguettes dans la capsule remplie d'eau froide, enrouler le fil trois ou quatre fois autour du tube à miroir à la place voulue, glisser l'autre baguette dans le verre à précipiter, amorcer le siphon et le joindre au fil (l'extrémité du siphon touchera presque l'enroulement du fil).

Ouvrir maintenant les deux robinets menant à l'appareil constant et s'assurer de l'étanchéité de tout l'appareil³⁾, couper d'un coup de lime l'extrémité du tube capillaire et, pendant que l'appareil se purge d'air, introduire la solution dans l'entonnoir. Au bout de cinq minutes au plus, l'hydrogène peut être allumé. Allumer maintenant d'abord le bec au-dessous du tube de quartz et, au bout de 2 à 3 minutes, celui qui est au-dessous du tube à miroir (après s'être assuré que la toile de nickel est bien en place; son extrémité sera à 3 à 4 mm. du fil de coton); on emploiera des *Bunsen* ordinaires surmontés d'élargisseurs permettant de chauffer les tubes sur une longueur de 5 cm. Aussitôt que le tube à miroir sera porté au rouge, ouvrir doucement le robinet de l'entonnoir et laisser s'écouler lentement la solution; fermer le petit robinet menant à l'appareil constant et éteindre le premier bec dès qu'une petite partie de la solution est entrée et qu'un dégagement vif d'hydrogène a commencé; laisser durer l'écoulement d'une demie à une minute suivant la vitesse du dégagement, rincer aussitôt la capsule et l'entonnoir avec 1 cm³ d'acide sulfurique à 12^o/o en deux portions. Dix minutes après le commencement de l'introduction de la solution, le dégagement d'hydrogène a presque cessé, l'opération est terminée; éteindre la flamme, arrêter l'écoulement d'eau, dérouler le fil et enlever le tube. Enfermer aussitôt le miroir; à cet effet sceller le tube à son extrémité capillaire, l'étirer au milieu de la longue branche et le sceller ici après y avoir fait le vide au moyen de la trompe.

Sensibilité: 0,01 mmgr.

¹⁾ Le chlorure est pilé et tamisé de façon qu'il s'en recueille la plus grande quantité possible entre deux tamis de 1 et de 5 mm. de diamètre de mailles. Il en faut environ 0,15 gr. par charge et il doit être renouvelé pour chaque essai. Le chlorure usagé est facilement refondu dans le tube de quartz.

²⁾ *Lockemann.*

³⁾ *Lockemann.*

Ainsi que l'a déjà dit *Lockemann*, les petits miroirs, jusque près de 0,01 mgr., s'apprécient assez facilement par comparaison avec des miroirs obtenus au moyen de quantités connues d'arsenic. Leur forme facilite encore l'appréciation des très petits miroirs; entre 0,1 et 1 mmgr. il se forme généralement deux miroirs distincts: l'un, un anneau à bords très tranchés, devant le fil refroidisseur; le second, un miroir plus allongé n'ayant que son premier bord bien tranché et diminuant de là peu à peu d'intensité, au-dessous du fil. Au-dessus de 1 mmgr. ces deux miroirs se confondent en un seul, tandis qu'au-dessous de 0,1 mmgr. le second miroir disparaît.

5) LES RÉACTIFS.

La méthode qui vient d'être exposée exige des réactifs un degré de pureté tout à fait exceptionnel. Les ingrédients les plus importants, l'acide sulfurique et le zinc, se trouvent dans le commerce dans des qualités qui répondaient aux exigences les plus rigoureuses des méthodes décrites jusqu'ici. Il pouvait sembler qu'étant donné les minimales quantités qu'en réclame notre appareil de *Marsh*, ces deux réactifs pris dans les meilleurs qualités commerciales devaient nous satisfaire nous aussi. Si tel ne fut pas le cas, la faute n'en est peut-être ni à l'acide ni au zinc, mais au cuivre ayant servi à activer ce dernier, malgré les très petites quantités de cuivre qu'exige cette opération et les soins que j'avais mis à purifier le sulfate de cuivre employé. J'ai, pour le croire, des raisons, sur lesquelles je compte revenir à une autre occasion. Quoiqu'il en soit, je n'ai pas à regretter d'avoir attribué au zinc les traces d'arsenic décelées dans mon appareil avec des réactifs censés purs.

Quant à l'acide sulfurique, si la qualité la plus pure du commerce suffit peut-être à mon appareil de *Marsh*, elle ne suffit plus à la destruction des matières organiques où de plus grandes quantités d'acide interviennent. En traitant l'acide de *Kahlbaum* avec un peu de sel de cuisine pur et en examinant par ma méthode l'acide chlorhydrique dégagé, il fut constaté que 100 cm³ de cet acide contiennent environ 0,5 mmgr. d'arsenic. Au surplus, si cette quantité pouvait être considérée comme négligeable dans bien des cas, cet acide même est introuvable à l'heure actuelle.

Pour se procurer de l'acide sulfurique exempt d'arsenic, opérer comme suit: Chauffer l'acide pur du commerce, après l'avoir dilué à 85%, dans un ballon de quartz avec 3% de sel de cuisine et 0,3% de bromure de potassium purs sous une hotte; répéter cette opération encore deux fois avec des quantités décroissantes de sels, puis distiller le liquide dans une cornue en quartz, recueillir le distillat, après le départ de l'eau, dans un ballon (Erlenmeyer) de quartz; le conserver, couvert d'un becher renversé, dans une armoire à dessiccation de *Dupré*.

L'acide azotique fumant se purifie suivant la proposition de *Bertrand*¹⁾, approuvée aussi par *Lockemann*, par distillation en présence de $\frac{1}{10}$ de son poids d'acide sulfurique concentré; nous faisons cette opération dans une cornue en quartz et recueillons et conservons le produit de même dans un récipient en quartz.

La purification des sels neutres, chlorure de sodium, bromure de potassium, sulfate de potassium, chlorate de potassium, se fait d'après l'excellente méthode de *Lockemann*²⁾, c'est-à-dire par recristallisation après traitement avec de l'hydrate d'aluminium ou de fer.

Les solutions d'acide arsénique se préparent en oxydant dans une capsule en porcelaine, le poids voulu de trioxyde d'arsenic vitreux pur au moyen de l'acide azotique concentré pur, avec les précautions d'usage et évaporant plusieurs fois à sec après reprise du résidu dans de l'eau. La solution $\frac{1}{1000}$ d'arsenic (1 gr. 32 de As_2O_3 pour 1 litre), ainsi que la solution 3 — n. d'acide arsénique (0 gr. 99 de H_3AsO_4 pour 100 cm^3) se conservent d'elles-mêmes. Les solutions $\frac{1}{100\,000}$ et $\frac{1}{1\,000\,000}$ d'arsenic doivent être préparées par dilution de la solution $\frac{1}{1000}$ au moyen de l'acide sulfurique 12%, à défaut de quoi elles se gâteraient par le développement de moisissures.

Mentionnons en passant qu'au moyen de l'acide sulfurique et du sel de cuisine purifiés comme ci-dessus, il est facile de se procurer de l'acide chlorhydrique pur. Nous en avons préparé ainsi une solution concentrée dans 100 cm^3 de laquelle aucune trace d'arsenic n'a pu être décelée. Pour l'essai de cet acide procéder comme suit: Chasser environ un tiers de l'acide et le recueillir dans la quantité d'eau voulue pour obtenir une solution concentrée; répéter cette opération encore deux fois avec les distillats; afin de retenir, à

¹⁾ Bull. **43**, 745 (1904).

²⁾ loc. cit. et Bio. Z. **35**, 481 (1911).

chaque distillation, l'acide sortant du premier récipient, joindre à celui-ci un deuxième récipient identique contenant de l'eau additionnée d'un peu d'acide hypochloreux; joindre cette solution au dernier distillat, décomposer par l'acide hypochloreux, etc.

La méthode qu'on vient de lire n'a pas encore trouvé d'applications pratiques dans la forme qu'elle a reçue ces dernières années. Je me contente donc de reproduire ici les résultats que *J. Bonhôte*¹⁾ a obtenus précédemment avec du foie de veau et un foie humain normal dans des essais comparatifs sur les méthodes de *Lockemann*, de *Hefti* et la nôtre, et avec de l'urine normale :

Matière examinée	Quantité employée	Arsenic en mmgr. d'après la méthode		
		<i>Lockemann</i>	<i>Hefti</i>	<i>Billeter</i>
Foie de veau	20 gr.	4	—	5,8
id.	50 gr.	—	10	12
Foie humain	20 gr.	0,9	—	1,8
id.	50 gr.	—	3,8	4,5
Urine	200 cm ³	—	—	0,9
Id. calculé pour 24 heures	—	—	—	73

Les différences en faveur de la nouvelle méthode ne sont pas grandes, surtout en ce qui concerne la méthode de *Hefti*; mais si l'on considère que dans les deux autres méthodes une séparation d'avec les métaux n'est pas intervenue, que la solution qui, d'après *Hefti*, est directement introduite dans le *Marsh*, subit encore dans notre méthode trois opérations (distillation, élimination de l'acide chlorhydrique, évaporation), la supériorité de la méthode apparaît nettement même dans les cas dans lesquels il ne paraît pas nécessaire de tenir compte des métaux.

Si l'on fait abstraction de l'obligation de préparer une série de réactifs qui ne se trouvent pas ou du moins pas au degré de pureté voulu dans le commerce (acides hypochloreux et sulfurique, zinc, chlorure de calcium), obligation qu'on peut espérer voir un jour disparaître, la méthode nouvelle présente non seule-

¹⁾ loc. cit.

ment l'avantage de la précision plus grande, mais elle est en outre plus expéditive que toutes celles qui ne renoncent ni à la destruction de la matière organique ni à la séparation des métaux; elle exige de même beaucoup moins de temps que la méthode de *Lockemann*. Elle n'est même guère plus longue que celles qui introduisent directement dans le *Marsh* la solution sulfurique résultant de la destruction de la matière organique, puisque le peu de temps qu'exige la distillation et l'élimination de l'acide chlorhydrique (l'évaporation ne demandant aucune surveillance) est à peu près compensé par la plus longue durée de l'opération de *Marsh*.

Comme on a pu le voir dans le chapitre „Appareil de Marsh“, je n'ai réussi, même avec mon appareil minuscule, à obtenir des résultats sûrs et constants en opérant sur des quantités d'arsenic ne dépassant pas 1 mmgr. en même temps que zéro dans les essais à blanc, qu'à partir du moment où tout à la fois

- 1° j'ai employé de l'acide sulfurique spécialement purifié,
- 2° je me suis, en me servant du zinc électrolytique, affranchi de la nécessité d'activer le zinc, et
- 3° j'ai trouvé dans le chlorure de calcium fondu neutre le dessiccateur idéal du gaz.

Ce fut de même seulement depuis lors que je parvins à dépasser la limite de sensibilité de 0,1 mmgr. assignée au procédé *Marsh-Berzélius* par *Lockemann* et *Hefti*.

Si je n'ai reculé devant aucun effort pour pousser la sensibilité au-delà de cette limite, ce n'était pas tant pour avoir envisagé une sensibilité pareille comme indispensable ou même désirable dans la pratique que parce que le progrès réalisé par ma méthode, dans laquelle l'objet à introduire dans l'appareil de *Marsh* n'est autre chose que l'acide arsénique en substance, devait nécessairement se traduire par une élévation du degré de sensibilité.

Il est vrai que ce progrès aurait déjà dû apparaître, semble-t-il, lorsque nous avons opéré l'essai de *Marsh* dans les mêmes conditions que (*Lockemann* et *Hefti*¹⁾) avec cette seule différence

¹⁾ Dans leur manière d'opérer, *Lockemann* et *Hefti* ne se distinguent l'un de l'autre que par la façon d'activer le zinc: Tandis que l'un se contente de cuivrer le zinc en le baignant dans une solution de sulfate de cuivre, l'autre se sert d'un alliage de zinc avec une minime quantité de cuivre. Le mode d'activer le zinc n'ayant pour moi qu'un intérêt rétrospectif, je ne m'y suis pas arrêté. Je ne dirai qu'en passant que je donne la préférence au procédé de *Hefti*.

que notre récipient, de même que le poids des ingrédients à y introduire, était de 20 à 50 fois plus petits, vu que la sensibilité doit changer sinon en raison inverse, du moins en sens inverse des volumes entrant en jeu. Si tel ne fut pas le cas, la conclusion qui s'offre presque inévitablement est que la limite de sensibilité atteinte avec les grands volumes est plus ou moins fictive et que les traces d'arsenic, forcément variables, encore contenues dans les ingrédients y jouent un rôle.

La méthode qui vient d'être décrite permet tout à la fois de travailler avec de très petites quantités de matière première, dans le cas d'une richesse plus ou moins grande en arsenic, et avec de très grandes, dans le cas contraire. Dans la pratique, l'exigence que tous les réactifs ou l'ensemble des réactifs soient absolument exempts d'arsenic sera, surtout dans le dernier cas, difficile à maintenir; une dose minime devra en être tolérée dont on tiendra compte dans l'évaluation finale.

La maison *Auer & Cie.* à Zurich s'est engagée à fournir les appareils décrits dans ce travail, et je suis prêt à céder de mes réactifs purs jusqu'à nouvel avis.

Neuchâtel, Laboratoire de chimie de l'Université.

Bemerkung über „das Vorkommen von Selenwasserstoff im Regen und Schnee“

von

P. Karrer.

(2. X. 18.)

Auf besonderen Wunsch der tit. Redaktion der „*Helvetica Chimica Acta*“ mache ich folgende Richtigstellung:

Unter obenstehendem Titel hat *Th. Gassmann* vor kurzem eine Mitteilung in dieser Zeitschrift veröffentlicht, in welcher ausgeführt wird, dass Selen im Regenwasser und Schnee vorhanden ist.

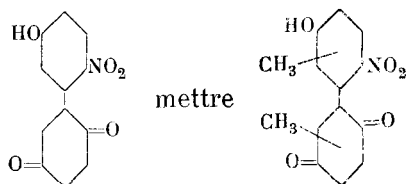
Anlässlich eines Vortrags von Herrn Dr. *Gassmann* in der Zürcher chem. Gesellschaft bezweifelte Herr Prof. *Winterstein* auf Grund eigener Nachprüfung die Angaben, dass Selen im Wasser und in Pflanzen vorkommt.

Auch ich habe hierauf die Angaben von *Th. Gassmann* genau nach den von ihm gegebenen Vorschriften kontrolliert. Dabei hat sich ergeben, dass *Th. Gassmann* einem bedauerlichen Irrtum zum Opfer gefallen ist. Die von ihm in sehr kleiner Menge erhaltenen „Niederschläge“ enthalten kein Selen. Es ist also nicht fraglich, dass Selen weder im Schnee noch Regenwasser vorkommt.

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

Errata.

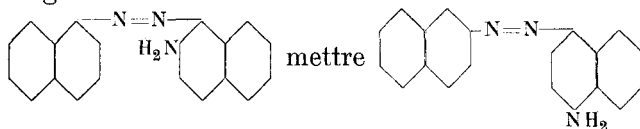
Pg. 355 formule IV, au lieu de



Pg. 374 ligne 11 au lieu de „ainsi que nous le verrons plus tard“
mettre „ainsi que nous l'avons vu ci-dessus“.

Pg. 377 ligne 4—5 au lieu de $C_6H_5 - N = N - C_6H_4 - NH - N = N -$
 $- C_6H_5$ mettre $C_6H_5 - N = N - C_6H_4 - N = N - NH \cdot C_6H_5$.

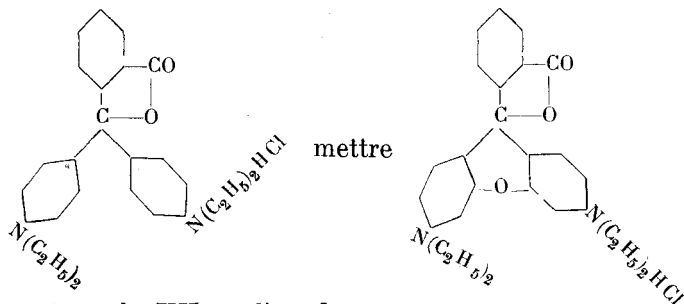
Pg. 386 ligne 2 au lieu de



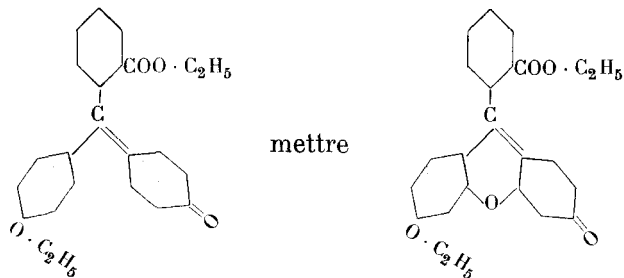
Pg. 394 ligne 1 au lieu de 1884 mettre 1881.

Pg. 395 ligne 3 supprimer: comme nous le verrons plus bas.

Pg. 409 formule III au lieu de



Pg. 411 formule XII au lieu de



Pg. 414 dernière ligne au lieu de „triaminoisophtalique“ mettre
„triaminooxyisophtalique“.