

# TRAVAUX CHIMIQUES

PARUS

AU

BULLETIN INTERNATIONAL

## DE L'ACADÉMIE POLONAISE DES SCIENCES ET DES LETTRES

CLASSE DES SCIENCES MATHÉMATIQUES ET NATURELLES

SÉRIE A: SCIENCES MATHÉMATIQUES

CRACOVIE

IMPRIMERIE DE L'UNIVERSITÉ

1931

Publié, par l'Académie Polonaise des Sciences et des Lettres, sous la direction de M. K. Dziewoński, Secrétaire de la Classe des Sciences Mathématiques et Naturelles (Cracovie, Institut de Chimie Organique de l'Université, rue K. Olszewski 2), avec la collaboration de M. Lad. Natanson.

Nakładem Polskiej Akademji Umiejętności.

Drukarnia Uniwersytetu Jagiellońskiego pod zarządem Józefa Filipowskiego.

1931

---

*Adsorbcja słabego elektrolitu z roztworów soli obojętnych. — Adsorption eines schwachen Elektrolyten aus Neutralsalzlösungen.*

Note

de M. **ADAM SKĄPSKI**,

présentée, dans la séance du 5 Janvier 1931, par M. B. Szyszkowski m. c.

**Einleitung.**

Es wird bekanntlich bei der Adsorption eines schwachen Elektrolyten angenommen, daß nur undissoziierte Molekeln adsorbiert werden. Es liegt aber leider keine theoretische Formel vor, die eine solche Adsorption als thermodynamisches Gleichgewicht darstellte. Wenn man aber die wohlbekannte Freundlich'sche Adsorptionsgleichung als eine Gleichgewichtsbedingung betrachtet, so kann man erwarten, daß ein zugesetztes Neutralsalz die Adsorption verschieben wird, und zwar im positiven Sinne. Die Aktivität des undissoziierten Anteils eines schwachen Elektrolyten steigt nämlich in einer Neutralsalzlösung<sup>1)</sup>. So müßte auch die adsorbierte Menge des schwachen Elektrolyten

$$x = k \cdot c^{\frac{1}{n}},$$

die der Konzentration (oder in Salzlösung der Aktivität) der Essigsäure proportional ist (Dissoziation vernachlässigt), steigen, was praktisch eine Steigerung des  $k$ -Wertes verursachen sollte.

Es liegt nun nahe, umgekehrt, aus experimenteller Prüfung der Verschiebung der Adsorption eines schwachen Elektrolyten

<sup>1)</sup> B. Szyszkowski und A. Skąpski. Z. Ph. Ch. **137**. 238. 1928  
Nur Rhodanide üben eine entgegengesetzte Wirkung aus, wie es die in nächster Zeit erscheinenden Arbeiten von Szyszkowski und Reiter sowie von Szyszkowski und Schönthal beweisen sollen.

Biblioteka Ja



100215

43

8579



in Neutralsalzlösung die Aktivitätskoeffizienten zu ermitteln. Das wurde auch in der letzterschienenen Arbeit von Kosakewitsch und Ismailow<sup>1)</sup> vorgeschlagen und es wurde die Übereinstimmung mit den von A. R. Goard u. E. K. Rideal<sup>2)</sup> ermittelten  $C_6H_5OH$ -Aktivitäten für 1- $n$  NaCl und 3- $n$  NaCl-Lösung gefunden.

Dies war auch der ursprüngliche Zweck der vorliegenden Arbeit. Nun ergab sich aus meinen Versuchen, daß diese Verschiebung nur in Natriumchlorid und Natriumsulfatlösungen zur Schätzung der Aktivitätskoeffizienten der neutralen Moleküle benützt werden kann. Die Mehrzahl der anderen von mir untersuchten Salze zeigte sogar entgegengesetzte Verschiebung der Adsorption.

Die experimentellen Ergebnisse sind aus weiterfolgenden Tabellen und Diagrammen ersichtlich.

### Experimentelle Methode.

Zu 250 ccm einer bestimmten Salzlösung wurden variierte Mengen von Essigsäure hinzugesetzt und die Säurekonzentration der Lösung in einer Probe behufs 0·08  $n$  und 0·04  $n$   $Ba(OH)_2$ -Lösung titriert. 150 ccm Essigsäure-Salzlösung wurden mit 4·00 g „Carbo medicinalis E. Merck“ in einer Flasche mit gut zugeschliffenem Pfropfen drei Stunden lang im Thermostaten bei 25°C geschüttelt. Nach 2 Stunden, als sich die Kohle größtenteils abgesetzt hatte, wurde ein Teil der Lösung mit einer Pipette abgenommen, filtriert, die ersten 20 ccm des Filtrats weggeschüttet, und die Säurekonzentration im Filtrat bestimmt.

Die zu titrierenden Lösungen wurden abgemessen und abgewogen ( $\pm 0\cdot01$  g), so daß man die Konzentration in Mol/Liter oder Mol/Kg-Lösung ausdrücken konnte.

Um Vergleichswerte mit anderen Arbeiten zu haben, wählte ich die Bezeichnung Mol/cm<sup>3</sup>-Lösung.

### Berechnung der Konstanten $k$ und $1/n$ .

Zur Darstellung der experimentellen Ergebnisse wählte ich die bekannte Freundlich'sche Formel

$$\lg \frac{x}{m} = \lg k + \frac{1}{n} \lg c,$$

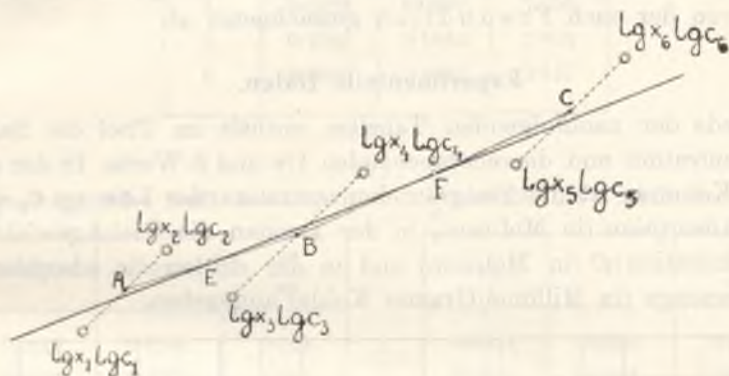
<sup>1)</sup> Z. Ph. Ch. **150**, 295, 1930.

<sup>2)</sup> J. Chem. Soc. London **127**, 1674, 1925.

wo  $x/m$  die an 1 g Kohle adsorbierten Millimole, und  $c$  die Gleichgewichtskonzentration in Mol/l ccm bedeutet.

Statt der von Freundlich<sup>1)</sup> gebrauchten graphischen Interpolation wendete ich ein geometrisch-analytisches Verfahren an, das eine direkte Berechnung der für die Adsorptionsisotherme charakteristischen  $1/n$  und  $k$ -Werte aus experimentell gefundenen  $\lg x/m$  und  $\lg c$  Werten gestattet.

Betrachten wir sechs Punkte, die absichtlich vom geradlinigen Verlauf abweichen:



Tafel 1.

so kann man aus den Koordinatenwerten  $\lg c_1 \lg x_1$ ,  $\lg c_2 \lg x_2$ ,  $\lg c_3 \lg x_3$ ,  $\lg c_4 \lg x_4$  die Gerade  $AB$  finden, von der die gegebenen vier Punkte paarweise im gleichen Abstand liegen. Dasselbe gilt für die Gerade  $BC$  und die Punkte  $\lg c_3 \lg x_3$ ,  $\lg c_4 \lg x_4$ ,  $\lg c_5 \lg x_5$ ,  $\lg c_6 \lg x_6$ . Berechnen wir nun die Koordinaten der Punkte  $E$  und  $F$ , die sich in der Mitte der  $AB$  und  $BC$  Abstände befinden, und stellen die Gleichung der durch  $E$  und  $F$  gehenden Gerade auf,

$$\lg x = \frac{\lg x_5 + \lg x_6 - (\lg x_1 + \lg x_2)}{\lg c_5 + \lg c_6 - (\lg c_1 + \lg c_2)} \lg c + \frac{\lg x_1 + \lg x_2 + \lg x_3 + \lg x_4}{4} - \frac{\lg x_5 + \lg x_6 - (\lg x_1 + \lg x_2)}{\lg c_5 + \lg c_6 - (\lg c_1 + \lg c_2)} \cdot \frac{\lg c_1 + \lg c_2 + \lg c_3 + \lg c_4}{4},$$

<sup>1)</sup> Z. Ph. Chem. 57. 385. (1907).

so ist diese Gerade durch die  $\lg x_n$  und  $\lg c_n$  Werte eindeutig bestimmt und gestattet die Berechnung der  $\lg k$  und  $1/n$  Werte, ohne irgend ein graphisches Verfahren:

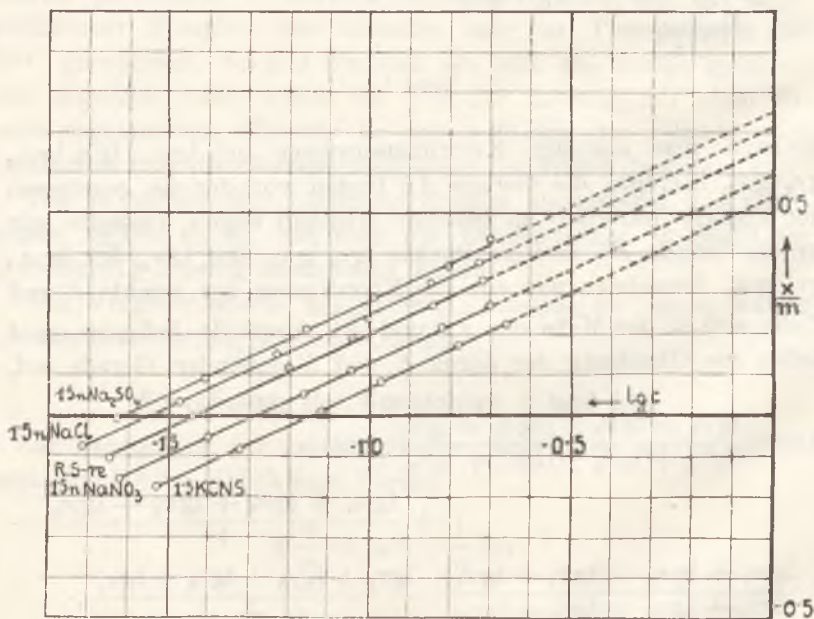
$$\lg k = \frac{\lg x_1 + \lg x_2 + \lg x_3 + \lg x_4}{4} - \frac{1}{n} \frac{\lg c_1 + \lg c_2 + \lg c_3 + \lg c_4}{4}$$

$$\frac{1}{n} = \frac{\lg x_5 + \lg x_6 - (\lg x_1 + \lg x_2)}{\lg c_5 + \lg c_6 - (\lg c_1 + \lg c_2)}$$

Die so erhaltene Gerade ist mit Fehlern der mühsamen graphischen Interpolation nicht behaftet und weicht praktisch minimal von der nach Freundlich gezeichneten ab.

### Experimentelle Daten.

Jede der nachfolgenden Tabellen enthält im Titel die Salzkonzentration und die entsprechenden  $1/n$  und  $k$ -Werte. In der ersten Kolumne ist die Essigsäurekonzentration der Lösung  $C_0$  vor der Adsorption (in Mol/ccm), in der zweiten die Gleichgewichtskonzentration  $C$  (in Mol/ccm) und in der dritten die adsorbierte Säuremenge (in Millimol/Gramm Kohle) angegeben.



Tafel 2. Absorptionsisothermen in logarithmischem Netz.

Adsorption der Essigsäure bei 25°C an „Carbo medicinalis Merck“ aus Neutralsalzlösungen.

$$\frac{1}{n} = 0.463 \quad \text{Reine Essigsäure. } k = 4.67$$

	$C_0$	$C$	$\frac{x}{m}$
1.	0.0429	0.0221	0.779
2.	0.0636	0.0366	1.012
3.	0.0976	0.0626	1.313
4.	0.1322	0.0907	1.556
5.	0.1942	0.1443	1.874
6.	0.2460	0.1882	2.147

$$\frac{1}{n} = 0.460 \quad 0.5n \text{ NaCl } k = 4.81$$

$C_0$	$C$	$\frac{x}{m}$
0.0414	0.0201	0.799
0.0631	0.0354	1.040
0.1016	0.0653	1.360
0.1271	0.0853	1.567
0.2032	0.1499	2.000
0.2491	0.1894	2.239

$$\frac{1}{n} = 0.456 \quad 1.0n \text{ NaCl } k = 5.00$$

$C_0$	$C$	$\frac{x}{m}$
0.0417	0.0200	0.814
0.0632	0.0351	1.055
0.1009	0.0636 <sub>6</sub>	1.396
0.1343	0.0902	1.654
0.1974	0.1441	2.003
0.2495	0.1888	2.277

$$\frac{1}{n} = 0.460 \quad 1.5n \text{ NaCl } k = 5.20$$

$C_0$	$C$	$\frac{x}{m}$
0.0425	0.0198	0.851
0.0634	0.0343	1.093
0.1003	0.0616	1.451
0.1349	0.0888	1.729
0.2016	0.1448	2.130
0.2508	0.1873	2.380

$$\frac{1}{n} = 0.460 \quad 2.0n \text{ NaCl } k = 5.41$$

$C_0$	$C$	$\frac{x}{m}$
0.0429	0.0192	0.888
0.0634	0.0334	1.124
0.1001	0.0604	1.488
0.1350	0.0879	1.766
0.2006	0.1412	2.228
0.2510	0.1851	2.471

$$\frac{1}{n} = 0.476 \quad 0.5n \text{ NaNO}_3 \quad k = 4.50$$

$C_0$	$C$	$\frac{x}{m}$
0.0423	0.0225	0.7404
0.0637	0.0380 <sub>5</sub>	0.8920
0.1028	0.0692	1.261
0.1276	0.0897 <sub>4</sub>	1.421
0.1935	0.1469	1.748
0.2417	0.1893	1.965

$$\frac{1}{n} = 0.467 \quad 1n \text{ NaNO}_3 \quad k = 4.17$$

$C_0$	$C$	$\frac{x}{m}$
0.0423 <sub>5</sub>	0.0237	0.700
0.0643	0.0391	0.945
0.1068	0.0739	1.233
0.1317	0.0944 <sub>5</sub>	1.397
0.1952	0.1568	1.778
0.2613	0.2077	2.010

$$\frac{1}{n} = 0.461 \quad 1.5n \text{ NaNO}_3 \quad k = 3.94$$

$C_0$	$C$	$\frac{x}{m}$
0.0423	0.0237	0.6961
0.0634	0.0398	0.8882
0.0985	0.0679	1.148
0.1253	0.0904	1.308
0.1972	0.1528	1.665
0.2485	0.1992	1.849

$$\frac{1}{n} = 0.463 \quad 0.5n \text{ Na}_2\text{SO}_4 \quad k = 4.63$$

$C_0$	$C$	$\frac{x}{m}$
0.0451	0.0239	0.792
0.0680	0.0405	1.031
0.1027	0.0669	1.348
0.1439	0.1000	1.645
0.2097	0.1584	1.924
0.2614	0.2040	2.153

$$\frac{1}{n} = 0.463 \quad 1.0n \text{ Na}_2\text{SO}_4 \quad k = 5.13$$

$C_0$	$C$	$\frac{x}{m}$
0.0438	0.0205 <sub>5</sub>	0.871
0.0632	0.0352	1.028
0.1008	0.0625	1.435
0.1317	0.0875	1.657
0.1983	0.1433	2.063
0.2484	0.1868	2.311



$$\frac{1}{n} = 0.465 \quad 1.5n \text{ Na}_2\text{SO}_4 \quad k = 5.64$$

$C_0$	$C$	$\frac{x}{m}$
0.0496	0.0234 <sub>5</sub>	0.982
0.0724	0.0392	1.244
0.1113	0.0690	1.651
0.1540	0.1024	1.936
0.2176	0.1557	2.323
0.2716	0.1982	2.753

$$\frac{1}{n} = 0.468 \quad 1.0n \text{ KCl} \quad k = 4.77$$

$C_0$	$C$	$\frac{x}{m}$
0.0436	0.0221 <sub>5</sub>	0.803
0.0665	0.0386	1.046
0.1044	0.0679	1.368
0.1365	0.0949	1.560
0.2101	0.1563	1.912
0.2601	0.2003	2.141

$$\frac{1}{n} = 0.454 \quad 1.5n \text{ KCl} \quad k = 4.38$$

$C_0$	$C$	$\frac{x}{m}$
0.0449	0.0247	0.757
0.0678	0.0411	1.002
0.1042	0.0705	1.262
0.1408	0.1012	1.486
0.2059	0.1582	1.788
0.2615	0.2068	2.053

$$\frac{1}{n} = 0.458 \quad 2.0n \text{ KCl} \quad k = 4.72$$

$C_0$	$C$	$\frac{x}{m}$
0.0437	0.0221	0.809
0.0668	0.0387	1.053
0.1029	0.0660	1.384
0.1368	0.0939	1.610
0.2088	0.1552	2.010
0.2582	0.1997	2.194

$$\frac{1}{n} = 0.462 \quad 0.5n \text{ KNO}_3 \quad k = 4.12$$

$$\frac{1}{n} = 0.462 \quad 1.0n \text{ KNO}_3 \quad k = 3.97$$

$C_0$	$C$	$\frac{x}{m}$
0.0462	0.0262 <sub>5</sub>	0.749
0.0664	0.0415	0.935
0.1066	0.0727	1.272
0.1372	0.0996	1.409
0.2066	0.1599	1.752
0.2567	0.2052	1.932

$C_0$	$C$	$\frac{x}{m}$
0.0423	0.0232	0.708
0.0626	0.0385	0.904
0.1002	0.0683	1.196
0.1259	0.0922	1.265
0.1967	0.1509	1.718
0.2449	0.1943	1.898

$$\frac{1}{n} = 0.465 \quad 2.0n \text{ KNO}_3 \quad k = 3.81$$

$C_0$	$C$	$\frac{x}{m}$
0.0441 <sub>5</sub>	0.0259	0.683
0.0672 <sub>5</sub>	0.0433	0.899
0.1051	0.0748	1.136
0.1380	0.1024	1.336
0.2077	0.1637	1.650
0.2577	0.2091	1.823

$$\frac{1}{n} = 0.462 \quad 1n \text{ K}_2\text{SO}_4 \quad k = 4.65$$

$C_0$	$C$	$\frac{x}{m}$
0.0436	0.0226	0.790
0.0660	0.0387 <sub>5</sub>	1.021
0.1047	0.0682 <sub>5</sub>	1.367
0.1368	0.0945 <sub>5</sub>	1.584
0.2073	0.1568	1.894
0.2609	0.2012	2.239

$$\frac{1}{n} = 0.458 \quad 0.5n \text{ KClO}_3 \quad k = 3.99$$

$C_0$	$C$	$\frac{x}{m}$
0.0421	0.0235	0.695
0.0635	0.0391	0.914
0.1007	0.0692	1.181
0.1311	0.0953	1.380
0.1991	0.1538	1.699
0.2477	0.1982	1.857

$$\frac{1}{n} = 0.461 \quad 0.1n \text{ KClO}_4 \quad k = 4.26$$

$C_0$	$C$	$\frac{x}{m}$
0.0424	0.0228	0.733
0.0631 <sub>5</sub>	0.0379	0.947
0.1009	0.0670	1.273
0.1318	0.0944 <sub>5</sub>	1.401
0.1965	0.1492	1.774
0.2474	0.1946	1.980

$$\frac{1}{n} = 0.467 \quad 0.5n \text{ KCNS} \quad k = 3.85$$

$C_0$	$C$	$\frac{x}{m}$
0.0465	0.0268	0.741
0.06697	0.0433	0.886
0.1056	0.0744	1.162
0.1378	0.1021	1.339
0.2075	0.1622	1.699
0.2578	0.1080	1.867

$$\frac{1}{n} = 0.456 \quad 1n \text{ KCNS} \quad k = 3.51$$

$C_0$	$C$	$\frac{x}{m}$
0.0471	0.0282 <sub>6</sub>	0.707
0.0678	0.0449	0.959
0.1040	0.0754 <sub>8</sub>	1.070
0.1376	0.1041	1.256
0.2076	0.1657	1.538
0.2586	0.2109	1.788

$$\frac{1}{n} = 0.469 \quad 1.5n \text{ KCNS} \quad k = 3.45$$

$C_0$	$C$	$\frac{x}{m}$
0.0464 <sub>5</sub>	0.0289	0.6595
0.0681	0.0462	0.821
0.1037	0.0762 <sub>5</sub>	1.037
0.1385	0.1064	1.204
0.2082	0.1681	1.504
0.2604	0.2153	1.691

## Zusammenstellung der Ergebnisse.

Salz	Konz.	$k$	$\frac{1}{n}$	Salz	Konz.	$k$	$\frac{1}{n}$
—	—	4.67	0.463	KCl	1.0 <i>n</i>	4.77	0.468
NaCl	0.5 <i>n</i>	4.81	0.460	„	1.5 <i>n</i>	4.38	0.454
„	1.0 <i>n</i>	5.00	0.456	„	2.0 <i>n</i>	4.72	0.458
„	1.5 <i>n</i>	5.20	0.460	KNO <sub>3</sub>	0.5 <i>n</i>	4.12	0.462
„	2.0 <i>n</i>	5.41	0.460	„	1.0 <i>n</i>	3.97	0.462
NaNO <sub>3</sub>	0.5 <i>n</i>	4.50	0.476	„	2.0 <i>n</i>	3.81	0.465
„	1.0 <i>n</i>	4.17	0.467	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1.0 <i>n</i>	4.65	0.462
„	1.5 <i>n</i>	3.94	0.461	KClO <sub>3</sub>	0.5 <i>n</i>	3.99	0.458
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.5 <i>n</i>	4.63	0.463	KClO <sub>4</sub>	0.1 <i>n</i>	4.26	0.461
„	1.0 <i>n</i>	5.12	0.463	KCNS	0.5 <i>n</i>	3.85	0.467
„	1.5 <i>n</i>	5.64	0.465	„	1.0 <i>n</i>	3.51	0.456
				„	1.5 <i>n</i>	3.45	0.469

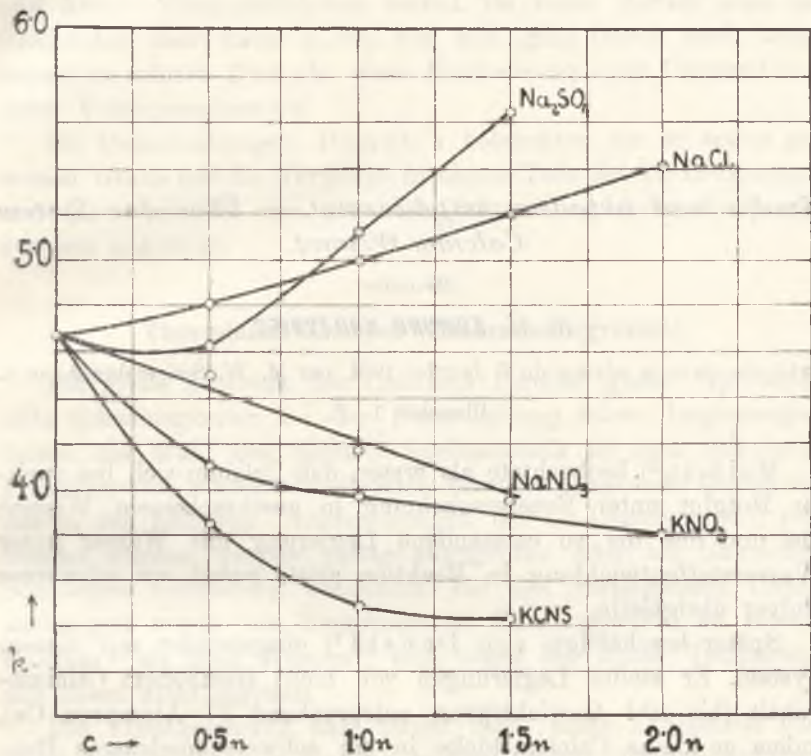
## Besprechung der Ergebnisse.

Die Adsorptionsisothermen von Essigsäure in Salzlösungen sind in bezug auf die Isotherme der reinen Essigsäure meistens parallel verschoben (Tafel 2), was sich aus der Veränderung der  $k$ -Werte bei gleichzeitiger Konstanz des  $1/n$ -Wertes ergibt. Die Verschiebungsrichtung ist aber vom Charakter des Salzes abhängig, und zwar ist die Adsorption aus NaCl und Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösungen vergrößert ( $k > k$  reiner Säure) die Adsorption aus NaNO<sub>3</sub>, KNO<sub>3</sub>, KCNS, KClO<sub>3</sub> und KClO<sub>4</sub>-Lösungen verkleinert ( $k < k$  reiner Säure). KCl und K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> beeinflussen die Adsorption der Essigsäure an „Carbo medicinalis“ fast nicht. Die Abhängigkeit des  $k$ -Wertes vom Salzcharakter und der Salzkonzentration ist in Tafel 3 dargestellt.

Es ist schwer, sich über die Art dieser Abhängigkeit zu äußern. Wenn sie auch eine Funktion der Aktivitätskoeffizienten, insbesondere desjenigen des undissoziierten Anteils ist, so hängt sie auch von anderen, noch unbekanntem Bedingungen ab.

Die Ergebnisse meiner Untersuchungen gestatten nicht, die Adsorptionsbeeinflussung durch Salze als eine allgemeine Methode

zur Bestimmung der Aktivitätskoeffizienten des undissoziierten Anteils zu betrachten, wie es manche Autoren annehmen.



Tafel 3. Adsorptionskonstante  $k$  als Funktion der Salzkonzentration.

Ein Teil der oben dargestellten Untersuchungen wurde im physikalisch-chemischen Institut der Jagiellonischen Universität von Frl. M. Guzikowska wiederholt und die Ergebnisse wurden bestätigt.

Kraków, Institut für physikalische Chemie der Bergakademie.

*Studja nad układem wapń-bizmut. — Über das System Calcium-Wismut.*

Mémoire

de M. **EDMUND KURZYNIEC**,

présenté, dans la séance du 5 Janvier 1931, par M. W. Świętosławski m. t.

(Planches 1–2).

Moissan<sup>1)</sup> beobachtete als erster, daß Calcium sich bei dunkler Rotglut unter Feuererscheinung in geschmolzenem Wismut löst und daß die so entstandene Legierung mit Wasser unter Wasserstoffentwicklung in Reaktion tritt, wobei ein schwarzes Pulver übrigbleibt.

Später beschäftigte sich Doński<sup>2)</sup> eingehender mit diesem System. Er stellte Legierungen von nicht allzuohem Calciumgehalt (bis 10·1 Gewichtsproz, entsprechend 37 Atomproz. Ca), indem er kleine Calciumstücke in ein schwerschmelzbares Reagenzglas aus Jenaer Glas hineinwarf, in dem sich geschmolzenes, auf 700° erhitztes Wismut befand. Dabei vereinigten sich die beiden Metalle unter den von Moissan beobachteten Erscheinungen. Eine einheitliche Schmelze von höherem Calciumgehalt als der oben angeführte konnte er nicht erzielen. Aus den Abkühlungskurven von vier auf die oben beschriebene Weise erhaltenen Legierungen schloß Doński, daß Wismut mit Calcium eine calciumreiche Verbindung eingeht, jedoch konnte er ihre Zusammensetzung nicht angeben.

Auf der polierten Schlißfläche bemerkte Doński unter dem Mikroskop dunkle, nadelförmige, von wismutreichem Eutektikum umgebene Kristalle. Feuchte Luft griff diese Kristalle heftig an,

<sup>1)</sup> C. r. 127 (1898) 587.

<sup>2)</sup> Z. anorg. Ch. 57, 214 (1908).

wobei sich ihr Volumen anfangs vergrößerte und die ganze Legierung schließlich nach 2 bis 3 Tagen in ein schwarzes Pulver und kleine Wismutstückchen zerfiel. Da dieser Zerfall auch im Exsikkator über konz.  $H_2SO_4$  vor sich ging (wenn auch langsamer), so schrieb Doński diese Erscheinung einer Umwandlung unter Volumzunahme zu.

Die Untersuchungen Doński's beleuchten bis zu einem gewissen Grade nur die Vorgänge in einem Teile des Ca-Bi-Systems, und daher erschien eine genauere Erforschung dieses Zweistoffsystems angezeigt.

### Thermische Analyse (Zustandsdiagramm).

Die große Aktivität des Calciums bereitet große experimentelle Schwierigkeiten bei der Untersuchung seiner Legierungen. Schon die Wahl des Schmelztiegelmaterials ist sehr schwierig. Porzellanrohr, schwerschmelzbares Jenenser Glas- oder Quarzrohr, das in den früheren Untersuchungen der Ca-Legierungen<sup>1)</sup> verwendet wurden, werden heftig angegriffen oder bei Ca-reichen Schmelzen vollständig vernichtet. Bei den vorliegenden Untersuchungen wurde als Tiegelmaterial Eisen gewählt, da sowohl Calcium<sup>2)</sup> als auch Wismut<sup>3)</sup> sich sogar bei hoher Temperatur mit Eisen nicht legieren.

Die Einschmelzung darf ferner nicht unter Luftzutritt vorgenommen werden, da die sich bildende harte Oberflächenkruste sowohl das Einführen des Thermoelementes als auch Hinzufügung der Legierungskomponenten unmöglich macht. Eine Schutzschicht aus geschmolzenen Calciumsalzen oder ein Vakuum von 10—12 mm verhindert diese Krustenbildung nicht<sup>4)</sup>. — S. Tamaru<sup>5)</sup> arbeitete bei seinen Untersuchungen des Ca-Si-Systems in Stickstoff- oder Wasserstoffatmosphäre, doch bildeten sich dabei erhebliche Men-

<sup>1)</sup> L. Doński, a. a. O.: S. Tamaru, Z. anorg. Ch. 62, 80 (1909); N. Baar, Z. anorg. Ch. 70, 352 (1911).

<sup>2)</sup> O. P. Watts, Chem.-C. 1906, II, 1222; Hackspill, Chem.-C. 1907, II, 1683; C. Quasebart, Metall. 3, 28 (1906); L. Stockem, Metall. 3, 147 (1906).

<sup>3)</sup> E. Isaak u. G. Tammann, Z. anorg. Ch. 55, 59 (1907).

<sup>4)</sup> L. Doński, a. a. O.

<sup>5)</sup> Z. anorg. Ch. 62, 81 (1909).

gen Calciumnitrid bzw. -hydrid. N. Baar<sup>1)</sup> stellte Legierungen im Wasserstoffstrom dar, wobei aber die calciumreichen Schmelzen doch teilweise reagierten (die umgewandelte Menge betrug bis 2% der eingeschmolzenen Metalle).

Um von Reaktionsprodukten vollkommen freie Schmelzen zu erhalten, ist es notwendig, entweder in vollkommenstem Vakuum oder in Edelgasatmosphäre zu arbeiten, oder aber den Schmelztiegel dicht abzuschließen. Der experimentellen Einfachheit halber wurde der letztere Weg gewählt. Es wurde eine abgewogene Menge Calcium und Wismut im Eisentiegel eingeschlossen und dessen Deckel im Knallgasgebläse angeschweißt. Für gutes Durchmischen der geschmolzenen Metalle wurde durch energisches Schütteln des Tiegels, der zu zwei Dritteln angefüllt war, gesorgt. Die im Tiegel enthaltene Luft wurde bei der hohen Versuchstemperatur vollkommen vom Calcium verbraucht, was jedoch angesichts der großen Calciummenge kaum ins Gewicht fiel; sogar bei den calciumärmsten Legierungen überstieg die verbrauchte Menge des Ca nicht 1% der Ca-Einwage.

Die thermische Analyse der Calciumlegierungen wird weiters dadurch erschwert, daß beim Kristallisieren der Calciumschmelze nur ein sehr schwacher Wärmeeffekt auftritt. So z. B. konnte Doński keinen Haltepunkt auf der Abkühlungskurve des Calciums feststellen<sup>2)</sup>, ebensowenig Tamaru<sup>3)</sup> bei Anwendung eines Magnesiumrohres als Thermoelementschutz. Nachdem er aber das Magnesiumschutzrohr durch ein Jenenser Glasrohr ersetzt hatte, welches ein besserer Wärmeleiter ist, erhielt er einen Haltepunkt von 20 Sekunden. Abkühlungskurven des Calciums, die im hiesigen Laboratorium von E. Zalesiński und R. Żuliński<sup>4)</sup> sowie vom Verfasser vorliegender Untersuchungen aufgenommen wurden, wiesen ebenfalls nur eine sehr geringe Änderung der Abkühlungsgeschwindigkeit beim Ca-Schmelzpunkt auf, die sich über ein gewisses Temperaturintervall erstreckt. Erst bei sehr langsamer Abkühlung und äußerst sorgfältiger Wärmeisolierung gelang es Zalesiński und Żuliński, einen deutlichen Haltepunkt zu erhalten. Angesichts dessen waren bei Calciumlegie-

<sup>1)</sup> Z. anorg. Ch. 70, 352 (1911).

<sup>2)</sup> S. Tamaru, Z. anorg. Ch. 62, 84 (1909).

<sup>3)</sup> a. a. O.

<sup>4)</sup> Bull. Acad. Pol. d. Sc. et d. L. 1928 A, 479.



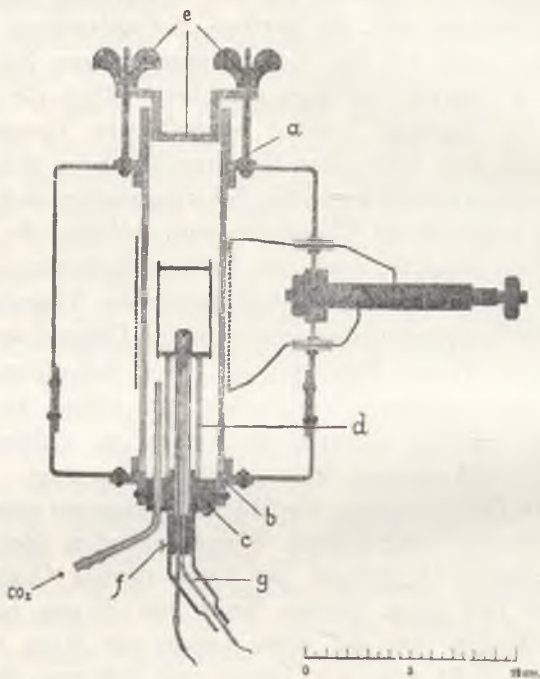
rungen, wo sich bei Kristallisationsbeginn nur wenige Kristalle ausscheiden und die Kristallisation naturgemäß in einem gewissen Temperaturintervall erfolgt, Schwierigkeiten bei Feststellung des Kristallisationsbeginns zu erwarten. Doński konnte bei Ca-Bi-Legierungen von über 20 Atomprozenten Ca (das ist 4·6 Gewichtsproz.) diesen nicht mehr feststellen. Die Schwierigkeiten, einen eindeutigen Haltepunkt bei der Erstarrung des Calciums zu erhalten, wurden auf die geringe Schmelzwärme zurückgeführt<sup>1)</sup>, jedoch geht aus den Untersuchungen von Zalesiński und Zuliński hervor, daß diese ganz beträchtlich (78·5 cal/g) ist.

In den im hiesigen Institut ausgeführten Untersuchungen wurden die mit dem schwachen Wärmeeffekt beim Schmelzpunkt des Calciums zusammenhängenden Schwierigkeiten dadurch überwunden, daß außer einem Thermoelement, welches die Temperatur unmittelbar anzeigte, noch ein Differentialthermoelement zur Anwendung kam, dessen eine Warmlötstelle die Tiegeltemperatur, die andere die Temperatur der unmittelbaren Umgebung (im Heizkörper) annahm. Dieses Thermoelement war mit einem empfindlichen Spiegelgalvanometer verbunden und zeigte die kleinsten Abweichungen von der normalen Abkühlung an. Außerdem wurde für möglichst vollkommene Wärmeisolierung gesorgt.

**Apparatur.** Zur Aufnahme der Abkühlungskurven wurde ein den Arbeitsverhältnissen angepaßter Widerstandsofen (Zeichnung 1) konstruiert, dessen Heizkörper ein 3 mm starkes Quarzrohr von 14 cm Länge und einer lichten Weite von 35 mm bildete. Die Mitte dieses Rohres war auf einer Länge von 6 cm mit einem Pt-Widerstandsdraht von 4 m Länge und 0·25 mm Stärke umwickelt. Der Draht war von einer Asbesthülle umgeben, die im feuchten Zustand aufgelegt, nach dem Trocknen die Drahtwicklung eng umschloß und dadurch jegliche Verschiebung des Heizdrahtes verhinderte. Das mit den Aluminiumfassungen *a* und *b* versehene Rohr stak in einer weiten Aluminiumblechhülle, die zwecks Wärmeisolierung mit festgestampftem Asbest ausgefüllt war. Die Heizdrahtenden wurden isoliert durch zwei Porzellanröhrchen nach außen zu 2 Klemmen geführt, welche an einem Messingstumpf isoliert angebracht waren. Ein weiches Kabel leitete den Heizstrom zu diesen Klemmen.

<sup>1)</sup> N. Baar, Z. anorg. Ch. 70, 353, (1911).

Die untere Öffnung des Ofens war mit einer Messingscheibe *c* verschlossen, durch welche in entsprechender Fassung die Thermoelemente und ein Quarzröhrchen zum Einleiten von  $\text{CO}_2$  in das Ofeninnere eingeführt waren. Kohlendioxyd wurde zur Verhinderung einer übermäßigen Oxydation des eisernen Schmelztiegels verwendet. Auf der Messingscheibe ruhte ein Quarzrohr *d*,



Zeichnung 1.

das den mit einer Asbestscheibe versehenen Tiegel stützte. Auch der Tiegeldeckel trug eine solche Asbestscheibe und das Ofeninnere über dem Tiegel war wiederum mit festgestampftem faserigem Asbest ausgefüllt (in der Zeichnung nicht angedeutet). Nach dem Ausbrennen bildete dieser Asbest eine ziemlich harte Masse, die bei Lockerung mittels des oberen Ofendeckels und zweier Flügelschrauben *e* zusammengepreßt werden konnte. Dadurch wurde eine Verschiebung des Tiegels, selbst bei energischem Schütteln verhindert.

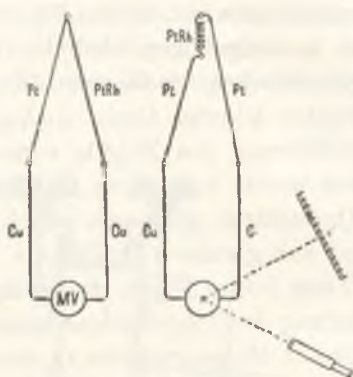
Die Tiegel wurden aus Mannesmannrohr von 25 mm lichter Weite und 0.4 mm Wandstärke hergestellt und waren 48 mm hoch. Eine eingepaßte Eisenscheibe mit einer Vertiefung zur Aufnahme des Thermoelements bildete den Tiegelboden. Der Rand des Tiegelbodens war so aufgebogen, daß der Boden nach Eindrückung mit der zylindrischen Seitenwand mittels Knallgasgebüses verschweißt werden konnte. Ganz analog wurde auch der Tiegeldeckel nach Einführung des Metalls verschweißt.

Die Ofentemperatur wurde mit einem Le Chatelier-Thermoelement von 0.25 mm Drahtstärke gemessen. Auch das Differentialthermoelement bestand aus gleichem Draht. Als Schutz diente ein Quarzglasrohr von 7.5 mm lichter Weite, dessen Spitze verengt war, so daß sie in die Vertiefung des Tiegelbodens hineinpaßte. Das Rohr war an der oben erwähnten Messingscheibe in einer entsprechenden Fassung angebracht. Durch diese Scheibe wurden auch die Thermoelementdrähte in dünnen Quarzglaskapillaren nach außen geführt. Während die Warmlötstelle des Thermoelementes, welcher unmittelbar die Tiegeltemperatur anzeigte (in der Zeichnung 1 nicht angedeutet), sowie die eine des Differentialthermoelementes am oberen Ende des Schutzrohres starr angebracht waren, war die zweite Lötstelle des Differentialthermoelementes verschiebbar. Ihre Verschiebbarkeit verdankte diese Lötstelle folgender Anordnung: Der Draht zwischen den beiden Warmlötstellen bildete eine Spirale, während der zweite Draht dieser Lötstelle isoliert in einem Metallröhrchen stak, welches innerhalb gewisser Grenzen verschoben und mittels Schraube *f* festgeklemmt werden konnte. Dies war mit Rücksicht auf die experimentelle Feststellung der günstigsten gegenseitigen Lage beider Lötstellen geboten. — Von der Stelle *g* an waren die Drähte in weichen Isolationsröhrchen nach außen geführt.

Die Kaltlötstellen des Differentialthermoelementes waren mit Watte unwickelt und staken in einem kleinen Dewargefäß, die des unmittelbar die Temperatur anzeigenden Thermoelementes in einem ebensolchen, mit schmelzendem Eis gefüllten Gefäß.

Das Thermoelement, welches die Tiegeltemperatur anzeigte, war mit einem Millivoltmeter von Siemens & Halske verbunden, welches 0.01 Millivolt abzuschätzen gestattete, das Differentialthermoelement war an ein Spiegelgalvanometer von Edelmann angeschlossen. Das Schaltungsschema zeigt Zeichnung 2. — Das

die Tiegeltemperatur unmittelbar anzeigende Thermoelement wurde bei den Schmelzpunkten von Zinn, Blei, Zink, Antimon und Silber geeicht.

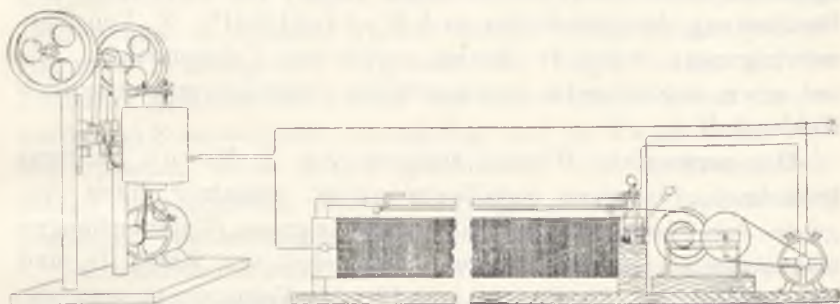


Zeichnung 2.

Der bereits erwähnte Messingstumpf hatte am Ende quadratischen Querschnitt und ein Gewinde mit einer Schraubenmutter und gestattete das Anschließen des Ofens an den Schüttelapparat mit Motorbetrieb (Zeichnung 3). Der Hub betrug 35 mm. Die Drähte des Heizstromes und der Thermoelemente sowie das Kautschukröhrchen zum Einleiten von  $\text{CO}_2$  waren so lang gewählt und so befestigt, daß sie die Schüttelbewegung des Ofens nicht behinderten, und daß ihnen auch keinerlei Beschädigung drohte. Da beim Bau des Widerstandsofens nur leichte Materialien verwendet wurden, so betrug sein Gewicht nur ca. 1,5 kg. Um eine Temperatur von  $1000^\circ$  zu erzielen, genügte ein Strom von 21 A bei 55 V.

Trotz der guten Wärmeisolation wäre doch die Abkühlungsgeschwindigkeit des Ofens bei vollkommener Stromausschaltung, besonders bei hohen Temperaturen, zu groß gewesen. Eine vollkommenere Wärmeisolation wäre nur auf Kosten der Ofengröße möglich gewesen, was aber mit Rücksicht auf die geringere Widerstandsfähigkeit der Apparatur beim Schütteln nicht angezeigt erschien. Deshalb wurde der Strom bei Untersuchungen in hohen Temperaturen nicht gänzlich ausgeschaltet, sondern die Stromstärke vermindert. Um einen über ein größeres Intervall gleichmäßigen Temperaturabfall zu bewirken, wurde ein automa-

tischer Stromstärkeregler konstruiert. Dieser bestand aus einem Widerstand aus 0·8 mm starkem Widerstandsdraht, der auf einem Eisenrohr von 11 cm Durchmesser und 90 cm Länge auf Asbestisolierung aufgewickelt war (Zeichnung 3). Auf einer Metallschiene, die über diesem Widerstand angebracht war, saß ein



Zeichnung 3.

Schleifkontakt, der die Drahtwindungen berührte und mittels einer Schnur bewegt werden konnte. Ein Motor, dessen Umdrehungszahl durch ein System von Zahnrädern und Schnecken im Verhältnis 12 000:1 reduziert war, setzte einen Holzblock in rotierende Bewegung, wobei sich die den Schleifkontakt ziehende Schnur langsam aufwickelte. Da aber die Stromstärke, um einen einförmigen Temperaturabfall zu bewirken, bei hoher Temperatur langsam und in dem Maße, wie die Temperatur fiel, immer schneller vermindert werden mußte, so durfte sich auch der Schleifkontakt nicht gleichförmig, sondern beschleunigt bewegen. Zu diesem Zwecke besaß der Holzblock eine Kegelform und auf der Seitenfläche des Kegels eine Einkerbung in Form einer Spirale von wachsendem Durchmesser: die Schnur war an der Kegelspitze befestigt und ihr Aufwickeln bewirkte eine beschleunigte Bewegung des Kontaktes. Die Ausmaße und die Gestalt der Spirale wie auch ihre Umdrehungsgeschwindigkeit waren durch Vorversuche ermittelt worden. Das Gleiten des Kontaktes auf dem Widerstande dauerte ca. 1 Stunde. Wenn der Schleifkontakt am Ende des Widerstandes angelangt war, schaltete er den Motor und Heizstrom automatisch aus. — Diese Einrichtung gestattete eine genaue Regelung des Temperaturabfalles, und es konnten auf diese Weise Abkühlungskurven von  $950^{\circ}$  bis  $250^{\circ}$  aufgenommen

werden. Außer diesem Regulierwiderstand war im Stromkreis noch ein zweiter Widerstand eingeschaltet, der die anfängliche Stromstärke regelte.

**Ausgangsmaterial.** Verwendet wurde Calcium von Kahlbaum, bezeichnet „Calcium metallicum in Stangen abgedreht“. Die gravimetrische Bestimmung ergab einen Gehalt von 99·13% Ca, die Bestimmung des Stickstoffes nach Kjeldahl 0·91% N. Von Verunreinigungen waren in Spuren vorhanden: Calciumchlorid, Eisen, sowie eine schwarze, säureunlösliche Substanz, wahrscheinlich Kohlenstoff.

Das verwendete Wismut stammte von E. Merck und war bezeichnet „Bismutum metallicum puriss., arsenfrei“. Nach Angaben der Firma, welche mit meinen eigenen Untersuchungen übereinstimmten, besaß es einen Reingehalt von 99·8% Bi, und war frei von As, Sb, Sn, Cu und Pb. Als Verunreinigungen waren vorhanden: Spuren von Silber, Eisen, Zink und Alkalien.

**Herstellung der Legierungen und Verlauf der Messungen.** Um eine Legierung von bestimmter Konzentration zu erhalten, wurden die errechneten Mengen der Bestandteile eingewogen. Das auf der Drehbank von der oxydischen Oberfläche befreite Calcium wurde auf einer analytischen Schnellwage nach Curie eingewogen, wobei das Metall unverändert blieb. Die eingewogenen Metallmengen wurden in den Tiegel gebracht und dieser nach Aufsetzen des Deckels in eine Schale mit kaltem Wasser gestellt, so daß der Tiegelrand ca. 1 cm über die Wasseroberfläche hervorragte. Darauf wurde Tiegel- und Deckelrand mit einer kleinen Knallgasgebläseflamme zusammengeschweißt. Bei diesem Verfahren wurde der Tiegelinhalt so gekühlt, daß das Wismut nicht schmolz und das Calcium sich nicht oxydierte.

Nach der Verschließung wurde der Tiegel in den Ofen gebracht und im gleichmäßigen CO<sub>2</sub>-Strom (zum Schutz der Tiegelmaterials) erhitzt. Bei 720°—750° trat die Reaktion unter plötzlicher Wärmeentwicklung und raschem Temperaturanstieg ein. Der Tiegel wurde dann mit dem geschmolzenen Material einige Minuten lang energisch geschüttelt (ca. 250 Erschütterungen in der Minute) und es wurde auf diese Weise vollkommenes Durchmischen beider Bestandteile trotz des großen Unterschiedes im spezifischen Gewicht erzielt.

In dieser Weise konnten Schmelzen bis zu ungefähr 20 Atomprozenten des einen oder des anderen Bestandteiles dargestellt werden. Bei der Herstellung von Schmelzen von höherem Prozentgehalt stieg die Temperatur während der Reaktion plötzlich bis  $1200^{\circ}$ , ja lokal auch noch höher an, was man an dem Durchschmelzen des Tiegels erkannte. Um daher höherprozentige Legierungen zu erhalten, wurden zuerst Vorlegierungen von geringerem Prozentgehalt dargestellt, der Tiegel sodann auf der Drehbank geöffnet und hierauf erst eine weitere Portion des betreffenden Zusatzmetalles hinzugefügt und der Tiegel in der oben beschriebenen Weise wieder geschlossen. Eine höchstens zweimalige Wiederholung dieses Vorganges genügte, um ca. 30 g Legierung von beliebiger Zusammensetzung zu erhalten.

Nach Durchmischung der Schmelze wurde der Heizstrom vermindert, der automatische Widerstand in Tätigkeit gesetzt und sodann der Ausschlag des Millivoltmeters und des Galvanometers beobachtet. Der erstere wurde jede Minute, der letztere alle 01 Sekunden abgelesen.

Während des Erhitzens bzw. der Abkühlung sollten beide Lötstellen des Differentialthermoelementes die gleiche Temperatur annehmen und das Galvanometer infolgedessen keinen Ausschlag anzeigen. In der Praxis verhält sich die Sache etwas anders. Im Ofen entsteht ein Temperaturgefälle von innen nach außen, wodurch ein gewisser Temperaturunterschied zwischen den beiden Warmlötstellen hervorgerufen wird, und zwar ist der Unterschied umso größer, je höher die Ofentemperatur ist. Während der Abkühlung verringert sich dieser Unterschied gleichmäßig und in gleicher Weise der Ausschlag des Galvanometers. Wenn dann in einem bestimmten Temperaturintervall ein Wärmeeffekt sich geltend macht (z. B. während des Auskristallisierens eines Legierungsbestandteiles aus der Schmelze), so entsteht ein Knick auf der Abkühlungskurve. Im Falle eines bedeutenderen Wärmeeffektes (z. B. eutektischer Kristallisation) wächst der Ausschlag des Galvanometers (d. h. der Spiegel bewegt sich in entgegengesetzter Richtung), um nach Beendigung des Effektes wieder zu fallen (der Spiegel bewegt sich in der ursprünglichen Richtung).

Das Diagramm 1 stellt beispielweise Fragmente dreier Abkühlungskurven dar.

## Die abgelesenen Temperaturen des Beginnes der Kristallisation

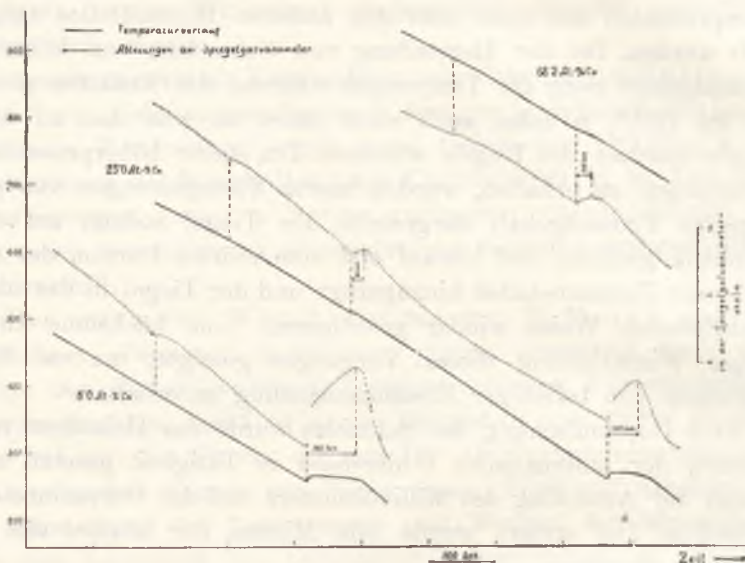


Diagramm 1.

und der Haltepunkte der Abkühlungskurven enthält Tabelle I. Diese Temperaturen stellen oft Mittelwerte aus 2 bis 3 übereinstimmenden Messungen dar.

Die Tabellen II, III und IV geben die Dauer der Haltepunkte an. Da die Abkühlungsgeschwindigkeit bis zu einem gewissen Grade schwankte, wurde die Dauer der Haltepunkte auf eine normale Abkühlungsgeschwindigkeit von  $1^{\circ}/10$  Sek. bezogen, da sich die experimentelle Abkühlungsgeschwindigkeit um diesen Wert bewegte. Die letzte Rubrik der Tabelle enthält diese reduzierte, auf die Masseneinheit bezogene Dauer. Diese Werte wurden also nach der Formel:

$$\tau_{\text{corr.}} = \frac{\Delta t^{\circ}}{\Delta \tau} \cdot \frac{\tau_{\text{abgeles.}}}{m}$$

berechnet, in der  $\tau_{\text{corr.}}$  die reduzierte Haltepunktdauer,  $\Delta t^{\circ}/\Delta \tau$  die aus der Abkühlungskurve ermittelte Abkühlungsgeschwindigkeit,  $\tau_{\text{abgeles.}}$  die experimentell gefundene Haltepunktdauer,  $m$  die Masse bedeutet.



TABELLE I.

Atom.-% Ca	Gew.-% Ca	Temperatur des Beginnes der Kristallisation	Reaktionstem- peratur ( $\text{Ca}_3\text{Bi}_2$ + Schmelze $\rightleftharpoons \text{CaBi}_2$ )	Eutektische Kristallisations- temperatur
0 (Bi)	0	271°		
2.5	0.49	326		268°
6.0	1.21	392		268
10.1	2.10	444		265
15.1	3.31	502		270
17.9	4.02	533	510°	271
20.0	4.59	559	503	265
22.5	5.28	588	510	271
25.0	6.39	620	509	270
28.0	6.95	658	506	268
31.8	7.65	703	504	269
36.0	9.74	771	507	270
39.3	11.03	—	506	268
40.6	12.28	814	506	269
46.6	14.37	856	505	266
52.3	17.40	892	498	261
56.5	19.92	912	493	259
<b>60.0</b>	<b>22.34</b>	<b>928</b>		
60.9	23.00	926		783
64.9	26.17	911		785
68.2	29.14	889		782
70.9	31.84	878		790
73.9	35.2	858		786
76.9	38.9	840		783
85.0	52.1	805		788
88.0	58.4	—		784
89.8	62.8	790		784
92.5	70.3	795		786
95.0	78.5	805		790
97.5	88.2	812		784
100.0	100.0	816		

TABELLE II.  
Haltepunkte bei 270°.

Atom.-% Ca	Masse <i>g</i>	Abkühlungsgeschwindigkeit		Kristallisationsdauer	
		abgelesen <i>t</i> <sup>0</sup> /sek	umgerechnet auf 1 <sup>0</sup> /10 sek	beobachtet sek	corr. sek/ <i>g</i>
0 (Bi)	33·765	32/360	0·888	475	12·5
2·5	33·335	30/300	1·000	405	12·2
6·0	33·577	31/300	1·033	365	11·2
10·1	32·674	20/180	1·112	280	9·5
15·1	41·129	37/360	1·028	360	8·9
17·9	31·350	37/360	1·028	255	8·4
20·0	33·524	34/300	1·133	240	8·1
22·5	27·915	31/300	1·033	220	8·2
25·0	31·989	31/300	1·033	225	7·3
28·0	32·151	29/300	0·967	215	6·5
31·8	32·032	41/420	0·976	205	6·3
36·0	33·340	32/360	0·888	145	3·9
39·3	33·247	29/300	0·967	135	3·9
40·6	29·907	32/360	0·888	105	3·1
46·6	34·543	23/240	0·958	95	2·7
52·3	33·859	27/300	0·900	60	1·6
56·5	34·930	25/300	0·833	35	0·8

Aus den obigen Ergebnissen ergibt sich das Diagramm 2. Wie daraus ersichtlich, sind die beiden Metalle im flüssigen Zustand in jedem Verhältnis mischbar. In den Temperatur- und Konzentrationsbedingungen, die den Punkten der Kurve *ACDEB* entsprechen, beginnen sich aus der flüssigen Schmelze Kristalle auszuschcheiden. Diese Kurve des Kristallisationsbeginnes hat ein Maximum bei 928° bei einer Zusammensetzung von 60 Atomprozenten Ca, was der Verbindung  $\text{Ca}_3\text{Bi}_2$  entspricht.

Bei den Schmelzen mit 15·5 bis 60 Atomprozenten Ca tritt außer dem Wärmeeffekt, hervorgerufen durch die Ausscheidung der Kristalle  $\text{Ca}_3\text{Bi}_2$  aus der Schmelze entlang *CD*, noch ein Haltepunkt bei 507° auf, also längs *CI*. Dies entspricht einer in dieser Temperatur stattfindenden Reaktion der primären  $\text{Ca}_3\text{Bi}_2$ -

TABELLE III.  
Haltepunkte bei 507°.

Atom.-% Ca	Masse g	Abkühlungsgeschwindigkeit		Kristallisationsdauer	
		abgelesen t°/sek.	umgerechnet auf 1°/10 sek.	beobachtet sek.	corr. sek/g
17.9	31.350	22/240	0.916	45	1.3
20.0	33.524	32/300	1.066	55	1.8
22.5	27.915	39/300	1.300	65	3.1
<b>25.0</b>	31.989	39/300	1.300	85	<b>3.5</b>
28.0	32.151	28/240	1.166	80	2.9
31.8	32.032	44/260	1.692	50	2.6
36.0	33.340	22/240	0.916	70	1.9
39.3	33.247	42/240	1.750	35	1.8
40.6	29.907	30/270	1.111	50	1.9
46.6	34.543	40/240	1.667	20	1.0

TABELLE IV.  
Haltepunkte bei 786°.

Atom.-% Ca	Masse g	Abkühlungsgeschwindigkeit		Kristallisationsdauer	
		abgelesen t°/sek.	umgerechnet auf 1°/10 sek.	beobachtet sek	corr. sek/g
68.2	40.432	38/300	1.266	110	3.5
70.9	23.805	34/300	1.132	75	3.6
73.9	22.773	42/300	1.400	70	4.3
76.9	30.288	33/300	1.100	135	4.9
85.0	14.589	38/300	1.266	95	8.2
<b>88.0</b>	20.219	37/360	1.028	175	<b>8.9</b>
89.8	12.752	45/300	1.500	70	8.2
92.5	19.594	31/300	1.033	120	6.3
95.0	18.600	13/180	0.723	100	3.9
97.5	18.476	18/240	0.750	80	3.2

Kristalle mit der Schmelze von der Zusammensetzung  $C$ , wobei eine neue Verbindung entsteht. Einen Schluß auf die Art dieser Verbindung gestattet die Dauer des Haltepunktes. Wie aus Tabelle III sowie aus Diagramm 2 ersichtlich, weist die Schmelze mit 25 Atomprozenten Ca ein Maximum der Haltepunktsdauer auf, was der Verbindung  $\text{CaBi}_3$  entspricht.

Die Abkühlungskurven der Schmelzen von kleinem Ca-Gehalt bis zu 60 Atomprozenten weisen Haltepunkte auf, die dem Schmelzpunkt von Wismut naheliegen und auch deutlich auf den Kurven der unmittelbar gemessenen Temperatur ersichtlich sind. Diese Haltepunkte entsprechen der Kristallisation des Eutektikums und ihre Dauer gibt Tabelle II und Diagramm 2 an. Infolge der stets eintretenden ziemlich großen Unterkühlung schwankt die Temperatur des Haltepunktes um  $6^\circ$  (bei Schmelzen, bei welchen sich noch eine prozentuell große Menge Eutektikum bildet). In zwei Fällen jedoch erreicht die Erstarrungstemperatur des Eutektikums den Schmelzpunkt des reinen Wismuts, und in weiteren drei Fällen ist sie um  $1^\circ$  niedriger, was gerade an der Grenze des Ablesungsfehlers liegt. Daraus folgt, daß die Erstarrungstemperatur des Eutektikums nicht sehr vom Werte des Schmelzpunktes des reinen Wismuts abweicht und wahrscheinlich die Differenz  $1^\circ$  nicht überschreitet. Sie ist also kleiner als Doński angibt ( $5^\circ$ ). Dies bestätigt die Tatsache, daß die extrapolierte Kurve des Kristallisationsbeginnes  $AC$  sich mit der Geraden  $AF$  im Schmelzpunkte des Wismuts oder in dessen nächster Nähe schneidet. Dieses Eutektikum besteht demnach aus fast reinem Wismut.

Infolge der Bildung der Verbindung  $\text{CaBi}_3$  sollte das Eutektikum nur bis 25 Atomprozenten Ca auftreten. Der Umstand aber, daß das Eutektikum bis zu 60 Atomprozenten Ca erscheint, weist darauf hin, daß die Reaktion  $\text{Ca}_3\text{Bi}_2 + \text{Schmelze} \rightleftharpoons \text{CaBi}_3$  bei  $507^\circ$  nicht vollständig ist. Dies erklärt sich daraus, daß die Reaktion zwischen einem festen und einem flüssigen Körper stattfindet, also hauptsächlich an der Oberfläche der ausgeschiedenen Kristalle verläuft und die kurze Abkühlungszeit nur eine geringfügige Diffusion ins Innere gestattet. Das Bestehen eines dem Eutektikum entsprechenden Haltepunktes zwischen 25 und 60 Atomprozenten ist also eine Folge eines metastabilen Gleichgewichtszustandes.

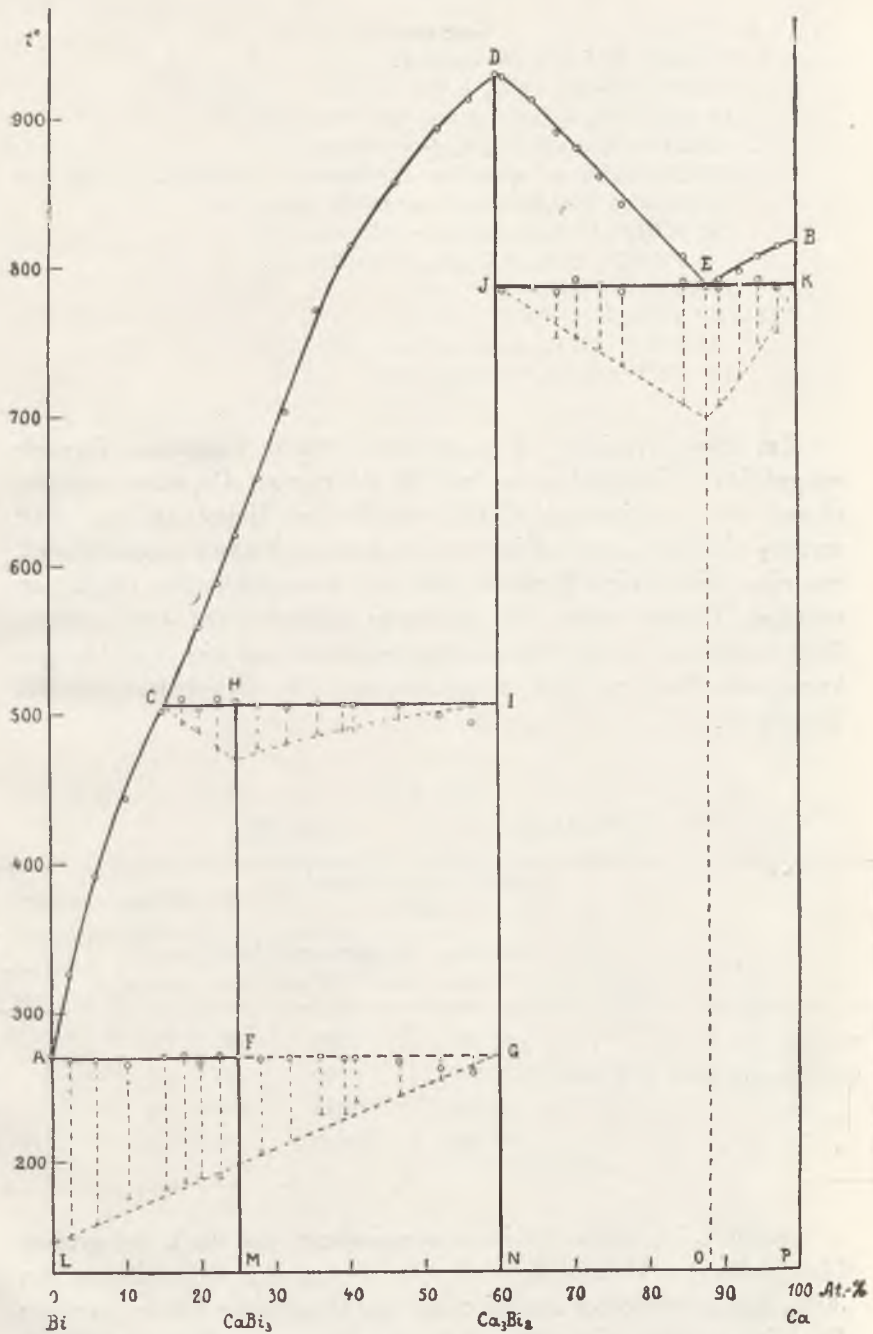


Diagramm 2.

## Diagramm 2.

- I. Oberhalb *ACDEB*: Schmelzfluß.  
 II. *ACHF*: Kristalle  $\text{CaBi}_3$  + Schmelzfluß.  
 III. *AFML*:  $\text{CaBi}_3$  + Eutektikum (fast reines Wismut).  
 IV. *CDEJIH*: Kristalle  $\text{Ca}_3\text{Bi}_2$  + Schmelze.  
 V. *HIMN*:  $\text{CaBi}_3$  +  $\text{Ca}_3\text{Bi}_2$  (im Gleichgewichtszustand). Infolge des metastabilen Gleichgewichtszustandes haben wir:  
 a) *HIGF*:  $\text{CaBi}_3$  +  $\text{Ca}_3\text{Bi}_2$  + Schmelze.  
 b) *FGMN*:  $\text{CaBi}_3$  +  $\text{Ca}_3\text{Bi}_2$  + Eutektikum.  
 VI. *EBK*: Ca-Kristalle + Schmelze.  
 VII. *JKPN*:  $\text{Ca}_3\text{Bi}_2$  + Ca.  
 a) *JEON*:  $\text{Ca}_3\text{Bi}_2$  + Eutektikum *E*.  
 b) *EKPO*: Ca + Eutektikum *E*.

Um diese Ansicht zu begründen, wurde folgender Versuch ausgeführt: Eine Schmelze mit 25 Atomproz. Ca, also entsprechend der Verbindung  $\text{CaBi}_3$ , wurde im Tiegel auf ca.  $700^\circ$  zwecks Verflüssigung erhitzt und sodann in Wasser abgeschreckt, um eine feinkörnige Struktur des sich ausscheidenden  $\text{Ca}_3\text{Bi}_2$  zu erhalten. Darauf wurde die Schmelze nochmals auf  $480^\circ$  erhitzt, längere Zeit in dieser Temperatur gehalten und die Abkühlungskurve von Zeit zu Zeit aufgenommen. Die Ergebnisse enthält Tabelle V.

TABELLE V.

25·0 Atomproz. Ca.  $m = 42\cdot290$  g

	Abkühlungsgeschwindigkeit		Kristallisationsdauer		
	abgelesen $t^\circ/\text{sek.}$	umgerechnet auf $1^\circ/10$ sek.	beob. sek.	corr. sek./g	Differenz
vor dem Versuche . . .	37/360	1·028	280	6·8	
nach 30 stündigem Erhitzen	30/300	1·000	205	4·7	2·1
„ 50 „ „	34/360	0·945	185	4·1	0·6
„ 70 „ „	33/360	0·916	180	3·9	0·2

Schon beim ersten Erhitzen verminderte sich dank der großen Oberfläche der kleinen Kristalle die Menge des Eutektikums um 30%. Nach beendeter Reaktion an der Oberfläche ist der weitere Reaktionsverlauf viel träger, was der immer geringer werdende

Unterschied zwischen den einzelnen aufeinander folgenden Kristallisationszeiten beweist.

Bei Schmelzen von ca. 60 Atomprozenten Ca treten die dem Beginne der Kristallisation entsprechenden Warmeeffekte nur sehr schwach in den Abkühlungskurven hervor, so daß der Kristallisationsbeginn in diesem Bereiche weniger sicher festliegt. Deutlich hingegen treten von 60 Atomprozenten Ca bis zum fast reinen Calcium Haltepunkte bei  $786^{\circ}$  auf, welche der Erstarrung des Eutektikums  $\text{Ca}_3\text{Bi}_2 + \text{Ca}$  von der Zusammensetzung  $E$  entsprechen, das ist 88 Atomproz. Ca. Im Bereiche von 60 bis 88 Atomproz. Ca kristallisiert aus der Schmelze primär  $\text{Ca}_3\text{Bi}_2$ , der Rest der Schmelze erstarrt eutektisch bei  $786^{\circ}$ ; im Bereiche von 88 bis 100 Atomproz. Ca scheidet sich aus der Schmelze ursprünglich reines Calcium aus, und sodann erstarrt das Eutektikum  $E$ . Damit stimmt auch die Kristallisationsdauer dieses Eutektikums überein, welche vom Nullwert bei 60 Atomproz. Ca ansteigend ein Maximum bei 88 Atomproz. Ca aufweist, um sodann zu fallen und beim reinen Calcium wieder den Nullwert zu erreichen.

Vergleicht man obige Resultate mit denjenigen von Doński, so sieht man, daß die wenigen, bei geringem Calciumgehalt gelegenen, von Doński bestimmten Punkte mit den vorliegenden qualitativ übereinstimmen, obwohl geringfügige quantitative Unterschiede vorhanden sind. So z. B. wurde der Erstarrungspunkt des Eutektikums und der Umwandlungspunkt  $\text{Ca}_3\text{Bi}_2 + \text{Schmelze} \rightleftharpoons \text{CaBi}_2$  etwas höher gefunden, als Doński angibt. Der größte Unterschied zeigt sich im Verlauf der Kurve des Kristallisationsbeginnes  $AC$ , auf der Doński übrigens nur einen Punkt, entsprechend 10 Atomproz. Ca, bestimmt hat. Dieser Punkt liegt  $44^{\circ}$  niedriger als nach den vorliegenden Untersuchungen zu erwarten war. Der Grund dafür könnte vielleicht darin zu suchen sein, daß bei den bei Doński vorliegenden Versuchsbedingungen ein Teil des Ca oxydiert wurde, wodurch die Schmelze einen geringeren Ca-Gehalt besaß, als Doński annahm, und zwar nach Diagramm 2 — 6,5 Atomproz. Ca.

### Mikroskopische Analyse.

Zwecks Untersuchung der Struktur wurden Schliche verschiedener Zusammensetzung hergestellt. Trotz der großen Aktivität

der Legierungen gelang es, Schliffe ohne Anwendung einer schützenden Flüssigkeit zu erhalten. Die Anwendung einer solchen Schutzflüssigkeit, z. B. flüssigen Paraffins oder sogar Petroleums über Natrium aufbewahrt, hatte eher eine schädliche Wirkung. Die Schliffe wurden auf Schmirgelpapier von verschiedener Korngröße hergestellt und schließlich auf einer mattierten Glasscheibe poliert. Schon auf der polierten, ungeätzten Fläche kam die Struktur oft infolge verschiedener Lichtreflexion der einzelnen Strukturelemente zum Vorschein. Die Rolle eines Ätzagens erfüllte feuchte Luft, unter deren Einwirkung eine Reliefätzung erfolgte. So z. B. vergrößern die  $\text{CaBi}_3$ -Kristalle in feuchter Luft ihr Volumen, wodurch die Schlißfläche Reliefzeichnung erhielt und die Struktur bei Schrägllicht zutage trat. Daher wurden auch die Schlißbilder bei Schrägllicht aufgenommen und zwecks leichteren Vergleichs die gleiche Vergrößerung (phot.  $25\times$ ) angewendet.

Schliffbild 1 stellt eine Legierung mit 6,0 Atomproz. Ca dar. Im Einklang mit dem Zustandsdiagramm bemerkt man primär ausgeschiedene  $\text{CaBi}_3$ -Kristalle, eingebettet im Eutektikum von reinem oder fast reinem Bi. Die  $\text{CaBi}_3$ -Kristalle treten im Schliffbild in Form von Nadeln auf, sind aber als Ganzes betrachtet Lamellen. Die Kristalle werden einige Millimeter lang und sind mit freiem Auge deutlich sichtbar.

Schliffbild 2 stellt die Struktur einer Legierung mit 28,0 Atomproz. Ca dar. Dem Zustandsdiagramm gemäß ist das Auftreten zweier Kristallarten zu erwarten, und zwar  $\text{Ca}_3\text{Bi}_2$  und  $\text{CaBi}_3$  und schließlich infolge des vorerwähnten metastabilen Gleichgewichts auch das Eutektikum. Alle diese Strukturelemente weist das Schliffbild tatsächlich auf: neben dunklen Konglomeraten entstanden aus primär auskristallisiertem  $\text{Ca}_3\text{Bi}_2$ , welches infolge der Reaktion bei  $507^\circ$  teilweise in  $\text{CaBi}_3$  übergegangen war, treten hier wiederum  $\text{CaBi}_3$ -Kristalle in Gestalt von Nadeln auf. Umgeben sind diese Kristalle vom Eutektikum.

Schliffbild 3 stellt die Struktur einer Legierung mit 45,1 Atomproz. Ca dar. Man sieht wieder dieselben Strukturelemente wie auf Schliffbild 2, jedoch sind die Mengen der einzelnen Bestandteile andere. Die dunklen, aus primär ausgeschiedenen, bzw. teilweise in  $\text{CaBi}_3$  veränderten  $\text{Ca}_3\text{Bi}_2$  entstandenen Konglomerate erfüllen fast die ganze Schlißfläche und sind voneinander nur durch dünne lichtere Streifen des Eutektikums geschieden. Die



Zahl der  $\text{CaBi}_3$ -Kristalle jedoch hat sich stark verringert: eine größere Ansammlung derselben ist nur an einer Stelle bemerkbar.

Nach Übergang zu den zwischen der Verbindung  $\text{Ca}_3\text{Bi}_2$  und Ca liegenden Konzentrationen ist die Struktur der Legierungen völlig verändert. Schliffbild 4 stellt eine solche Legierung mit 65,5 Atomproz. Ca dar. Man bemerkt die dunklere, primär ausgeschiedene Verbindung  $\text{Ca}_3\text{Bi}_2$  als formlose Aggregate, während der übrige Teil der Schlifffläche von dem helleren  $\text{Ca} + \text{Ca}_3\text{Bi}_2$ -Eutektikum (Punkt *E* des Diagramms) ausgefüllt erscheint.

Schliffbild 5 und 6 stellt Schlitte der Legierung mit 95,0 Atomproz. Ca dar. Die weiße Substanz in der dunklen Masse des Eutektikums *E* ist das Produkt der Einwirkung feuchter Luft auf primär ausgeschiedenes Calcium. Die Menge des Calciumhydroxyds vermehrte sich zusehends während der Belichtungszeit (3 Minuten), so daß die Konturen verwischt erscheinen. Aufnahme 5 zeigt jedoch noch die Form zweier nadelförmiger Calciumkristalle. Aufnahme 6 stellt dasselbe Schliffstück, rechtwinklig zur Schlifffläche der Aufnahme 5 angeschliffen, dar. Hier sind also die Calciumnadeln im Durchschnitt als Dreiecke sichtbar. Dies gestattet aber keinen Schluß auf das Kristallsystem des Calciums. Diese Gebilde können ebenso einen Querschnitt durch trigonale Prismen, wie auch einen Schnitt senkrecht zur dreifachen Achse des regulären Systems oder einen solchen durch reguläre Kristallskelette, die in der Richtung der vierfachen Achsen mit größerer Geschwindigkeit wachsen, vorstellen.

Wie man daraus ersehen kann, bestätigt die mikroskopische Analyse vollauf die Folgerungen auf Grund des Zustandsdiagramms.

### Die Eigenschaften der Legierungen.

Die Legierungen mit überwiegendem Ca- oder Bi-Gehalt bewahren das Aussehen der reinen Metalle. In dem Maße, wie der  $\text{Ca}_3\text{Bi}_2$ -gehalt wächst, werden die Legierungen jedoch dunkler, der Glanz schwächer, bleiähnlicher, und dieses Aussehen ist eben für die Verbindung  $\text{Ca}_3\text{Bi}_2$  charakteristisch. Mit dem steigenden Gehalt dieser Verbindung neigt die Legierung immer mehr zur Lunkerbildung. Auch die Sprödigkeit steigt mit dem Gehalt an  $\text{Ca}_3\text{Bi}_2$  und die Verbindung selbst ist so spröde, daß sie mit Leicht-

tigkeit pulverisiert werden kann. Dies machte auch die Herstellung eines Schliffes der reinen Verbindung unmöglich.

Alle Ca-Bi-Legierungen zersetzen sich unter dem Einfluß von feuchter Luft, wobei Wasserstoff und Calciumhydroxyd entwickelt wird, während sich zugleich freies Bi ausscheidet. Die Intensität der Wasserstoffentwicklung steigt mit dem Ca-Gehalt. Calciumarme Legierungen reagieren mit Wasser nur langsam, wozu auch ihre Struktur beiträgt, denn die dünnen  $\text{CaBi}_3$ -Lamellen sind zwischen großen Wismutkristallen eingebettet, welche den Zutritt des Wassers erschweren. Reines  $\text{Ca}_3\text{Bi}_2$  oder daran reiche Legierungen reagieren hingegen mit Wasser sehr energisch, und zwar energischer als reines Calcium. Dasselbe gilt auch von allen Legierungen von der Konzentration der Verbindung  $\text{Ca}_3\text{Bi}_2$  bis zu wismutarmen Legierungen herab.

Schon Doński beobachtete, daß feuchte Luft die nadelförmigen Kristalle der Verbindung auf der polierten Schlißfläche Ca-armer Legierungen angreift, wobei diese Kristalle ihr Volumen vergrößern, aus der Schlißfläche reliefartig herausragen und sogar benachbarte Wismutkristalle herausheben. Nach 2 bis 3 Tagen zerfiel die Legierung in ein schwarzes Pulver und in Wismutstückchen. Da dieser Prozeß auch im Exsikkator über konz. Schwefelsäure stattfand (wenn auch erheblich langsamer), so nahm Doński die Möglichkeit einer Umwandlung mit Volumzunahme an. Im Laufe vorliegender Untersuchungen wurde jedoch erwiesen, daß dieser Prozeß nur durch die Feuchtigkeit hervorgerufen wird, da die Legierungen in vollkommen dicht verschlossenen (zugelöteten oder mit Picein abgedichteten) Gefäßen auch nach Verlauf von zwei Jahren keine merkliche Veränderung aufwiesen.

Calciumreichere Legierungen unterliegen noch leichter der Einwirkung feuchter Luft und zerfallen im Laufe eines Tages in Staub.

### Bildungswärme von $\text{Ca}_3\text{Bi}_2$ .

Die Bildungswärme der im System Ca-Bi auftretenden Verbindungen konnte nur für  $\text{Ca}_3\text{Bi}_2$  bestimmt werden, da es nicht gelang,  $\text{CaBi}_3$  in reinem Zustand herzustellen.

Die Untersuchungen der Bildungswärmen von intermetallischen Verbindungen sind nicht zahlreich. Ältere Arbeiten<sup>1)</sup> aus der Zeit vor der Erforschung der Vorgänge in Zweistoffsystemen durch die thermische Analyse beziehen sich hauptsächlich auf Legierungen von zufälliger Zusammensetzung und nur selten auf Verbindungen und sind daher für dieses Problem nur von geringer Bedeutung. Erst in neueren Arbeiten beschäftigten sich Forscher wie H. v. Wartenberg<sup>2)</sup>, L. Rolla<sup>3)</sup> und besonders W. Biltz und seine Mitarbeiter<sup>4)</sup> systematisch mit dieser Frage. Auch G. D. Roos<sup>5)</sup> bestimmte die Bildungswärme einer Reihe von intermetallischen Verbindungen, jedoch weichen dessen Werte stark von der Wirklichkeit ab, wie dies W. Biltz an einigen Beispielen feststellte.

Da die unmittelbare Bestimmung der Bildungswärme einer intermetallischen Verbindung nur unter sehr ungünstigen Umständen durchzuführen wäre, so läßt sich nur die mittelbare Methode anwenden, die darin besteht, daß der Unterschied der Wärmeeffekte beim Lösen: einmal der Verbindung und ein anderemal der einzelnen Komponenten in einem entsprechenden Lösungsmittel bestimmt wird. Die Wahl des Lösungsmittels, das doch der Natur der Substanz angepaßt sein muß, ist oft schwierig und erforderte auch bei der vorliegenden Verbindung  $\text{Ca}_3\text{Bi}_2$  eine genaue Erwägung. Oft wurde bei solchen Messungen verdünnte Salzsäure angewendet. Sie zersetzt auch diese Verbindung unter Wasserstoffentwicklung, jedoch bleibt das Wismut als Pulver ungelöst zurück, und es entstand die Frage, ob dieses Wismut nicht doch, wenn auch nur oberflächlich, ange-

<sup>1)</sup> Berthelot, *Ann. chim. phys.* (5) 18, 433 (1879) — *JB. Chem.* 1879, 117; Joannis, *Ann. chim. phys.* (6) 12, 276 (1887) — *JB. Chem.* 1887, 325; M. Herschkowitsch, *Z. phys. Chem.* 27, 151 (1898); T. J. Baker, *Proc. Roy. Soc.* 68, 9 (1901) — *Z. phys. Chem.* 38, 360 (1901); Tayler, *Phil. Mag.* (5) 50, 37 (1901).

<sup>2)</sup> H. v. Wartenberg und L. Mair, *Z. Elchem.* 20, 445 (1914).

<sup>3)</sup> *Gazz. Chim.* 45 (I), 192 (1915) — *Chem.-C.* 1915 I, 1156.

<sup>4)</sup> W. Biltz und G. Hohorst, *Z. anorg. Chem.* 121, 1, (1922); W. Biltz und C. Haase, *Z. anorg. Chem.* 129, 141, (1923); W. Biltz und W. Wagner, *Z. anorg. Chem.* 134, 1, (1924); W. Biltz und H. Pieper, *Z. anorg. Chem.* 134, 13, (1924); W. Biltz, *Z. anorg. Chem.* 134, 25, (1924); W. Biltz und W. Holverscheid, *Z. anorg. Chem.* 140, 261, (1924).

<sup>5)</sup> *Z. anorg. Chem.* 94, 329, (1916).

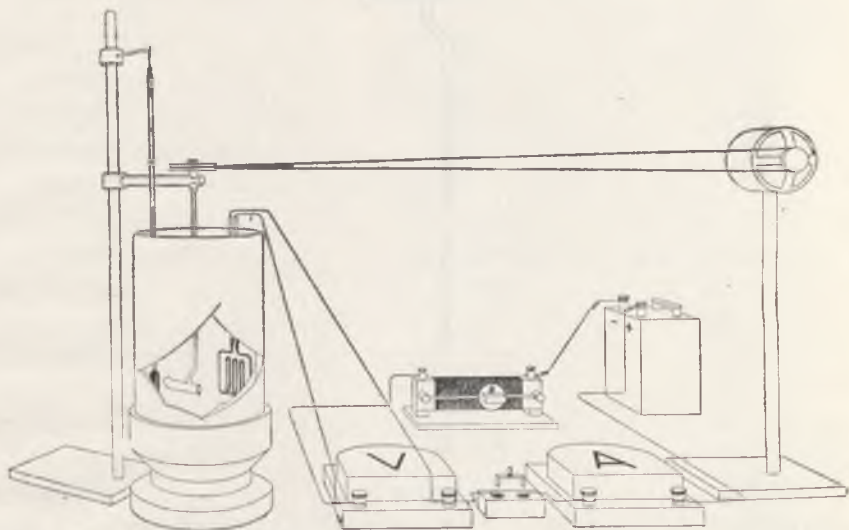
griffen wird, umso mehr da Spuren von Bi sich durch Einwirkung von 0.1 n HCl nach einigen Stunden auflösten, obzwar Bi in der Lösung gleich nach Beendigung der Reaktion analytisch nicht nachgewiesen werden konnte. Es handelte sich also darum, ein Lösungsmittel zu wählen, welches auch das Wismut auflöste, und dafür erwies sich eine salzsaure Lösung von Brom in Kaliumbromid als geeignet. Solche Lösungen wurden schon von einigen der früher erwähnten Forscher zur Lösung der Verbindungen edlerer Metalle angewendet, jedoch mußte die Konzentration durch Vorversuche ermittelt werden. Am geeignetsten erwies sich eine Lösung 1 n. HCl, die im Liter 100 g Kaliumbromid und 30 g Brom enthielt. In einer solchen Lösung löste sich sowohl die Verbindung (auch in größeren Stücken), als auch das Wismutpulver in kurzer Zeit auf, und die Säurekonzentration war genügend groß, um Hydrolyse zu verhindern. Überdies konnte diese Lösung zugleich als Kalorimeterflüssigkeit angewendet werden, was in diesem Falle von Bedeutung war, da die intensive Wasserstoffentwicklung besonders beim Auflösen des reinen Calciums die Anwendung eines in die Flüssigkeit eingetauchten und mit einer Spirale zur Gasableitung versehenen Glasgefäßes unmöglich machte. Das Gasableitungsrohr nämlich, welches zwecks Wärmeausgleich schmal und lang sein mußte, setzte dem Gasdurchfluß einen großen Widerstand entgegen und der entstehende Gasdruck lockerte den Schliffverschluß des Glasgefäßes trotz sorgfältiger Verschließung. Die Apparatur wurde also so eingerichtet, daß die obige Lösung zugleich als Kalorimeterflüssigkeit Anwendung fand.

Um immer den gleichen Endzustand des Systems zu erreichen, wurden einerseits die Verbindung, andererseits die unverbundenen Metalle eingewogen und zwar in derselben absoluten Menge und in demselben Verhältnis, in welchem sie die Verbindung eingehen. Auf diese Weise wurden Korrekturen mit Rücksicht auf die verschiedene Ionenkonzentration und damit verbundene Gleichgewichtsverschiebung experimentell ausgeschaltet.

Als Kalorimetergefäß diente ein versilbertes Dewar-gefäß von 12 cm lichter Weite und 23 cm Tiefe, von ca 2 Liter Rauminhalt (Zeichnung 4). Dieses Gefäß wurde vor jedem Versuch mit genau 1000 cm<sup>3</sup> der oben beschriebenen Flüssigkeit angefüllt. In die Flüssigkeit tauchten immer in derselben Höhe ein Thermometer, ein

Rührer, der zugleich zum Einführen der Probe diente, sowie ein elektrischer Widerstand zum Kalibrieren des Kalorimeters ein.

Die Skala des Baudin-thermometers besaß eine Teilung auf  $0.02^\circ$ , was bei Verwendung einer Lupe die Schätzung auf  $0.002^\circ$  ermöglichte.



Zeichnung 4.

Die zum Einführen der Substanz und zugleich als Rührer dienende Einrichtung bestand aus einem 10 mm weiten Glasrohr von ca. 4 cm Länge, welches wagerecht und ungleicharmig an einen Glasstab angelötet war, der, wie Zeichnung 5 zeigt, die Drehachse bildete. Das wagerechte Rohr war an einem Ende nach oben gebogen und mit einem engmaschigen Platinnetz versehen. Ein entsprechendes Achsenlager des Rührers und eine lange als Transmission zum Motor dienende Gummischnur, gestatteten den Rührer im Bedarfsfalle auf einige Augenblicke über das Kalorimeter zu heben, und ein entsprechendes Röhrchen mit der abgewogenen Menge der zu untersuchenden Substanz in dasselbe einzuführen. Sodann wurde der Rührer wieder gesenkt und in Bewegung gesetzt. Infolge der starken Bewegung der Flüssigkeit innerhalb des Rohres wurde die Substanz glatt aufgelöst. Handelte es sich wiederum um die unverbundenen Metalle, so wurde das Wismutpulver in der Flüssigkeit aufgewirbelt,

die Calciumstückchen hingegen vom Platinnetz in der Flüssigkeit zurückgehalten, wodurch ein Auftreiben der Metallstückchen mit dem sich bildenden Wasserstoff vermieden wurde. In beiden Fällen waren die durch das Platinnetz und die Rotation des Rühr-



Zeichnung 5.

ers zerstäubten Wasserstoffbläschen gezwungen, durch eine dicke Flüssigkeitsschicht hindurchzugehen, was für den Wärmeaustausch genügte, ohne daß bei der geringen spezifischen Wärme des Gases eine Fehlerquelle entstehen konnte.

Das Kalorimetergefäß war mit einer Watteschicht (in Zeichnung 4 nicht angedeutet) abgedeckt und nur eine Öffnung zum Heben und Senken des Rührers freigelassen. Der Apparat war in einem gegen plötzlichen Temperaturwechsel geschützten Raum aufgestellt.

Der Wasserwert wurde auf elektrischem Wege bestimmt. Zu diesem Zwecke wurde in das Innere der Flüssigkeit ein Widerstand eingetaucht, der mit Rücksicht auf die Aktivität der Kalorimeterflüssigkeit aus einer mit Quecksilber gefüllten Glasrohrspirale bestand. Dieser Widerstand war mit einem Präzisions-Voltmeter von Siemens-Halske mittels möglichst kurzer und starker Drähte verbunden, um ein bedeutenderes Potentialgefälle innerhalb dieser Leitungen zu vermeiden. In den Stromkreis, der von einem Akkumulator gespeist wurde, waren noch eingeschaltet:

ein Präzisions-Ampèremeter von Siemens-Halske, ein Regulierwiderstand und ein Quecksilberausschalter.

Der Wasserwert wurde nach der Formel

$$W = \frac{0.2389 \tau \cdot A \cdot V}{t_2 - t_1}$$

berechnet, worin  $\tau$  die Zeit des Stromdurchganges,  $A$  die Stromstärke,  $V$  die Spannung,  $t_2 - t_1$  die Temperaturerhöhung bedeutet. Die Ergebnisse stellt Tabelle VI dar.

TABELLE VI.

$\tau$ sek.	$A$	$V$	$t_2 - t_1$ abgeles.	Korrektur	$t_2 - t_1$ corr.	$W$ cal.
420	2 655	2 601	0.694 <sup>0</sup>	+0.004 <sup>0</sup>	0.698 <sup>0</sup>	985.6
420	2 832	2 779	0.798	+0.005	0.803	983.4
im Mittel						984.5

**Verlauf des Experiments.** Nach Anfüllen des Kalorimeters mit einer genau abgemessenen Menge der Flüssigkeit wurde der Rührer in Bewegung gesetzt und der Temperaturverlauf eine halbe Stunde lang beobachtet. Da sich die Kalorimeterflüssigkeit in demselben Raum wie das Kalorimeter befand, waren in der Vorperiode meistens keine Temperaturschwankungen zu bemerken. Zugleich wurde auf einer Schnellwage nach Curie die Substanz im oben beschriebenen Röhrchen eingewogen und dieses in einem Wägegläschen aufbewahrt. Nur dank der Schnellwage nach Curie war es möglich, bei allen Versuchen die gleichen Substanzmengen einzuwägen, so daß der Unterschied der bei den einzelnen Experimenten verwendeten Substanz kaum ein Milligramm betrug (s. Tabelle VII). Sodann wurde der Rührer auf einige Sekunden aus dem Kalorimeter gehoben, das Röhrchen mit der Substanz eingeführt und der Rührer wieder in die Flüssigkeit eingetaucht. Während der Hauptperiode wurde die Temperatur alle 15 Sek., gegen Ende jede Minute abgelesen. Nach beendeter Reaktion wurde während der Nachperiode eine halbe Stunde hindurch die Temperatur alle 5 Minuten abgelesen.

Die Korrekturen für Wärmeaustausch mit der Umgebung wurden nach dem Newton'schen Gesetz abgeleitet, wobei die Zeit,

TABELLE VII.

Masse <i>g</i>	Dauer der Hauptperiode Min.	Mittlere Temperatur des Kalori- meters	$t_2$ $t_1$ beob.	Korrektur wegen des Wärmeaus- tausches	$t_2 - t_1$ corr.	Reaktions- wärme pro Mol. $(Ca_3Bi_2)$ Kal.
1·2400 $Ca_3Bi_2$	24	18·3°	1·092°	+0·017°	1·109°	473·9
1·2405 „	19	21·9	1·100	+0·013	1·113	475·4
1·2397 „	17	22·6	1·094	+0·014	1·108	473·6
im Mittel						474·3
0·2770 Ca	6	20·8°	1·220°	+0·009°	1·229°	525·1
0·9631 Bi						
1·2401						
0·2770 Ca	8	22·6	1·220	+0·011	1·231	526·0
0·9630 Bi						
1·2400						
0·2770 Ca	12	22·6	1·116	+0·016	1·232	526·6
0·9630 Bi						
1·2400						
im Mittel						21·5°
im Mittel						525·9

in der die Temperatur des Kalorimeters gleichmäßig zu fallen begann, graphisch aus dem Diagramm ermittelt wurde. Angesichts obiger Versuchsbedingungen und der guten Wärmeisolation betrug die Korrektur nicht mehr als 1·6%.

$Ca_3Bi_2$  wurde für diese Messungen in größeren Stückchen verwendet, was zwar die Reaktionsdauer erhöhte und größere Korrekturen verursachte, jedoch gegenüber kleinen Stückchen den Vorteil besaß, daß jene während der vorbereitenden Manipulation des Wägens bedeutend weniger atmosphärischen Einflüssen ausgesetzt waren. Das metallische Calcium wurde in einem Stück, das metallische Wismut in Staubform, gesiebt durch ein Sieb von 0·095 mm Maschenweite, angewendet. Die Ergebnisse stellt Tabelle VII dar.

Der Unterschied der beiden Mittelwerte stellt also die Bildungswärme des  $Ca_3Bi_2$  dar:  $525·9 - 474·3 = 51·6$  Kal.

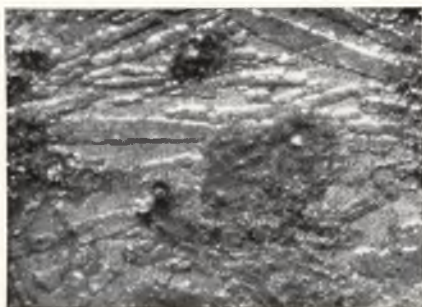




phot. 25 X.

Schliffbild 1.

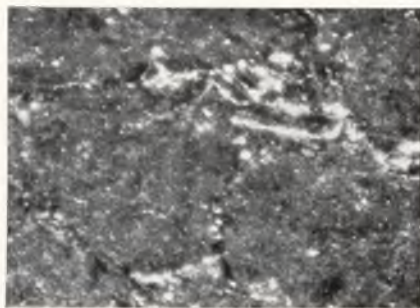
6'0 Atomproz. Ca.



phot. 25 X.

Schliffbild 2.

28'0 Atomproz. Ca.

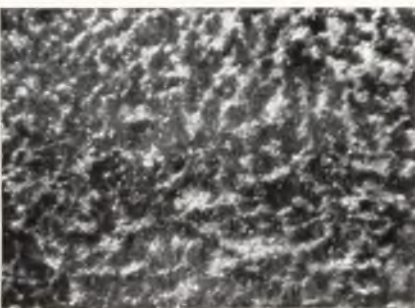


phot. 25 X.

Schliffbild 3.

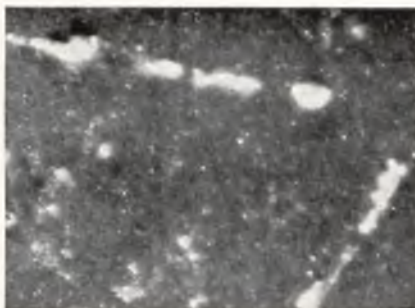
45'1 Atomproz. Ca.





phot. 25 X.

Schliffbild 4.  
65·5 Atomproz. Ca.



phot. 25 X.

Schliffbild 5.  
95·0 Atomproz. Ca.



phot. 25 X.

Schliffbild 6.  
95·0 Atomproz. Ca.



Der durchschnittliche Fehler des ersten Wertes beträgt  $\frac{0.8 + 0.1 + 0.7}{3 \cdot \sqrt{3}} = 0.31$  Kal., das ist im Verhältnis zu ihrer Dif-

ferenz 0.6%, der des zweiten Wertes  $\frac{0.4 + 1.1 + 0.7}{3 \cdot \sqrt{3}} = 0.42$  Kal.,

das ist im Verhältnis zur Differenz 0.8%. Der durchschnittliche Fehler der Differenz beider Werte beträgt demnach  $\frac{0.6 + 0.8}{2} = 0.7\%$ , was 0.37 Kal. entspricht.

Die Bildungswärme von  $\text{Ca}_3\text{Bi}_2$  bei  $21.5^\circ$  beträgt demnach  $51.6 \pm 0.4$  Kal.

### Zusammenfassung.

1. Auf Grund der thermischen Analyse der Ca-Bi-Legierungen wurde das Zustandsdiagramm dieses Systems bestimmt. Aus diesem Zustandsdiagramm geht das Bestehen zweier Verbindungen hervor:  $\text{Ca}_3\text{Bi}_2$  vom Schmelzpunkt  $928^\circ$  und  $\text{CaBi}_3$ , welche letztere Verbindung sich bei  $507^\circ$  im Sinne der Reaktion  $\text{CaBi}_3 \rightleftharpoons \text{Ca}_3\text{Bi}_2 + \text{Schmelze}$  zerlegt. Im Ca-Bi-System bestehen zwei Eutektika: eines, das bei  $270^\circ$  erstarrt und aus fast reinem Bi besteht, sowie das andere  $\text{Ca}_3\text{Bi}_2 + \text{Ca}$ , welches bei  $786^\circ$  erstarrt und 88 Atomproz. Ca enthält.

2. Die aus dem Zustandsdiagramm hervorgehenden Folgerungen wurden durch die mikroskopische Analyse der in verschiedenen Bereichen des Zustandsdiagramms liegenden Legierungen bestätigt.

3. Da die Verbindung  $\text{CaBi}_3$  infolge des sich bildenden metastabilen Gleichgewichts nicht in vollkommen reinem Zustand erhalten werden konnte, so wurde nur die Bildungswärme der Verbindung  $\text{Ca}_3\text{Bi}_2$  zu  $51.6 \pm 0.4$  Kal. bestimmt.

---

Herrn Prof. Dr. T. Estreicher, Leiter des I. Chem. Institutes der Jag. Universität, bin ich für die Unterstützung bei der Ausführung vorliegender Arbeit zu besonderem Dank verpflichtet.

Kraków, I. Chem. Institut der Jag. Universität.

---

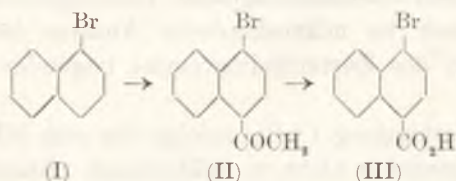
*Dalsze studja nad ketonami grupy naftalenu. Z badañ nad trzema izomerycznymi bromo-metylnaftyloketonami. — Weitere Studien über Ketone der Naphthalingruppe. Untersuchungen über drei isomere Brom-methylnaphthyl-ketone.*

Note

de MM. K. **DZIEWOŃSKI** m. t. et L. **STERNBACH**,

présentée dans la séance du 7 Janvier 1931.

Durch die Einwirkung von Acetylchlorid auf  $\alpha$ -Bromnaphthalin (I) in Gegenwart von Aluminiumchlorid erhält man  $\alpha$ -Bromacetnaphthalin (Kp.<sub>18</sub> 193—196°), eine Verbindung von bisher unbekannter Konstitution<sup>1)</sup>. Wir stellten nun fest, daß sie durch verd. Salpetersäure zur 4-Brom-1-naphthoesäure (III) oxydiert wird und sie daher als das 4-Brom-1-methylnaphthylketon (II) anzusehen ist.



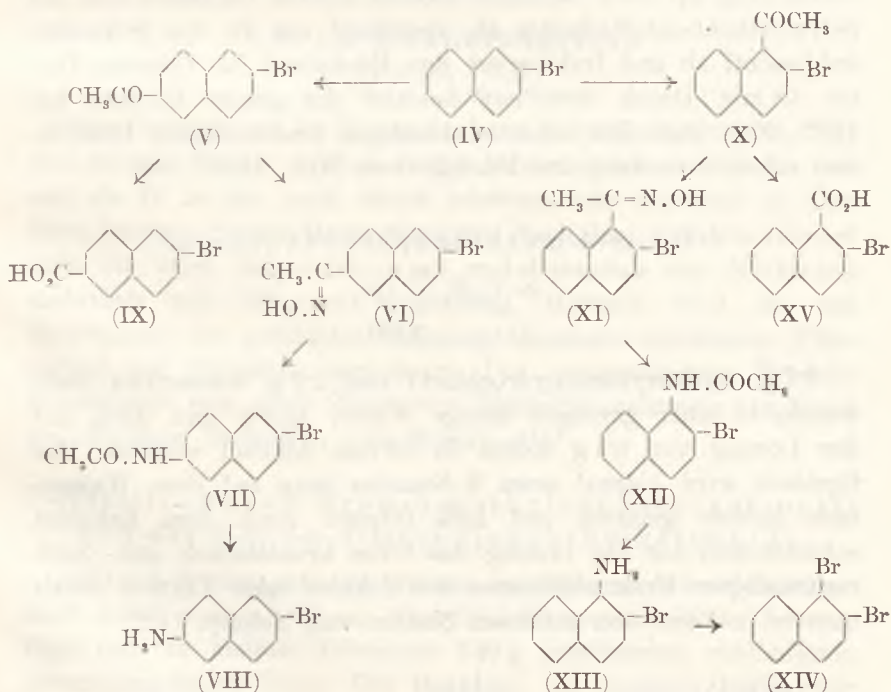
Im weiteren Verlaufe dieser Arbeit befaßten wir uns mit zwei anderen isomeren Brom-acetnaphthalinen (vom Schmp. 96° und 64—65°), die sich bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf  $\beta$ -Bromnaphthalin (IV) in Anwesenheit von Aluminiumchlorid bilden<sup>2)</sup>. Das erstere (Schmp. 96°) definierten wir als das 2-Brom-6-methylnaphthylketon (V). Dazu unterzogen wir das Oxim (VI) dieses Ketons der Beckmann'schen Umlagerung und verseiften das gebildete 2-Bromnaphthyl-6-acetamin (VII, Schmp. 192°) zu dem in der

<sup>1)</sup> R. Schweitzer, Ber. 24. 552.

<sup>2)</sup> a. o. O.

Literatur bekannten 2-Brom-6-naphthylamin (VIII Blättchen vom Schmp. 128°). Das 2-Brom-6-methylnaphthylketon geht bei der Oxydation mit verd. Salpetersäure in die bisher noch nicht beschriebene 2-Brom-6-naphthoesäure über (IX, Nadeln vom Schmp. 286°).

Es gelang uns auch, die Konstitution des anderen  $\beta$ -Brom-methylnaphthylketons (X, Schmp. 64°) durch folgende analog verlaufende Umwandlungen aufzuklären. Das Oxim dieses Ketons (XI, Schmp. 117°) geht durch die nach der Beckmann'schen Methode bewirkte Umwandlung in das 2-Bromnaphthyl-1-acetamin über (XII, Schmp. 192°), aus dem durch Verseifung das bisher unbekannte 2-Bromnaphthyl-1-amin (XIII, Schmp. 59—60°) entsteht. Durch Diazotierung dieses Amins und durch die nach der Sandmeyer'schen Methode erfolgte Umwandlung der Diazoniumsalzes gelangten wir zu dem in der Literatur beschriebenen 1-2-Dibromnaphthalin (XIV, Schmp. 68°). Auf Grund dieser Reaktionen wurde festgestellt, daß die Acetylgruppe des Ketons die 1-Stelle des Naphthalinringes einnimmt. Die Verbindung stellt somit das 2-Brom-1-methylnaphthylketon (X) dar.



Durch die Oxydation der Verbindung mit verd. Salpetersäure gelang uns die Darstellung der bisher unbekanntenen 2-Brom-1-naphthoesäure.

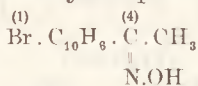
Im Versuchsteil beschreiben wir außer den oben erwähnten auch andere Derivate (wie z. B. Phenylhydrazone und Semikarbazone) der von uns studierten Bromacetonaphthaline, die zu ihrer Charakterisierung und Trennung dienen können.

### Versuchsteil.

Darstellung des 1-Brom-4-methylnaphthylketons<sup>1)</sup> (II).

Das Gemisch von 70 g  $\alpha$ -Bromnaphthalin und 40 g Acetylchlorid, gelöst in ca. 300 ccm Schwefelkohlenstoff, wird unter schwachem Erwärmen portionsweise mit 80 g gepulvertem sublimiertem Aluminiumchlorid versetzt. Das Gemisch soll dabei trotz der energischen Reaktion nicht ins Sieden geraten. Nach dreistündigem Erwärmen läßt man das Gemisch 20 Stunden lang in Zimmertemperatur stehen. Nachdem die Aluminiumchloridkomplexverbindung mit verd. Salzsäure zersetzt worden ist, trennt man die Schwefelkohlenstoffschichte ab, destilliert aus ihr den Schwefelkohlenstoff ab und fraktioniert den Rückstand im Vakuum. Unter 18 mm Druck destilliert beinahe das ganze Produkt bei 193°—209° über. Bei einer nochmaligen fraktionierten Destillation erhält man das reine Produkt vom Kp.<sub>18</sub> 193°—196°.

1-Brom-4-methylnaphthylketoxim



2·7 g Hydroxylaminhydrochlorid und 2·7 g wasserfreie Soda werden in einer geringen Menge Wasser gelöst und dann mit der Lösung von 6·3 g Keton in 50 ccm Alkohol versetzt. Das Gemisch wird hierauf etwa 3 Stunden lang auf dem Wasserbade kochen gelassen und heiß filtriert. Nach dem Erkalten scheidet sich aus der Lösung das Oxim kristallinisch aus. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol oder Ligroin erhält man es in Form von farblosen Nadeln vom Schmp. 142°.

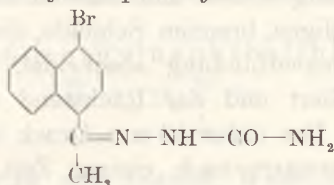
<sup>1)</sup> a. o. O.



Analyse: 0.1202 g Subst. 5.9 ccm N (29°, 742 mm)

$C_{12}H_{10}ONBr$ . — Ber. N 5.3. Gef. N 5.4.

### 1-Brom-4-methylnaphthylketo-semikarbazon

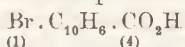


Man versetzt die Lösung von 2 g des Ketons in 60 ccm Alkohol mit einer wäßrigen Lösung von 1 g Semikarbazidhydrochlorid und 1 g Kaliumacetat. Hernach erwärmt man das Gemisch eine halbe Stunde lang zum Sieden und läßt es dann zwei Tage lang stehen. Die abgeschiedenen Kristalle filtriert man ab und kristallisiert sie mehrmals aus Alkohol um. Längliche, farblose Blättchen vom Schmp. 216°—218°.

Analyse: 0.1162 g Subst., 14.5 ccm N (22°, 750 mm)

$C_{13}H_{12}ON_3Br$ . Ber. N 13.72. — Gef. N 14.25.

### 1-Brom-4-naphthoesäure



Das Gemisch von 1 g Keton, 6 g konz. Salpetersäure (sp. G. 1.42) und 50 ccm Wasser wird so lange kochen gelassen, bis die zuerst als Öl in der verd. Säure schwimmende Substanz in eine feste, harzige, braune Masse übergeht. Nach dem Erkalten filtriert man die verd. Salpetersäure ab und behandelt den Rückstand mehrmals mit 10%iger Sodalösung. Hernach wird die das Natriumsalz der gebildeten Bromnaphthoesäure enthaltende Flüssigkeit mit Salzsäure angesäuert. Das ausgeschiedene Produkt kristallisiert man unter Zusatz von Tierkohle mehrmals aus Xylol um. Farblose Nadelchen vom Schmp. 215°.

Darstellung des 2-Brom-6-methylnaphthylketons (V) und des 2-Brom-1-methylnaphthylketons (X).

100 g  $\beta$ -Bromnaphthalin werden in 500 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst und mit 60 ccm Acetylchlorid versetzt. Dieser Lösung fügt man in kleinen Portionen 140 g gepulvertes, sublimiertes Aluminiumchlorid hinzu. Die Reaktion, die ziemlich heftig vor

sich gehen soll, wird eventuell durch schwaches Erwärmen beschleunigt. Nachdem man das ganze Aluminiumchlorid im Verlaufe von etwa 4 Stunden hinzugesetzt hat, läßt man die Mischung noch weitere 4 Stunden lang stehen und versetzt sie hierauf mit verd. Salzsäure. Aus der öligen, braunen Schichte, die sich nach der Zersetzung der Komplexverbindung abscheidet, wird der Schwefelkohlenstoff abdestilliert und der Rückstand unter vermindertem Druck fraktioniert. Das unter 50 mm Druck bei 223—233° übergehende Destillat erstarrt nach einiger Zeit zu einer kristallinen, bei etwa 55° schmelzenden Masse. Es ist dies ein Gemenge zweier Ketone, deren Trennung ziemlich mühsam ist. Man bewerkstelligt sie auf zweierlei Weise: entweder durch fraktionierte Kristallisation der Ketone, oder durch ihre Umwandlung in Oxime, bzw. Phenylhydrazone, und ihre Rückverwandlung nach erfolgter Trennung in die ursprünglichen Verbindungen.

#### 1-Aceto-2-bromnaphthalin

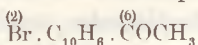


Versetzt man die Lösung in Eisessig des Gemisches beider Ketone mit der berechneten Menge von Phenylhydrazin, so fällt nach einigen Minuten das Phenylhydrazon des 6-Aceto-2-bromnaphthalins aus, während dasjenige des 1-Aceto-2-bromnaphthalins in Lösung bleibt.

Die vom kristallinisch ausgeschiedenen Produkt abfiltrierte Lösung wird nun mit verd. Salzsäure versetzt und so lange gekocht bis sich am Boden des Kolbens eine dunkle, ölige Schicht absetzt. Nach dem Erkalten erstarrt diese und wird nun entweder im Vakuum destilliert oder aus Petroläther umkristallisiert. Das regenerierte 1-Aceto-2-bromnaphthalin stellt nach dem Umkristallisieren aus Petroläther farblose, langgestreckte, glänzende Blätter vom Schmp. 64—65° dar.

Analyse: 0.1512 g Subst., 0.1118 g AgBr  
 $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{OBr}$ . — Ber. Br 32.09. — Gef. Br 31.47.

#### 6-Aceto-2-bromnaphthalin

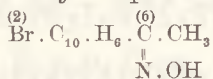


Aus dem kristallinisch abgeschiedenen Phenylhydrazon gewinnt man auf ähnliche Weise das Keton, indem man es durch Kochen

mit verd. Salzsäure zersetzt. Aus Alkohol umkristallisiert, bildet es lange, farblose Nadeln vom Schmp. 96°.

Analyse: 0.1446 g Subst., 0.1076 g AgBr  
 $C_{12}H_9OBr$  — Ber. Br 32.09. — Gef. Br 31.67.

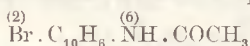
### 2-Brom-6-methylnaphthalinketoxim



Dieses Oxim wird auf dieselbe Weise dargestellt wie das Oxim des 1-Brom-4-methylnaphthylketons (siehe Seite 61), nur wird die filtrierte, heiße Lösung mit Wasser bis zur Trübung versetzt und 24 Stunden lang stehen gelassen. Die abgeschiedenen Kristalle des Oxims werden aus verdünntem Alkohol, Ligroin oder Benzol umkristallisiert und bilden dann flache, farblose Nadeln vom Schmp. 154°.

Analyse: 0.1295 g Subst., 6.2 ccm N (15°, 736 mm)  
 $C_{12}H_{10}ONBr$ . — Ber. N 5.30. — Gef. N 5.50.

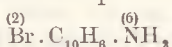
### 2-Brom-6-acetamino-naphthalin



Man leitet etwa 8 Stunden lang Chlorwasserstoffgas durch die Lösung von 1.5 g des obenstehend beschriebenen Oxims in 5 g Essigsäureanhydrid und 5 g Essigsäure. Nach dieser Zeit scheidet sich das gebildete Acetamin (0.6—1 g) ab. Das abgeschiedene Produkt wird abfiltriert und aus Benzol umkristallisiert. Farblose Nadeln vom Schmp. 192°.

Diese Verbindung weist die gleichen Eigenschaften auf wie das in der Literatur<sup>1)</sup> beschriebene 2-Bromnaphthyl-6-acetamin

### 2-Brom-6-naphthylamin



Das beschriebene Acetamin wird bis zur vollständigen Lösung mit verd. Salzsäure (1:1) gekocht. Nach dem Erkalten fallen aus der wäßrigen Lösung farblose Nadeln des 2-Bromnaphthyl-6-aminchlorhydrats aus. Schmp. 268° (unter Zers.)<sup>2)</sup>. Das freie Amin

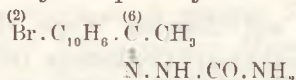
<sup>1)</sup> Journal f. prakt. Chemie [2], 101, 59—74.

<sup>2)</sup> H. Franzen u. G. Stäuble (a. o. O.) geben F. 267° an.

wird durch Kochen des Chlorhydrats mit verd. Natronlauge erhalten und aus Petroläther umkristallisiert. Es bildet farblose, sich an der Luft orange färbende Blättchen vom Schmp. 128° (identisch mit dem in der Literatur angegebenen).

Analyse: 0.1057 g Subst., 6.3 ccm N (19°, 740 mm)  
 $C_{10}H_9NBr$ . — Ber. N 6.30. — Gef. N 6.78.

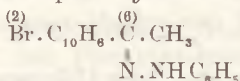
### 2-Brom-6-methylnaphthylketo-semikarbazon



Die Verbindung wurde auf die nämliche Weise dargestellt, wie das Semikarbazon des 1-Brom-4-methylnaphthylketons. Das aus Xylol umkristallisierte Produkt stellt farblose Blättchen vom Schmp. 228° dar.

Analyse: 0.1568 g Subst., 18.4 ccm N (18°, 750 mm)  
 $C_{13}H_{12}ON_3Br$ . — Ber. N 13.72. — N 13.58.

### 2-Brom-6-methylnaphthylketo-phenylhydrazon



1 g Keton wird in einer kleinen Menge Eisessig gelöst und mit  $\frac{1}{2}$  ccm Phenylhydrazin versetzt. Nach einigen Minuten erstarrt die Lösung zu einem Kristallbrei. Der Eisessig wird nun abgesaugt und der Rückstand aus Alkohol unkristallisiert. Farblose, sich an der Luft bräunende Nadeln vom Schmp. 187—188° (u. Zers.). Aus Xylol umkristallisiert, bleiben sie farblos.

Analyse: 0.1244 g Subst., 9.6 ccm N (26°, 750)  
 $C_{16}H_{15}BrN_2$ . — Ber. N 8.25. — Gef. N 8.69.

### 2-Brom-6-naphthoesäure (IX)

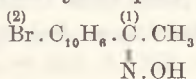
2-Brom-6-acetonaphthalin wird 4 Stunden lang mit einem Überschuß von alkalischer 5%iger Natriumhypochloritlösung zum Sieden erhitzt. Hernach wird die heiß filtrierte Lösung angesäuert, aufgeköcht, nach dem Erkalten filtriert und die auf dem Filter zurückgebliebene Substanz nach dem Trocknen aus Xylol umkristallisiert. Das Keton kann auch mit verd. Salpetersäure, wie das

oben beschriebene Isomere, oxydiert werden. Nach einigen Kristallisationen aus Xylol bildet die Säure farblose Nadelchen vom Schmp. 286°.

Analyse: 0.1036 g Subst., 0.0772 g AgBr.

$C_{11}H_7O_2Br$ . — Ber. Br 31.84. — Gef. Br 31.71.

### 2-Brom-1-methylnaphthylketoxim

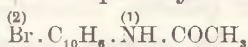


Es wurde dieselbe Methode, wie zur Darstellung der beiden oben erwähnten Oxime, angewandt, nur versetzten wir die heiß filtrierte Lösung mit einer größeren Menge Wasser. Die ausgefallene, klebrige Masse wurde mitsamt der überstehenden Flüssigkeit einige Tage lang in der Kälte stehen gelassen; dann wurde das erstarrte Oxim abgetrennt, in einer möglichst kleinen Menge Benzol aufgelöst und mit viel Ligroin versetzt. Nach einigen Stunden fallen farblose Nadeln vom Schmp. 117° aus.

Analyse: 0.1111 g Subst., 5.5 ccm N (22°, 750 mm)

$C_{12}H_{10}ONBr$ . — Ber. N 5.30. — Gef. N 5.65.

### 2-Brom-1-naphthylacetamin

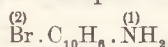


1.7 g des beschriebenen Oxims löst man in einer Mischung von 5 ccm Eisessig und 5 ccm Essigsäureanhydrid. Durch diese Lösung leitet man so lange (etwa 1 Stunde lang) Chlorwasserstoffgas hindurch, bis sich die Mischung zu einem Kristallbrei verdickt. Die Masse wird dann mit Benzol versetzt, wobei der noch gelöste Teil des Acetamins ausfällt. Man kristallisiert das abgeschiedene Produkt aus Xylol um.

Analyse: 0.1233 g Subst., 6.3 ccm N (26°, 750 mm)

$C_{12}H_{10}ONBr$ . — Ber. N 5.30. — Gef. N 5.75.

### 2-Brom-1-naphthylamin



Das vorstehend beschriebene Acetamin wird mit verd. Salzsäure bis zur völligen Lösung (4—6 Stunden) gekocht. Aus der filtrierten Lösung fällt nach dem Abkühlen das Chlorhydrat

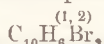
kristallinisch aus. Nach dem Umkristallisieren aus konz. Salzsäure bildet es farblose Blättchen vom Schmp. 255° (unter Zers.). Es unterliegt bereits beim Behandeln mit heißem Wasser der Hydrolyse. Das erhaltene Chlorhydrat geht schon nach kurzem Erwärmen mit Sodalösung in das freie Amin über. Es stellt anfänglich eine ölige, braune oder violette Flüssigkeit dar, die nach einigen Stunden erstarrt. Nach dem Umkristallisieren aus Petroläther bildet es lange Nadeln vom Schmp. 59°—60°, die sich an der Luft violett färben.

Analyse: 0·1275 g Subst., 7·6 ccm N (19°, 736 mm)

$C_{10}H_8NBr$ . — Ber. N 6·30. — Gef. N 6·75.

Beim Versetzen einer Lösung desamins in Benzol mit Benzoylchlorid scheiden sich weiße Nadeln des 2-Brom-1-naphthylbenzoylamins vom Schmp. 220° aus.

#### 1-2-Dibromnaphthalin (XIV)



Man löst das beschriebene Bromnaphthylamin in konz. Salzsäure und diazotiert es bei etwa 12°C, indem man es portionsweise mit der in Wasser gelösten theoretischen Menge von Natriumnitrit versetzt. Um das teilweise ungelöst gebliebene Diazoniumsalz in Lösung zu bringen, wird das Gemisch mit einer größeren Menge Wasser versetzt (etwa 300 ccm) und das Ganze in eine heiße Lösung von 3 g Kupferbromür und 7 g Kaliumbromid in 20 ccm konz. Salzsäure eingebracht. Man erhitzt sodann die Lösung mit der ausgefallenen, gelben Komplexverbindung einige Minuten lang zum Sieden. Nach dem Erkalten wird das ausgeschiedene, dunkle Produkt abfiltriert, mit Wasserdampf destilliert und das gelbliche, leicht erstarrende Destillat aus Alkohol umkristallisiert. Farblose Nadeln vom Schmp. 68°.

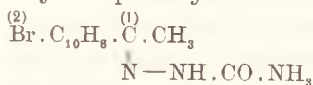
Analyse: 0·0673 g Subst., 0·0888 g AgBr

$C_{10}H_6Br_2$ . — Ber. Br 55·91. — Gef. Br 56·15.

Die Substanz erwies sich mit dem in der Literatur<sup>1)</sup> beschriebenen 1-2-Dibromnaphthalin identisch.

<sup>1)</sup> Guareschi. Ann. d. Chem. **222**, 265.

## 2-Brom-1-methylnaphthylketosemikarbazon



Es wurde auf die gleiche Weise, wie das auf Seite 62 beschriebene Semikarbazon dargestellt. Aus Xylol umkristallisiert, bildet es farblose Nadelchen vom Schmp. 186—187°.

Analyse: 0·1078 g Subst., 13 cm<sup>3</sup> N (18°, 740 mm)  
C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>ON<sub>3</sub>Br. — Ber. N 13·72. — Gef. N 13·77.

## 2-Brom-1-naphthoesäure (XV)

Die Darstellung erfolgt wie die der auf Seite 62 beschriebenen 1-Brom-4-naphthoesäure. Nach der Kristallisation aus Xylol bildet die Säure weiße, flache Nadeln vom Schmp. 233°.

Analyse: 0·1455 g Subst., 0·1097 g AgBr  
C<sub>11</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>Br. — Ber. Br 31·84 — Gef. Br 32·09.

Kraków. Organ.-chemisches Institut der Universität.

*O szybkości rozpuszczania się marmuru w kwasach. I.*  
*Über die Auflösungs geschwindigkeit von Marmor in*  
*Säuren. I.*

Mémoire

de M. **WAWRZYNIEC JACEK**,

présenté, dans la séance du 9 Février 1931, par M. J. Morozewicz m. t.

**Einleitung.**

Die Untersuchung der Auflösungsgeschwindigkeit von Marmor in Säuren bildete vielleicht die ersten Versuche, die zwecks genauerer Erkenntnis sowie Feststellung der Grundgesetze der Reaktionskinetik durchgeführt wurden. J. J. Boguski <sup>1)</sup> war der erste, der die mathematische Formulierung des zeitlichen Verlaufs der Reaktion von Marmor mit Salzsäure gegeben hat. Später hat W. Spring <sup>2)</sup> durch seine eingehenden Untersuchungen die Kenntnis dieser Reaktion sehr erweitert. Die Resultate der letztgenannten Forscher sind aber nicht unmittelbar vergleichbar, da die Versuchsmethoden, mit denen sie gearbeitet haben, verschieden waren. Boguski löste in Salzsäure verhältnismäßig größere Stücke von Marmor (Kugeln, Parallelepipede u. a.) während kurzer Zeit (einige Minuten), in welcher sich also die Oberfläche des Marmors nicht erheblich verändern konnte. Spring dagegen bedeckte die fünf Flächen der Parallelepipede aus Marmor mit Wachs und löste die so vorbereiteten Gebilde durch längere Zeit in Säuren. Auf Grund seiner Versuche kam er zu der Überzeugung, daß die Resultate der ersten Bestimmungen jeder Serie

<sup>1)</sup> Ber. **9**, 1442, 1599 und 1646 (1876); **10**, 34 (1877). Zeitschr. f. phys. Chem. **1** 558, (1887). Kosmos (Lwów), tom 1. str. 528 i 575. 1876. Księga pamiątkowa, wyd. P. Tow. Chem., Warszawa 1926.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. **1**, 209, (1887); Bull. Soc. Chim. [3] **3**, 174.



infolge der Veränderlichkeit der wirksamen Oberfläche immer unsicher waren. Boguski fand, daß die Auflösungsgeschwindigkeit von Marmor der jeweiligen Konzentration der benutzten Säure proportional ist, Spring dagegen zeigte, daß die besprochene Reaktion mit gewisser, nicht erheblicher Beschleunigung, besonders in späteren Stadien des Prozesses, verläuft. Es ist aber fraglich, ob die Bestimmungsmethoden der erwähnten Forscher als genügend genau anzusehen sind, mit anderen Worten, ob ihre Ergebnisse zur Feststellung des Charakters der besprochenen Reaktion ausreichen. Wir müssen nur beachten, daß die Oberfläche des sich lösenden Marmors trotz vieler Bemühungen sich stets verändert, da die Reaktionsgeschwindigkeit verhältnismäßig groß ist, besonders bei Anwendung von starken Säuren (Salzsäure, Salpetersäure, u. s. w.). Es gibt aber eine Methode, welche sich in vielen Fällen zu Lösungsgeschwindigkeitsbestimmungen sehr gut eignet. Die Lösungsgeschwindigkeit einer Kugel zum Beispiel aus löslichem Material kann man immer aus der Abnahme ihres Radius bestimmen. Diese Methode habe ich zuerst zur Ermittlung der Auflösungsgeschwindigkeitsdaten von Steinsalz in Wasser mit recht gutem Erfolg angewandt<sup>1)</sup>. Den Ausgangspunkt für die vorliegende Untersuchung bildete also die Überzeugung, daß man die erwähnte Methode nicht nur zur Feststellung der Lösungsgeschwindigkeit, sondern auch der Reaktionsgeschwindigkeit, in diesem Falle des Marmors mit Säuren, anwenden kann.

### Die mathematische Formulierung der Auflösungsgeschwindigkeit einer Marmorkugel in Säuren.

Nehmen wir an, daß aus einer Einheitsfläche  $f$  einer Marmorkugel  $\mu g$  Substanz in der Zeiteinheit in Lösung gehen, wenn natürlich die Kugel in eine gleichmäßig umgerührte Säure von konstanter Temperatur getaucht wird. Die Menge  $dm$  der Substanz, die während einer unendlich kleinen Zeit  $dt$  aus dieser Einheitsfläche sich löst, beträgt also

$$dm = \mu dt$$

und demgemäß aus der ganzen Oberfläche der Kugel vom Ra-

<sup>1)</sup> W. Jacek, Roczniki Chemji 9 19 (1929).

dies  $r$  im Moment  $t$

$$dm = \frac{4r^2\pi}{f} \mu dt. \quad (1)$$

Es ist klar, daß man  $\mu$  als eine nicht veränderliche Größe anzusehen hat, wenn es sich nur um Auflösung einer Marmorkugel in einer sehr großen Menge der gegebenen Säure handelt, da offenbar die Bedingungen, in welchen sich der Auflösungsprozeß abspielt, praktisch konstant bleiben. Auch nach vollständiger Auflösung der Kugel ist die Konzentration der angewandten Säure nur wenig verändert. Ganz anders liegt die Sache, wenn wir zur Auflösung nur beschränkte Säuremengen benutzen. In diesem Falle vermindert sich  $\mu$  im Laufe des Prozesses nach und nach, weil die Konzentration der Säure allmählich sinkt. Die Größe  $\mu$  ist also eine deutliche Funktion der Konzentration  $C$  der verwendeten Säure. Wir haben

$$\mu = \varphi(C)$$

und nach der Entwicklung in Reihe

$$\varphi(C) = A_0 + A_1 C + A_2 C^2 + \dots$$

Ohne weiteres kann man das freie Glied  $A_0$  weglassen, weil stets

$$\mu = 0,$$

wenn nur

$$C = 0.$$

Ebenso kann man alle Glieder von höheren Exponenten außer acht lassen, wenn nur die Konzentration  $C$  der angewandten Säure genügend klein ist, so daß schließlich

$$\mu = A_1 C$$

oder die Größe  $\mu$  in großer Annäherung der Konzentration der benutzten Säure proportional ist, wenn nur die oben erwähnten Bedingungen erfüllt sind. Wir haben also

$$\frac{\mu_0}{C_0} = \frac{\mu_1}{C_1} = \dots = \frac{\mu}{C}, \quad (2)$$

wobei die Indices 0, 1, ... den einzelnen Momenten des Verlaufs des Prozesses  $t_0, t_1 \dots t$  entsprechen. Wir können also nach (1) und (2) schreiben:

$$\frac{dm}{dt} = \frac{4r^2\pi}{f} \mu_0 \frac{C}{C_0} \quad (3)$$

Aber die Konzentration  $C$  kann auch anders ausgedrückt werden, nämlich

$$C = \frac{z}{V}, \quad (4)$$

wobei  $V$  das Volumen der angewandten Säure und  $z$  die Anzahl Gramm der reinen Säure bedeutet. Es sei  $m$  das Gewicht des Marmors, welcher schon im Laufe der Zeit aufgelöst wurde, und  $M$  das Gewicht einer so großen Kugel, daß zu ihrer vollständigen Auflösung die ganze angewandte Menge der Säure verbraucht werden müßte. Wir haben also nach Berücksichtigung der stöchiometrischen Verhältnisse:

$$z_0 : z = M : M - m,$$

oder auch in Verbindung mit (4):

$$\frac{C}{C_0} = \frac{M - m}{M},$$

folglich anstatt (3)

$$\frac{dm}{dt} = \frac{4r^2\pi \cdot \mu_0}{f \cdot M} (M - m). \quad (5)$$

Da die Marmorkugel im Laufe des Lösungsprozesses ihre kugelige Gestalt beibehält, woran man wegen der Homogenität des Materials, aus welchem sie angefertigt wurde, nicht zweifeln kann, so kann man immer das Gewicht  $M$  bzw.  $m$  durch entsprechende Radien der Kugel ersetzen. Wir haben also, falls  $\delta$  das spezifische Gewicht des Marmors bedeutet,

$$m = \frac{4}{3}\pi\delta(r_0^3 - r^3), \quad (6)$$

$$M = \frac{4}{3} \pi \delta a^3, \quad (7)$$

wobei  $r_0$  und  $r$  die Radien der Kugel am Anfange bzw. im Moment  $t$  bedeuten. Dagegen entspricht die Kugel vom Radius  $a$  der stöchiometrischen Menge  $M$ . Folglich ist nach Differentiation von (6)

$$\frac{dm}{dt} = -\frac{4}{3} \pi \delta \cdot 3r^2 \frac{dr}{dt},$$

wir können also nach Vereinfachung und Berücksichtigung von (6) und (7) schreiben:

$$-\frac{dr}{dt} = \frac{\mu_0}{f \delta a^3} (a^3 - r_0^3 + r^3). \quad (7 \text{ bis})$$

Beachten wir noch, daß auch  $\mu_0$  eine wägbare Größe bedeutet, nämlich das Gewicht einer Marmorsäule von Basis  $f$  und zum Beispiel von Höhe  $q_0$ , so daß diese Säule sich während der Zeiteinheit am Anfange des Prozesses noch in reiner Säure löst. Demnach ist in Analogie mit (6) und (7) auch

$$\mu_0 = f \cdot q_0 \cdot \delta.$$

Also wenn wir noch einfachheitshalber schreiben, daß

$$a^3 - r_0^3 = c$$

und

$$\frac{q_0}{a^3} = k$$

so ist schließlich

$$-\frac{dr}{dt} = k(c + r^3). \quad (8)$$

Die Auflösungsgeschwindigkeitskonstante  $q_0$  ist also die Höhe der Kugelschicht, um welche während des Lösungsprozesses in großer Menge einer Säure der Kugelradius in der Zeiteinheit abnimmt.

Wenn die Menge der angewandten Säure groß ist, so kann man die Differenz  $(r_0^3 - r^3)$  (Gleichung (7 bis)) gegenüber  $a^3$  ohne

weiteres außer acht lassen, und demgemäß anstatt (8)

$$-\frac{dr}{dt} = \varrho_0 = \text{Constans}, \quad (8 \text{ a})$$

wobei nach Integration

$$\frac{r_0 - r}{t} = \varrho_0.$$

Es ist klar, daß man der Größe  $\varrho_0$  eine mit der Geschwindigkeit gemeinsame Dimension zuschreiben muß, da diese Größe nichts anderes bedeutet als die Geschwindigkeit, mit welcher sich die Grenzfläche (Kontaktfläche des Marmors und der Säure) dem Mittelpunkt der sich lösenden Kugel nähert. Es gilt also für die Dimension von  $\varrho_0$

$$\frac{\text{Höhe (Länge)}}{\text{Zeit}}$$

Wenn die Versuchsbedingungen so gewählt werden, daß die Auflösung der ganzen Marmorkugel mit vollständiger Neutralisation der benutzten Säure verbunden wäre, mit anderen Worten, wenn die stöchiometrischen Verhältnisse in der Wahl des Gewichtes der Kugel, sowie der Menge der benutzten Säure berücksichtigt wären, dann kann man die Gleichung (8) vereinfachen. Da in solchen Fällen

$$a^3 = r_0^3,$$

kann man also anstatt (8) schreiben

$$-\frac{dr}{dt} = kr^3 \quad (8 \text{ b})$$

und nach Integration

$$k = \frac{r_0^2 - r^2}{2tr_0^2r^2}.$$

Schließlich haben wir nach Integration im allgemeinsten Falle (Gleichung (8))

$$k = - \frac{\sqrt[3]{c}}{3c \cdot t} \left[ \log \frac{r + \sqrt[3]{c}}{r_0 + \sqrt[3]{c}} + \frac{1}{2} \log \frac{r_0^2 - r_0 \sqrt[3]{c} + \sqrt[3]{c^2}}{r^2 - r \sqrt[3]{c} + \sqrt[3]{c^2}} - \sqrt[3]{3} \left[ \text{arc. tg} \frac{2r_0 - \sqrt[3]{c}}{\sqrt[3]{3} \sqrt[3]{c}} - \text{arc. tg} \frac{2r - \sqrt[3]{c}}{\sqrt[3]{3} \sqrt[3]{c}} \right] \right]$$

Alle diese Formeln kann man leicht auf experimentellem Wege prüfen, man muß nur zu diesem Zwecke entweder die Durchmesser der Kugeln messen, oder das Gewicht der Kugeln bestimmen, aus welchen dann bei gleichzeitiger Berücksichtigung des spezifischen Gewichtes des Marmors die betreffenden Radien berechnet werden können. Dieses letztere Verfahren schien mir geeigneter zu sein.

### Experimenteller Teil.

Schon auf Grund der bisherigen allgemeinen Erwägungen können wir leicht die Bedingungen bestimmen, die erfüllt werden sollen, um die Versuchsergebnisse ohne Zweifel als vollkommen exakt ansehen zu können; und zwar erstens: die Kugeln müssen sich ganz frei in der Säurelösung bewegen, zweitens: die Säure muß während des Lösungsprozesses durchaus gleichmäßig umgerührt werden, drittens: die Temperatur des ganzen reagierenden Systems muß unbedingt unveränderlich bleiben. Leider sind solche Bedingungen, wenigstens was eins und zwei anbetrifft, in der Praxis nicht realisierbar. Falls die Kugel bei der Durchführung des Experimentes in der Flüssigkeit nicht an einem Bindfaden hängt, muß sie stets die Wände des Gefäßes, in welchen der Lösungsvorgang sich abspielt, berühren. Auch wirkt jede Mischungsvorrichtung immer ungleichmäßig, es bilden sich nämlich während der Mischung Wirbel in der Flüssigkeit, welche lösbare Körper zum Beispiel in einer Richtung mit größerer Intensität angreifen als in einer anderen. Die Gleichmäßigkeit der Mischung ist bei der Reaktion des Marmors mit Säuren in hohem Grade durch Kohlendioxydentwicklung verwirklicht, so daß die Mischungsgeschwindigkeit auf den Verlauf des Lösungsprozesses einen viel geringeren Einfluß hat, als man dies in anderen Fällen der Reaktionen in heterogenen Systemen findet und besonders in solchen, bei welchen die Diffusionserscheinungen vorwiegen. In meinen

Versuchen kreiste die aus reinem, fein kristallinischem, weißem Marmor angefertigte, vollständig mit Säure bedeckte Kugel am Boden des Gefäßes *C* (Fig. 1) vom 250 ccm Inhalt umher. Sie wurde durch einen an einem Ende ringförmig gekrümmten Glasstab *P* in Bewegung gesetzt. Die eigentliche Mischungsvorrichtung besteht aus einem schraubenförmigen Glasrührer *S*. Die Kugel *K* machte 50 Umdrehungen in der Minute; in derselben Zeit machte der Rührer *S* 400 Umdrehungen in entgegengesetzter Richtung. Selbstverständlich waren die Scheiben *R*<sub>1</sub> und *R*<sub>2</sub>, durch welche die ganze Mischungsvorrichtung in Bewegung gesetzt werden konnte, unabhängig voneinander montiert. Um Temperaturänderungen während der Versuche zu vermeiden, war das Reaktionsgefäß *C* in einem Rahmen *A* befestigt und in ein mit Wasser gefülltes, gläsernes Thermostat *L* fast vollständig eingetaucht. Die Herstellung der konstanten Temperatur war einfach, da es sich bei bisherigen Experimenten nur um Zimmertemperatur (17° C - 19° C) handelte. Nach vollständiger Füllung des Thermostaten kann sich das Wasser nur langsam erwärmen, weil der Inhalt des Thermostaten einige Liter betrug. Wollte man also die Temperatursteigerung des Wassers verhindern, so brauchte man nur etwas kälteres Wasser aus der Wasserleitung von Zeit zu Zeit durch das Rohr *D* zuzuführen und auf diese Weise die Konstanz der Temperatur zu sichern. Natürlich mußte das Wasser im Thermostat oft gemischt werden. Als Ausfluß für wärmeres Wasser diente das Rohr *W*. Auf diese einfache Weise kann man die Temperatur des Wassers im Thermostat stundenlang auf gegebener Höhe halten. Etwaige Schwankungen der Temperatur, die vermittelt des Thermometers *T* genau kontrolliert wurden, betragen ungefähr 0·2° C. Die eigentlichen Geschwindigkeitsbestimmungen führte ich in folgender Weise durch. Im gegebenen Zeitmoment tauchte ich die abgewogene Marmorkugel in die abgemessene Menge der betreffenden Säure, mit welcher das Gefäß *C* vorher zum Teile gefüllt wurde, und setzte gleichzeitig die Mischungsvorrichtung in Bewegung. Von Zeit zu Zeit (in Abständen von je fünf, oder auch je zehn Minuten) wurde die Kugel mittelst eines dünnen, an einem Ende ringförmig gekrümmten Glasstabes aus der Lösung herausgebracht, möglichst schnell mit reinem Wasser gewaschen, dann getrocknet und schließlich mit einer Genauigkeit von 1/1000 Gramm gewogen. Ich verwendete

bei den bisherigen Untersuchungen zwei Säuren, nämlich eine schwächere: verdünnte Essigsäure und eine starke: ebenfalls verdünnte Salzsäure. Die Versuchsergebnisse habe ich tabellarisch zusammengestellt. Die Bedeutung der einzelnen Positionen der Tabellen ist die folgende In erster und zweiter Kolumne sind

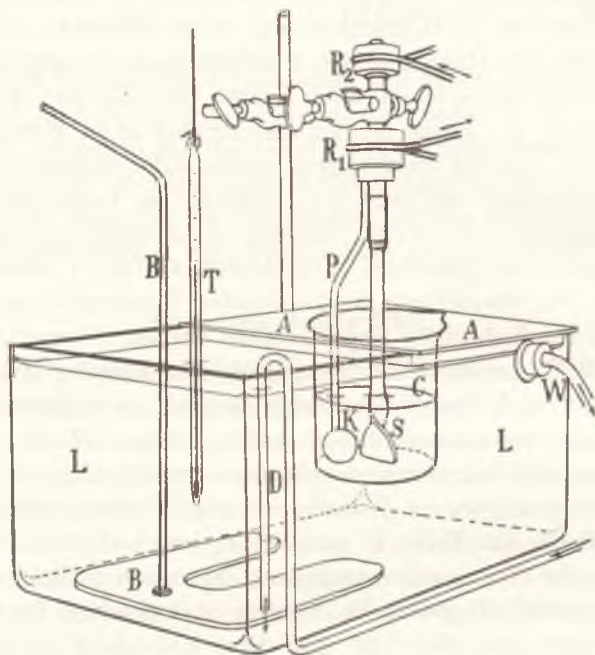


Fig. 1.

der Reihe nach die unmittelbaren Bestimmungsergebnisse, also die Zeit in Minuten und das Gewicht der Kugeln in Gramm angegeben. In der dritten Kolumne sind die auf Grund des schon bekannten Gewichtes der Kugeln, sowie des gefundenen spezifischen Gewichtes (2,66) des Marmors gerechneten Radiuswerte der Kugeln eingeführt. Schließlich sind in der vierten Kolumne die berechneten Werte des Lösungsgeschwindigkeitskoeffizienten  $k = \rho_0/a^3$  angegeben. Außerdem ist oben bei jeder Tabelle die Konzentration der benutzten Säure in Molen pro Liter, ihr Volumen in ccm, dann die Werte  $c$  (Gleichung (8)), endlich die Temperatur des Thermostaten angegeben. Die aus dem Mittelwerte des gefundenen Koeffizienten  $k$  und aus den bekannten Radien



$a$  berechneten Werte der Lösungsgeschwindigkeitskonstanten  $q_0$  sind unten bei jeder Tabelle mitgeteilt.

TABELLE I.

Konzentration der Essigsäure = 0.32 Mol/Liter.

Volumen „ „ = 100 ccm.

$c = -81.988 \text{ mm}^3$ , Temp. = 18° C.

Zeit in Minuten	Gewicht der Kugel in Gramm	Radius der Kugel mm	$k = q_0/a^3$
0	2.507	6.082	—
10	2.472	6.054	0.0000201
20	2.437	6.025	204
30	2.403	5.997	206
40	2.372	5.971	203
50	2.343	5.947	200
60	2.314	5.922	199
70	2.285	5.897	202
80	2.259	5.875	197
			0.0000201

$$q_0 = k a^3 = 0.00287 \text{ mm/Min.}$$

TABELLE II.

Konzentration der Essigsäure = 0.93 Mol/Liter.

Volumen „ „ = 100 ccm.

$c = 0$  Temp. = 17.7° C.

Zeit in Minuten	Gewicht der Kugel in Gramm	Radius der Kugel mm	$k = q_0/a^3$
0	4.180	7.212	—
10	4.114	7.174	0.0000103
20	4.054	7.139	99
30	3.992	7.102	100
40	3.932	7.067	100
50	3.875	7.032	100
60	3.817	6.997	100
70	3.761	6.963	100
80	3.707	6.929	100
90	3.655	6.897	100
			0.0000100

$$q_0 = k a^3 = 0.00375 \text{ mm/Min.}$$

TABELLE III.

Konzentration der Essigsäure = 1·23 Mol/Liter.

Volumen „ „ = 75 ccm.

 $c = 0$ 

Temp. = 18° C.

Zeit in Minuten	Gewicht der Kugel in Gramm	Radius der Kugel mm	$k = \varrho_0/a^3$
0	4·602	7·447	—
10	4·532	7·409	[0·0000093]
20	4·460	7·370	95
30	4·385	7·328	98
40	4·312	7·287	100
50	4·239	7·246	102
60	4·169	7·206	102
70	4·102	7·167	103
80	4·037	7·129	103
90	3·974	7·092	103
100	3·913	7·055	103
110	3·856	7·021	103
120	3·800	6·987	102
130	3·746	6·953	102
140	3·695	6·922	101
			0·0000102

$$\varrho_0 = k a^3 = 0·00421 \text{ mm/Min.}$$

TABELLE IV.

Konzentration der Essigsäure = 1·24 Mol/Liter.

Volumen „ „ = 150 ccm.

 $c = 503·758 \text{ mm}^3$ ,

Temp. = 17·5° C.

Zeit in Minuten	Gewicht der Kugel in Gramm	Radius der Kugel mm	$k = \varrho_0/a^3$
0	3·655	6·897	—
10	3·582	6·850	0·0000056
20	3·507	6·802	57
30	3·434	6·755	57
40	3·364	6·709	57
50	3·296	6·663	57
60	3·230	6·618	57
70	3·165	6·574	57
80	3·101	6·529	57
90	3·040	6·486	57
100	2·979	6·442	57
110	2·920	6·399	57
120	2·862	6·357	57
			0·0000057

$$\varrho_0 = k a^3 = 0·00475 \text{ mm/Min.}$$

TABELLE V.

Konzentration der Essigsäure = 1·86 Mol/Liter.

Volumen „ „ = 99·6 ccm.

$c = 499·829 \text{ mm}^3$ , Temp. = 18° C.

Zeit in Minuten	Gewicht der Kugel in Gramm	Radius der Kugel mm	$k = \varrho_0/a^3$
0	3·695	6·922	—
5	3·644	6·890	0·0000077
10	3·593	6·857	78
15	3·542	6·825	78
20	3·492	6·793	78
30	3·389	6·731	77
40	3·310	6·672	77
50	3·226	6·616	76
60	3·146	6·560	75
			0·0000077

$$\varrho_0 = k a^3 = 0·00640 \text{ mm/Min.}$$

TABELLE VI.

Konzentration der Salzsäure = 0·22 Mol/Liter.

Volumen „ „ = 120 ccm.

$c = 0$ ,  $c_1 = 22·58 \text{ mm}^3$ , Temp. = 18·8° C.

Zeit in Minuten	Gewicht der Kugel in Gramm	Radius der Kugel mm	$k = \varrho_0/a^3$	$k_1 = \varrho_0/a_1^3$
0	1·311	4·900	—	—
10	1·183	4·735	0·000148	0·000122
20	1·074	4·585	148	121
30	0·980	4·447	149	121
40	0·899	4·321	149	120
50	0·826	4·201	150	120
60	0·759	4·084	153	121
70	0·700	3·975	155	121
80	0·647	3·872	157	121
90	0·600	3·776	158	122
100	0·557	3·684	160	122
110	0·519	3·598	162	122
120	0·485	3·518	163	121
130	0·453	3·439	165	121
140	0·424	3·364	167	121
150	0·397	3·291	169	121
160	0·373	3·223	171	121
170	0·350	3·155	173	121
180	0·330	3·094	174	121
190	0·310	3·030	177	121
200	0·292	2·970	179	121
			0·000121	

$$\varrho_0 = k_1 a_1^3 = 0·0170 \text{ mm/Min.}$$

TABELLE VII.

Konzentration der Salzsäure = 0.69 Mol/Liter.  
 Volumen „ „ = 56 ccm.  
 $c = 81.227 \text{ mm}^3$ ,  $c_1 = 185.97 \text{ mm}^3$ . Temp. =  $18.4^\circ \text{ C}$ .

Zeit in Minuten	Gewicht der Kugel in Gramm	Radius der Kugel mm	$k_1 = \varrho_0/a_1^3$
0	1.039	4.535	—
3	0.959	4.415	0.000139
6	0.886	4.300	141
9	0.818	4.187	144
12	0.755	4.077	144
15	0.698	3.972	143
18	0.647	3.872	140
21	0.599	3.774	141
24	0.554	3.667	140
27	0.511	3.579	140
30	0.471	3.484	140
33	0.433	3.387	140
36	0.398	3.293	140
40	0.354	3.167	140
			0.000141

$$\varrho_0 = k_1 a_1^3 = 0.0394 \text{ mm/Min.}$$

TABELLE VIII.

Konzentration der Salzsäure = 0.73 Mol/Liter.  
 Volumen „ „ = 57 ccm.  
 $c = 105.375 \text{ mm}^3$ ,  $c_1 = 254.7 \text{ mm}^3$ . Temp. =  $18.8^\circ \text{ C}$ .

Zeit in Minuten	Gewicht der Kugel in Gramm	Radius der Kugel mm	$k_1 = \varrho_0/a_1^3$
0	0.899	4.321	—
5	0.774	4.111	0.000128
10	0.665	3.908	127
15	0.567	3.706	128
20	0.483	3.513	128
25	0.409	3.323	128
30	0.345	3.140	128
35	0.288	2.957	128
40	0.240	2.782	128
45	0.197	2.605	128
55	0.129	2.262	128
			0.000128

$$\varrho_0 = k_1 a_1^3 = 0.0429 \text{ mm/Min.}$$

TABELLE IX.

Konzentration der Salzsäure = 0.88 Mol/Liter.

Volumen „ „ = 50 ccm.

$c = -90\ 463\ \text{mm}^3$ ,  $c_1 = -68\ 345\ \text{mm}^3$ . Temp. = 18.8° C.

Zeit in Minuten	Gewicht der Kugel in Gramm	Radius der Kugel mm	$k_1 = \varrho_0/a_1^3$
0	3.225	6.615	—
5	2.890	6.377	0.000231
10	2.616	6.169	232
15	2.393	5.989	232
20	2.207	5.829	232
25	2.051	5.689	231
30	1.917	5.562	231
35	1.801	5.447	232
40	1.702	5.346	231
45	1.614	5.252	231
50	1.539	5.169	231
55	1.470	5.091	231
60	1.411	5.022	231
65	1.358	4.958	231
70	1.311	4.900	230
			0.000231

$$\varrho_0 = k_1 a_1^3 = 0.0527\ \text{mm/Min.}$$

TABELLE X.

Konzentration der Salzsäure = 0.95 Mol/Liter.

Volumen „ „ = 65 ccm.

$c = -46\ 86\ \text{mm}^3$ ,  $c_1 = 0$ . Temp. = 18.8° C.

Zeit in Minuten	Gewicht der Kugel in Gramm	Radius der Kugel mm	$k_1 = \varrho_0/a_1^3$
0	3.617	6.873	—
5	3.224	6.614	0.000169
10	2.889	6.377	171
15	2.612	6.166	171
20	2.376	5.974	171
25	2.174	5.800	171
30	1.997	5.638	171
35	1.844	5.490	171
40	1.709	5.353	172
45	1.593	5.229	171
50	1.488	5.111	171
55	1.395	5.003	171
60	1.312	4.901	170
65	1.237	4.806	170
70	1.170	4.718	170
75	1.110	4.636	169
80	1.055	4.558	169
			0.000171

$$\varrho_0 = k_1 a_1^3 = 0.0556\ \text{mm/Min.}$$

TABELLE XI.

Konzentration der Salzsäure = 1·27 Mol/Liter.

Volumen „ „ = 50 ccm.

 $c = 0$ ,  $c_1 = 41·5 \text{ mm}^3$ . Temp. = 18·5° C.

Zeit in Minuten	Gewicht der Kugel in Gramm	Radius der Kugel mm	$k_1 = \rho_0/a_1^3$
0	3·180	6·584	—
5	2·717	6·248	0·000218
10	2·349	5·952	219
15	2·055	5·692	219
20	1·815	5·462	217
25	1·614	5·252	216
30	1·445	5·061	216
35	1·295	4·880	217
40	1·166	4·712	218
			0·000218

$$\rho_0 = k_1 a_1^3 = 0·0713 \text{ mm/Min.}$$

TABELLE XII.

Konzentration der Salzsäure = 1·32 Mol/Liter.

Volumen „ „ = 100 ccm.

 $c = 0$ ,  $c_1 = 80·302 \text{ mm}^3$ . Temp. = 18·4° C.

Zeit in Minuten	Gewicht der Kugel in Gramm	Radius der Kugel mm	$k_1 = \rho_0/a_1^3$
0	6·596	8·397	—
5	5·797	8·043	[0·000091]
10	5·114	7·714	103
15	4·549	7·419	107
20	4·066	7·146	114
25	3·655	6·897	111
30	3·313	6·674	111
35	3·012	6·466	112
40	2·745	6·269	112
45	2·522	6·094	112
50	2·319	5·926	112
55	2·134	5·764	113
			0·000111

$$\rho_0 = k_1 a_1^3 = 0·0746 \text{ mm/Min.}$$

TABELLE XIII.

Konzentration der Salzsäure = 1.32 Mol/Liter.

Volumen „ = 130 ccm.

$c = 0$ ,  $c_1 = 87.357 \text{ mm}^3$ . Temp. =  $18.2^\circ \text{ C}$ .

Zeit in Minuten	Gewicht der Kugel in Gramm	Radius der Kugel mm	$k_1 = \rho_0/a_1^3$
0	8.582	9.167	—
2	8.185	9.023	0.0000854
5	7.614	8.808	882
10	6.808	8.483	884
15	6.126	8.192	880
20	5.542	7.923	881
25	5.033	7.673	882
30	4.592	7.442	884
35	4.203	7.225	886
40	3.867	7.028	886
45	3.567	6.841	886
50	3.304	6.668	884
55	3.067	6.505	884
60	2.853	6.350	883
65	2.657	6.201	884
70	2.482	6.062	883
75	2.322	5.929	890
80	2.174	5.800	883
			0.0000882

$$\rho_0 = k_1 \cdot a_1^3 = 0.0756 \text{ mm/Min.}$$

TABELLE XIV.

Konzentration der Salzsäure = 1.87 Mol/Liter.

Volumen „ = 130 ccm.

$c = 586.32 \text{ mm}^3$ ,  $c_1 = 764.81 \text{ mm}^3$ . Temp. =  $18.8^\circ \text{ C}$ .

Zeit in Minuten	Gewicht der Kugel in Gramm	Radius der Kugel mm	$k_1 = \rho_0/a_1^3$
0	5.607	7.954	—
2	5.205	7.759	0.0000779
5	4.629	7.462	805
10	3.809	6.992	814
15	3.142	6.558	812
20	2.588	6.147	808
25	2.127	5.758	807
30	1.738	5.383	806
35	1.408	5.018	807
40	1.132	4.666	805
45	0.895	4.315	807
50	0.697	3.970	810
55	0.523	3.607	816
60	0.385	3.257	820
			0.0000808

$$\rho_0 = k_1 \cdot a_1^3 = 0.1020 \text{ mm/Min.}$$

TABELLE XV.

Konzentration der Salzsäure = 1·87 Mol/Liter.

Volumen „ „ = 130 ccm.

 $c = 416·34 \text{ mm}^3$ ,  $c_1 = 583·0 \text{ mm}^3$ . Temp. = 18·8° C.

Zeit in Minuten	Gewicht der Kugel in Gramm	Radius der Kugel mm	$k_1 = \varrho_0/a_1^3$
0	7·501	8·764	—
2	7·013	8·570	0·0000786
5	6·321	8·278	808
10	5·336	7·824	816
15	4·525	7·405	816
20	3·845	7·014	817
25	3·272	6·647	816
30	2·786	6·300	815
35	2·368	5·968	816
40	2·008	5·649	816
45	1·698	5·341	816
50	1·430	5·044	816
55	1·196	4·753	818
60	0·992	4·465	820
65	0·815	4·182	823
			0·0000816

$$\varrho_0 = k_1 \cdot a_1^3 = 0·1030 \text{ mm/Min.}$$

TABELLE XVI.

Konzentration der Salzsäure = 2·02 Mol/Liter.

Volumen „ „ = 120 ccm.

 $c = 973·75 \text{ mm}^3$ ,  $c_1 = \infty^1)$ . Temp. = 18·8° C.

Zeit in Minuten	Gewicht der Kugel in Gramm	Radius der Kugel mm	$\varrho_0 = k_1 a_1^3$
0	1·306	4·894	—
3	1·052	4·554	0·1135
6	0·831	4·209	1141
9	0·644	3·866	1142
12	0·487	3·523	1143
15	0·357	3·176	1145
18	0·253	2·832	1146
21	0·172	2·490	1145
24	0·109	2·139	1148
			0·1143

$$\varrho_0 = 0·1143 \text{ mm/Min.}$$

<sup>1)</sup> Der  $c_1$  Wert war in diesen Versuchen so groß, daß man bei der Berechnung des  $\varrho_0$  Wertes einfach die Gleichung (8 a) anwenden kann.



TABELLE XVII.

Konzentration der Salzsäure = 2.04 Mol/Liter.

Volumen „ „ = 130 ccm.

$c = 0$ ,  $c_1 = 97.8 \text{ mm}^3$ . Temp. =  $18.5^\circ \text{ C}$ .

Zeit in Minuten	Gewicht der Kugel in Gramm	Radius der Kugel mm	$k_1 = \rho_0/a_1^3$
0	13.249	10.594	—
2	12.424	10.370	0.0000895
5	11.372	10.068	877
10	9.921	9.620	864
15	8.720	9.215	866
20	7.698	8.840	875
25	6.855	8.505	878
30	6.146	8.201	878
35	5.535	7.920	885
40	5.012	7.662	887
45	4.560	7.424	889
50	4.167	7.205	890
55	3.822	7.000	892
60	3.521	6.811	891
65	3.256	6.636	889
70	3.018	6.470	888
75	2.806	6.315	884
			0.0000883

$$\rho_0 = k_1 \cdot a_1^3 = 0.1140 \text{ mm/Min.}$$

TABELLE XVIII.

Konzentration der Salzsäure = 2.21 Mol/Liter.

Volumen „ „ = 75 ccm.

$c = 383.96 \text{ mm}^3$ ,  $c_1 = 503.525 \text{ mm}^3$ . Temp. =  $18^\circ \text{ C}$ .

Zeit in Minuten	Gewicht der Kugel in Gramm	Radius der Kugel mm	$k_1 = \rho_0/a_1^3$
0	4.022	7.120	—
3	3.452	6.767	0.000141
6	2.960	6.428	142
9	2.544	6.112	141
12	2.187	5.812	141
15	1.880	5.526	141
18	1.610	5.248	141
21	1.374	4.977	141
24	1.164	4.710	141
27	0.982	4.450	141
30	0.825	4.199	142
			0.000141

$$\rho_0 = k_1 \cdot a_1^3 = 0.1219 \text{ mm/Min.}$$

TABELLE XIX.

Konzentration der Salzsäure = 2.43 Mol/Liter.

Volumen „ „ = 72.2 ccm.

 $c = -90.52 \text{ mm}^3$ ,  $c_1 = -62.85 \text{ mm}^3$ . Temp. = 18.8° C.

Zeit in Minuten	Gewicht der Kugel in Gramm	Radius der Kugel mm	$k_1 = e_0/a_1^3$
0	9.786	9.577	—
5	8.112	8.996	0.000158
10	6.872	8.512	159
15	5.939	8.108	158
20	5.210	7.762	159
25	4.627	7.461	159
30	4.147	7.193	159
35	3.752	6.957	160
40	3.420	6.746	160
45	3.140	6.556	161
50	2.902	6.386	161
55	2.698	6.233	161
60	2.519	6.092	162
65	2.364	5.964	162
70	2.226	5.846	162
75	2.110	5.743	162
80	2.004	5.645	162
85	1.911	5.556	160
90	1.826	5.472	161
95	1.751	5.396	161
100	1.685	5.328	160
105	1.624	5.263	160
110	1.570	5.204	159
115	1.522	5.150	159
120	1.477	5.099	158
125	1.436	5.051	157
130	1.400	5.009	156
			0.000160

$$e_0 = k_1 \cdot a_1^3 = 0.1300 \text{ mm/Min.}$$

TABELLE XX.

Konzentration der Salzsäure = 1.38 Mol/Liter.

Volumen „ „ = 130 ccm.

$c = 0$ ,  $c_1 = 191.34 \text{ mm}^3$ .

Die Säure wurde während des Versuches nicht gemischt. Temp. = 18.5° C.

Zeit in Minuten	Gewicht der Kugel in Gramm	Radius der Kugel mm	$k_1 = \varrho_0/a_1^3$
0	8.967	9.302	—
2	8.599	9.173	0.0000659
5	8.072	8.981	672
10	7.262	8.670	689
15	6.567	8.384	695
20	5.962	8.118	698
25	5.431	7.870	700
30	4.965	7.638	701
35	4.563	7.426	698
40	4.204	7.226	699
45	3.884	7.038	695
			0.0000691

$$\varrho_0 = k_1 \cdot a_1^3 = 0.069 \text{ mm/Min.}$$

TABELLE XXI.

Konzentration der Salzsäure = 1.32 Mol/Liter.

Volumen „ „ = 75 ccm.

$c = 0$ , ( $c_1 = 0$ ).

Vor den Bestimmungen wurde eine konzentrierte  $\text{CaCl}_2$ -

Lösung zu der Säure zugesetzt.

Temp. = 18.2° C.

Zeit in Minuten	Gewicht der Kugel in Gramm	Radius der Kugel mm	$k = \varrho_0/a^3$
0	4.958	7.635	—
2	4.744	7.523	0.000128
5	4.450	7.364	128
10	4.037	7.129	126
15	3.681	6.913	126
20	3.374	6.715	126
25	3.108	6.534	125
30	2.872	6.364	126
35	2.664	6.207	126
40	2.475	6.056	126
45	2.310	5.919	127
50	2.160	5.788	127
55	2.025	5.664	127
60	1.901	5.546	128
65	1.788	5.434	129
			0.000127

$$\varrho_0 = k \cdot a^3 = 0.0565 \text{ mm/Min.}$$

### Die sich aus den bisherigen Experimenten ergebenden Schlüsse.

Wie man sieht, ist die Auflösungsgeschwindigkeit der Marmorkugeln in Essigsäure außerordentlich gering. Nach einstündiger Dauer des Lösungsprozesses vermindert sich die Kugel, deren Durchmesser ungefähr 13 Millimeter betrug, nur um einen kleinen Teil des ursprünglichen Wertes. Dagegen müssen wir bemerken, daß der zeitliche Verlauf des Prozesses vorzüglich durch die gefundene Gleichung (8) wiedergegeben wird, wenigstens was das erste Stadium des Prozesses anbelangt. Die Auflösungsgeschwindigkeit in Salzsäure ist erheblich größer, aber der Verlauf des Lösungsprozesses ist nicht so einfach, wie im vorhergehenden Falle. In der vierten Kolumne der sechsten Tabelle sind die auf Grund der Gleichung (8) berechneten Werte des Geschwindigkeitskoeffizienten  $k$  angeführt. Wie wir sehen, ist das Anwachsen des  $k$  Wertes mit der Zeit zwar nicht erheblich, dennoch aber deutlich. Da diese Erscheinung bei sämtlichen Versuchsergebnissen bei Anwendung der Salzsäure als Lösungsmittels zutrifft, so muß man daraus schließen, daß dieses nicht durch etwaiges fehlerhaftes Verfahren verursacht ist, sondern daß man mit einer wirklichen Beschleunigung des Verlaufs des betreffenden Prozesses zu tun hat. Aber auch in diesem Falle kann die Gleichung (8) zur Berechnung des Koeffizienten  $k_1$  angewandt werden, man muß nur die Größe des Radius  $a$  durch einen anderen etwas größeren Wert, zum Beispiel  $a_1$ , ersetzen. Wir haben also anstatt

$$a^3 - r_0^3 = c$$

einen neuen Wert, nämlich

$$a_1^3 - r_0^3 = c_1,$$

wobei stets

$$a_1 > a.$$

Die Berechnung des  $c_1$  Wertes ist leicht durchführbar, es genügt nur, ein System von Gleichungen von folgendem Typus einzuführen:

$$-\frac{\Delta r}{\Delta t} = k_1(c_1 + r^3),$$

wobei die Differenzen  $\Delta r$  und  $\Delta t$  unmittelbar aus Versuchsdaten berücksichtigt werden konnten. Auf diese Weise sind die  $c_1$  Werte, welche in jeder Tabelle neben dem eigentlichen  $c$  Wert beigefügt sind, berechnet. In gleicher Weise wurden die in der fünften Kolonne der sechsten Tabelle, sowie die in der letzten Kolonne aller folgenden Tabellen  $k_1$  angegebenen Werte des Lösungsgeschwindigkeitskoeffizienten nach Berücksichtigung des neuen Wertes  $c_1$  berechnet. Die Erfahrung beweist die Anwendbarkeit der Gleichung (8) mit entsprechend vergrößertem Wert von  $a_1$  bzw.  $c_1$ . Ich habe nämlich die Menge der Säure zu dem gegebenen Gewichte der Kugel so gewählt, daß die Bedingung

$$c_1 = 0$$

erfüllt war.

In der Tat sind die nach der Gleichung (8 b) berechneten Werte des Koeffizienten  $k_1$  (in der Tabelle X zusammengestellt) recht konstant. Auf Grund der Erfahrung kommen wir also zu folgenden Schlüssen. Die Geschwindigkeitskonstante  $\rho_0$  ist unabhängig von den Dimensionen der sich lösenden Kugeln, sowie vom Volumen der verwendeten Säure, wohl aber abhängig von der Konzentration dieser Säure. Sie ist nämlich der Konzentration der Säure direkt proportional. Die Tabelle XXII enthält die wichtigsten Ergebnisse der bisherigen Untersuchung und zwar die Konzentration der betreffenden Säure, die Geschwindigkeitskonstante  $\rho_0$  und das Verhältnis  $\rho_0/C$ . Dieses Verhältnis ist in großer Annäherung konstant. Die erwähnte Proportionalität ist besonders aus dem beigefügten Diagramm (Fig. 2) ersichtlich. Auf der Abszissenachse sind die Konzentration  $C$  der beiden Säuren und auf der Ordinatenachse die  $\rho_0$  Werte eingetragen. Man sieht in der Zeichnung zwei gerade Linien, doch berühren die gezeichneten Geraden (I Marmor in Essigsäure, II Marmor in Salzsäure) nach ihrer Verlängerung den Koordinatenursprung nicht. Die Abweichung der Geraden II ist kaum erkennbar, dagegen diejenige der Geraden I viel deutlicher. Im letzteren Falle ist dies ohne weiteres verständlich, da die Konzentration der Wasserstoffionen, welche offenbar eine wesentliche Rolle in der Reaktion des Marmors mit Säuren spielen, nicht der Konzentration der Essigsäure proportional ist.

TABELLE XXII.

Konzentration der Säure $C$ Mol/Liter	Geschwindigkeits- konstante $\rho_0$ mm/Min.	$\rho_0/C \cdot 10^4$
Marmorkugeln in Essigsäure		
0.32	0.00287	84
0.93	0.00375	40
1.23	0.0042	34
1.24	0.00475	38
1.86	0.0064	34
Marmorkugeln in Salzsäure.		
0.22	0.0170	772
0.69	0.0394	571
0.73	0.0429	588
0.88	0.0527	599
0.95	0.0556	585
1.27	0.0713	561
1.32	0.0746	565
1.32	0.0756	573
1.87	0.1020	545
1.87	0.1030	551
2.02	0.1143	536
2.04	0.1140	559
2.21	0.1219	552
2.43	0.1300	535

Den geringen Einfluß der Umrührungsgeschwindigkeit auf den Verlauf des Lösungsprozesses habe ich experimentell nachgewiesen. Die Zahlen der Tabelle XX sind die Rechnungsergebnisse eines Versuches mit einer an einen dünnen Seidenfaden befestigten Kugel, die in der ruhigen, also nicht umgerührten Säure eingetaucht war. Der Wert des entsprechenden Verhältnisses  $\rho_0/C$  ist in diesem Falle von dem in der Tabelle XXII nur wenig verschieden.

Die gefundene Beschleunigung des Lösungsprozesses kommt wahrscheinlich in der während des Prozesses veränderlichen Entwicklungsart des Kohlendioxydgases, sowie in dem besonderen indirekten Einfluß der  $Ca$ -Ionen zum Ausdruck. Am Beginn des Prozesses sind die entweichenden Gasblasen von  $CO_2$  verhältnis-

mäßig groß. Sie bedecken bei ihrer Entstehung teilweise die Oberfläche des sich lösenden Marmors, so daß sich die angreifbare Oberfläche verringern muß. Im Moment ihrer Ablösung entsteht zwischen Gas und Oberfläche des Marmors eine sehr dünne, kapillare Schicht von Säure, in welcher die letztere am stärksten

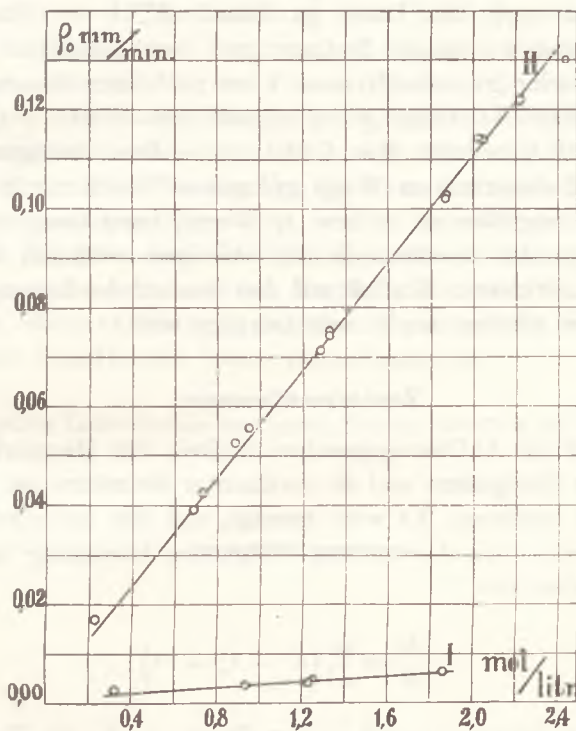


Fig. 2.

wirkt <sup>1)</sup>. Während des Lösungsprozesses wächst die Konzentration der *Ca*-Ionen, welche wahrscheinlich eine ungünstige Veränderung der Oberflächenspannung verursachen. Wenigstens sind die Gasblasen nach längerer Dauer des Lösungsprozesses außerordentlich klein, entweichen so schnell und so oft, daß die ganze Flüssigkeit getrübt wird. Unter solchen Bedingungen muß aber im späteren Stadium des Prozesses die angreifbare Oberfläche des Marmors verhältnismäßig etwas größer sein. Da doch die Gelegenheit zu

<sup>1)</sup> W. Spring. Zeitschr. f. phys. Chem. 4, 658 (1889).

der obenerwähnten stärksten Säurewirkung sich viel öfters bietet, so muß also auch die Auflösungsgeschwindigkeit relativ vergrößert sein. Es folgt aber daraus, daß die Lösung von *Ca*-Salzen nach ihrer Hinzufügung zu der Marmor lösenden Säure, eine Stabilisierung der Entwicklungsbedingungen des Kohlendioxydgases, also auch die Aufhebung der besprochenen Beschleunigung hervorrufen muß. Die Daten in Tabelle XXI sind Rechnungsergebnisse eines bei diesen Bedingungen durchgeführten Versuchs. Der Geschwindigkeitskoeffizient *k* ist nach der Gleichung (8 *b*) also nach Berücksichtigung des eigentlichen Wertes *c* (in diesem Falle *c* = 0) berechnet. Man findet keine Beschleunigung mehr.

Die auf empirischem Wege gefundene Gleichung (8) mit entsprechend vergrößertem *a*, bzw. *c*, Werte, kann theoretisch noch nicht begründet werden, da die etwaigen weiteren Faktoren, die einen merkbaren Einfluß auf den Verlauf des Lösungsprozesses ausüben können, noch nicht bekannt sind.

### Zusammenfassung.

Es wird die Auflösungsgeschwindigkeit von Marmorkugeln in verdünnter Essigsäure und in verdünnter Salzsäure bei Zimmertemperatur bestimmt. Es wird gezeigt, daß der zeitliche Verlauf des Prozesses bei Anwendung folgender Gleichung sehr gut wiedergegeben ist:

$$-\frac{dr}{dt} = \frac{\varrho_0}{a^2} (a^2 - r_0^2 + r^2).$$

Dabei bedeuten *r*<sub>0</sub> und *r* der Reihe nach die Radien der Kugel am Beginn bzw. im Augenblick *t* des Lösungsverlaufs, *a* bedeutet den Radius einer Kugel, zu deren vollständiger Auflösung die ganze benutzte Menge der Säure verbraucht werden müßte. Schließlich bedeutet *ϱ*<sub>0</sub> eine Lösungsgeschwindigkeitskonstante. Sie gleicht einer Verminderung des Radius der am Anfange des Prozesses sich während der Zeiteinheit lösenden Kugel, ist also mit der Geschwindigkeit identisch. Man findet, daß der Lösungsprozeß in Salzsäure und wahrscheinlich auch in anderen starken Säuren mit deutlicher Beschleunigung verläuft. Die angegebene Gleichung kann auch in diesem Falle zur Berechnung der Konstanten *ϱ*<sub>0</sub> Anwendung finden, man muß nur zu diesem



Zwecke die  $\alpha$ -Werte durch etwas größere, zum Beispiel durch  $\alpha_1$ -Werte, ersetzen. Die Ursache der Beschleunigung liegt wahrscheinlich in der zeitlichen Veränderlichkeit der Entwicklungsbedingungen des Kohlendioxydgases. Am Anfange des Prozesses entweichen verhältnismäßig große Gasblasen von  $\text{CO}_2$ , sie bedecken teilweise die Oberfläche des sich lösenden Marmors und rufen dadurch eine Verminderung der Lösungsgeschwindigkeit hervor. Im Laufe der Zeit werden sie außerordentlich klein, entweichen sehr schnell und führen offenbar die Befreiung der angreifbaren Oberfläche, also auch die relative Vergrößerung der Geschwindigkeit herbei. Die letzte Eigentümlichkeit muß man der besonderen Beeinflussung der  $\text{Ca}$ -Ionen zuschreiben, was übrigens experimentell nachgewiesen wurde. Es wird schließlich gezeigt, daß die gefundene Geschwindigkeitskonstante  $\rho_0$  von den Dimensionen der sich lösenden Kugel, sowie vom Volumen der benutzten Säure unabhängig, dagegen in jedem Falle der Konzentration der betreffenden Säure proportional ist.

Chemisches Laboratorium des Staatl. Geolog. Instituts in Warschau.

---

*Oznaczenie fluoru w postaci fluorku wapnia zapomocą metody Berzeliusa. — Dosage du fluor sous la forme du fluorure de calcium par la méthode de Berzelius.*

Note

de M. M. KARASIŃSKI.

présentée, dans la séance du 9 Février 1931, par M. J. Morozewicz m. t.

Pour doser le fluor dans les fluorures solubles <sup>1)</sup> on traite la solution neutre, additionnée au préalable d'un cm<sup>3</sup> de solution <sup>2</sup>/<sub>1</sub>-n de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, par du chlorure de calcium pour obtenir un précipité de CaCO<sub>3</sub> + CaF<sub>2</sub> qui se laisse facilement filtrer <sup>2)</sup>. Après la dessiccation à 100—105° on transporte le précipité (CaF<sub>2</sub> + CaCO<sub>3</sub>) dans une écuelle de platine et on le chauffe au rouge foncé afin de transformer le CaCO<sub>3</sub> en CaO qui est plus facilement soluble dans l'acide acétique. En outre, le CaF<sub>2</sub> se coagule par la calcination et se laisse ensuite mieux filtrer.

On verse sur le résidu refroidi une quantité surabondante d'acide acétique dilué et on le fait évaporer entièrement au bain-marie. On arrose ensuite le reste desséché d'eau froide avec 2 ou 3 gouttes d'acide acétique et on le chauffe au bain-marie, après quoi on filtre le précipité de CaF<sub>2</sub>, on le rince et grille légèrement jusqu'à poids constant.

Comme moyen de contrôle on transforme le CaF<sub>2</sub> en CaSO<sub>4</sub>.

Cette méthode a été étudiée avec beaucoup de soin par F. P. Treadwell et A. A. Koch <sup>3)</sup> qui sont arrivés à la con-

<sup>1)</sup> F. P. Treadwell. Kurzes Lehrbuch der analyt. Chemie 1927, p. 401

<sup>2)</sup> S'il n'y a pas d'excès de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, il se forme un précipité gélatineux de CaF<sub>2</sub> qui obstrue les pores du papier à filtrer et retarde énormément la filtration.

<sup>3)</sup> Zeitschr. f. anal. Ch., **43** (1904), p. 479.

clusion que, de cette façon, le fluor peut être dosé exactement, à condition que la quantité de  $CaF_2$  ne soit pas inférieure à 5 mgr. et que, pour chaque portion de 100  $cm^3$  de solution initiale et d'eau de lavage, on augmente de 0.0015 gr. le poids trouvé de  $CaF_2$ .

Puisque les essais de ces auteurs se rapportent seulement à des quantités de  $NaF$  correspondant à 0.1819 gr., 0.0091 gr. et 0.0009 gr. de  $CaF_2$ , j'ai entrepris une série de dosages du fluor, en partant de solutions de  $NaF$  pur, en quantité correspondante à 0.0051 gr. de  $CaF_2$ , c'est-à-dire au minimum au-dessous duquel le dosage du fluor devient inexact, suivant l'opinion de ces auteurs.

Dans mes quatre essais, j'ai trouvé en moyenne 81.37% de  $CaF_2$  et, pour le terme additionnel, la valeur théorique de 0.0014 gr. pour chaque portion de 100  $cm^3$  de liquide employé.

Bien que la solubilité de  $CaF_2$  dans l'eau <sup>1)</sup> et surtout dans l'acide acétique <sup>2)</sup> produise déjà un effet nuisible sur la précision du dosage de fluor, je présume que la complexité de cette méthode d'analyse a une influence non moins grande.

Pour perfectionner cette méthode, il faudrait, en premier lieu, la simplifier, c'est-à-dire tâcher de précipiter  $CaF_2$  directement, sans qu'il soit nécessaire de l'obtenir mélangé avec  $CaCO_3$  qui doit ensuite être dissous dans l'acide acétique.

D'ordinaire on ajoute du carbonate de sodium avant de précipiter le fluorure, pour que ce dernier ne devienne pas gélatineux et n'obstrue pas les pores du filtre.

Pour obvier à cet inconvénient, j'ai essayé de faire coaguler le précipité de  $CaF_2$  (obtenu par une addition de  $CaCl_2$ ) en le chauffant légèrement jusqu'au rouge, ce qui le rend granuleux et facilement filtrable. Ce phénomène signifie que probablement le précipité amorphe est devenu cristallin. Quoi qu'il en soit, d'après les expériences de divers auteurs il est certain que l'élévation de la température favorise la formation de  $CaF_2$  cristallin. Ainsi par exemple, Scheerer et Drechsel <sup>3)</sup> ont transformé le

<sup>1)</sup> 100 gr. d'eau à 18° dissolvent 0.0016 gr. de  $CaF_2$  (Kohlrausch et Rose. *A begg's Handbuch der anorg. Chemie*, II, 2, p. 92—1905). 100 gr. d'eau à 100° dissolvent 0.0016 gr. de  $CaF_2$  (Koch, *Zeitschr. f. anal. Ch.*, **43**, 1904, p. 469).

<sup>2)</sup> 100  $cm^3$ . d'acide acétique <sup>3/4</sup>, n dissolvent 0.011 gr. de  $CaF_2$  à la température du bain-marie (ibid., Koch).

<sup>3)</sup> *A begg's Handb. der anorg. Chemie* II, 2, 92, 1905.

dépôt gélatineux de  $CaF_2$  en une forme cristalline après un chauffage prolongé avec du  $HCl$  à la température de  $250^\circ$ . Ensuite, Röder et Defacqz <sup>1)</sup> ont obtenu du  $CaF_2$  cristallin en faisant fondre du  $NaF$  ou bien du  $MnF_2$  avec du  $CaCl_2$ .

D'autre part, je soumettais le liquide filtré au même traitement que la liqueur primitive, c'est-à-dire, ayant fait évaporer jusqu'à siccité, je faisais griller légèrement le résidu et, après y avoir ajouté un peu d'eau, je le filtrais en me servant d'un filtre de dimensions très petites pour pouvoir diminuer autant que possible la quantité d'eau de lavage, dans laquelle  $CaF_2$  est visiblement soluble.

Comme les premiers essais l'ont déjà montré, le précipité de  $CaF_2$ , même légèrement grillé, se laisse bien filtrer et le liquide filtré permet de récupérer encore de 0.0001 à 0.0003 gr. de fluorure.

Pour vérifier l'exactitude des résultats, j'ai fait une série de dosages du fluor en partant de solutions de  $NaF$  qui correspondaient à des quantités de 0.0051 et de 0.0886 gr. de  $CaF_2$ . Le fluorure de sodium utilisé était obtenu en partant de  $NaOH$  chimiquement pur (*Natr. hydr. purum, pro analysi* de Merck) ainsi que de  $HF$  fraîchement distillé dans un alambic de platine. La pureté du produit a été contrôlée par une transformation en  $Na_2SO_4$ . La différence entre le poids de  $NaF$  employé et la quantité calculée d'après le poids de  $Na_2SO_4$  était de 0.38% et elle fut prise en considération lors du calcul des analyses ultérieures.

Le procédé adopté pour le dosage du fluor est celui-ci. Je prenaiss chaque fois  $25\text{ cm}^3$  de solution contenant 0.0055 gr. de  $NaF$ , ce qui équivaut à 0.0051 gr. de  $CaF_2$ , et après l'avoir concentré jusqu'à  $10\text{ cm}^3$ , j'y ajoutais 2 à 3 gouttes d'acide acétique (pour empêcher la précipitation de  $CaCO_3$ ), puis, l'ayant chauffé jusqu'à l'ébullition, j'amenais la précipitation par du  $CaCl_2$  en solution 2/1 n.

Après l'évaporation complète et la dessiccation à  $110\text{--}115^\circ$ , le résidu fut faiblement grillé jusqu'au rouge sombre, sur une flamme qu'on agitait. Ensuite, après l'addition de 8 à  $10\text{ cm}^3$  d'eau avec quelques gouttes d'acide acétique, je chauffais la substance au bain-marie pendant une dizaine de minutes, je la laissais refroidir, je la filtrais et rinçais avec de l'eau jusqu'à ce que les traces de  $Ca$  et de  $Cl$  fussent disparues. Après avoir desséché le papier du filtre,

<sup>1)</sup> A begg's Handb. der anorg. Chemie, II, 2, 92, 1905.

celui-ci fut incinéré ensemble avec le précipité et ensuite chauffé jusqu'à poids constant dans la flamme d'un bec Bunsen à moitié fermé. Le liquide filtré fut soumis au même traitement et les restes de  $CaF_2$  récupérés furent ajoutés à la portion principale, préalablement déjà pesée. Pour avoir un contrôle, je transformais le  $CaF_2$  en  $CaSO_4$ .

Le tableau suivant donne les quantités de  $CaF_2$  trouvées directement et indirectement dans six essais parallèles:

N <sup>o</sup>	Quantité de subst. ( $NaF$ ) calculée comme $CaF_2$	Quantité trouvée de $CaF_2$		Différence entre 1 et 3	$CaF_2$ calculé d'après $CaSO_4$
		dans la solution primitive	totale après récupération		
	1	2	3	4	5
1	0.0051 gr.	0.0049 gr.	0.0050 gr.	-0.0001 gr.	0.0050 gr.
2	>	0.0050	0.0052	+0.0001	0.0051
3	>	0.0049	0.0052	+0.0001	0.0052
4	>	0.0048	0.0049	-0.0002	0.0048
5	>	0.0048	0.0051	—	0.0051
6	>	0.0049	0.0050	-0.0001	0.0050
	Moyenne:	0.0049	0.00507	—	0.0050

En moyenne on trouve 0.00507 gr. de  $CaF_2$ , soit 99.41%.

Puisque les différences citées ci-dessus sont comprises dans les limites des erreurs de pesée, j'ai entrepris encore une série d'essais avec des quantités plus considérables de  $NaF$ , notamment avec des solutions dont 25 cm<sup>3</sup> contenaient un équivalent de 0.0886 gr. de  $CaF_2$ .

Le procédé employé était le même que dans la série précédente, sauf que, dans le cas présent, je laissais sécher le précipité de  $CaF_2$  plus longtemps (2 à 3 heures) à l'étuve.

Les résultats de cinq dosages sont donnés dans le tableau de la page 147).

En moyenne on trouve 0.08846 gr. de  $CaF_2$ , soit 99.84% de la quantité prise pour l'essai.

La différence entre le poids de  $CaF_2$  trouvé directement et celui qui est calculé d'après le  $CaSO_4$  correspond presque exactement à la différence citée plus haut entre le poids réel du  $NaF$  et celui que l'on calcule d'après le  $Na_2SO_4$  (0.38%); cette différence doit être attribuée à de menues impuretés de la préparation initiale.

N <sup>o</sup>	Quantité de subst. (NaF) calculée comme CaF <sub>2</sub>	Quantité trouvée de CaF <sub>2</sub>		Différence entre 1 et 3	CaF <sub>2</sub> calculé d'après CaSO <sub>4</sub>
		dans la solution primitive	totale après récupération		
	1	2	3	4	5
1	0·0886 gr.	0·0876 gr.	0·0883 gr.	-0·0003gr.	0·0878 gr.
2	»	0·0881	0·0886	—	0·0880
3	»	0·0880	0·0887	+0·0001	0·0883
4	»	0·0875	0·0878	-0·0008	0·0877
5	»	0·0886	0·0889	+0·0003	0·0886
	Moyenne:	0·08796	0·08846	—	0·0881

Pour comparer les résultats obtenus par la méthode ancienne et la nouvelle, je communique les nombres suivants:

N <sup>o</sup>	Quantité de subst. (NaF) calculée comme CaF <sub>2</sub>	Quantité trouvée de CaF <sub>2</sub>	%
1	0·1819 gr.	0·1802 gr.	99·06%
2	0·0091 »	0·0078 »	85·71%
3	0·0051 »	0·00415 »	81·37%
Suivant la méthode modifiée:			
4	0·0051 gr.	0·00507 gr.	99·41%
5	0·0886 »	0·08846 »	99·84%

Les dosages N<sup>o</sup> 1 et 2 sont ceux de F. P. Treadwell et A. A. Koch, les suivants furent exécutés par moi.

Le tableau prouve que les résultats que l'on obtient par la méthode de Berzelius perfectionnée sont beaucoup plus exacts. L'augmentation de l'exactitude peut être expliquée, en premier lieu, par la suppression de l'emploi, comme dissolvant, de l'acide acétique dans lequel le fluorure de calcium se dissout en quantité assez considérable; en second lieu, par la précipitation de CaF<sub>2</sub> seul (sans CaCO<sub>3</sub>) et par la récupération des restes dans le liquide filtré; enfin, en troisième lieu, par le grillage avant la filtration du dépôt de CaF<sub>2</sub>, ce qui le fait évidemment passer en une modification qui non seulement se laisse filtrer plus facilement, mais qui est aussi plus difficilement soluble dans l'eau.

Laboratoire de Chimie du Service Géologique de Pologne à Varsovie.

*O otrzymywaniu sulfonowych pochodnych naftochinono-chloro-iminów i naftochinono-dwuchloro-dwuiminów. — Sur la préparation de dérivés sulfoniques des naftoquinone-chlore-imines et des naftoquinone-dichlore-diimines.*

Mémoire

de MM. **W. ŚWIĘTOSŁAWSKI, A. PILTZ** et **F. KRACZKIEWICZ**,

présenté dans la séance du 5 Janvier 1931.

C'est en 1909 que l'un de nous a élaboré une méthode pour mesurer la chaleur qui se dégage lorsque les quinone-dichlore-imines se forment de paradiamines aromatiques correspondantes par l'action du chlore ou bien de l'acide hypochloreux en solution aqueuse. M<sup>lle</sup> S. Błaszowska a étendu ces recherches en 1925 en étudiant la chaleur de formation des quinonechlore-imines. Les résultats du travail de M<sup>lle</sup> Błaszowska ont encouragé ensuite l'un de nous à essayer d'étudier la chaleur de réactions analogues de formation des acides quinonechlore-imino-sulfoniques en se servant pour leur synthèse de dérivés sulfoniques des ortho- et para-amino-phénols ou naphhtols. Cependant déjà les premières tentatives ont fait voir qu'en dehors de la formation du produit cherché, une autre réaction, celle de sa décomposition par l'hydrolyse a lieu, ce qui cause la formation de quantités visiblement considérables de la quinone correspondante. En choisissant convenablement les conditions on a pu arriver à une transformation presque quantitative des amino-phénols ou des amino-naphhtols en quinones correspondantes. Par conséquent il ne pouvait pas être question d'étudier au point de vue thermochimique la réaction de formation de la quinonechlore-imine. Cependant il nous a paru intéressant de savoir si en général il est possible d'obtenir directement, c.-à-d. par la méthode susdite, les dérivés sulfoniques

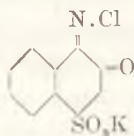
des quinonechlore-imines. Nous n'avons pas trouvé d'indications à ce sujet dans la littérature.

Au commencement, en essayant d'isoler le 2-naphtoquinone-1-chlore-imine-4-sulfonate de sodium ou de potassium du liquide obtenu à la suite de la réaction des sels de l'acide 1-amino-2-naphtol-sulfonique avec l'acide hypochloreux, nous n'avons pas pu réussir. Pour apprendre si ces résultats ne sont pas causés par la difficulté à laquelle nous nous heurtions en voulant séparer la phase solide du composé cherché, nous avons essayé de réduire le produit aussitôt qu'on avait ajouté de l'eau chlorée à la solution de l'acide 1-amino-2-naphtol-4-sulfonique. On effectuait la réduction au moyen de  $\text{SO}_2$ . Nous avons alors constaté qu'une partie relativement considérable de l'acide était régénérée. Ceci nous a convaincu que la solution contenait certainement de l'acide quinonechlore-imine-sulfonique, donc la question se posait de séparer un sel de ce composé.

Nous citons ici une expérience (parmi beaucoup d'autres) sur l'action du chlore sur l'acide 1-amino-2-naphtol-4-sulfonique et celle de la réduction du produit de la réaction.

A 2.4g. (10 molécules-milligrammes) de l'acide 1-2-4<sup>1)</sup> en suspension dans 30 cm<sup>3</sup> d'eau bouillante nous ajoutions 50 cm<sup>3</sup> d'eau de chlore et nous faisons passer ensuite un courant intense de chlore gazeux jusqu'au moment où l'acide se dissolvait. La solution ainsi obtenue fut soumise immédiatement à l'action de  $\text{SO}_2$  gazeux. Bientôt l'acide 1-2-4 régénéré commençait à se précipiter de la solution. Dans d'autres expériences l'action du chlore était obtenue au moyen de l'hypochlorite de sodium. Nous obtenions tout au plus environ 45% d'acide régénéré.

### 2-Naphtoquinone-1-chloreimine 4-sulfonate de potassium.



Se basant sur les observations dont on vient de parler, nous avons essayé d'isoler le composé cherché sous la forme de son sel

<sup>1)</sup> C'est ainsi que dans la suite nous allons appeler par abréviation cet acide employé comme matière première pour nos expériences.



au moment de sa formation en le précipitant d'une solution concentrée d'un sel d'un métal correspondant quelconque. L'expérience nous a persuadés que c'est le sel de potassium de notre composé qui se prête le mieux à ce procédé. Nous dissolvions à cet effet l'acide 1-amine-2-naphtol-4-sulfonique dans une solution aqueuse saturée d'acétate de potassium et nous la soumettions à l'action du chlore par un intense courant de ce gaz à la température de 0°C. On filtrait aussitôt le précipité et on le lavait, d'abord avec une solution saturée de chlorure de potassium, puis avec une quantité d'eau aussi petite que possible, enfin avec de l'alcool et de l'éther. Le produit qu'on obtenait de cette manière se distinguait par une couleur jaune-serin avec une nuance verdâtre et, après avoir été séché avec soin, il présentait une substance relativement stable.

Une détermination plus ou moins exacte du rendement de ce produit présentait des difficultés considérables, d'abord parce que nous avons opéré d'ordinaire avec des quantités insignifiantes d'acide formant la matière première, puis parce que nous avons eu en général de très grandes pertes au cours de l'opération de lavage. Cependant nous l'évaluons à 30—35% du rendement théoriquement prévu.

Analyse I. 0.2004 g de substance ont donné 0.2836 g CO<sub>2</sub> et 0.0349 g H<sub>2</sub>O.

Trouvé C:38.59%, H:1.89%      théor. C:38.73%, H:1.64.%

0.2030 g de substance ont donné 8.1 cm<sup>3</sup> N à 18°C et 751 mm.

Trouvé N:4.52%      théor.: 4.53%.

0.1034 g de substance ont donné 7.9 cm<sup>3</sup> N à 19°C et 755 mm

Trouvé N:4.41%      théor.: 4.53%.

0.2009 g de substance ont donné 0.0849 g AgCl.

Trouvé Cl:10.45%      théor.: 11.45%.

Analyse II. 0.1592 g de substance ont donné 0.0704 g AgCl.

Trouvé Cl:10.95%      théor.: 11.45%.

0.2742 g de substance ont donné 0.0778 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Trouvé K:12.57%      théor.: 12.63%.

Dosage du soufre (d'après la méthode d'Eschke). 0.2012 g de substance ont donné 0.1491 g BaSO<sub>4</sub>, (0.0004 g S provenant du mélange d'Eschke).

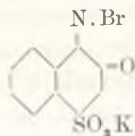
Trouvé S:9.95%      théor.: 10.36%.

Le composé contenait certainement quelque peu, soit de la matière première, soit d'un produit de l'hydrolyse ultérieure, donc d'une quinone correspondante.

## Réduction du 1-chlore-imine-2-naphtoquinone-4-sulfonate de potassium.

Pour établir qu'après avoir réduit ce corps au moyen de  $\text{SO}_2$  gazeux dans une solution aqueuse, on reviendra à l'acide 1-2-4, nous avons agi sur près de 0.48 g de chlore-imine avec 50 cm<sup>3</sup> d'eau saturée de  $\text{SO}_2$ . La substance se dissolvait en donnant un liquide clair, mais l'acide 1-2-4 se précipitait de la solution presque instantanément. Nous l'avons obtenu avec un rendement de 97%. L'identité de l'acide fut démontrée en étudiant la chaleur de diazotation du produit. On a trouvé que la chaleur de cette réaction était identique à celle de la diazotation de l'acide 1-2-4<sup>1)</sup>.

### 2-Naphtoquinone-1-brome-imine-4-sulfonate de potassium.



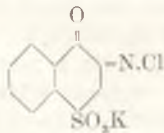
En agissant avec de l'eau bromée, saturée de  $\text{KCl}$ , sur les suspensions ou bien sur la solution aqueuse de l'acide 1-2-4 additionnée d'acétate de potassium, on obtenait un précipité du 1-brome-imine-2-quinone-4-sulfonate de potassium.

On réduisait facilement ce produit dans des solutions aqueuses en régénérant l'acide 1-2-4. Il se décompose en dégageant du brome.

Le dosage du brome et du soufre dans le résidu de la substance, après sa combustion dans une bombe calorimétrique, a donné les résultats suivants:

Br: Trouvé 22.41%, S: Trouvé 9.46%    théor. Br: 22.56%, S: 9.05%.

### 1-Naphtoquinone-2-chlore-imine-4-sulfonate de potassium.



Pour obtenir cette quinone-chlore-imine nous avons employé l'acide 1-naphtol-2-amine-4-sulfonique préparé par la réduction du

<sup>1)</sup> Les déterminations de la chaleur de diazotation des acides amino-sulfoniques n'ont jusqu'à présent pas été publiées.

produit de la nitrosation de l'acide de Neville-Winther. Nous avons réduit le composé nitrosé au moyen du chlorure stanneux dans un milieu acide. Une étude préliminaire nous a persuadés que le 1-naphtoquinone-2-chlore-imine-4-sulfonate de potassium est encore moins stable que le composé de structure semblable qui a été décrit auparavant. C'est pourquoi on n'a pas pu appliquer à ce corps la méthode qui consiste à faire entrer en réaction l'acide servant comme matière première en présence de l'acétate de potassium dans une solution aqueuse. Cependant nous avons obtenu de bons résultats en agissant avec du chlore sur les suspensions de l'aminophénol, pris pour la réaction dans une solution saturée de chlorure de potassium. La durée de l'action du chlore doit être réduite à un minimum, c'est pourquoi, au lieu de faire passer un courant de chlore, nous l'avons fait agir sur les produits susdits dissous dans une solution saturée de chlorure de potassium. Nous avons aussi remarqué qu'il est utile d'abaisser autant que possible la température de la réaction.

Nous avons saturé de chlore 50 cm<sup>3</sup> d'une solution aqueuse de chlorure de potassium (saturée à une température de -11°C). On refroidissait en même temps jusqu'à -11°C. 100 cm<sup>3</sup> de la même solution de chlorure de potassium qui contenait 5.1 g d'acide 1-naphtol-2-amine-4-sulfonique. Ayant versé l'une de ces solutions dans l'autre, on faisait passer encore pendant une minute un courant de chlore. Le précipité abondant qui se formait fut filtré sur un entonnoir de Büchner, lavé au moyen d'une petite quantité d'eau, puis avec de l'alcool et de l'éther. Le produit obtenu de couleur jaune-clair n'était pas suffisamment pur pour qu'on eut pu l'analyser. En le dissolvant aussi rapidement que possible dans de l'eau refroidie à 0°C. et en le versant dans une solution de KCl, saturée à -12°C., nous avons pu séparer des cristaux du produit principal de réaction avec un rendement de 45 à 55%.

Nous donnons ci-dessous les résultats des analyses obtenus pour quelques préparations de la substance en question:

Analyse	I.	0.2205 g de subst. ont donnée	0.3139 g CO <sub>2</sub> . — C: 38.82%
			0.0380 g H <sub>2</sub> O. — H: 1.93%
	II.	0.2485 g „ „ „ „	0.2485 g CO <sub>2</sub> . — C: 39.15%
			0.0355 g H <sub>2</sub> O. — H: 2.29%

ANALYSE	I. 0.1347 g " " " "	4.3 cm <sup>3</sup> N à 20°C., 763.5 mm N: 3.74%
	II. 0.2978 g " " " "	10.55 cm <sup>3</sup> N à 16°C., 743 mm N: 4.09%
	III. 0.2957 g " " " "	10.20 cm <sup>3</sup> N à 21°C., 755 mm N: 3.98%
	IV. 0.3119 g " " " "	10.5 cm <sup>3</sup> N à 20°C., 753 mm N: 3.89%

Dosage du chlore et du soufre d'après la méthode de Carius:

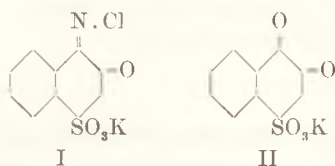
III. 0.1440 g de substance ont données	0.0574 g AgCl. — Cl: 9.86%
	0.1037 g BaSO <sub>4</sub> . — S: 9.89%
II. 0.1702 g " " " "	0.0701 g AgCl. — Cl: 10.19%
	0.1247 g BaSO <sub>4</sub> . — S: 10.07%
I. 0.2251 g " " " "	0.0636 g K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . — K: 12.68%
II. 0.3376 g " " " "	0.0950 g K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . — K: 12.63%
III. 0.2638 g " " " "	0.0747 g K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . — K: 12.71%

### Comparaison des résultats des analyses avec le calcul théorique.

Elément	Résultat moyen de l'analyse	Calcul théorique pour C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> NClSK	Différence en %
C	39.00	38.76	+0.24%
H	2.11	1.63	+0.48%
N	3.95	4.52	-0.57%
Cl	10.03	11.45	-1.43%
S	9.98	10.36	-0.38%
K	12.67	12.62	+0.05%
O	22.26	20.66	+1.60%

D'après ce tableau il est clair que notre produit n'était pas suffisamment pur. Il se décomposait sans doute déjà pendant le peu de temps que durait sa dissolution dans l'eau refroidie à 0°C. Nous avons effectué les analyses avec le plus grand soin possible et nous les avons répétées plusieurs fois pour avoir la certitude qu'il ne s'agissait pas de quelque erreur accidentelle, car nous voulions déterminer, ne fût qu'approximativement, le degré d'impureté de la substance et découvrir le corps qui rendait notre préparation systématiquement impure. Nous avons considéré que probablement c'est la quinone correspondante qui se forme très facilement pendant l'oxydation des diamines ainsi que des composés hydroxy-aminés qui causaient l'état impur du produit de

la réaction. S'il en était ainsi, nous aurions eu à compter avec un mélange de deux substances de constitution exprimée par les formules I et II:



En cas si le premier composé eut été pur, l'analyse aurait donné comme résultat la teneur en Cl 11.45%, celle en N 4.52%. Au contraire, si nous avons eu le second composé pur, nous n'aurions pas eu du tout ni chlore, ni azote. Par conséquent, en calculant les teneurs, exprimées en pour-cents, de deux composés contenus dans le mélange, nous obtenons les résultats suivants:

$$\frac{10.03.100}{11.45} = 87.59\% \text{ pour l'un (I)} \quad 12.41\% \text{ pour l'autre (II)}$$

$$\frac{3.95.100}{4.52} = 87.39\% \text{ " " " } \quad 12.61\% \text{ " " " }$$

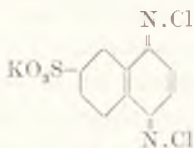
Moyenne: 87.49% " " " 12.51% " " "  
 ou en nombres ronds: 87.5% " " " 12.5% " " "

En admettant cette composition du mélange, nous pouvons calculer les teneurs en pour-cents des éléments C, H, N, S et K et comparer les résultats du calcul avec ceux de nos analyses. Le tableau suivant contient la comparaison de ces nombres:

Elément	% trouvé	% calculé, supposant que la substance contient 87.49% du composé I et 12.51% du composé II.
C	39.00	39.35
H	2.11	1.65
N	3.95	3.96
Cl	10.03	10.02
S	9.98	10.51
K	12.67	12.81
O	22.26	21.70
	100.00	100.00

Cette comparaison fait voir que la concordance des deux séries de nombres est suffisante; par conséquent la substance que nous avons préparée se compose probablement de 87·5% de quinone-chlore-imine, produit principal de la réaction, et de 12·5% de quinone, produit de sa décomposition.

### Préparation du naphtoquinone-1-4-dichlore-diimine-6-sulfonate de potassium.



Les résultats des expériences qui viennent d'être exposés nous ont encouragé d'essayer de préparer d'une manière semblable le sel de potassium de l'acide naphthoquinone-dichlore-diimine-sulfonique en nous servant de l'acide diamino-sulfonique correspondant comme matière première.

On a chauffé dans un bain-marie un mélange de 2·3 g d'acide naphthalène-1,4-diamine-7-sulfonique bien pulvérisé et de 50 cm<sup>3</sup> de solution aqueuse de chlorure de potassium (saturée à -11°C). Après avoir obtenu une solution claire, on l'a filtrée, on a ajouté encore 50 cm<sup>3</sup> de la même solution de KCl et 50 cm<sup>3</sup> de HCl (1 partie de HCl de poids spéc. 1·19 et 1 partie de H<sub>2</sub>O) et on a refroidi le mélange à -10°C.

En même temps on a saturé de chlore à -10°C, dans un autre vase, 1500 cm<sup>3</sup> de solution de KCl saturée, après quoi on y a versé 50 cm<sup>3</sup> de HCl (1 partie de HCl de poids spéc. de 1·19 et 1 partie de H<sub>2</sub>O). On versait ensuite en mince filet l'une des solutions dans l'autre. Au commencement le liquide se colorait en vert-foncé, puis la solution se décolorait et en même temps il y a eu la formation abondante d'un précipité volumineux de couleur crème tendre.

Après avoir mélangé les deux solutions on a fait passer du chlore pendant 1—1½ minutes, après quoi on filtrait sur un entonnoir de Büchner, on lavait avec de l'eau, puis plusieurs fois avec de l'alcool et de l'éther. On séchait la substance ensuite dans le vide sur du CaCl<sub>2</sub>.

Analyse: I.	0.4251 g	de subst.,	ont donné	0.5399 g	CO <sub>2</sub> ,	0.0636 g	H <sub>2</sub> O
					C:34.64%		H:1.69%
„ II.	0.3374 g	„ „ „ „	„ „	0.4290 g	CO <sub>2</sub> ,	0.0539 g	H <sub>2</sub> O
					C:34.68%		H:1.79%
Analyse: I.	0.3212 g	„ „ „ „	„ „	21.8 cm <sup>3</sup>	N à 15° C.	748 mm	
					N: 7.92%		
„ II.	0.2546 g	„ „ „ „	„ „	17.0 cm <sup>3</sup>	N à 18° C.	751 mm	
					N: 7.74%		

Dosage du Cl d'après la méthode de Carius:

I.	0.5434 g	de subst.,	ont donné:	0.2055 g	AgCl,	0.1532 g	BaSO <sub>4</sub>
					Cl:20.89%		S:8.64%
II.	0.2596 g	de subst.,	ont donné:	0.2170 g	AgCl,	0.1660 g	BaSO <sub>4</sub>
					Cl:20.76%		S:8.82%

Dosage de K:

I.	0.7719 g	de subst.,	ont donné:	0.2018 g	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
					K:11.91%
II.	0.2090 g	de subst.,	ont donné:	0.0788 g	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
					K:11.83%

Elément	Résultats de l'analyse		Δ%
	Obtenus en moyenne	Calculé pour C <sub>10</sub> H <sub>5</sub> N <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> K	
C	34.66	34.96	-0.30
H	1.73	1.47	+0.26
N	7.83	8.17	-0.34
Cl	20.82	20.67	+0.15
S	8.64	9.35	-0.68
K	11.87	11.39	+0.48
O	14.45	13.99	+0.46
	100.00	100.00	

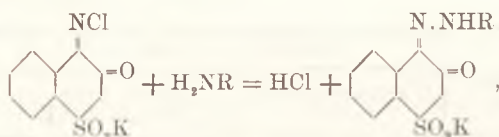
Les nombres contenus dans ce tableau présentent des écarts quelque peu supérieurs aux erreurs admissibles pour des composés complètement purs. Il était évident que la substance qui se décomposait facilement et n'a pas pu être cristallisée, a dû contenir quelques impuretés; p. ex. un certain excès de teneurs en potassium et en chlore, exprimées en pour-cents, semble

indiquer que le produit a contenu du chlorure de potassium. Toujours est-il que les impuretés n'ont pas pu dépasser quelques dixièmes pour cent. Dans ce sens l' $\alpha_1$ - $\alpha$ -dichlore-imine a été plus pure que les quinone-chlore-imines qu'on a décrites auparavant.

### Propriétés chimiques des produits obtenus.

Comme nous l'avons dit d'abord, nous nous proposons au commencement de trouver une méthode pour étudier au point de vue thermochimique la réaction de formation de naphtoquinone-chlore-imines sulfonées. Notre exposé montre que notre étude a donné sous ce rapport des résultats négatifs. La réaction secondaire d'oxydation du produit de l'action du chlore allant jusqu'à la quinone a rendu impossible l'étude quantitative de la marche de la réaction.

Nous voulions aussi étudier la question de savoir si les quinonechlore-imines sont capables de réagir conformément à l'équation suivante:



donc, s'il n'y aurait pas moyen d'effectuer par cette voie une synthèse des composés oxyazoïques. Notre étude a prouvé que la réaction n'a pas lieu dans ce sens.

Varsovie. Laboratoire de Chimie physique de l'Ecole Polytechnique.



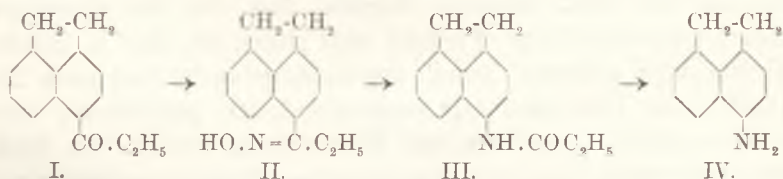
*O* ethyl- $\alpha$ -acenaftylketone ( $\alpha$ -propionyl-acenaftie). —  
 Über das Äthyl- $\alpha$ -acenaftylketon ( $\alpha$ -Propionyl-acenaftien).

Note

de MM. **K. DZIEWOŃSKI** m. t. et **J. MOSZEW**,

présentée dans la séance du 9 Février 1931.

Läßt man Propionylchlorid auf in Schwefelkohlenstoff gelöstes Acenaftien in Gegenwart von wasserfreiem, sublimiertem Aluminiumchlorid einwirken, so bildet sich, wie wir feststellen konnten, ein Propionylderivat des Kohlenwasserstoffes von Schmp. 69—70° (farblose Säulen). Auf Grund der Beckmann'schen Umwandlung des Oxims dieser Verbindung (II, Schmp. 185—186°), und zwar zuerst in das  $\alpha$ -Propionylamino-acenaftien (III, Schmp. 150—151°), dann in das in der Literatur bekannte  $\alpha$ - (= 5)-Aminoacenaftien<sup>1)</sup> (IV, Schmp. 108—109°), konnte ihre Konstitution ermittelt und sie als das Äthyl-5-acenaftylketon ( $\alpha$ -Propionyl-acenaftien, I) definiert werden.

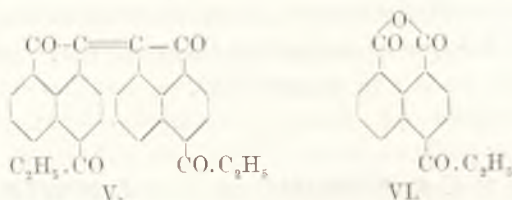


Das erwähnte Keton wurde noch durch Bildung folgender charakteristischen Derivate eingehend erforscht: das Pikrat (orange-gelbe, lange Nadeln vom Schmp. 109°), das Phenylhydrazon

<sup>1)</sup> Ber. d. D. chem. Ges. **21**. 1456.

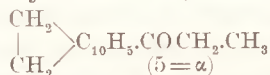
(flache Nadeln vom Schmp. 107°) und das Mononitroderivat (gelbe, sechseckige Täfelchen vom Schmp. 164—165°), welches wohl das 6-Nitro-5-propionylacenaphthen darstellen dürfte.

Wird das  $\alpha$ -Propionyl-acenaphthen mittels Natriumbichromat in Eisessiglösung oxydiert, so liefert es zwei farbige Körper vom Ketoncharakter: das zinnoberrote  $\alpha$ - $\alpha'$ -Dipropionyl-biacendion (V, Nadeln vom Schmp. 286°) und das gelbe  $\alpha$ -Propionyl-naphthalsäureanhydrid (VI, Blättchen vom Schmp. 152—153°)



### Versuchsteil.

Äthyl-5-acenaphthyl-keton ( $\alpha$ -Propionylacenaphthen)



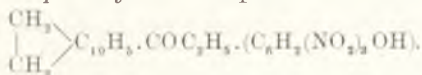
In die siedende Lösung von 150 g Acenaphthen und 100 g Propionylchlorid in 750 ccm Schwefelkohlenstoff bringt man portionsweise (im Laufe von etwa 3 Stunden) 150 g fein pulverisiertes, wasserfreies Aluminiumchlorid ein und läßt danach das Reaktionsgemisch noch während etwa 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Nach Abgießen der Schwefelkohlenstoffschicht verbleibt nun ein teilweise öliges Rückstand, den man mit verd. Salzsäure versetzt. Das von der wässrigen Lösung getrennte ölige Produkt wird dann mit dem in Schwefelkohlenstoff gelösten Anteil zusammengebracht und nach Abdampfen des Lösungsmittels vom unverändert gebliebenen Acenaphthen, durch Destillation mit Wasserdampf befreit. Den Rückstand unterwirft man der fraktionierten Destillation unter vermindertem Druck. Die bei 222° unter 15 mm Druck destillierende und beim Erkalten leicht erstarrende Fraktion wird aus Alkohol umkristallisiert. Die erhaltene Substanz bildet farblose Säulen (von rhombischem Querschnitt) vom Schmp. 69—70°. Sie zeichnet sich durch leichte Löslichkeit in den meisten organischen Mitteln

aus. In kalter konz. Schwefelsäure löst sie sich mit olivengrüner Farbe.

Analyse: 0·1236 g Sbst., 0·3876 g CO<sub>2</sub>, 0·0738 g H<sub>2</sub>O  
C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O. — Ber. C 85·71, H 6·67. — Gef. C 85·52, H 6·68.

Als Nebenprodukt bei der oben beschriebenen Kondensation des Propionylechlorids mit Acenaphthen bildet sich noch ein anderer Körper (farblose Nadeln vom Schmp. 122—123°, Pikrat: gelbrote Nadeln vom Schmp. 129°) vom Ketoncharakter. Da er bei fast derselben Temperatur wie das Hauptprodukt destilliert, läßt er sich nur schwer, und zwar erst durch mehrmahlige fraktionierte Kristallisation aus Alkohol rein isolieren. Die Untersuchungen über diesen Körper werden von uns verfolgt.

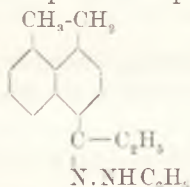
#### α-Propionylacenaphthen-Pikrat



Heiß gesättigte Lösungen von 2 g α-Propionylacenaphthen und 2·3 g Pikrinsäure in Alkohol werden zusammengebracht und das Gemisch wird einige Minuten lang zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten scheidet sich das Pikrat kristallinisch aus. Man kristallisiert es aus Alkohol um. Orangegelbe, lange Nadeln vom Schmp. 109°.

Analyse: 0·1032 g Sbst., 8·9 ccm N (20°, 751 mm)  
C<sub>21</sub>H<sub>17</sub>O<sub>7</sub>N<sub>8</sub>. — Ber. N 9·56. — Gef. N 9·92.

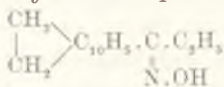
#### α-Propionylacenaphthen-phenylhydrazon



Die heiße Lösung von 2 g α-Propionylacenaphthen in 30 ccm Eisessig wird mit 1·5 g Phenylhydrazin versetzt. Das Gemisch wird einige Zeit lang erwärmt. Nach dem Erkalten scheidet sich das Phenylhydrazon kristallinisch aus. Es stellt nach dem Umkristallisieren aus Eisessig farblose bzw. gelbliche, flache Nadeln vom Schmp. 107° dar.

Analyse: 0.1074 g Sbst., 9.35 ccm N (22°, 738 mm).  
 $C_{21}H_{20}N_2$ . — Ber. N 9.33. — Gef. N 9.78.

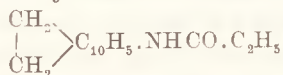
$\alpha$ -Propionylacenaphthen-oxim



Man versetzt die siedende Lösung von 5 g  $\alpha$ -Propionylacenaphthen in 100 ccm Alkohol mit einer wäßrigen Lösung von 5 g Hydroxylamin-hydrochlorid und 10 g Kaliumhydroxyd. Nach dem Erkalten des Gemisches, das etwa eine Stunde lang zum Sieden erhitzt wurde, wird das ausgeschiedene Reaktionsprodukt mit Wasser durchgewaschen und aus Benzol umkristallisiert. Farblose, flache Nadeln bezw. längliche Blättchen vom Schmp. 185—186°.

Analyse: 0.1613 g Sbst., 9.4 ccm N (22°, 742 mm).  
 $C_{15}H_{15}ON$ . — Ber. N 6.22. — Gef. N 6.58.

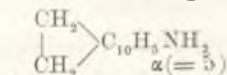
$\alpha$ -Propionylamino-acenaphthen



Durch die Lösung von 1 g  $\alpha$ -Propionylacenaphthen-oxim in 20 ccm Eisessig und 10 ccm Essigsäureanhydrid wird während etwa einer halben Stunde trockenes Chlorwasserstoffgas hindurchgeleitet. Aus der sich infolge der eintretenden Reaktion erwärmenden Lösung scheidet sich das Umwandlungsprodukt kristallinisch aus. Es stellt nach dem Umkristallisieren aus verd. Alkohol farblose Nadeln vom Schmp. 150—151° dar.

Analyse: 0.062 g Sbst., 3.3 ccm N (19°, 748 mm).  
 $C_{16}H_{15}ON$ . — Ber. N 6.22. — Gef. N 6.12.

$\alpha$ -Aminoacenaphthen



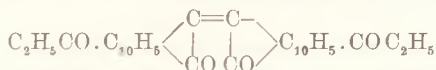
Man vermengt 1 g  $\alpha$ -Propionylaminoacenaphthen mit 50 ccm 10%-iger Salzsäure und erwärmt das Gemisch während 2 Stunden zum Sieden. Das gebildete Aminoacenaphthenchlorhydrat scheidet sich beim Erkalten der Lösung aus. Es wird durch Be-

handlung mit verd. Natronlauge in die freie Base umgesetzt und aus Ligroin umkristallisiert. Farblose, sich an der Luft rötlich färbenden Nadeln vom Schmp. 108—109°. Die Substanz erwies sich mit dem  $\alpha$ (=5)-Aminoacenaphthen in jeder Hinsicht identisch.

Analyse: 0·1066 g Subst., 7·7 ccm N (20°, 752 mm).  
 $C_{12}H_{11}N$ . — Ber. N 8·28. — Gef. N 8·32.

### Oxydation des $\alpha$ -Propionylacenaphthens.

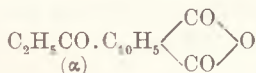
#### $\alpha$ - $\alpha'$ -Dipropionyl-biacendion



In die auf 90° erwärmte Lösung von 5 g  $\alpha$ -Propionylacenaphthen in 70 ccm Eisessig werden im Laufe etwa einer Stunde, portionsweise, 9·5 g Natriumbichromat hinzugesetzt. Man erwärmt darauf das Gemisch noch 2 Stunden lang am Wasserbad, filtriert es nach dem Erkalten und kristallisiert das auf dem Filter gebliebene Oxydationsprodukt aus Nitrobenzol um. Zinnoberrote Nadelchen vom Schmp. 286° (u. Zers.).

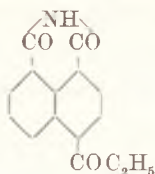
Analyse: 0·0992 g Subst., 0·2938 g  $CO_2$ , 0·0409 g  $H_2O$ .  
 $C_{30}H_{30}O_4$ . — Ber. C 81·08, H 4·50. — Gef. C 80·77, H 4·61.

#### $\alpha$ -Propionylnaphthalsäureanhydrid



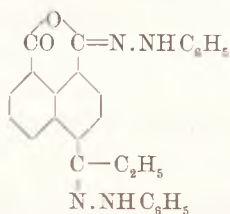
Dieses, in Eisessig sehr leicht lösliche Hauptprodukt der Oxydation des Propionylacenaphthens wird aus dem nach der Abscheidung des Dipropionylbiacendions hinterbleibenden Filtrat gewonnen. Man fällt es aus der Lösung durch Verdünnen derselben mit Wasser. Der Niederschlag wird in 5%-iger Sodalösung gelöst, mit Salzsäure wieder ausgefällt, filtriert und bei 120° getrocknet. Man reinigt es schließlich durch Umkristallisieren aus Eisessig. Gelbe Blättchen vom Schmp. 152—153°.

· Analyse 0·1293 g Subst., 0·3353 g  $CO_2$ , 0·0489 g  $H_2O$ .  
 $C_{15}H_{10}O_4$ . — Ber. C 70·87, H 3·93. — Gef. C 70·72, H 4·23.

$\alpha$ -Propionylnaphthalimid

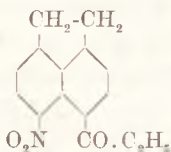
Das Gemisch von 0·5 g  $\alpha$ -Propionyl-naphthalsäureanhydrid und 50 ccm konz. Ammoniak wird eine Stunde lang zum Sieden erhitzt. Man filtriert darauf das abgeschiedene Produkt ab und kristallisiert es aus 50%<sub>0</sub>-iger Essigsäure um. Gelbliche Nadelchen vom Schmp. 221—222°.

Analyse: 0·0676 g Subst., 3·4 ccm N (22°, 753 mm).  
 $C_{16}H_{11}O_3N$ . — Ber. N 5·53. — Gef. N 5·76.

 $\alpha$ -Propionylnaphthal-diphenylhydrazon.

Die siedende Lösung von 0·5 g  $\alpha$ -Propionylnaphthalsäureanhydrid in 20 ccm Eisessig wird mit 0·5 g Phenylhydrazin versetzt. Nach dem Erkalten der Reaktionsmasse scheidet sich das Diphenylhydrazon kristallinisch in Form von bordeaux-roten Stäbchen vom Schmp. 192—193° aus.

Analyse: 0·0994 g Subst., 11·2 ccm N (19°, 740 mm).  
 $C_{27}H_{23}O_2N_4$ . — Ber. N 12·90. — Gef. N 12·83.

 $\alpha$ -Nitro- $\alpha$ -propionylacenaphthen.

In die Lösung von 2 g  $\alpha$ -Propionylacenaphthen in 20 ccm Eisessig werden bei gewöhnlicher Temperatur 0·4 ccm konz. Salpeter-

säure (sp. Gew. 1·485) eingetropf und das Gemisch wird einige Stunden stehen gelassen. Man kristallisiert das nach dieser Zeit abgeschiedene Nitrierungsprodukt aus Alkohol um. Gelbe, sechseckige Täfelchen vom Schmp. 164—165°.

Analyse: 0·1086 g Subst., 5·6 ccm N (18°, 733 mm).  
 $C_{15}H_{13}O_3N$ . — Ber. N 5·49. — Gef. N 5·83.

Kraków. Organ.-chemisches Universitätsinstitut.

---

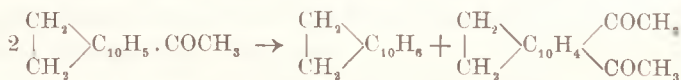
*O dwóch izomerycznych (4-5 i 2-7) dwuacetoacenaftenach.  
Über zwei isomere (4-5 und 2-7) Diacetoacenaftene.*

Note

de MM. K. **DZIEWOŃSKI** m. t. et J. **SPIRER**,

présentée dans la séance du 30 Mars 1931.

Wird das  $\alpha$ -Acetoacenaftene (Schmp. 75°) mit subl. Aluminiumchlorid auf 120–140° verschmolzen, so tritt, wie wir feststellen konnten, eine Zersetzungsreaktion ein, und zwar Abspaltung von Acenaftene und Bildung zweier isomeren Diacetoacenaftene. Als das Hauptprodukt der bei niedrigerer Temperatur erfolgenden Einwirkung entsteht das niedriger schmelzende Isomere (Farblose Nadeln vom Schmp. 149°), bei höherer Temperatur der Reaktion dagegen wird hauptsächlich das Diketon von höherem Schmelzpunkt (weiße Nadelchen, Schmp. 195°) gebildet. Die betreffenden Umwandlungen lassen sich schematisch durch folgende Reaktionsgleichung darstellen:



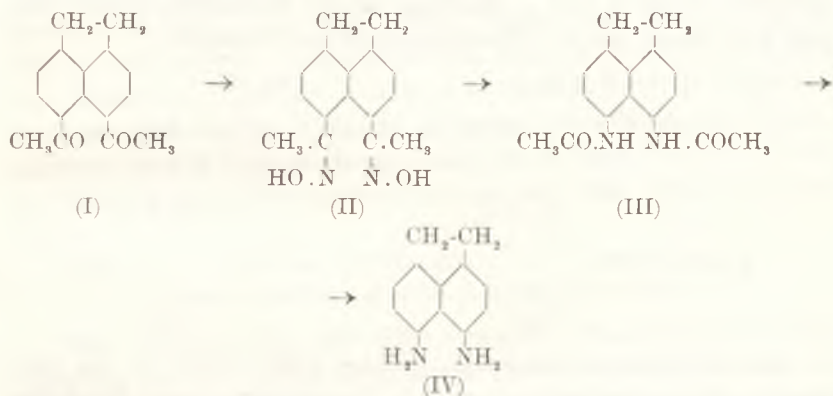
Es gelang uns, die Frage der Konstitution beider genannten Diketone aufzuklären, indem wir ihre Dioxime mittels der Beckmann'schen Methode in Diamino-derivate des Acenaftens umwandelten.

Was die erstgenannte Verbindung (Schmp. 149°) anbetrifft, so erwies sie sich mit dem als Nebenprodukt der Einwirkung von Acetylchlorid auf Acenaftene in Gegenwart von Aluminiumchlorid entstehenden, bisher aber nicht näher definierten Diacetoacenaftene<sup>1)</sup> identisch. Sie entsteht auch, wie wir feststellten,

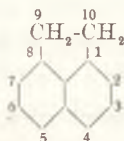
<sup>1)</sup> K. Fleischer und P. Wolff. Ber. d. D. chem. Ges. **53**. (1920) 925.



wenn man Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Aluminiumchlorid auf Acenaphthen einwirken läßt. Mit Hydroxylamin erhitzt, liefert es das Dioxim (II, gelbe, flache Nadeln vom Schmp. 196—197°), welches bei der Einwirkung von Chlorwasserstoffgas in Essigsäureanhydridlösung in das 4-5-Diacetodiamino-acenaphthen (III, farblose Nadeln, Schmp. 227—228°) umgewandelt wird. Durch Verseifung dieses Produktes mit verd. Salzsäure gelangten wir schließlich zu dem in der Literatur genau definierten 4-5-Diaminoacenaphthen<sup>1)</sup> (IV, farblose Nadeln vom Schmp. 160°), wodurch erwiesen wurde, daß die in dem ursprünglichen Diketon enthaltenen Acetylgruppen die „peri“ (4-5) Stellung des Acenaphthenkomplexes<sup>1)</sup> einnehmen und daß die untersuchte Verbindung als das „peri“- (4-5)-Diacetoacenaphthen (I) aufzufassen ist.

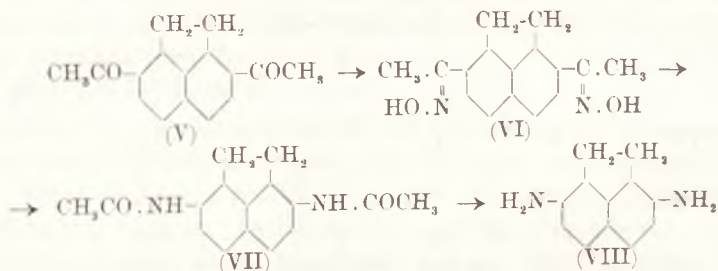


<sup>1)</sup> Wir gehen sowohl in dieser Abhandlung wie in unseren folgenden Mitteilungen zu der älteren, früher von K. Graebe in seinen Arbeiten (siehe K. Graebe's: Untersuchungen über Chinone, 1911, S. 590) gebrauchten und letzthin von G. T. Morgan (J. Soc. Chem. Ind. 1930, 43. 416 T.) wieder vorgeschlagenen Bezifferung der Stellungen im Acenaphthenkomplex über, welche die in der Naphthalin-Gruppe stets angenommene Stellenbezeichnung (1 bis 8) zur Grundlage hat. Es ist insofern zweckent-

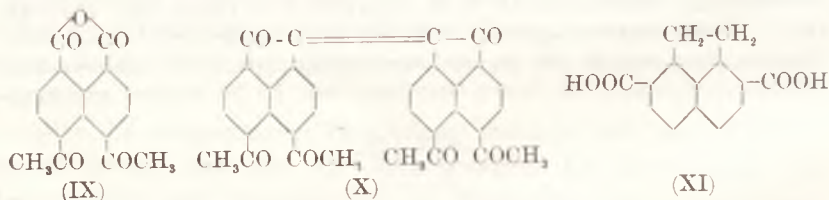


sprechender, da die Stellenbezeichnung beim Übergang von Acenaphthen-derivaten zu denen der Naphthalsäure, bezw. des Naphthalins, auf diese Weise keine Änderung zu erleiden braucht.

In ganz ähnlicher Weise konnte die Strukturformel des anderen, oben erwähnten, in der Literatur bisher nicht bekannten Diacetoacnaphthens (Schmp. 195°) ermittelt werden. Sein Dioxim (VI, hellgelbe Nadelchen, Schmp 223—224°) wandelt sich in einer Lösung von Essigsäureanhydrid bei der Einwirkung von Chlorwasserstoffgas in das 2-7-Diacetdiamino-acenaphthen (VII, farblose Nadeln vom Schmp. 329°) um. Wird der letztgenannte Körper mit verd. Salzsäure heiß behandelt, so unterliegt er der Verseifung und geht in das letztthin von G. T. Morgan und N. A. Harrison (*J. Soc. Chem. Ind.* 1930, **49**, 416 T) beschriebene und bestimmte 2-7-Diaminoacenaphthen (VIII, Schmp. 168—169°) über. Diese Umwandlungen liefern den Beweis, daß das andere von uns untersuchte Diketon (Schmp. 195°) die Acetylgruppen in der 2 und 7 Stellung seines Molekelkomplexes enthält und somit das 2-7-Diacetoacnaphthen darstellt.



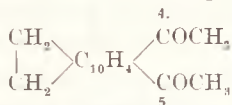
Das 4-5-Diacetoacnaphthen (Schmp. 149°) liefert bei der Oxydation mittels Natriumbichromat in Eisessiglösung zwei Produkte: die 4-5-Diacetonaphthalsäure (Anhydrid: IX, farblose, hexagonale Tafelchen vom Schmp. 202—203°) und das 4,5-4',5'-Tetraacetobiacendion (X, dunkelrote, über 430° schmelzende Nadeln).



Es gelang uns auch, 2-7-Diacetoacnaphthen zu oxydieren, und zwar indem wir es der Einwirkung von Natriumhypochlorit unterzogen. Als Reaktionsprodukt wurde die Acenaphthen-2-7-dicarbonensäure (XI, Nadeln vom Schmp. 355°) erhalten.

## Beschreibung der Versuche.

## 4-5-Diaceto-acenaphthen



## Darstellung aus Mono-aceto-acenaphthen.

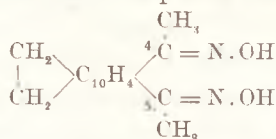
30 g  $\alpha$ -Acetoacenaphthen und 150 g subl. wasserfreies Aluminiumchlorid werden, fein pulverisiert, vermischt und 3-4 Stunden lang auf 115–120° erhitzt. Die Reaktionsmasse wird nach dem Erkalten mit Eiswasser und verd. Salzsäure versetzt, von der wäßrigen Schichte abgetrennt und, nach Abdestillieren des Acenaphthens mit Wasserdampf, mit sied. Alkohol ausgezogen. Aus diesen alkoholischen Lösungen kristallisiert das Reaktionsprodukt in Form einer bräunlichen Masse aus. Man reinigt es durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Alkohol (unter Zusatz von Tierkohle). Farblose Nadeln vom Schmp. 149°. Die Substanz zeichnet sich durch ziemlich schwere Löslichkeit in Alkohol, Ligroin, leichte dagegen in Eisessig, Benzol und Nitrobenzol aus. In kalter konz. Schwefelsäure löst sie sich mit grünlich gelber Farbe.

## Darstellung aus Acenaphthen.

Man versetzt eine auf 120° erwärmte Mischung von 100 g Acenaphthen und 120 g Essigsäureanhydrid unter Umrühren mit 200 g Aluminiumchlorid, das in kleineren Portionen im Verlaufe etwa einer Stunde hinzugesetzt wird. Nach 2-3 Stunden dauernder Einwirkung in dieser Temperatur wird nach dem Erkalten des Gemisches das darin enthaltene Aluminiumchlorid durch Zusatz von Wasser und verd. Salzsäure in Lösung gebracht. Hernach befreit man den Rückstand vom unverändert gebliebenen Acenaphthen durch Destillation mit Wasserdampf und unterzieht den Rest der fraktionierten Destillation unter verm. Druck. Die bei 220° unter 10 mm Druck übergehende Fraktion besteht aus fast reinem  $\alpha$ -Acetoacenaphthen (Schmp. 75°), die um etwa 15–25° höher destillierende enthält hauptsächlich das 4-5-Diacetoacenaphthen. Durch Umkristallisieren des letzteren Destillates aus Alkohol, Ligroin oder Eisessig wird das reine Diketon (Nadeln vom Schmp. 149°) erhalten.

Analyse: 0·1160 g Subst., 0·3430 g CO<sub>2</sub>, 0·0627 g H<sub>2</sub>O  
 C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>. — Ber. C 80·67, H 5·92. — Gef. C 80·64, H 6·05.

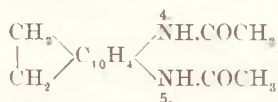
## 4-5-Diacetoacenaphthen-dioxim



Die Lösung von 3 g  $\alpha$ -Diacetoacenaphthen in 50 ccm Alkohol wird mit 5·4 g Hydroxylaminchlorhydrat und 4·5 g Natriumhydroxyd, gelöst in einer möglichst kleinen Menge Wasser, versetzt und etwa 8 Stunden lang kochen gelassen. Aus dem erkalteten Gemisch scheidet sich nach dem Ansäuern mit verd. Salzsäure das Oxim kristallinisch aus. Man reinigt es durch Umkristallisieren aus Toluol. Hellgelbe Nadeln vom Schmp. 196—197°. Die Substanz löst sich ziemlich leicht in Alkohol, Eisessig und schwerem Ligroin.

Analyse: 0·0832 g Subst., 7·8 ccm N (22°, 738 mm)  
 C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. — Ber. N 10·44. — Gef. N 10·53.

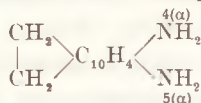
## 4-5-Diacetodiamino-acenaphthen



Durch die Lösung von 2 g 4-5-Diacetoacenaphthen-dioxim in 20 g Eisessig und Essigsäureanhydrid (1:1) wird etwa 3 Stunden lang ein Strom von Chlorwasserstoffgas langsam durchgeleitet. Dabei scheidet sich ein Niederschlag aus, der sich an der Luft schnell zersetzt, indem er zuerst ölig wird und dann wieder erstarrt. Die Substanz wurde zur Analyse aus Alkohol umkristallisiert. Farblose Nadeln vom Schmp. 227—228°.

Analyse: 0·0966 g Subst., 9 ccm N (22°, 743 mm).  
 C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. — Ber. N 10·44. — Gef. N 10·54.

## 4-5-Diamino-acenaphthen



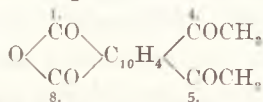
1 g 4-5-Diacetodiamino-acenaphthen wird 6—8 Stunden lang mit 6%iger Salzsäure kochend behandelt. Nach dem Abfiltrieren

der noch heißen Lösung und nach Erkalten scheidet sich das Chlorhydrat der gebildeten Base kristallinisch, in Form von farblosen Nadeln, aus. Man behandelt es in wäßriger Aufschlemmung mit Sodalösung und kristallisiert die freie Base aus Ligroin um. Sie stellt hell-zitronengelbe Nadeln vom Schmp. 159—160° dar.

Die so erhaltene Substanz erwies sich als mit dem in der Literatur beschriebenen  $\alpha$ - $\alpha$ - (=4-5)-Diamino-acenaphthen völlig identisch.

Analyse: 0.1020 g Subst., 13 ccm N (19°, 758 mm)  
 $C_{12}H_{12}N_2$ . — Ber. N 15.21. — Gef. N 14.86.

#### 4-5-Diaceto-naphthalsäure-anhydrid

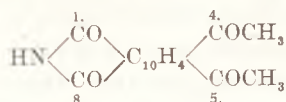


In die auf 80—85° erwärmte Lösung von 5 g  $\alpha$ - $\alpha$ -Diacetoacenaphthen in 75 g Eisessig wird portionsweise, im Laufe von etwa zwei Stunden, 15 g umgeschmolzenes, pulverisiertes Natriumbichromat eingebracht. Die Temperatur soll dabei 85° nicht übersteigen. Hierauf erhitzt man das Gemisch unter Rückfluß eine Stunde lang am Sandbad zum Sieden. Nach erfolgter Reaktion wird das Gemisch mit der dreifachen Menge Wasser verdünnt und der gebildete Niederschlag abgetrennt. Zur weiteren Reinigung wird das Reaktionsprodukt in verd. 5%-iger Sodalösung gelöst, aus der filtrierten Lösung durch Ansäuern wieder abgetrennt und schließlich aus Wasser oder Eisessig umkristallisiert. Farblose Täfelchen bezw. Würfel (aus Wasser) oder Säulen von hexagonalem Durchschnitt (aus Eisessig). Schmelzpunkt 202—203° (wenn zuvor bei 140° getrocknet). Die Substanz löst sich sehr schwer in Ligroin und Benzol, leicht dagegen in Eisessig und heißem Wasser.

Analyse: 0.0594 g Subst., 0.1473 g  $CO_2$ , 0.0197 g  $H_2O$ .  
 $C_{16}H_{10}O_5$ . — Ber. C 68.06, H 3.57. — Gef. C 67.63, H 3.71.

1) F. Sachs und G. Mosebach. Ber. d. D. chem. Ges. **44**. (1911) 2858.

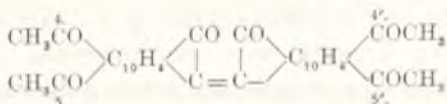
## 4-5-Diaceto-naphthalimid



Man erhält es durch längeres Kochen des 4-5-Diaceto-naphthalsäureanhydrids mit überschüssigem, wäßrigem Ammoniak unter Rückfluß. Die Substanz geht dabei zuerst unter Bildung des Ammoniumsalzes in Lösung. Nach einiger Zeit scheidet sich das gebildete, schwer lösliche Imid kristallinisch aus. Es stellt nach dem Umkristallisieren aus Eisessig hellgelbe Nadeln vom Schmp. 284° dar.

Analyse: 0.0541 g Subst., 2.4 ccn N (24°, 751 mm).  
 $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}$ . -- Ber. N 4.98. — Gef. N 5.03.

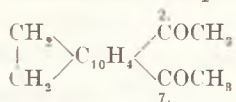
## 4,5-4',5'-Tetraacetobiacendion



5 g 4-5-Diaceto-acenaphthen werden in 75 g heißem Eisessig gelöst und unter Einhaltung einer Höchsttemperatur von 85° mit 15 g Natriumbichromat (umgeschmolzen und pulverisiert) versetzt. Nach etwa dreistündiger Einwirkung wird das Gemisch unter diesen Bedingungen noch weitere 3—4 Stunden lang am Wasserbad erwärmt und dann mit Wasser verdünnt. Man zieht nun den ausgeschiedenen Niederschlag, um die mitgebildete Diacetonaphthalsäure zu beseitigen, zuerst mit 5%-iger, heißer Sodalösung aus und extrahiert dann den Rückstand mit sied. Eisessig; nachdem das beigemengte Diacetoacenaphthenchinon auf diese Weise entfernt worden ist, kristallisiert man den dunkelroten Rückstand aus Nitrobenzol um. Feurigrote, bei 430° noch nicht schmelzende Nadeln. Die Substanz löst sich sehr schwer in den meisten organischen Mitteln. Mit alkalischer Hydrosulfitlösung erhitzt, geht sie mit grüner Farbe in Lösung. Die so erhaltene Küpe färbt Baumwolle bläustichig rot.

Analyse: 0.0619 g Subst., 0.1733 g  $\text{CO}_2$ , 0.0244 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_8$ . — Ber. C 76.77, H 4.03. — Gef. C 76.36, H 4.41.

## 2-7-Diacetoacenaphthen

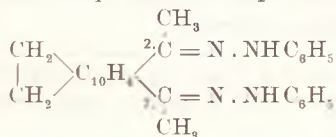


Diese Verbindung wird auf ähnliche Weise wie das isomere 4-5-Diacetoacenaphthen (siehe Seite 235) erhalten, indem man das  $\alpha$ -Monoacetoacenaphthen mit überschüssigem, subl. Aluminiumchlorid, nur in höherer Temperatur (140°, und zwar gleich vom Anfang an in dieser Temperatur) verschmilzt. Nach erfolgter Reaktion wird die Schmelze mit salzsäurehaltigem Wasser versetzt und der Rückstand nach der Abtrennung der wäßrigen Schichte der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Nach dem Abtreiben des gebildeten Acenaphthens wird der Rückstand mit Alkohol extrahiert. Aus den erhaltenen Auszügen scheidet sich ein kristallinischer, bräunlicher Niederschlag ab, den man mehrmals aus Alkohol unter Kochen der heiß gesättigten Lösungen mit Tierkohle umkristallisiert. Die Substanz bildet lange, farblose, glänzende Nadeln vom Schmp. 195°. Sie zeichnet sich durch schwere Löslichkeit in Alkohol, Ligroin, leichte dagegen in Benzol, Xylol aus. In kalter konz. Schwefelsäure löst sie sich mit orange-roter Farbe und grüner Fluoreszenz.

Analyse: 0.0988 g Subst., 0.2926 g CO<sub>2</sub>, 0.0563 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>. — Ber. C 80.67, H 5.92. — Gef. C 80.76, H 6.37.

## 2-7-Diacetoacenaphthen-diphenylhydrazon

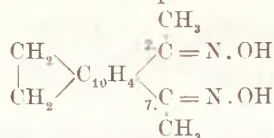


0.5 g 2-7-Diacetoacenaphthen und 1 g Phenylhydrazin, gelöst in einer kleinen Menge Eisessig, werden etwa eine halbe Stunde lang am Sandbad zum Sieden erhitzt. Nach Erkalten der Reaktionsmasse scheidet sich das Reaktionsprodukt aus. Man kristallisiert es aus schwerem Ligroin um. Gelbe Nadeln vom Schmp. 214°.

Analyse: 0.0925 g Sbst., 10.2 ccm N (17°, 758 mm).

C<sub>28</sub>H<sub>28</sub>N<sub>4</sub>. — Ber. N 13.39. — Gef. N 12.95.

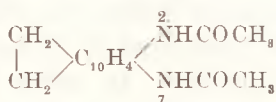
## 2-7-Diacetoacenaphthen-dioxim



Die Lösung von 2 g 2-7-Diacetoacenaphthen in etwa 25 ccm Alkohol wird mit 3.6 g Hydroxylaminchlorhydrat und 3 g Natriumhydroxyd, gelöst in einer kleinen Menge Wasser, versetzt. Man erhitzt das Gemisch 4 Stunden lang am Wasserbad, versetzt es nach dem Erkalten mit verd. Salzsäure und kristallisiert das ausgeschiedene Produkt aus Toluol. Hellgelbe Nadelchen vom Schmp. 223—224°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer dagegen in Ligroin, Benzol und Toluol.

Analyse: 0.0940 g Sbst., 8.6 ccm N (23°, 745 mm).  
 $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$ . — Ber. N 10.44. — Gef. N 10.34.

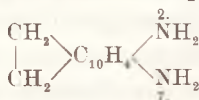
## 2-7-Diacetodiamino-acenaphthen



2 g 2-7-Diacetoacenaphthen-dioxim werden in einer Mischung von Eisessig und Essigsäureanhydrid (1:1) gelöst und durch diese Lösung wird Chlorwasserstoffgas 3 Stunden lang geleitet. Man kristallisiert die abgeschiedene Substanz aus Eisessig um. Lange, farblose Nadeln vom Schmp. 329°. Sehr schwer löslich in den meisten organischen Mitteln.

Analyse: 0.0737 g Sbst., 6.8 ccm N (24°, 745 mm).  
 $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$ . — Ber. N 10.44. — Gef. N 10.40.

## 2-7-Diaminoacenaphthen



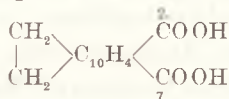
Diese Verbindung wurde aus dem eben beschriebenen Diacetodiamino-acenaphthen durch Verseifung erhalten, indem man die Substanz mit 6%iger Salzsäure längere Zeit kochte. Aus dem nach erfolgter Reaktion abgeschiedenen Chlorhydrat stellt



man durch Einwirkung von Sodalösung die freie Base dar. Sie bildet nach dem Umkristallisieren aus leichtem Ligroin hellgelbe Nadeln vom Schmp. 168—169°. Die Untersuchung erwies ihre Identität mit dem neuerdings von G. T. Morgan und H. A. Harrison beschriebenen 2-7-Diaminoacenaphthen<sup>1)</sup>.

Analyse: 0.0663 g Sbst., 9 ccm N (23°, 744 mm).  
 $C_{12}H_{12}N_2$ . — Ber. N 15.21. — Gef. N 15.32.

### 2-7-Acenaphthen-dicarbonsäure



1 g 2-7-Diacetoacenaphthen wird mit 200 ccm 3<sup>o</sup>/<sub>o</sub>-iger alkalischer Lösung von Natriumhypochlorit 3—4 Stunden lang gekocht. Nachdem die Substanz sich gelöst hat, wird die Lösung filtriert und mit Salzsäure angesäuert. Man kristallisiert den abgeschiedenen Niederschlag der gebildeten Säure aus Alkohol um. Hellgelbe, fast farblose Nadeln vom Schmp. 355° (u. Zers.).

Analyse: 0.0920 g Sbst., 0.2328 g CO<sub>2</sub>, 0.0384 g H<sub>2</sub>O.  
 $C_{14}H_{10}O_4$ . — Ber. C 69.40, H 4.16. — Gef. C 69.01, H 4.67.

Kraków. Universitätsinstitut f. org. Chemie.

<sup>1)</sup> J. Soc. Chem. Ind. **49**, 416 T (1930).

*O ketonach, pochodnych propionylowych acenafteanu. Synteza  $\alpha$ - $\alpha$ -dwupropionyloacenafteanu. — Zur Kenntnis der Propionylderivate des Acenaphthens. Synthese des  $\alpha$ - $\alpha$ -Dipropionylacenaphthens.*

Note

de MM. *K. DZIEWOŃSKI* m. t. et *J. MOSZEW*,

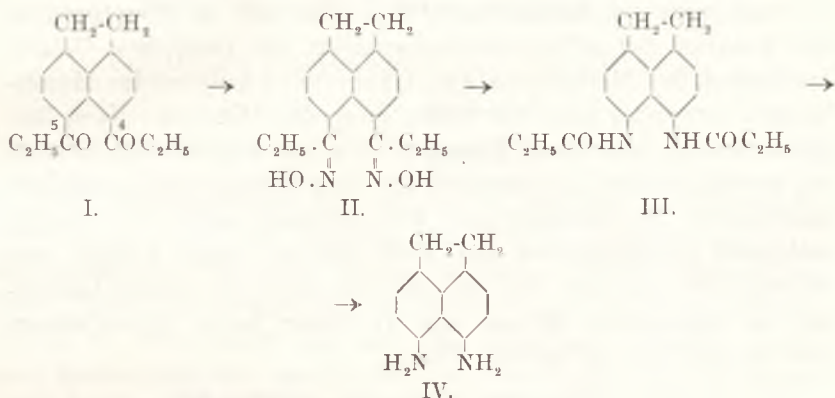
présentée dans la séance du 20 Mars 1931.

Bei weiterem, eingehenderem Studium der Einwirkung von Propionylchlorid auf Acenaphthen in Gegenwart von Aluminiumchlorid stellten wir fest, daß sich bei dieser Reaktion, außer dem letztthin an dieser Stelle <sup>1)</sup> von uns beschriebenen Produkt, dem  $\alpha$ -Propionylacenaphthen (farblose Säulen vom Schmp. 69—70°), noch eine andere Verbindung, und zwar ein Dipropionylderivat des Acenaphthens bildet (I, lange, weiße Nadeln vom Schmp. 122—123°). Dieses Diketon unterscheidet sich von dem erstgenannten Körper durch seine beträchtlich schwerere Löslichkeit in organischen Mitteln. Mit Pikrinsäure bildet es ein beständiges Pikrat (orange-rote Nadeln vom Schmp. 129°). Es gelang uns den Körper in den nach der Kristallisation des Monoketons aus Alkohol zurückbleibenden Mutterlaugen aufzufinden und ihn daraus zu isolieren.

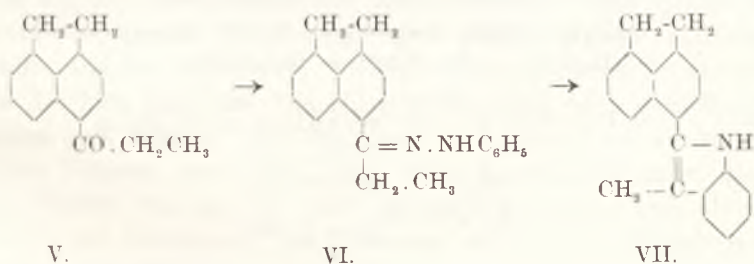
Das Dioxim des Diketons (II, farblose Nadeln vom Schmp. 143°) wurde von uns durch Einwirkung von Chlorwasserstoffgas in Gegenwart von Essigsäureanhydrid zuerst in das Dipropionyl-diamino-acenaphthen (III, Nadeln vom Schmp. 181—182°), dann durch Verseifung des letztgenannten Körpers in das in der Li-

<sup>1)</sup> K. Dziewoński und J. Moszew. Über das Äthyl- $\alpha$ -acenaphthylketon ( $\alpha$ -Propionylacenaphthen). Dieses Bulletin, 1931. S. 158.

teratur bekannte 4-5-Diaminoacenaphthen<sup>1)</sup> (IV, hellgelbe Nadeln vom Schmp. 160<sup>0</sup>) umgewandelt. Auf diese Weise konnte festgestellt werden, daß die Propionylgruppen die  $\alpha$ - $\alpha$  bzw. 4—5 Stellung im Acenaphthenkomplex einnehmen und daß die untersuchte Verbindung also das Diäthyl- $\alpha$ - $\alpha$ -acenaphthyldiketon (I, 4-5-Dipropionylacenaphthen) darstellt.

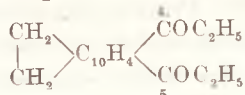


Bei weiteren Versuchen mit dem bereits in unserer ersten Mitteilung über dieses Thema beschriebenen 4-Propionylacenaphthen wurde in dieser Arbeit noch die Umwandlung seines Phenylhydrazons studiert, und zwar unter Einwirkung von Chlorwasserstoffgas in alkoholischer Lösung. Als Reaktionsprodukt (V  $\rightarrow$  VI  $\rightarrow$  VII) erhielten wir das  $\beta$ -Methyl- $\alpha$ -[ $\alpha'$ -acenaphthyl]-indol (hellgrüne, linsenförmige Nadeln vom Schmp. 179<sup>0</sup>). Diese Verbindung liefert mit Pikrinsäure ein wegen seiner intensiven Färbung charakteristisches Pikrat (braunschwarze, metallisch glänzende, rhombische Täfelchen vom Schmp. 148<sup>0</sup>).



<sup>1)</sup> F. Sachs und G. Mosebach. Ber. d. D. chem. Ges. **44**, (1911) 2860.

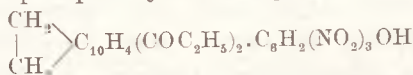
## Beschreibung der Versuche.

 $\alpha$ - $\alpha$ -Dipropionylacenaphthen

Bei der Einwirkung von Propionylchlorid auf Acenaphthen in Gegenwart von Aluminiumchlorid bildet sich als Hauptprodukt der Reaktion das  $\alpha$ -Propionylacenaphthen. Die nach dem Umkristallisieren des Monoketons aus Alkohol zurückbleibenden Mutterlaugen verwendet man zur Gewinnung des Diketons. Nach längerem Stehen, bezw. nach Einengen derselben scheidet sich nämlich ein kristallinischer, hauptsächlich aus dem Dipropionylacenaphthen bestehender Niederschlag aus. Die Substanz wird aus Alkohol mehrmals umkristallisiert und stellt farblose, lange Nadeln vom Schmp. 122—123° dar. Sie zeichnet sich durch die leichte Löslichkeit in organischen Mitteln aus. In kalter konz. Schwefelsäure löst sie sich mit gelbgrüner Farbe.

Analyse: 0.1055 g Sbst., 0.3137 g  $\text{CO}_2$ , 0.0640 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

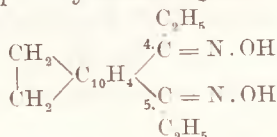
$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_2$ . — Ber. C 81.20, H 6.77. — Gef. C 81.09, H 6.79.

 $\alpha$ - $\alpha$ -Dipropionylacenaphthen-Pikrat

Heiß gesättigte, alkoholische Lösungen von etwa gleichen Gewichtsmengen von Dipropionylacenaphthen und Pikrinsäure werden zusammengeworfen. Das Gemisch wird kurze Zeit zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten scheidet sich das gebildete Pikrat kristallinisch ab. Es stellt nach dem Umkristallisieren aus Alkohol orangefarbene Nadeln vom Schmp. 129° dar.

Analyse: 0.1067 g Sbst., 8.4 ccm N (21°, 736 mm).

$\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_9$ . — Ber. N 8.48. — Gef. N 8.85.

 $\alpha$ - $\alpha$ -Dipropionylacenaphthen-dioxim

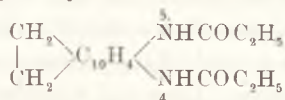
Die heiß gesättigte Lösung von 3 g  $\alpha$ - $\alpha$ -Dipropionylacenaphthen in Alkohol wird mit 3 g Hydroxylaminchlorhydrat und 5 g

Kaliumhydroxyd, gelöst in einer kleinen Menge Wasser, versetzt und 2—3 Stunden lang sieden gelassen. Man filtriert das ausgeschiedene Produkt, wäscht es mit Wasser durch und kristallisiert es nach dem Trocknen aus Xylol um. Farblose Nadeln vom Schmp. 143°.

Analyse: 0·0863 g Subst., 7·2 ccm N (20°, 743 mm).

$C_{18}H_{20}N_2O_2$ . — Ber. N 9·46. — Gef. N 9·50.

### $\alpha$ - $\alpha$ -Dipropionyldiamino-acenaphthen

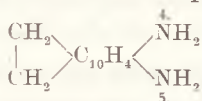


Man leitet durch die Lösung von 2 g  $\alpha$ - $\alpha$ -Dipropionylacenaphthen-dioxim in 20 ccm Eisessig und 10 ccm Essigsäureanhydrid im Laufe von etwa einer Stunde trockenes Chlorwasserstoffgas. Nach dieser Zeit scheidet sich ein farbloser, kristallinischer Niederschlag ab. Man wäscht ihn auf dem Filter mit Eisessig durch und kristallisiert ihn aus Benzol um. Die so gereinigte Substanz stellt farblose, lange, seidenglanzende Nadeln vom Schmp. 181—182° dar.

Analyse: 0·1053 g Subst., 8·6 ccm N (20°, 741 mm).

$C_{18}H_{20}O_2N_2$ . — Ber. N 9·46. — Gef. N 9·27.

### $\alpha$ - $\alpha$ -Diaminoacenaphthen

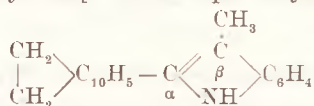


2 g  $\alpha$ - $\alpha$ -Dipropionyldiamino-acenaphthen werden 3—4 Stunden lang mit 100 ccm 10%iger kochender Salzsäure behandelt. Man trennt hierauf das kristallinisch ausgeschiedene Chlorhydrat des Diamins ab, löst es in einer geringen Menge Wasser und man scheidet aus der erhaltenen, filtrierten Lösung durch Zusatz von Soda die freie Base aus. Der Niederschlag wird nach dem Durchwaschen mit Wasser und Trocknen im Vakuum aus leicht siedendem Ligroin bzw. 50%igem Alkohol umkristallisiert. Hellgelbe Nadeln vom Schmp. 160°. Die Substanz erwies sich als mit dem in der Literatur<sup>1)</sup> beschriebenen  $\alpha$ - $\alpha$ - (= 4-5)-Diaminoacenaphthen identisch.

<sup>1)</sup> a. a. O.

Analyse: 0.1003 g Subst., 13.6 ccm N (20°, 736 mm).  
 $C_{12}H_{12}N_2$ . — Ber. N 15.22. — Gef. N 15.30.

$\beta$ -Methyl- $\alpha$ -[ $\alpha'$ -acenaphthyl]-indol



Durch Aufschlammung von 3 g  $\alpha$ -Propionylacenaphthenphenylhydrazon in 25 ccm abs. Alkohol wird trockenes Chlorwasserstoffgas in raschem Strom geleitet. Das Gemisch reagiert unter Selbsterwärmung und die Substanz geht in Lösung. Aus der zuerst völlig klaren Lösung scheidet sich nach 15—30 Minuten dauernder Einwirkung ein aus dem Reaktionsprodukt und Salmiak bestehender Niederschlag ab. Man filtriert ihn, wäscht mit Wasser mehrmals nach, trocknet und kristallisiert ihn aus Eisessig um. Hellgrüne, linsenförmige Nadeln vom Schmp. 179°. Die Substanz zeichnet sich durch schwere Löslichkeit in Alkohol, Ligroin, leichte in Eisessig, Chloroform und Benzol aus. In kalter konz. Schwefelsäure löst sie sich mit dunkelgelber Farbe und lebhaft grüner Fluoreszenz.

Analyse: 0.1063 g Subst., 4.9 ccm N (20°, 733 mm).  
 $C_{21}H_{17}N$ . — Ber. N 4.95. — Gef. N 5.18.

$\beta$ -Methyl- $\alpha$ -[ $\alpha'$ -acenaphthyl]-indol-dipikrat  
 $C_{21}H_{17}N \cdot 2C_6H_2(NO_2)_3OH$

1 g  $\beta$ -Methyl- $\alpha$ -acenaphthyl-indol, in 30 ccm siedendem Alkohol suspendiert, wird mit 2.6 g Pikrinsäure versetzt. Man erwärmt hierauf das Gemisch etwa eine halbe Stunde lang. Die zuerst aufgeschlemmte Substanz geht in dem Maße, wie sie sich in das Pikrat umwandelt, in Lösung. Nach dem Erkalten des Gemisches scheidet sich das Reaktionsprodukt kristallinisch aus. Man reinigt es durch Umkristallisieren aus abs. Alkohol oder Benzol. Es stellt schwarze, bezw. braunschwarze, metallisch glänzende, rhombische Täfelchen vom Schmp. 148° dar.

Analyse: 0.0988 g Subst., 11.7 ccm N (15°, 743 mm).  
 $C_{33}H_{23}N_7O_{14}$ . — Ber. N 13.22. — Gef. N 13.53.

Kraków, Organ. chem. Laboratorium der Universität.

*O mikrokalorymetrze adiabatycznym, przystosowanym do pomiarów ciepła właściwego substancyj stałych i ciekłych. Sur un microcalorimètre adiabatique, adapté aux mesures de la chaleur spécifique des substances solides et liquides.*

Note

de M. W. ŚWIĘTOSŁAWSKI m. t., M<sup>me</sup> M. RYBICKA et M<sup>me</sup> W. SOŁODKOWSKA,

présentée dans la séance du 4 Mai 1931.

En 1927 M. W. Świątosławski et M<sup>me</sup> A. Dorabialska ont décrit la construction d'un microcalorimètre adiabatique, adapté aux mesures de la chaleur de formation de substances radioactives <sup>1)</sup>. Ce calorimètre ressemblait à la bombe de Berthelot. A l'intérieur de cette bombe se trouvait le microcalorimètre proprement dit qui consistait en un petit bloc en métal, suspendu par deux fils isolants. A l'intérieur de ce bloc on plaçait la substance radioactive. La bombe elle-même était placée dans un grand récipient, contenant environ 25 litres d'eau. Cette eau était agitée par un courant d'air arrivant par un tube du côté du fond du récipient. La température de l'eau, et par conséquent celle de la bombe qui contenait le microcalorimètre, était mesurée à l'aide d'un thermomètre calorimétrique ou d'un ultrathermomètre qui permettait de mesurer la température avec une précision de 0.0001°.

La bombe calorimétrique et le microcalorimètre étaient reliés par un couple thermo-électrique dont les deux bornes étaient attachées à un galvanomètre de précision. On effectuait la mesure de la manière suivante. On chauffait ou on refroidissait le récipient qui contenait le microcalorimètre, de façon que l'aiguille du galvanomètre fut ramenée au zéro. Ce moment était considéré

<sup>1)</sup> Roczniki Chemji, 7, 9 (1927).

comme commencement de la mesure. Comme la substance radioactive produit de la chaleur d'une manière continue, il est nécessaire de chauffer le récipient avec une vitesse déterminée, pour que l'aiguille du galvanomètre reste toujours au zéro. Si la vitesse de la chauffe du récipient est de  $\Delta t$  degrés par heure, le calorimètre est chauffé avec la même vitesse et l'accroissement de la température du microcalorimètre sera  $\Delta t$  par heure. On détermine la chaleur produite par une substance radioactive en multipliant l'accroissement de la température  $\Delta t$  par la valeur calorifique du microcalorimètre  $K$ :

$$\Delta Q = K \Delta t.$$

M<sup>lle</sup> Dorabialska a appliqué l'appareil en question pour mesurer des effets thermiques produits par des substances et des minéraux radioactifs. Nous avons appliqué récemment la même méthode pour examiner des effets thermiques causés par différents phénomènes physico-chimiques. Le champ des applications de l'appareil étant devenu plus vaste, il a fallu perfectionner la méthode des recherches elle-même, ainsi qu'examiner les erreurs accidentelles ou systématiques pouvant être commises à cause d'actions secondaires ayant lieu dans le calorimètre. Ainsi une partie de la chaleur est cédée par le microcalorimètre à l'air contenu à l'intérieur, entre le microcalorimètre et le vase qui le renferme. D'autre part il peut arriver qu'une certaine quantité de chaleur soit perdue à cause de l'évaporation de l'eau contenue dans la substance examinée ou condensée sur les parois du microcalorimètre. Enfin il peut arriver qu'une réadsorption de vapeur se produise causant une augmentation apparente de la chaleur dégagée dans le calorimètre. En outre il a fallu examiner en détail les conditions générales dans lesquelles doivent être effectuées les mesures au moyen du microcalorimètre adiabatique. Il faut remarquer que notre appareil diffère considérablement des autres appareils adiabatiques, et de même les réactions thermiques que nous avons examinées diffèrent de celles qui ont été examinées au moyen des microcalorimètres qu'on avait employés auparavant. En effet on a effectué récemment beaucoup de recherches où il s'agissait de déterminer de très petites variations de la température. Sous ce rapport on a perfectionné considérablement la technique de l'exécution des mesures de ce genre. Ainsi M. Lange



a construit il y a peu de temps un calorimètre adiabatique avec plus d'un millier de couples thermo-électriques <sup>1)</sup>. A l'aide de cet appareil il a pu mesurer la chaleur de dissolution de solutions très diluées. L'expérience consistait à mesurer des accroissements de la température de  $4 \cdot 10^{-6}$  à  $6 \cdot 10^{-6}$  de degré. Malgré la ressemblance apparente des deux méthodes adiabatiques, celle du microcalorimètre adiabatique diffère considérablement en principe de la méthode appliquée par M. Lange. Dans les mesures de la chaleur de dissolution de solutions diluées on opère avec des quantités de substances considérables et la valeur calorifique du calorimètre est relativement grande; la marche du phénomène ne dure que peu de temps. Au contraire notre calorimètre adiabatique a des dimensions peu considérables et sa valeur calorifique est relativement très petite. D'autre part les phénomènes thermiques que nous examinons durent longtemps pour la plupart. Pour cette raison, les facteurs qui ne jouent aucun rôle, ou tout au moins un rôle peu important, dans les autres mesures calorimétriques, ont une influence considérable dans nos mesures et peuvent même les fausser complètement.

### Correction pour la chaleur cédée par le calorimètre à l'air ambiant.

Considérons un microcalorimètre sphérique  $A$ , renfermé dans un récipient  $P$  ayant la même forme. Supposons que le rayon du microcalorimètre soit  $r$  et celui du récipient  $R$ . Soit  $\Delta t$  l'accroissement de la température par heure et  $K$  la valeur calori-



Fig. 1.

fique du microcalorimètre; alors la chaleur dégagée par heure  $\Delta Q$  sera  $\Delta Q = K \cdot \Delta t$ . Comme le récipient qui renferme le calori-

<sup>1)</sup> K. Lange. Zs. f. phys. Ch., **148**, 161 (1930); **149**, 51 (1930).

mètre est placé dans un vase rempli d'eau et ce dernier est chauffé à l'extérieur avec la même vitesse que celle avec laquelle le microcalorimètre s'échauffe à la suite de la réaction thermique examinée, il ne reste plus que l'air soit chauffé avec la même vitesse. Il reçoit la chaleur nécessaire en même temps du récipient qui renferme le microcalorimètre et du microcalorimètre lui-même. On peut supposer que la quantité de chaleur cédée par le microcalorimètre et par le récipient sont proportionnelles aux surfaces de ces deux objets. Puisque le volume  $v$  de l'air (ou d'un autre gaz) est égal à  $4\pi/3(R^3 - r^3)$ , on calcule la masse de l'air (ou d'un autre gaz quelconque), lorsqu'on connaît la pression  $p$  à l'intérieur de l'appareil (d'ordinaire la pression  $p$  est égale à celle de l'atmosphère, mais on peut aussi travailler avec une pression quelconque). Si  $d$  désigne la densité et  $c_v$  la chaleur spécifique du gaz, la chaleur absorbée par celui-ci est

$$q = v \cdot c_v \cdot d \cdot \Delta t \text{ cal./heure.}$$

D'après notre hypothèse la quantité de chaleur  $\Delta q$ , cédée par le microcalorimètre, est:

$$\Delta q = \frac{q \cdot 4\pi r^2}{4\pi(R^2 + r^2)} = \frac{q r^2}{R^2 + r^2} = \frac{d \cdot c_v \cdot \Delta t \cdot \frac{4}{3}\pi(R^3 - r^3)r^2}{R^2 + r^2}.$$

Il est commode d'exprimer cette correction en pourcentages de la quantité totale de chaleur  $\Delta Q$ , dégagée à la suite du phénomène étudié:

$$\Delta Q = k \cdot \Delta t \quad p\% = \frac{100 \cdot \Delta q}{\Delta Q}.$$

Donc:

$$p\% = 418.6 \frac{d \cdot c_v \cdot (R^3 - r^3)r^2}{K \cdot (R^2 + r^2)}.$$

Si le calorimètre contient de l'air sous la pression d'une atmosphère, nous avons:

$$p\% = 0.1079 \frac{(R^3 - r^3)r^2}{(R^2 + r^2)K}.$$

Si la chaleur spécifique moyenne du microcalorimètre pesant  $m$  gr. est  $c_k$ , nous avons:

$$p\% = \frac{418.6 \cdot d \cdot c_v \cdot (R^3 - r^3)r^2}{m \cdot c_k \cdot (R^2 + r^2)}.$$

ou bien, quand l'appareil est rempli d'air sous la pression atmosphérique:

$$p^0/0 = 0.1079 \frac{(R^3 - r^3)r^2}{(R^2 + r^2)m \cdot c_k}$$

Puisqu'en général les erreurs systématiques ne doivent pas dépasser  $\pm 0.1\%$ , il est nécessaire d'introduire la correction dont il a été question, lorsque la valeur  $p$  est plus grande que  $0.1\%$ . Dans la plupart des mesures que nous avons exécutées, la correction  $p$  est plus petite, c'est pourquoi elle peut être négligée.

Pour un calorimètre cylindrique dont la hauteur est  $h$  et le rayon de la base  $r$ , la même correction s'exprime par la formule:

$$p^0/0 = 0.0811 \frac{(\frac{1}{3}R^3 - hr^2)(hr + r^2)}{(2R^2 + hr + r^2)m \cdot c_k}$$

Nous donnons ci-dessous deux exemples pour les deux types de calorimètres.

1) Calorimètre sphérique en argent:  $R = 5$  cm.,  $r = 2$  cm.,  $m \cdot c_k = 18.7$  cal.

$$p^0/0 = \frac{0.1079 \cdot (5^3 - 2^3)2^2}{(5^2 + 2^2)} = 0.093.$$

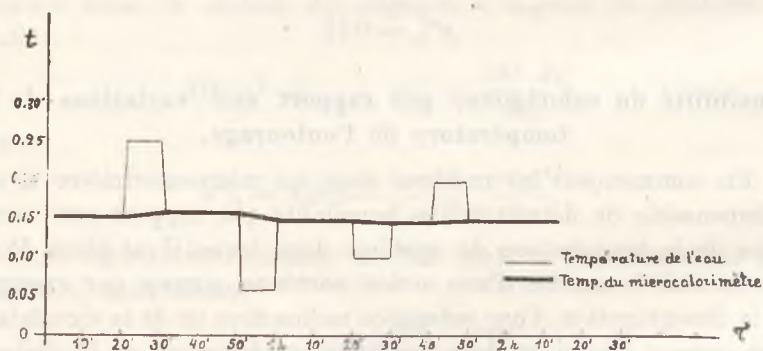
2) Calorimètre cylindrique en aluminium:  $R = 5$  cm.,  $h = 4.3$  cm.,  $r = 1.3$ ,  $K = 13.2$  cal.

$$p^0/0 = 0.12.$$

### Sensibilité du calorimètre par rapport aux variations de la température de l'entourage.

En commençant les mesures avec un microcalorimètre il est indispensable de déterminer sa sensibilité par rapport aux variations de la température du système dans lequel il est placé. Pour cela on suit la marche d'une action continue, comme par exemple de la désagrégation d'une substance radioactive ou de la circulation d'un courant électrique dans une spirale, dégageant de la chaleur. On effectue trois séries de mesures: 1) on observe la marche adiabatique dans la mesure du possible de l'action, 2) on répète la même expérience en maintenant la température du système à une température inférieure à celle du microcalorimètre de plusieurs millièmes de degré, et 3) on répète l'expérience, la température

du système étant supérieure à celle du microcalorimètre. Il est évident qu'il faut pour cela que l'aiguille du galvanomètre reste au zéro dans la première expérience, que dans la seconde il y ait une déviation de quelques divisions par ex. à gauche, dans la troisième expérience une déviation à droite. La comparaison des valeurs des accroissements de la température  $\Delta t$  montre quelle est l'influence d'une marche non adiabatique de l'action. On peut examiner la sensibilité du microcalorimètre encore d'une autre manière. On réalise l'égalité de la température du récipient rempli d'eau et de celle du microcalorimètre (l'aiguille du galvanomètre est alors au zéro) et ensuite on chauffe ou l'on refroidit le récipient rempli d'eau, aussi rapidement que possible, d'une fraction de degré (p. ex. de  $0.100^\circ \text{C}$ ). Après avoir maintenu pendant quelque temps cette différence de température entre le microcalorimètre et le système qui le renferme, on revient à l'état initial (l'aiguille du galvanomètre doit revenir au zéro). En comparant la température que le thermomètre indique alors avec celle qui avait lieu au commencement de l'expérience, on peut déduire la sensibilité de l'appareil par rapport à la différence des températures qu'on a établie entre le microcalorimètre et le système dans lequel il était contenu. Nous avons constaté qu'une différence d'un dixième de degré pendant 10 min. produit dans notre appareil un accroissement de la température de  $0.08^\circ \text{C}$ .



### Distribution de la température dans le microcalorimètre.

Des considérations d'ordre général concernant la distribution de la température dans l'ensemble du microcalorimètre nous amènent à la conclusion que cette distribution est une fonction de la

quantité de chaleur dégagée en l'unité de temps, du genre de matériel dont est fait le microcalorimètre, enfin de la forme de ce dernier. Si nous supposons que la substance qui dégage de la chaleur est placée au centre d'un bloc en métal, il est clair qu'un état d'équilibre sera atteint après un certain temps: les couches superficielles auront la température la plus basse, si la substance dégage de la chaleur, ou la plus élevée, si elle absorbe de la chaleur (évaporation). La température croît (ou décroît) à mesure que les couches considérées se trouvent plus près du centre du microcalorimètre et elle atteint un maximum (ou un minimum) au centre.

Quand nous désirons que la marche du phénomène dans l'appareil soit adiabatique, il faut que la température à la surface du microcalorimètre soit à chaque moment égale à celle de la surface intérieure du vase qui le contient, c'est-à-dire à celle du système entier dans lequel le calorimètre est placé. Il est clair que toutes les couches se chauffent avec la même vitesse, c'est-à-dire si la distribution de la température à un moment donné est représentée par une courbe  $t_0t_1$ , et si  $\Delta t$  désigne l'accroissement de la tempé-

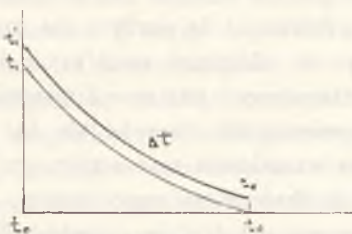


Fig. 2.

rature par heure, la distribution de la température après une heure sera représentée par la courbe  $t'_0t'_1$ , dont le trajet est parallèle à celui de la première. Cette condition n'est pas remplie lorsque l'équilibre thermique n'a pas existé au moment où les mesures commencent. Ces considérations prouvent qu'il faut que l'une des bornes du couple thermo-électrique soit placée aussi près que possible de la surface du microcalorimètre sphérique. Cette condition étant remplie, la marche adiabatique du phénomène est assurée, si pendant la mesure le galvanomètre n'accuse pas l'existence d'un courant électrique. Dans les constructions les plus récentes nous tenons compte de cette condition, quoique nous n'avons

pas trouvé d'erreur en travaillant avec des appareils dans lesquels la soudure du couple thermo-électrique se trouvait dans une couche un peu plus éloignée de la surface du microcalorimètre. Il se peut qu'à cause de la bonne conductibilité de l'argent et du cuivre on n'ait pas remarqué de différences appréciables des températures et que la marche adiabatique n'ait pas été troublée.

### Influence d'une perte ou d'une adsorption d'humidité.

Le calcul montre qu'une perte ou une adsorption de quantités d'humidité même insignifiantes par la surface du microcalorimètre ou par une partie du système quelconque en contact avec lui exerce une influence très considérable sur les résultats des mesures. Cette circonstance doit être prise en considération dans toutes les expériences dans lesquelles de très petites quantités de substance dégagent de petites quantités de chaleur. Même si on a éloigné les dernières traces de vapeur d'eau ou d'une autre substance quelconque de l'intérieur de l'appareil, une réadsorption des vapeurs adhérant à la surface intérieure du récipient qui renferme le microcalorimètre par la surface de ce dernier, ou vice versa, celle des vapeurs adhérant à la surface du microcalorimètre par la surface intérieure du récipient, peut avoir lieu. Ce phénomène est accompagné certainement par une diminution ou par une augmentation de l'accroissement cherché de la température. Ainsi supposons que nous examinons une action qui dégage  $K\Delta t$  calories par heure. Si la chaleur de vaporisation de l'eau à la température de l'expérience est  $l$  et la quantité d'eau évaporée est  $a$ , l'expérience nous donnera un accroissement apparent  $\Delta t'$ :

$$K\Delta t' = K\Delta t - l.a,$$

donc  $\Delta t' < \Delta t$ .

Puisque dans la plupart des expériences qui ont été effectuées au moyen de notre appareil la quantité de chaleur est comprise dans les limites de 0.1 à 1 cal. par heure, et puisque l'erreur de l'expérience ne doit pas dépasser  $\pm 0.4\%$ , il est évident que la valeur  $l.a$  ne doit pas être plus grande que 0.0005 à 0.005 cal. Ceci correspond à une quantité d'eau de 0.0001 à 0.001 gr. qui suffit pour exercer une influence nuisible apercevable sur les résultats de nos mesures. Dans le cas d'autres substances et en particulier celui de substances organiques utilisées comme dissolvants, l'in-

fluence nuisible produite par l'évaporation ou par l'adsorption de ces substances est moins considérable, car la chaleur de vaporisation de la plupart des substances organiques est trois à cinq fois plus petite que celle de l'eau. On peut faire les mêmes remarques au sujet du phénomène d'adsorption superficielle des gaz et des vapeurs, puisque la chaleur d'adsorption est du même ordre de grandeur que celle de la vaporisation. La seule différence consiste en ce que, lorsqu'il s'agit de vaporisation, le calorimètre perd de la chaleur, alors que lorsqu'il s'agit d'adsorption, l'accroissement de la température est plus grand que celui qui est produit par le phénomène examiné.

### Contrôle supplémentaire des mesures.

Les phénomènes secondaires dont nous venons de parler exigent presque toujours des expériences de contrôle. Celles-ci consistent en un changement des conditions de l'expérience. Le plus souvent on peut appliquer trois moyens de contrôle: 1) un changement de la durée de l'expérience, 2) un changement de la masse du calorimètre, 3) un changement de la quantité de substance produisant la chaleur.

Puisque la précision d'une mesure calorimétrique dépend des conditions de l'expérience, il arrive souvent que la variation de ces conditions a une influence nuisible au point de vue de la précision. C'est pourquoi on exécute quelquefois plusieurs séries de mesures, parmi lesquelles une seule correspond aux conditions les plus favorables, les autres contiennent des erreurs plus considérables et peuvent être considérées seulement comme mesures de contrôle. C'est pourquoi aussi les nombres obtenus dans ces dernières séries peuvent être rejetés dans les calculs de la valeur moyenne. Quoi qu'il en soit, les différences entre les résultats des mesures de contrôle ne doivent pas être plus grandes que l'erreur moyenne calculée pour toutes les expériences exécutées dans les conditions moins favorables. Les remarques que nous venons de faire sont bien importantes, surtout lorsque l'objet de la mesure est un petit animal, placé dans le microcalorimètre. La quantité de vapeur dégagée par cet animal peut provoquer des complications bien considérables.

L'erreur des mesures calorimétriques est contenue le plus souvent dans les limites de 0·3 à 0·5%, pourtant dans des cas particuliers elle s'élève jusqu'à 1·0 ou 1·5%.

## Le microcalorimètre adapté à la détermination de la chaleur spécifique des substances solides ou liquides.

(Déterminations exécutées par M<sup>me</sup> M. Rybicka).

Le microcalorimètre que nous utilisons pour les mesures de la chaleur spécifique de diverses substances a une construction simplifiée par rapport à celui de M<sup>me</sup> Dorabialska, adapté aux mesures radiologiques. Au lieu d'un bloc en métal ressemblant à la bombe calorimétrique de Berthelot, nous utilisons un

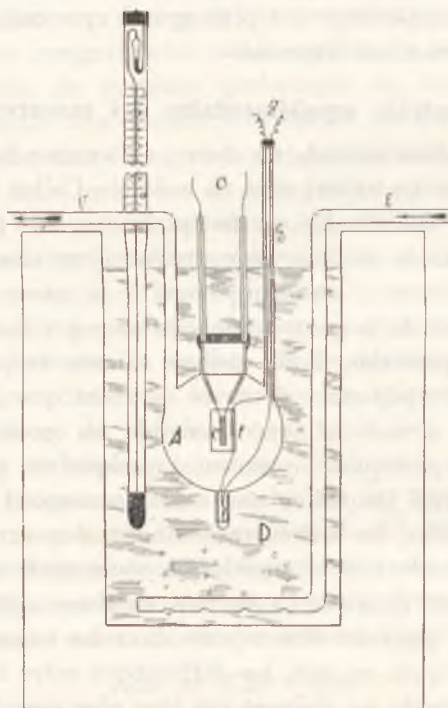


Fig. 3.

réceptier en verre ou en tôle de cuivre. On place le microcalorimètre contenant la substance examinée dans ce réceptier. Le réceptier lui-même est placé dans un autre réceptier *D* contenant une grande quantité d'eau. On agite l'eau par un courant d'air qui pénètre par le tube *E*, se trouvant dans la partie inférieure de *D*. Ce tube est troué pour que l'air se partage en petites bulles. La fig. 3 montre la disposition de l'appareil.



Pour s'assurer que l'appareil fonctionne bien, on a exécuté une série de mesures dans lesquelles un courant électrique passant par une spirale en constantan produisait de la chaleur. On a obtenu les meilleurs résultats lorsque l'accroissement de la température était égal à 0.200—0.300° C., ce qui correspondait à une quantité de chaleur de 0.50 à 0.75 calories par heure. Les expériences dans lesquelles on avait chassé l'air contenu entre le microcalorimètre et le récipient *A* n'ont pas été meilleures au point de vue des résultats. Avant de commencer la mesure, on faisait passer le courant électrique et on le maintenait constant pendant toute la durée de l'expérience. Nous n'avons commencé la mesure qu'après que l'équilibre thermique dans le calorimètre fut établi. Une heure de chauffage préalable suffisait d'ordinaire pour que la distribution de la température dans le microcalorimètre, correspondant au régime permanent, fut atteinte.

Les mesures ont été effectuées dans un calorimètre d'aluminium, ayant la forme d'un cylindre de 3 centimètres de hauteur et de 2 centimètres de diamètre de base. La spirale consistait en un fil de constantan de 0.2 mm. de diamètre et de 50 centimètres de longueur. Sa résistance électrique était égale à 14 ohms environ.

Le tableau I contient les résultats des mesures comparatives de l'effet de Joule dans ce microcalorimètre. *K* désigne la valeur calorifique du microcalorimètre.  $Q_1$ , la chaleur calculée ( $Q_1 = 0.24 i^2 r t$ ), *Q* la chaleur mesurée dans le calorimètre ( $Q = K \Delta t$ ),  $\Delta t$  l'accroissement de la température par heure.

TABLEAU I.

<i>K</i>	<i>i</i> amp.	$Q_1$	<i>Q</i>	<i>t</i>	<i>E</i>
1.2605	0.00902	0.9841	0.9756	0.774	-0.8°/e
1.2605	0.00700	0.5927	0.5887	0.467	-0.6°/e
1.3819	0.00600	0.3794	0.3814	0.276	+0.5°/e
1.2605	0.00480	0.2787	0.2811	0.223	+0.8°/e
1.3819	0.00503	0.2666	0.2695	0.195	+1.0°/e
1.3819	0.00398	0.1631	0.1658	0.120	+1.6°/e

Les données contenues dans le tableau montrent qu'on obtient les meilleurs résultats de la mesure en chauffant le microcalorimètre avec une vitesse de 0.25 à 0.45° C. par heure, ce qui correspond dans notre cas à une quantité de chaleur égale à 0.35—0.66 cal./heure.

## Détermination de la chaleur spécifique de l'aluminium et de la pyridine.

(Exécutée par M<sup>me</sup> W. Sołodkowska).

Dans ces recherches nous nous sommes servis de deux microcalorimètres adiabatiques qui contenaient deux spirales dans lesquelles circulaient des courants électriques ayant la même intensité. L'un de ces calorimètres était en argent ou en cuivre, l'autre

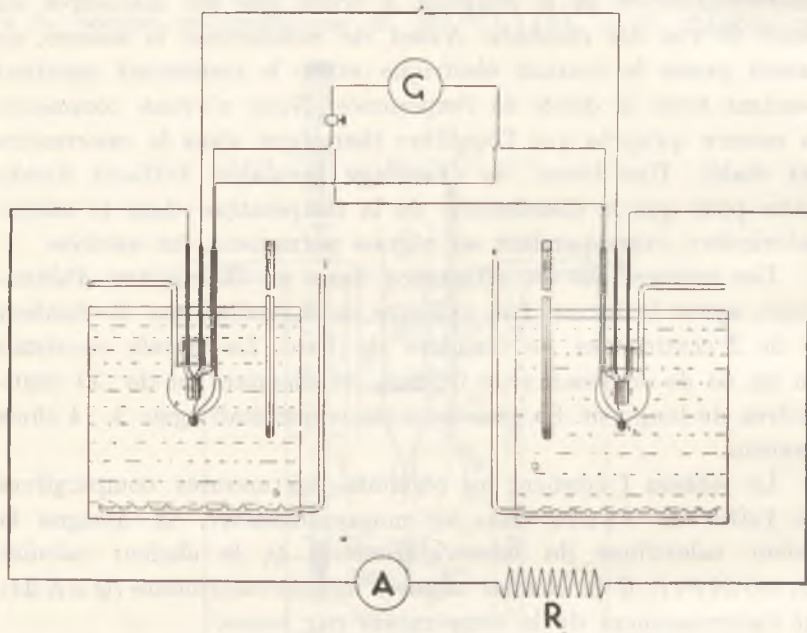


Fig. 4.

était fait avec la substance dont la chaleur spécifique devait être déterminée. Lorsqu'il s'agissait d'une détermination de la chaleur spécifique d'un liquide, le microcalorimètre correspondant était construit en feuille d'argent ou de cuivre et rempli de la substance examinée. On a déterminé les résistances  $R$  et  $R_1$  de deux spirales de constantan, pour calculer les valeurs de l'effet de Joule  $Q$  et  $Q_1$ , produites par le courant électrique dans les deux calorimètres. On a déterminé indépendamment, au moyen d'une mesure directe, le rapport des quantités  $Q$  et  $Q_1$ .

Le tableau II contient les mesures de la chaleur spécifique de l'aluminium à 17° C.

TABLEAU II.

$t_1$	$t_2$	$C_{17}$	Erreur moyenne
0.160	0.245	0.2146	0.05%
0.117	0.180	0.2137	
Moyenne 0.2142			

Pour prouver que la méthode est applicable aux déterminations de la chaleur spécifique des liquides, nous avons exécuté des mesures de la chaleur spécifique de la pyridine. Le tableau III contient les détails concernant cette mesure:

TABLEAU III.

$t_1$	$t_2$	$C_{17}$
0.153	0.298	0.4090
0.157	0.305	0.4109
0.156	0.304	0.4088
0.152	0.298	0.4052
0.162	0.315	0.4114
Moyenne 0.4090 $\pm$ 0.4%		

Les données qu'on trouve ci-dessus prouvent que la méthode du microcalorimètre adiabatique peut être employée pour mesurer la chaleur spécifique des substances solides et liquides. M<sup>lle</sup> D o r a b i a l s k a applique à présent notre méthode pour mesurer la chaleur spécifique des minéraux radioactifs.

Rappelons encore que pendant l'élaboration de notre méthode nous n'avons pas fait usage de microcalorimètres de petites dimensions. C'est pourquoi la valeur calorifique du système n'était pas petite. Pourtant il est facile d'employer des microcalorimètres de dimensions considérablement plus petites que celles des microcalorimètres que nous avons construits jusqu'à présent.

### Résumé.

Les auteurs ont examiné les conditions du fonctionnement du microcalorimètre adiabatique. Une équation a été établie pour calculer la correction pour la chaleur nécessaire pour chauffer le gaz contenu à l'intérieur de l'appareil.

On a constaté qu'une quantité minime de vapeur d'eau évaporée ou adsorbée par le calorimètre peut influencer considérablement sur les résultats des mesures. On a trouvé le même résultat

lorsque la vapeur d'un autre liquide est adsorbée par les parois du microcalorimètre.

Les auteurs ont mesuré l'effet de Joule pour déterminer les meilleures conditions de la mesure de la chaleur spécifique. Enfin on a appliqué la méthode comparative de la mesure en faisant usage de deux calorimètres chauffés par des courants électriques circulant dans deux spirales de constantan et on a déterminé la chaleur spécifique de l'aluminium et de la pyridine. Les auteurs ont obtenu les données suivantes: aluminium  $c_{17} = 0.214$  et pyridine  $c_{17} = 0.409$ .

Laboratoire de Chimie Physique de l'Ecole Polytechnique de Varsovie.

*O zastosowaniu mikrokalorymetru adiabatycznego do pomiarów ciepła adsorpcji i ciepła parowania. — Sur l'application du microcalorimètre adiabatique aux mesures de la chaleur d'adsorption et de vaporisation.*

Note

de M. W. ŚWIĘTOSŁAWSKI m. t. et M<sup>lle</sup> E. BARTOSZEWICZ.

présentée dans la séance du 9 Février 1931.

Le microcalorimètre adiabatique a servi jusqu'à présent à examiner des actions thermiques continues. Ainsi M<sup>lle</sup> Dorabalska s'est servie dans ses recherches radiologiques de substances qui dégageaient continuellement de la chaleur <sup>1)</sup>. Dans ces expériences le récipient extérieur ressemblait à la bombe calorimétrique de Berthelot. Quelque temps après, l'un de nous a simplifié la construction de l'appareil en l'adaptant aux mesures de la chaleur spécifique des substances solides et liquides. Dans ces recherches on s'est servi pour chauffer le microcalorimètre d'un courant électrique, ce qui en principe rendait l'action également continue. Pour adapter le microcalorimètre à l'investigation de phénomènes non continus, et en particulier pour pouvoir mesurer la chaleur de vaporisation ou d'adsorption, il fallait modifier les détails de la construction de cet appareil. D'autre part, nous nous sommes efforcés de supprimer l'influence nuisible des variations de la température dans la salle dans laquelle on travaillait; à cet effet on plaçait le galvanomètre ainsi que le commutateur dans une chambre faisant partie du grand récipient extérieur rempli d'eau.

<sup>1)</sup> Roczn. Chem., **8**, 475 (1928); **9**, 494 (1929); **9**, 615 (1929). Bull. Ac. Pol. d. Sc. et d. L. (A), 1928, 495; 1929, 481; 1930, 42.

### Protection de l'installation contre les variations de la température de l'entourage.

Dans les mesures effectuées auparavant, à l'aide du microcalorimètre adiabatique, le galvanomètre ainsi que les conducteurs et le commutateur étaient placés en dehors du récipient rempli d'eau et contenant le microcalorimètre. Cette circonstance imposait la nécessité que la température dans le laboratoire fut maintenue

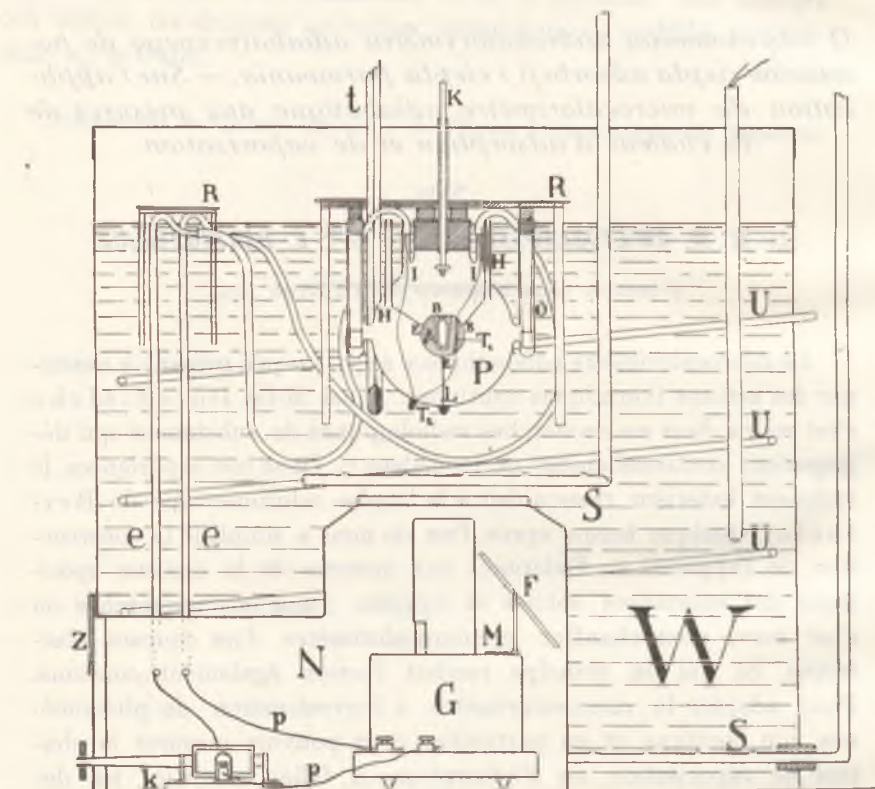


Fig. 1.

constante aussi rigoureusement que possible. En effet, déjà des variations insignifiantes de la température, pendant l'exécution d'une expérience qui dure souvent plusieurs heures, pouvaient exercer une influence notable sur la précision de la mesure. Pour éviter l'influence nuisible de ces phénomènes secondaires, nous avons modifié la construction du grand récipient extérieur *W*

rempli d'eau (fig. 1), en disposant dans la partie inférieure de ce récipient une chambre *N*, dans laquelle nous placions le galvanomètre et le commutateur. Les deux conducteurs sortent de cette chambre par deux tubes métalliques *e* et sont reliés aux bornes du couple thermo électrique. Par une porte, munie d'une fenêtre *Z* pour l'observation, on pouvait facilement introduire le galvanomètre, ou l'enlever s'il le fallait. Pour placer le galvanomètre horizontalement, nous avons ajusté un miroir *F* et une petite lampe électrique. Le miroir permettait d'observer l'indication du niveau à bulle *M*.

Pour prouver qu'une variation de la température dans le laboratoire n'exerce aucune influence nuisible sur le fonctionnement de notre appareil, nous avons placé notre appareil dans une chambre dans laquelle la température changeait de 5 degrés pendant l'exécution de l'expérience, qui durait d'habitude plusieurs heures. Encore faut-il ajouter que l'appareil était placé sur une table tout près de la fenêtre (à 3/4 mètres de distance) et pas loin d'un calorifère (à 1 mètre). Il est clair que le grand récipient rempli d'eau était soumis à l'influence d'un courant d'air d'une température variable. Quoique l'exécution de l'expérience présentait quelques difficultés, puisqu'il fallait maintenir la température du récipient à la hauteur demandée, néanmoins il était possible d'exécuter dans ces conditions des recherches assez précises. Ceci prouve que la protection du galvanomètre et des autres parties dont on a parlé supprime les erreurs qui peuvent se glisser à la suite de phénomènes secondaires, causés par les variations de la température des conducteurs et du galvanomètre. Il est clair que, pendant l'exécution de l'expérience, non seulement le microcalorimètre, mais aussi le galvanomètre et les conducteurs sont chauffés adiabatiquement.

### Le microcalorimètre adapté aux mesures de la chaleur de vaporisation et d'adsorption.

Le développement de la microcalorimétrie a prouvé que, parmi les phénomènes secondaires, la vaporisation de petites quantités d'eau et l'adsorption de vapeurs par les parois du microcalorimètre exercent une influence fort nuisible sur les résultats des mesures. C'est pourquoi nous nous sommes efforcés d'étudier

quantitativement les effets thermiques de la vaporisation et de l'adsorption pour pouvoir éliminer ces phénomènes, lorsqu'il s'agit de mesurer un certain effet thermique. Des considérations générales montrent que la construction du récipient dans lequel a lieu la vaporisation ou l'adsorption doit assurer une fermeture parfaitement hermétique. Le contrôle de ce que la fermeture est en effet hermétique doit être exécuté chaque fois, aussi bien avant l'expérience qu'après la mesure. Nous avons exécuté ce contrôle en pesant sur une microbalance dans des intervalles de 2 heures le récipient contenant la substance agissante. Entre les deux déterminations de son poids, le récipient se trouvait dans un exsiccateur contenant la substance qui produisait la vapeur ou bien celle qui adsorbait les vapeurs produites par la substance contenue dans le récipient du microcalorimètre.

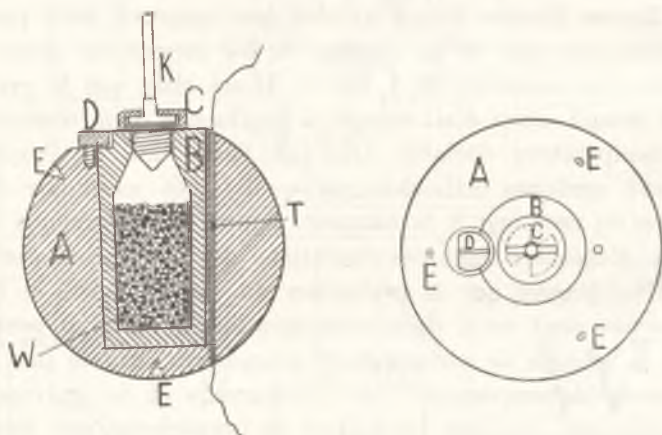


Fig. 2.

La figure 2 montre la construction du microcalorimètre adapté aux mesures de la chaleur de vaporisation et d'adsorption. Dans la sphère en argent *A* se trouve une cavité dans laquelle on place le récipient conique *B*, bien ajusté à l'intérieur de cette cavité. Ce récipient est fermé hermétiquement par la vis *C*, qui peut être vissée ou dévissée à l'aide d'une baguette en bois *K*, munie à son extrémité d'un prolongement métallique, pouvant être introduit dans l'ouverture de la vis *C*. A l'aide de ce prolongement métallique on peut soulever la vis *C* ou la faire entrer dans l'ou-



verture du récipient *B*. Il est évident que ces deux opérations se font au commencement et à la fin de l'expérience. La baguette en bois *K* passe par une ouverture dans le bouchon qui ferme le récipient en verre ou en tôle qui contient le microcalorimètre. C'est dans le récipient *B* qu'on place la substance liquide dont la chaleur de vaporisation doit être déterminée. Lorsqu'on détermine la chaleur d'adsorption, on place dans *B* le corps qui adsorbe les vapeurs produites par la substance liquide, celle-ci étant placée dans une autre petite chambre *O*, adjointe au récipient qui renferme le microcalorimètre. Le récipient *B* et la vis *C* sont les deux parties mobiles du microcalorimètre. La sphère *A* reste immobile. Pour fixer le récipient *B* dans la cavité de la sphère *A* on y a ajouté un verrou *D*.

La fermeture hermétique du récipient *B* fonctionne bien à condition que le récipient, ainsi que le microcalorimètre entier, soient fixés dans une position centrale. Dans ce but nous avons suspendu la sphère *A* à l'aide de quatre fils de soie, attachés à de petites vis *E* qui se trouvent aux sommets d'un tétraèdre imaginaire, inscrit dans la sphère. Les autres extrémités des trois fils de soie sont enfilées dans des tubes *H* (voir la fig. 1) soudés au récipient *P* et elles sont tendues à l'aide de trois autres vis qui ferment les tubes. Le quatrième fil est attaché à un crochet *L* se trouvant dans la partie inférieure du récipient.

L'une des soudures  $T_1$  du couple thermo-électrique est placée dans la sphère *A* près de sa surface, l'autre  $T_2$  se trouve dans une petite éprouvette dans la partie inférieure du récipient *P*. Dernièrement nous appliquons deux ou plusieurs couples thermo-électriques.

En ce qui concerne la construction du récipient *P*, elle a été changée en comparaison avec celle qui servait pour le calorimètre adapté à la détermination de la chaleur spécifique. Ainsi ce récipient est muni de trois tubes *H* soudés symétriquement autour de la grande ouverture fermée par un bouchon. Comme nous l'avons dit, dans la partie inférieure se trouve le crochet *L* pour attacher le fil de soie, ainsi que l'éprouvette, contenant la soudure du couple thermo-électrique  $T_2$ . À côté du récipient *P* est soudé un autre tube *O*, recourbé convenablement (voir la fig. 1), dans lequel on place un petit récipient contenant la substance qui produit la vapeur ou bien un adsorbant. Enfin deux tubes *J* con-

tiennent les conducteurs qui relient le couple thermo-électrique au galvanomètre. La partie verticale du tube *O* est un peu éloignée du récipient *P* pour éviter un échange de chaleur avec le récipient *P*. Il est nécessaire que le tube *O* soit éloigné du récipient contenant le microcalorimètre pour que les phénomènes thermiques ayant lieu dans ce tube n'aient aucune influence sur la marche adiabatique dans le microcalorimètre. Enfin il faut s'assurer que la surface émergente du grand bouchon qui ferme l'ouverture par laquelle on fait le montage de l'appareil, ainsi que celle des autres parties émergentes, n'exercent aucune influence nuisible sur la marche de la température. Nous obtenons ce résultat par un arrangement appelé „méduse“. C'est une plaque massive en cuivre *K* qui recouvre toutes les parties émergentes et possède un nombre considérable de baguettes massives en cuivre plongeant dans l'eau contenue dans le grand récipient *W*. Comme la conductibilité du cuivre est assez considérable et comme la marche de la température ne dépasse pas  $0.2^{\circ}$  par heure, cet arrangement suffit pour assurer l'afflux nécessaire de la chaleur. La „méduse“ a à sa surface supérieure un revêtement d'amiante pour la protéger de l'influence des variations de la température dans le laboratoire.

Nous appliquons le même arrangement *R* pour protéger les deux tubes *e*, contenant les conducteurs qui relient le galvanomètre au couple thermo-électrique.

### Correction pour la perte de substance.

Nous avons déjà mentionné auparavant que l'exécution exacte de la mesure exige une grande précision de la détermination du poids de la substance évaporée ou adsorbée dans le microcalorimètre. Nous avons constaté que les meilleures fermetures ne garantissent pas une constance complète du poids du récipient utilisé dans notre appareil. Le plus souvent nous avons noté une variation de  $0.1-0.3$  mgr. de la substance volatile par heure. C'est pourquoi nous introduisons les corrections nécessaires en étudiant les variations du poids du récipient, deux heures avant le commencement et deux heures après l'exécution de la mesure. Nous nous sommes persuadés que c'est là la meilleure méthode qu'on peut appliquer. Au commencement nous avons essayé d'ap-

plier de la vaseline ou d'autres substances pour assurer que les parois du récipient et la surface de la vis soient collées, néanmoins les expériences ont montré que les phénomènes thermiques qui se produisent exercent une influence nuisible sur le résultat de la mesure. Avant le commencement de l'expérience nous avons examiné si l'équilibre thermique dans l'ensemble des appareils est atteint, c'est-à-dire, si tous les phénomènes d'adsorption ou de réadsorption ont déjà cessé. Nous commençons la mesure lorsque le galvanomètre restait au zéro et la température demeurait invariable pendant un quart d'heure. Les mêmes conditions étaient remplies à la fin de l'expérience.

Les poids ont été déterminés à l'aide d'une microbalance.

### Chaleur de vaporisation.

Pour examiner le bon fonctionnement de notre appareil, nous avons exécuté plusieurs déterminations de la chaleur de vaporisation de substances liquides.

On exécute la mesure de la manière suivante. Après avoir déterminé le poids du récipient *B* (fig. 2) contenant la substance liquide, on le place dans la sphère en argent *A* et on introduit le vase *P* dans le récipient rempli d'eau (fig. 1). A partir de ce moment on met en jeu l'agitateur *S*. Il est évident qu'à ce moment la température du récipient *W* contenant l'eau n'est pas égale à celle du microcalorimètre *B*. C'est pourquoi l'aiguille du galvanomètre n'est pas au zéro. Pour la ramener au zéro on chauffe ou on refroidit le récipient rempli d'eau jusqu'à la température à laquelle l'aiguille du galvanomètre revient au zéro. En maintenant pendant 15 minutes la même température, on vérifie si l'équilibre thermique de toutes les parties de l'appareil est atteint. Si après ce laps de temps l'aiguille du galvanomètre ne dévie pas, on commence l'expérience en dévissant la vis *C* (fig. 2) à l'aide de la baguette en bois et on la soutient dans cette position pendant toute la durée de l'expérience.

Puisqu'à ce moment le liquide commence à s'évaporer, le cylindre *B* et puis la sphère en argent *A* commencent à se refroidir. Pour que l'aiguille du galvanomètre ne dévie pas de son point de zéro, on refroidit le récipient rempli d'eau, afin que pendant la durée de l'expérience la température ambiante reste

égale à celle du microcalorimètre. On effectue le refroidissement de l'eau contenue dans le récipient à l'aide d'un courant d'eau froide qui circule dans les tubes en serpentin *U*. La marche adiabatique du phénomène peut être maintenue avec une précision relativement grande.

TABLEAU I.  
Chaleur de vaporisation de l'eau à 20° C.

$\Delta t$ (—)	$\tau$	$a$	$\Delta Q = K \Delta t$	$l_{20}$	$L_{20}$
0:327	8 heures	10.60	6.199	585	10.54
0:231	8 „	7.50	4.354	580	10.45
0:241	8 h. 30m.	7.78	4.520	581	10.46
0:218	7 heures	7.05	4.079	578	10.41
				moyenne 581 ( $\pm 0.3\%$ ) 10.46	

La durée de l'expérience dépend de la nature de la substance examinée. Si la substance est volatile, deux à trois heures suffisent pour évaporer la substance à la température du laboratoire (20 degrés). Au contraire, si la substance est moins volatile, la durée de l'expérience se prolonge (4 à 6 heures). La différence entre la température au commencement et celle qui s'établit après que le récipient *B* soit fermé à l'aide de la vis *C*, correspond au décroissement de la température produit par l'évaporation du liquide (il est évident que l'échange de la chaleur ne finit pas au moment où l'on ferme le récipient *B*; l'équilibre thermique s'établit 10 à 15 minutes après le moment de la fermeture du récipient *B*). Après avoir déterminé le poids de la substance évaporée en grammes, on calcule la chaleur de vaporisation à la température du laboratoire d'après l'équation:

$$l_t = \frac{K \cdot \Delta t}{a},$$

où *K* désigne la valeur calorifique du microcalorimètre. Dans le tableau ci-joint  $\Delta t$  désigne le décroissement de la température,  $\tau$  la durée de l'action exprimée en heures, *a* la quantité de substance évaporée exprimée en milligrammes, *l* la quantité de chaleur absorbée par la vaporisation de *a* milligrammes de la substance à 20°. Notons ici encore que and les expé-

riences citées dans les tableaux II et III le poids du liquide

TABLEAU II.

Chaleur de vaporisation du benzène à 20°C.

$\Delta t$ (—)	$\tau$	$a$	$\Delta Q = K \Delta t$	$l_{20}$	$L_{20}$
0.392	5 heures	74.9	7.329	97.8	7.63
0.327	3 „	63.3	6.231	98.4	7.68
0.315	6 „	60.4	5.958	98.5	7.69
moyenne 98.2 ( $\pm 0.3\%$ ) 7.66					

TABLEAU III.

Chaleur de vaporisation du chloroforme à 20°C.

$\Delta t$ (—)	$\tau$	$a$	$\Delta Q = K \Delta t$	$l_{20}$	$L_{20}$
0.056	67 min.	15.9	1.058	66.6	7.95
0.345	120 „	102.8	6.8735	66.8	7.97
0.125	85 „	35.2	2.364	67.1	8.01
moyenne 66.8 ( $\pm 0.3\%$ ) 7.97					

éaporé a été déterminé à l'aide d'une balance analytique très précise, et non pas à l'aide d'une microbalance. Les poids de l'eau (tab. I) ont été déterminés à l'aide d'une microbalance.

Comme on voit d'après les tableaux insérés plus haut, l'erreur de la détermination est de 0.2—0.3%. Nous ajoutons que la mesure de la chaleur de vaporisation de l'eau était la plus difficile. Au contraire, la détermination de la chaleur de vaporisation du benzène et du chloroforme ne présentait aucune difficulté. Les conditions de l'expérience sont donc tout à fait différentes que celles qui ont lieu lorsqu'on opère avec un calorimètre ordinaire. Le fait est bien connu qu'on détermine dans le calorimètre ordinaire la chaleur de vaporisation avec une précision d'autant plus grande que la chaleur de vaporisation est plus grande.

La méthode microcalorimétrique permet de mesurer la chaleur de vaporisation en employant plusieurs centièmes de gramme de la substance. Ceci rend possible la détermination de cette cons-

tante physico-chimique de substances organiques disponibles en quantités très petites. D'autre part, la possibilité de déterminer immédiatement la chaleur de vaporisation à la température ordinaire facilite l'exécution de calculs thermochimiques permettant d'exprimer la chaleur de combustion de substances organiques liquides à l'état gazeux.

### Détermination de la chaleur d'adsorption.

On exécute la détermination de la chaleur d'adsorption d'une manière semblable à celle de la détermination de la chaleur de vaporisation. Il est évident qu'on doit placer l'adsorbant dans le microcalorimètre et la substance produisant la vapeur dans une petite ampoule suspendue dans le tube *O* (fig. 1). On commence l'expérience en rendant la température du récipient contenant l'eau égale à celle du microcalorimètre et on dévisse la vis *C* à l'aide de la baguette en bois. Il est évident qu'au cours de l'expérience il est nécessaire de chauffer l'eau dans le récipient au lieu de la refroidir, ce qui a lieu dans les mesures de la chaleur de vaporisation.

Puisque nos recherches poursuivaient le seul but d'élaborer une méthode de mesure, nous n'avons déterminé que l'effet global produit par l'adsorption d'une quantité déterminée de charbon actif <sup>1)</sup>. C'est pourquoi les valeurs obtenues ne sont pas tout à fait comparables à celles de Lamb <sup>2)</sup>, qui a examiné la variation de la chaleur d'adsorption en fonction du degré d'activation du charbon.

Dans les tableaux IV, V et VI *a* désigne la quantité de substance adsorbée par le charbon, en milligrammes,  $\Delta t$  l'accroissement de la température, *K* la valeur calorifique du microcalorimètre, *Q* mol. la chaleur moléculaire d'adsorption de la substance examinée par le charbon actif.

Nous devons ajouter que les mesures de la chaleur d'adsorption ont été exécutées exprès dans les conditions les moins favo-

<sup>1)</sup> Nous avons utilisé un échantillon de charbon actif préparé par l'action de  $ZnCl_2$  sur le bois. Le charbon était très actif. Il ressemblait au charbon préparé par l'Usine d'Aussig.

<sup>2)</sup> A. B. Lamb et A. S. Coolidge. J. of Amer. Chem. Soc., **42**, 1146 (1920).

TABLEAU IV.

Chaleur d'adsorption de la vapeur de benzène par le charbon actif.

$a$	$\Delta t$	$K$	$Q$ mol.
22.7	0.320	13.42	14.75
74.9	0.992	13.79	14.25
50.0	0.655	13.78	14.09
73.0	0.994	13.79	14.65
			moyenne 14.43 $\pm$ 1.7%

TABLEAU V.

Chaleur d'adsorption de la vapeur d'alcool éthylique par le charbon actif.

$a$	$\Delta t$	$K$	$Q$ mol.
18.6	0.475	13.40	15.75
17.9	0.440	13.74	15.55
16.5	0.405	13.74	15.48
			moyenne 15.59 $\pm$ 0.6%

TABLEAU VI.

Chaleur d'adsorption de la vapeur de tétrachlorure de carbone par le charbon actif.

$a$	$\Delta t$	$K$	$Q$ mol.
98.3	0.720	13.76	15.61
66.7	0.525	13.39	16.20
90.1	0.688	13.39	15.72
			moyenne 15.84 $\pm$ 1.5%

rables, pour vérifier le fonctionnement de notre appareil. Ainsi nous avons essayé de réaliser la marche adiabatique de l'action thermique en plaçant le calorimètre dans une chambre dans laquelle la température variait de plus de 4 degrés pendant la durée de l'expérience. Pour cela nous avons placé notre appareil entre la fenêtre et le calorifère et les mesures ont été exécutées

pendant l'hiver, quand la température changeait très rapidement. Ces conditions ont fait diminuer la précision de notre détermination qui a varié entre 0·6 et 1·7%.

### Résumé.

Les auteurs ont décrit une nouvelle construction du récipient qui contient le microcalorimètre adiabatique et qui permet de placer le galvanomètre, tous les conducteurs et le commutateur à l'intérieur de ce récipient. Cette construction permet d'obtenir que la température soit la même que celle du microcalorimètre, des conducteurs, du galvanomètre et du commutateur. La nouvelle construction du microcalorimètre a été utilisée pour mesurer la chaleur d'adsorption et celle de vaporisation de liquides. La quantité de liquide pour une mesure varie entre dix et cent milligrammes de la substance.

Les auteurs ont déterminé la chaleur de vaporisation à 20°C. de l'eau, du benzène et du chloroforme. Les résultats suivants ont été obtenus: 581 cal./gr. pour l'eau, 98·2 cal./gr. pour le benzène, 66·8 cal./gr. pour  $\text{CHCl}_3$ .

Cette étude a démontré que les mesures de la chaleur de vaporisation de substances plus volatiles sont plus faciles à exécuter dans le microcalorimètre en question que dans les autres appareils.

On a déterminé la chaleur totale d'adsorption du benzène, de l'alcool éthylique et du tétrachlorure de carbone par le charbon actif. Les chaleurs moléculaires d'adsorption à 20°C. sont les suivantes: 14·4 cal./gramme-molécule pour le benzène, 15·6 cal./gr.-m. pour l'alcool éthylique et 15·8 cal./gr.-m. pour le tétrachlorure de carbone. L'erreur de la mesure de la chaleur de vaporisation ne dépassait pas 0·3%, celle de la chaleur d'adsorption 0·6—1·7%.

Laboratoire de Chimie Physique de l'Ecole Polytechnique de Varsovie.



*Oznaczenia ciepła parowania dla serji alkoholów tłuszczowych zapomocą mikrokalorymetru adiabatycznego. — Contribution à l'étude de la chaleur de vaporisation des alcools gras à l'aide du microcalorimètre adiabatique.*

Note

de M<sup>lle</sup> **E. BARTOSZEWICZ**,

présentée, dans la séance du 9 Février 1931, par M. W. Świętosławski m. t.

Parmi les auteurs qui ont déterminé la chaleur de vaporisation des différentes substances organiques nous trouvons seulement un nombre restreint de ceux qui ont effectué des mesures à des températures relativement basses. La plupart des déterminations a été exécutée à des températures assez élevées et surtout à la température d'ébullition de la substance sous la pression atmosphérique. C'est seulement M. H. Jahn<sup>1)</sup> qui a exécuté des mesures à la température de zéro et M. S. Young<sup>2)</sup> qui a déterminé la chaleur de vaporisation d'une série de substances à diverses températures relativement basses. Le désaccord entre les déterminations des différents auteurs quant aux alcools gras est assez considérable. Il existe p. ex. entre les déterminations de M. Brown<sup>3)</sup> et celles de M. Louguinine<sup>4)</sup>, de M. Parks<sup>5)</sup> et celles d'autres auteurs. En outre nous n'avons pas de valeurs de la chaleur de vaporisation des alcools pour une même température.

<sup>1)</sup> H. Jahn, Zeitschr. Phys. Chem., **11**, 787 (1893).

<sup>2)</sup> S. Young, Proc. Dubl. R. Soc., **12**, 374 (1909/10).

<sup>3)</sup> J. C. Brown, J. chem. Soc. London, **83**, 991 (1903).

<sup>4)</sup> W. Louguinine, Ann. Ch. Phys., (7) **13**, 337 (1898).

<sup>5)</sup> G. S. Parks et W. K. Nelson, Journ. phys. Chem., **32**, 61 (1928).

S'étant proposée de déterminer la chaleur de vaporisation d'une série d'alcools gras rapportée à la même température, je me suis servie de l'appareil adiabatique de M. W. Świątosławski<sup>1)</sup>. L'appareil que j'ai employé a été adapté spécialement pour les déterminations de la chaleur de vaporisation et d'adsorption. Sa construction a été décrite par M. W. Świątosławski et moi dans le mémoire précédent<sup>2)</sup>. C'est un microcalorimètre sphérique en argent, suspendu à l'aide de trois fils de soie dans un récipient en tôle. Cette construction permet de maintenir, à la même température, non seulement le microcalorimètre et le récipient qui le renferme, mais aussi le galvanomètre, les conducteurs et le commutateur. De cette manière la marche adiabatique du phénomène est assurée autant que possible. Il est évident que pendant la mesure la température du récipient extérieur doit être variée de manière que l'aiguille du galvanomètre reste au zéro.

Comme nous l'avons dit dans le mémoire précédent, la quantité de liquide évaporé était chaque fois déterminée par une pesée du petit récipient en argent sur une microbalance. Les corrections pour la perte de poids du récipient en fonction du temps écoulé avant le commencement de la mesure et après l'achèvement de la mesure ont été introduites d'une manière semblable à celle qui a été décrite dans le mémoire précédent. La vapeur produite par la substance était adsorbée par du charbon actif ou par du chlorure de calcium, lorsqu'il s'agissait d'une détermination de la chaleur de vaporisation de l'eau. Ces corps étaient placés dans une ampoule qui se trouvait dans un tube supplémentaire, soudé à la paroi du récipient renfermant le microcalorimètre<sup>3)</sup>. La partie verticale de ce tube était assez éloignée du récipient et la chaleur produite par l'adsorption de la vapeur par les substances adsorbantes ne pouvait exercer aucune influence nuisible sur la marche du phénomène.

J'ai déterminé la chaleur de vaporisation des alcools suivants: alcool méthylique, a. éthylique, a. propylique, a. isopropylique, a. butylique et a. isobutylique.

<sup>1)</sup> W. Świątosławski et A. Dorabialska, Roczn. Chem., **7**, 9 (1928).

<sup>2)</sup> W. Świątosławski et E. Bartoszewicz, Bull. Ac. Pol. d. Sc. et d. L. (A), 1931, p. 336.

<sup>3)</sup> Voir la figure 1 du mémoire précédent.

## Alcool méthylique.

$t$ (—)	$\tau$	$a$	$\Delta Q = K \cdot \Delta t$	$l_{20}$	$T_{20}$
0.395	3 h. 30 m.	25.49	7.349	288.3	9.23
0.618	5 h. 30 m.	40.30	11.557	286.7	9.18
0.307	3 h.	20.30	5.808	286.1	9.16
moyenne 287.0					9.19 $\pm$ 0.3%

## Alcool éthylique.

0.198	3 h.	16.57	3.7247	224.7	10.35
0.217	3 h. 20 m.	18.38	4.0835	222.1	10.22
0.302	4 h.	24.97	5.6477	226.1	10.41
moyenne 224.3					10.33 $\pm$ 0.6%

## Alcool propylique.

0.315	6 h.	32.47	5.8905	181.4	10.89
0.228	4 h.	23.83	4.2636	178.9	10.74
0.250	4 h. 30 m.	25.97	4.6750	180.0	10.81
moyenne 180.1					10.81 $\pm$ 0.5%

## Alcool isopropylique.

0.230	5 h.	24.47	4.3010	175.7	10.55
0.217	4 h.	22.99	4.0766	177.3	10.65
0.239	5 h. 10 m.	25.61	4.4693	174.5	10.48
moyenne 175.8					10.56 $\pm$ 0.6%

## Alcool butylique.

0.192	5 h. 25 m.	24.35	3.6019	147.9	10.96
0.177	5 h. 25 m.	22.21	3.3346	150.0	11.12
0.232	7 h. 10 m.	29.03	4.3732	150.7	11.16
moyenne 149.5					11.08 $\pm$ 0.7%

## Alcool isobutylique.

0.197	5 h. 10 m.	25.19	3.6858	146.3	10.84
0.202	5 h. 5 m.	25.65	3.7794	147.3	10.91
0.220	6 h.	27.79	4.1140	148.0	10.96
moyenne 147.2					10.91 $\pm$ 0.4%

Toutes les substances provenaient de la maison de Riedel et de Hae hn („pour recherches scientifiques“).

J'ai démontré que la purification supplémentaire de ces échantillons n'a eu aucune influence sur les résultats obtenus.

Les tableaux suivants contiennent les détails des mesures. Les données contenues dans les colonnes sont les suivantes:  $\Delta t$  l'accroissement de la température,  $\tau$  la durée de l'expérience exprimée en heures,  $a$  le poids de la substance exprimé en grammes,  $\Delta Q = K\Delta t$  la quantité de chaleur perdue par le calorimètre pendant l'évaporation de la substance,  $l_{20}$  la chaleur de vaporisation d'un gramme de la substance à 20°C.,  $L_{20}$  la même chaleur calculée pour une molécule-gramme.

Les données contenues dans les tableaux montrent que la valeur moyenne de l'erreur est 0.5%. La mesure est d'autant plus facile que la substance est plus volatile.

Cette observation est bien compréhensible, ecar la durée de l'expérience dépend de la volatilité de la substance et le décroissement de la température par unité de temps est d'autant plus petit que la température d'ébullition de la substance est plus élevée.

### Résumé.

Les mesures que j'ai exécutées peuvent être mises en regard dans les tableaux suivants:

Alcool	$l_{20}$	$L_{20}$
Alc. méthylique .	287.0	9.19
„ éthylique . .	224.3	10.33
„ propylique .	180.1	10.81
„ isopropylique	175.8	10.56
„ butylique . .	149.5	11.08
„ isobutylique .	147.2	10.90

Je tiens à exprimer à M. le prof. Świętosławski ma profonde gratitude pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail.

Laboratoire de Chimie Physique de l'Ecole Polytechnique de Varsovie.

*Elektroliza azotynów alkalicznych w stanie stopionym. —  
Electrolyse des nitrites alcalins fondus.*

Note

de MM. **M. CENTNERSZWER** m. c. et **J. SZPER**,

présentée dans la séance du 20 Mars 1931.

L'électrolyse du nitrite de sodium fondu a été étudiée par Bogorodsky en 1905<sup>1)</sup>. Ce savant a démontré que pendant l'électrolyse il y a un dégagement de l'oxyde d'azote à l'anode et sur la cathode il a constaté un dégagement de gaz. Il a remarqué en outre que des électrodes en graphite et même en platine et en argent sont attaquées.

Le nitrite de sodium fond à 267°. On peut le chauffer jusqu'à 400° sans avoir à compter avec sa dissociation. Il attaque le verre et c'est pour cela que nos premiers essais ont été faits dans des creusets en graphite ou en nickel. Ce n'est que plus tard que nous avons trouvé que le verre »pyrex« peut servir à ces expériences.

### 1. Expérience.

Le nitrite fondu est soumis à l'électrolyse dans un creuset en graphite. La cathode est formée par un tube de cuivre fermé à une extrémité. Elle est entourée d'un anneau en fer de 5 cm de hauteur et de 60 mm de diamètre formant l'anode.

Au moment où l'on ferme le circuit des gaz commencent à se dégager aux deux électrodes; ces gaz sont ininflammables et ont l'odeur caractéristique du dioxyde d'azote.

<sup>1)</sup> Bogorodsky. Jour. russ. **37**, 734, (1905).

On pourrait s'attendre à trouver à la cathode du sodium, lequel p. ex. dans le cas de l'électrolyse de la soude fondue se présente sous la forme de petites gouttelettes. Cependant on y observe un dégagement de gaz: une réaction secondaire a lieu au sein de l'électrolyte. Le nitrite réagit avec le sodium formé pour donner l'oxyde de sodium et de l'azote gazeux. L'électrolyse de 250 gr. de nitrite fournit après le passage de 60 ampères-heures un alliage dont la composition est: 28% de  $\text{NaNO}_2$ , 50% de  $\text{Na}_2\text{O}$  et 10% de  $\text{NaNO}_3$ .

Pendant l'électrolyse l'alliage devient de plus en plus dense, grâce à la présence de l'oxyde de sodium qui est difficilement fusible. Pour maintenir l'électrolyte en fusion il faut élever la température ce qui provoque finalement une violente explosion. Le voltage qui au commencement est très bas (2—3 volts) s'élève après un certain temps à 7 v.

Dans une expérience, dans laquelle la cathode était refroidie par un courant d'eau, nous avons aperçu quelques gouttes de sodium qui montaient à la surface de l'électrolyte et pouvaient être retirées à l'aide d'une cuillère.

Mais les rendements du courant calculés en sodium ne dépassaient pas 0.5%.

Pour pouvoir étudier en détail les phénomènes qui ont lieu à la cathode et l'anode il fallait séparer les deux électrodes pour que les gaz ne se mêlent pas.

## 2. Expérience. L'anode et la cathode sont séparées.

On a essayé plusieurs dispositifs.

1) On a fondu le nitrite dans un creuset en nickel qui ensuite servait d'électrode. L'autre électrode était renfermée dans une cloche en verre pyrex. On n'a pas pu attraper quantitativement les gaz, car les gaz dans les compartiments cathodique et anodique étaient mélangés.

2) On a fait des expériences dans un creuset en nickel avec une électrode renfermée dans une cloche en cuivre isolée avec de l'amiante et une couche de silicate de Na. Mais la cloche formait de sa part une électrode double et les gaz se dégageaient sur sa surface extérieure.

3) Nous avons donc choisi des récipients en verre pyrex, à savoir de simples verres à précipiter.

## a) Compartiment cathodique.

Les électrodes étaient en cuivre et l'anode formait un anneau autour de la cloche dans laquelle était renfermée l'autre électrode. (Figure 1).

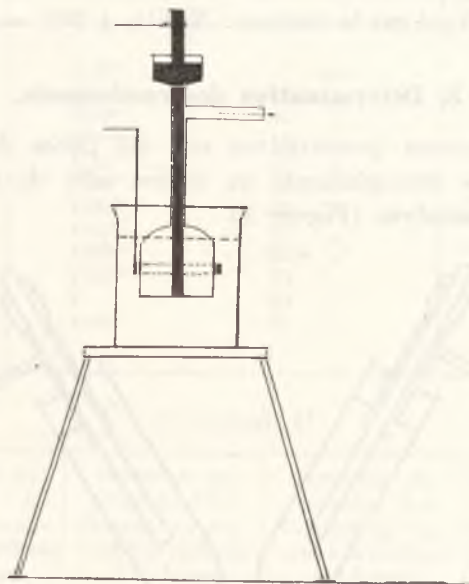


Fig. 1.

Les gaz à la cathode étaient recueillis dans une burette de Hempel et analysés à l'aide d'une solution concentrée de soude et de pyrogallol. L'analyse a démontré que le gaz à la cathode était de l'azote pur.

On trouve dans la littérature que le sodium réagit avec le nitrite en donnant de l'azote et de l'oxyde de sodium. Il faut donc croire que pendant l'électrolyse le sodium électrolytique réagit avec le nitrite et c'est pour cela que nous n'avons jamais pu obtenir des quantités considérables de sodium.

Il faut remarquer que, dans l'électrolyse avec une cathode refroidie à l'intérieur par un courant d'eau, il se forme sur la cathode une croûte de nitrite solide et d'oxyde de sodium qui sépare le sodium de la masse fondue et permet la formation de quelques gouttes plus grosses.

### b) Compartiment anodique.

Si nous attrapons les gaz à l'anode (en nous servant du même dispositif), il est facile de reconnaître qu'ils se composent de NO presque pur. Après le passage d'un certain nombre d'ampères-heures il y a apparition de NO<sub>2</sub>. Le dégagement de NO peut être facilement expliqué par la réaction:  $\text{NaNO}_2 + \text{NO}_2 = \text{NaNO}_3 + \text{NO}$ .

### 3. Détermination des rendements.

Les expériences quantitatives ont été faites dans des tubes en U avec des étranglements au milieu afin de mieux séparer l'anolyte du catholyte. (Figure 2).

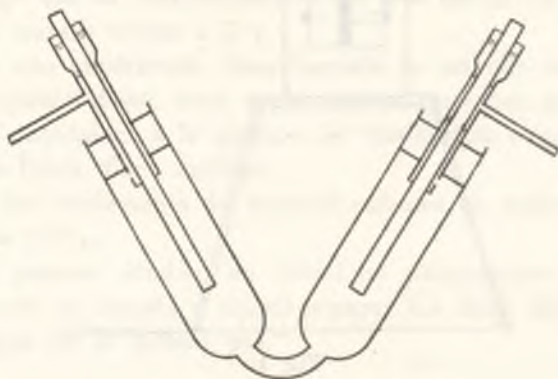
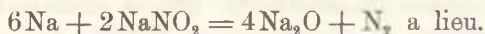


Fig. 2.

#### a) Les phénomènes à la cathode.

Comme nous l'avons déjà remarqué, à la cathode la réaction



Donc pour dégager une molécule-gramme d'azote il faut 6 F. c. à d.  $6 \times 96490$  coul., ou  $6 \times 26.8$  ampères-heures.

Les rendements en courant étaient déterminés en comparant les quantités de gaz dégagé dans notre électrolyseur et dans un voltamètre mis en série. (Tableau I).

Suivant la densité du courant la courbe du rendement du courant par rapport au temps est plus ou moins sinueuse. (Tableau II, Figure 3).



TABLEAU I.

Intensité du courant 2 amp. Densité du courant à la cathode 0.2 amp./cm <sup>2</sup>			
Temps en minutes	Durée de l'expérience	Quantité de N <sub>2</sub> correspondant à 50 cm <sup>3</sup> de H <sub>2</sub>	Rendements du courant calculés en azote
10 m.	4'40''	8 cm <sup>3</sup>	36 %
20 "	4'16''	15.5 "	69.5 "
30 "	4'10''	15 "	67 "
50 "	4'10''	17 "	76.5 "
80 "	4'10''	19 "	86.5 "
110 "	4'10''	14 "	63 "
155 "	4'10''	12 "	54 "
170 "	4'10''	23 "	103 "
185 "	4'10''	26.8 "	130.5 "
200 "	4'10''	43 "	193 "
230 "	4'	30 "	135 "
	4'10''	22 "	99 "

TABLEAU II.

Temps en minutes	Intensité du courant: 1 A Densité du courant à la cathode 0.1 A/cm <sup>2</sup>		Intensité du courant: 2.5 A Densité du courant à la cathode 0.25 A/cm <sup>2</sup>		Intensité du courant: 3 A Densité du courant à la cathode 0.3 A/cm <sup>2</sup>		Intensité du courant: 5 A Densité du courant à la cathode 0.5 A/cm <sup>2</sup>	
	Quantité d'azote correspondant à 50 cm <sup>3</sup> de H <sub>2</sub>	Rendement	Quantité d'azote correspondant à 50 cm <sup>3</sup> de H <sub>2</sub>	Rendement	Quantité d'azote correspondant à 50 cm <sup>3</sup> de H <sub>2</sub>	Rendement	Quantité d'azote correspondant à 50 cm <sup>3</sup> de H <sub>2</sub>	Rendement
0'	6.5 cm <sup>3</sup>	38%	8 cm <sup>3</sup>	36 %	7.5 cm <sup>3</sup>	33.8%	20 cm <sup>3</sup>	15%
10'	12 "	54 "	16.5 "	74 "	17 "	76.5 "	30 "	30 "
20'	12.8 "	57 "	13 "	58.5 "	16 "	72 "	50 "	35 "
30'	7 "	31 "	19 "	85 "	15 "	67 "	150 "	110 "
50'	30 "	135 "	14 "	63 "	21 "	95 "	15 "	7 "
80'	17 "	76 "	12 "	54 "	16 "	72 "	500 "	360 "
110'	14 "	63 "	23 "	103 "	16 "	72 "	150 "	110 "
155'	16 "	72 "	28.8 "	130 "	13.5 "	60.7 "	50 "	40 "
170'	27 "	31 "	43 "	193 "	25.5 "	114 "	15 "	7 "
185'	29 "	130 "	30 "	135 "	16.4 "	73.8 "	explosion	
200'			22 "	99 "			20 "	15 "

En étudiant ces données on remarque que les rendements sont très instables, mais que les variations sont assez périodiques.

Il faut remarquer que les rendements par rapport à l'azote peuvent être contrôlés par les rendements par rapport au  $\text{Na}_2\text{O}$

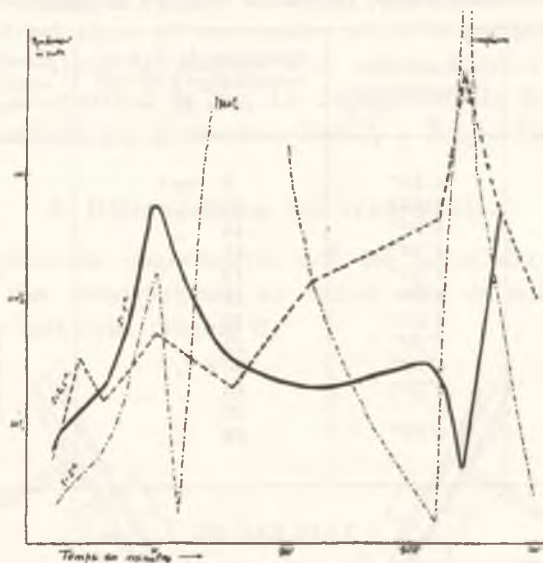


Fig. 3.

formé. En effet, d'après la formule:  $2\text{NaNO}_2 + 6\text{Na} = 4\text{Na}_2\text{O} + \text{N}_2$ , à un atome de sodium correspond un  $\frac{4}{6}$  de molécule de  $\text{Na}_2\text{O}$ . On détermine la quantité de  $\text{Na}_2\text{O}$  formé pendant l'électrolyse en titrant la dissolution du mélange de  $\text{NaNO}_2$  et du  $\text{Na}_2\text{O}$  par de l'acide oxalique.

TABLEAU III.

Durée de l'électrolyse	Ampères-heures	Poids de $\text{Na}_2\text{O}$ formé	Rendement en azote	Rendement en $\text{Na}_2\text{O}$
60 m.	7.5 a h	8.55 gr		44.3%
420 "	49 "	25.5 "		34 "
420 "	17.5 "	9.5 "	76 %	46.9 "
30 "	1.25 "	0.8 "	58.5 "	55.3 "
210 "	8.75 "	2.4 "	40 "	18 "

Pour expliquer ces anomalies nous pouvons faire deux hypothèses:

1) Dans le compartiment cathodique il y a formation de composés instables qui renferment beaucoup d'azote et qui, lorsque leur teneur dépasse une certaine limite, détonent violemment en dégageant de l'azote.

2) Une partie du sodium ne réagit pas avec le nitrite, mais se dissout dans la masse fondue et au moment où sa concentration devient trop grande elle réagit violemment et donne des rendements supérieurs à 100%.

Pour prouver la première hypothèse il fallait démontrer que l'électrolyte contient des composés hyponitrés. Cependant des analyses soignées n'ont pas confirmé leur présence. Il faut donc s'en tenir à la deuxième hypothèse; pour la confirmer, on peut remarquer que, si on enlève rapidement la cathode de l'électrolyte, on observe toujours un effet lumineux dû à la combustion du sodium.

Les variations du rendement sont indépendantes du matériel dont était faite l'électrode. Nous avons étudié des cathodes en cuivre, fer, nickel, aluminium, graphite, plomb et en mercure.

Les meilleurs rendements en  $\text{Na}_2\text{O}$  avaient lieu quand on employait des électrodes en nickel et en fer. Les autres métaux sont attaqués par le nitrite et par les produits de l'électrolyse.

TABLEAU IV.

Ampères-heures	Cathode	Rendements du courant calculés en $\text{Na}_2\text{O}$
58·5	aluminium	36%
56	nickel	30 „
58	graphite	45 „
54	cuivre	43 „
12	mercure	31—41 „
56	fer	55 „

Les électrodes étant en plomb et en mercure, on pouvait espérer que le sodium, au lieu de réagir avec le nitrite, se dissoudrait dans l'électrode, mais quant au plomb, celui-ci fond à la température de l'électrolyse et le culot ne contient pas de sodium. Le mercure ne conserve pas non plus le sodium en solution.

## b) Les phénomènes à l'anode.

A l'anode il y a au commencement de l'électrolyse un dégagement de NO presque pur et puis d'un mélange de NO<sub>2</sub> et NO. Pour déterminer le rendement en courant il faut attraper les gaz et ayant fait l'analyse, calculer le tout en NO<sub>2</sub>. La présence de NO peut être expliquée par deux hypothèses: ou bien on a une réaction secondaire du NO<sub>2</sub> avec le métal formant l'anode, ou bien le NO<sub>2</sub> réagit avec le nitrite pour donner le nitrate et NO.

On peut répondre à cette question en analysant le culot d'électrolyse, la perte du poids des électrodes et enfin en analysant les gaz anodiques.

Cependant l'attaque des électrodes a toujours lieu: les anodes en cuivre, graphite, nickel et plomb ne tiennent pas. Avec l'aluminium on a même des effets lumineux. Avec le plomb l'action du NO<sub>2</sub> est encore plus visible, car il y a formation d'oxyde rouge de plomb. Avec le cuivre on a le Cu<sub>2</sub>O. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec des électrodes en fer. La perte du poids ne dépassait pas 1%.

En étudiant la composition des gaz anodiques pendant l'électrolyse nous voyons que la proportion du NO qui est de 100% au commencement descend jusqu'à 80% et plus bas, à la fin de l'électrolyse.

TABLEAU V.

Intensité du courant: 3 ampères				
Temps en minutes	Quantité de NO	Quantité de NO <sub>2</sub>	Rendements calculés en NO <sub>2</sub>	Proportion du NO
10 m. 11 <sup>H</sup>	0.202 gr	0.03 gr	60%	87.1%
10 " 11 <sup>H</sup> 40	0.15 "	0.15 "	70 "	50 "
10 " 12 <sup>H</sup> 30	0.124 "	0.17 "	98 "	42.1 "
10 " 1 <sup>H</sup> 20	0.112 "	1 "	98 "	10.1 "
22 " 2 <sup>H</sup>	0.1304 "	0.93 "	80 "	12.2 "
22 " 2 <sup>H</sup> 55	0.1206 "	1.05 "	96 "	10.3 "

L'analyse de ce mélange est assez difficile. Pour mieux le comprendre consultons le schéma (Figure 4). Les gaz à analyser

passent d'abord par l'éprouvette *a* immergée dans un mélange réfrigérant et dans laquelle  $\text{NO}_2$  se condense en dissolvant en même temps un peu de  $\text{NO}$ , puis ils passent par un tube à dix boules *b* qui renferme une quantité connue de permanganate de

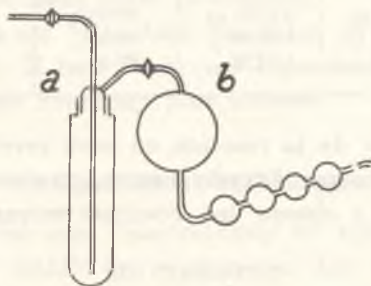


Fig. 4.

potassium acidifié par de l'acide sulfurique. En déterminant l'excès de  $\text{KMnO}_4$  à l'aide d'une solution de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , on peut trouver la quantité de permanganate qui a servi à l'oxydation du  $\text{NO}$ .

Le tube *A* est pesé avant et après l'expérience, donc on connaît la somme  $\text{NO}_2 + \text{NO}$ . En faisant barboter le contenu de *A* dans de la soude on peut déterminer la quantité de  $\text{NO}_2$  et de  $\text{NO}$ .

Le mécanisme de l'électrolyse à l'anode est très compliqué. Pour nous dégager de l'influence de la nature de l'électrode nous avons étudié la réaction  $\text{NaNO}_2 + \text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{NO} + \text{NaNO}_3$ .

#### Equilibre $\text{NaNO}_2 + \text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{NO} + \text{NaNO}_3$ .

Ces mesures ont été faites par M<sup>lles</sup> Fiszman et Zyskiewicz.

a) L'action du  $\text{NO}_2$  sur le nitrite. Les expériences ont été exécutées dans une éprouvette dont le bouchon rodé à l'émeri portait deux tubes dont celui par lequel arrivait le gaz, descendait jusqu'au fond en plongeant dans le nitrite fondu, l'autre servait de sortie. L'éprouvette était plongée dans un bain de  $\text{KNO}_3$  et  $\text{NaNO}_3$  fondus.

Les résultats sont insérés dans le tableau VI.

On a remarqué que le nitrite s'oxyde facilement et cela nous explique la présence du  $\text{NO}$  dans le gaz anodique.

TABLEAU VI.

Quantité de nitrite	Augmentation du poids	Proportion du $\text{NaNO}_2$ oxydé	Température
3·8021 gr	0·8731 gr	99·03%	450°
4·6288 „	1·0676 „	99·5 „	315°
1·3546 „	1·3122 „	99·4 „	315°

b) Dans le cas de la réaction en sens inverse, c. à d. de la réduction du nitrate par l'oxyde d'azote, on a suivi le même mode d'opération et on a obtenu les résultats suivants (Tableau VII).

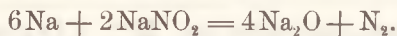
TABLEAU VII.

Quantité de nitrate	Perte du poids	Proportion du $\text{NaNO}_3$ réduit	Température
1·5941 gr	0·0171 gr	5·6%	315°
0·9910 „	0·0085 „	4·5 „	315°

On voit en comparant les résultats des deux tableaux qu'il existe un équilibre dans la réaction étudiée.

#### Réaction entre le Na et $\text{NaNO}_2$ .

Il fallait également répondre à la question si la réaction entre Na et le nitrite a lieu suivant la formule:



Des expériences ont été faites dans des tubes à essais en pyrex dans lesquels on mettait du  $\text{NaNO}_2$  et du sodium. La réaction est très violente et exothermique. Il suffit d'une étincelle électrique pour que ce mélange saute.

Pour pouvoir mesurer quand même les gaz nous avons utilisé le dispositif suivant. Les réactifs ont été dilués par de l'oxyde d'aluminium ou de l'oxyde de magnésium, les gaz recueillis dans un ballon en verre muni de deux robinets à double voie dont on connaissait le volume et dans lequel on établissait une sous-pression au moyen d'un niveau d'eau.

### Electrolyse du nitrite de potassium.

L'étude de l'électrolyse du nitrite de potassium fondu devait confirmer les résultats obtenus avec le nitrite de sodium.

Le  $\text{KNO}_2$  fond sans décomposition à  $390^\circ$  (cette question est maintenant étudiée dans notre laboratoire).

L'électrolyse a été faite dans des tubes en *U* comme pour le nitrite de sodium. Il faut remarquer cependant que le verre pyrex dans ce cas est beaucoup plus attaqué.

#### Compartment cathodique.

On met en série avec l'électrolyseur un voltamètre gazeux de comparaison pour établir les rendements. Les résultats sont présentés dans le tableau VIII.

TABLEAU VIII.

Intensité du courant: 3 amp. Densité du courant: 0.3 A/cm <sup>2</sup>			
Temps en minutes	Durée de l'expérience	Quantité de N <sub>2</sub> correspondant à 100 cm <sup>3</sup> de H <sub>2</sub>	Rendement du courant calculé en azote
115'	2'40''	35.8 cm <sup>3</sup>	107.5%
30'	2'50''	36.2 "	108.7 "
45'	2'50''	38 "	114.1 "
60'	3'	31 "	93.1 "
75'	2'45''	34 "	102.1 "
90'	3'	29 "	87.1 "

On voit par ce tableau que le potassium ne donne pas ces énormes variations de rendement que nous avons eues pour le sodium. Il entre presque entièrement en réaction immédiate et les irrégularités ne dépassent jamais 10 à 15%.

On l'explique aisément en comparant les densités du sodium et du potassium. Le potassium est lourd, reste dans l'électrolyte et entre en réaction, le sodium est beaucoup plus léger, monte à la surface, grimpe sur l'électrode et ne tombe que quand il y en a une quantité assez grande, d'où les irrégularités dans le dégagement de l'azote.

**Compartiment anodique.**

A l'anode il y a un dégagement d'un mélange de NO et NO<sub>2</sub>. Au commencement de l'électrolyse il n'y a que le NO, ensuite la quantité de NO diminue et celle de NO<sub>2</sub> augmente.

TABLEAU IX.

• Intensité du courant: 3 amp. Densité anodique: 0.3 amp./cm <sup>2</sup>			
Temps en minutes	Durée de l'expérience	Quantité de NO correspondant à 100 cm <sup>3</sup> de H <sub>2</sub>	Rendement calculé par rapport à NO <sub>2</sub>
10'	1'	21 cm <sup>3</sup>	31.8%
20'	1'	30 "	45.5 "
30'	1'	7.1 "	10.7 "
40'	1'	5.25 "	7.9 "

Cette expérience était effectuée en attrapant les gaz anodiques sous l'eau. Dans une autre expérience les gaz anodiques traversaient, comme dans le cas du nitrite de sodium, une éprouvette maintenue dans un mélange réfrigérant de CO<sub>2</sub> et d'acétone, puis un tube à dix boules qui contenait 50 cm.<sup>3</sup> de permanganate N/20 acidifié par de l'acide sulfurique. Les résultats étaient les suivants:

Intensité du courant: 3 amp. Ampères-heures: 3 a.h. Quantité de NO<sub>2</sub> récupéré: 4.162 gr. Quantité de NO récupéré: 1.68 gr.

En calculant le tout en NO<sub>2</sub>, on trouve pour le rendement du courant sur l'anode: 5.257 gr. NO<sub>2</sub>, R = 101.1%.

Institut de Chimie Physique de l'Université de Varsovie.



# *Elektroliza stopionego metafosforanu sodu. — Electrolyse du metaphosphate de sodium fondu.*

Note

de MM. **M. CENTNERSZWER** m. c. et **J. SZPER**,

présentée dans la séance du 13 Avril 1931.

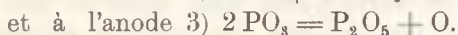
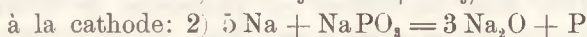
Le métaphosphate de sodium n'a jusqu'à présent pas été électrolysé à l'état fondu. On a déterminé seulement sa conductibilité à différentes températures <sup>1)</sup>. Burchard a électrolysé un phosphate à l'état fondu et il a trouvé que  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  dégage à la cathode un gaz inflammable <sup>2)</sup>.

Le métaphosphate sous sa forme la plus connue ( $\text{NaPO}_3$ ) présente une masse vitreuse qui fond à  $640^\circ$  <sup>3)</sup>.

On a préparé ce sel à partir du phosphate double de sodium et d'ammonium en chauffant ce dernier dans le vide jusqu'à solidification complète.

## Mode d'opérer.

Après un essai préliminaire on a constaté qu'à la cathode il y a dégagement de phosphore et à l'anode de l'oxygène qui attaque l'électrode. On explique ceci par les réactions:



La difficulté de l'électrolyse consiste dans l'impossibilité de travailler avec du verre à cause de la température élevée, de plus il est extrêmement difficile d'assurer l'étanchéité de la cloche formant le compartiment cathodique.

<sup>1)</sup> Kurt Arndt et Albert Gessler, Z. Elektroch. **14**. 662 (1908).

<sup>2)</sup> Burchard, Jenaer Zeit., **5**, 393 (1870).

<sup>3)</sup> Pascal, Bull. Soc. Chim., (4) **35**, 1136 (1924).

On a résolu la question en adoptant le dispositif représenté dans la figure 1.

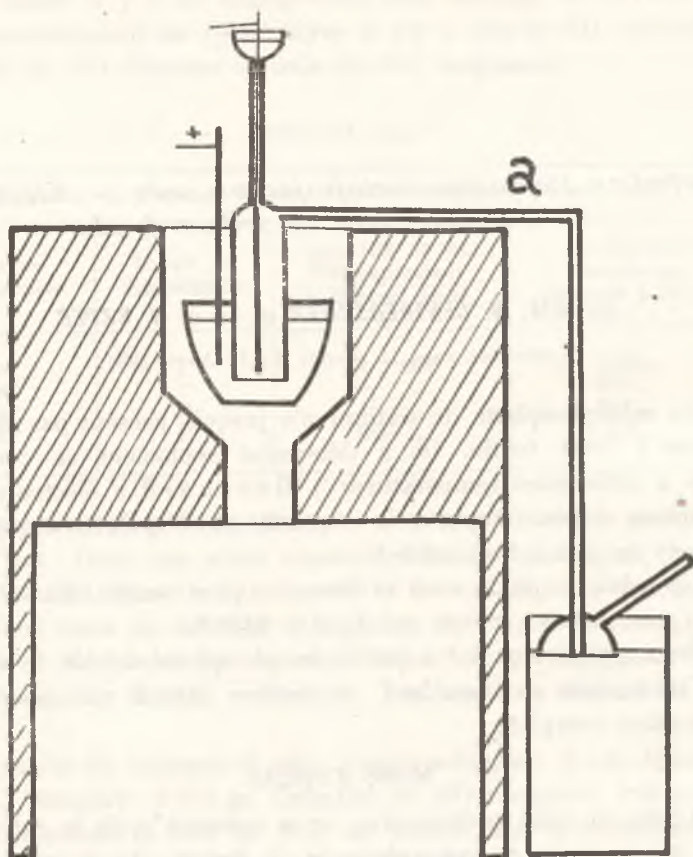


Fig. 1.

On électrolyse dans un creuset en porcelaine de 60 mm. de diamètre. La cloche est en verre pyrex bien épais et très bien recuit après le soufflage. On introduit l'électrode à étudier par en bas et on ferme en haut par une couche d'amiante qu'on recouvre de nitrate fondu. Il est naturel qu'on ne peut employer aucun mastic organique, ni du mercure, car le phosphore les traverse très facilement. De même on ne pouvait pas employer des joints en caoutchouc, car le phosphore les pénétrait facilement.

Il faut également remarquer que pour déterminer le rendement en phosphore d'après la formule présumée il faut tenir

compte de la vapeur de P qui reste dans les tubes et s'y condense; autrement dit, il faut commencer à compter les ampères-heures après un certain temps de la marche de l'électrolyse.

Dans toutes les expériences on prenait 80 *gr.* de  $\text{NaPO}_3$ .

Suivant la nature de la cathode on obtenait des résultats divers.

#### Cathode en charbon. (intensité: 2.5 A).

Des bulles gazeuses se dégagent sur la cathode pour s'enflammer sur la surface avec un bruit caractéristique et une flamme bleuâtre. Le gaz n'était pas autre chose que du phosphore qui se condensait dans les parties froides de la cloche et passait dans le tube pour se rendre dans l'eau. Il fallait prendre la précaution de ne pas employer des tubes d'un diamètre trop grand. Celui-ci ne doit pas dépasser 2–3 mm. pour permettre la formation de gouttes de P qui pourraient sans mouiller le tube passer librement et se condenser dans l'eau. (Voir fig. 1, a)

Le rendement en courant calculé d'après la formule 1. était de 60%. Le rendement est abaissé par le fait que le charbon brûle à cette température élevée et le  $\text{CO}_2$  formé est réduit par le P pour donner du CO.

Le gaz cathodique se compose dans ce cas de 65% de CO et de 35% de  $\text{CO}_2$ .

#### Cathode en cuivre.

Avec le cuivre on n'a pas du tout de phosphore, il réagit pour donner le phosphure de cuivre,  $\text{CuP}$ , d'un aspect gris et métallique.

Le bout de la cathode en cuivre est entièrement rongé et couvert de phosphure de cuivre: les parties émergentes ne tiennent pas non plus et dans les essais, dans lesquels la cathode était suspendue par un fil de cuivre, celui-ci se rompait au bout de quelques minutes. De même le platine ne pouvait pas être employé pour suspendre la cathode, ce qui aurait permis de fermer complètement le compartiment cathodique.

#### Cathode en fer.

Avec le fer on avait des résultats assez satisfaisants au point de vue du rendement en courant, on observait pourtant l'anomalie qu'un gaz se dégageait en quantités minimales sur la surface.

Le gaz se dissolvait dans la potasse et on a conclu que c'était le  $\text{CO}_2$  provenant du charbon contenu dans le fer.

#### Cathode en nickel.

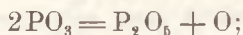
Le nickel a donné les meilleurs résultats. Comme cathode il est inattaquable par le métaphosphate, de même par le phosphore.

Les rendements du courant étaient de 65—70%.

L'autre produit de l'action du Na sur le métaphosphate: le  $\text{Na}_2\text{O}$  n'a pas pu être décelé. Il réagit sans doute sur le métaphosphate et donne le phosphate:  $\text{Na}_2\text{O} + \text{NaPO}_3 = \text{Na}_3\text{PO}_4$ .

#### Compartiment anodique.

Le  $\text{PO}_3$  devait se dégager à l'anode. Un composé de cette formule ne pouvant pas exister à l'état libre, il se condense pour donner



de l'oxygène devrait donc se dégager à l'anode. En réalité il n'en est rien, parce qu'aucune électrode ne peut résister à l'action de l'oxygène à cette température, et il y a formation d'oxyde métallique qui se dissout immédiatement dans le métaphosphate pour donner la perle phosphorique.

De cette façon il devient très difficile de suivre la marche de l'électrolyse: pour pouvoir électrolyser pendant quelques heures de suite (on ne peut jamais reprendre la même expérience après l'avoir arrêtée, car le creuset craque infailliblement) il faut enfoncer l'anode de plus en plus pour avoir toujours la même densité du courant. On a étudié les anodes en: charbon, nickel, platine, argent, cuivre, plomb.

#### Charbon.

L'oxygène qui se dégage brûle le charbon et on obtient du dioxyde de carbone. Néanmoins comme (le creuset étant petit) on ne peut jamais éliminer le facteur de la diffusion du P cathodique, il se dégage également du CO, provenant de l'action du phosphore sur l'anhydride carbonique. Le gaz contient: 80% de  $\text{CO}_2$  et 20% de CO.

#### Nickel, platine, argent, cuivre et plomb.

Le nickel ne tient pas du tout et il est impossible de continuer l'électrolyse même avec des intensités très faibles. L'électro-

lyte possède après refroidissement une belle couleur gris-vert de la perle de nickel.

Le platine et l'argent ne tiennent pas non plus. Il est évident que le phosphore attaque le Pt. L'Ag fond déjà à cette température et se recouvre d'une couche blanche de  $\text{Ag}_2\text{O}$ .

Le cuivre également ne peut pas servir au but proposé, mais il est tout de même plus résistant. Il se forme l'oxyde rouge de Cu,  $\text{Cu}_2\text{O}$ , qui donne une belle coloration à l'électrolyte.

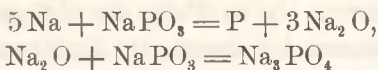
Le plomb. Pour démontrer l'existence de l' $\text{O}_2$  à l'anode, nous avons pris une anode liquide de Pb espérant qu'il se formera de l'oxyde rouge de plomb comme dans le cas du nitrite de sodium. Mais on a constaté la formation de l'oxyde gris  $\text{PbO}$  qui donne une perle grise. En même temps il y avait formation de metaphosphate de plomb.

#### Le fer.

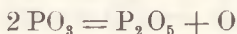
Le meilleur matériel pour l'anode c'est le fer. Il n'est pas non plus complètement résistant à l'action de l'oxygène, mais on pouvait faire des expériences qui duraient jusqu'à 8—10 heures sans qu'il y ait eu dissolution de plus de 6 gr. de fer. Le gaz qui alors se dégageait était constitué par du  $\text{CO}_2$ . La perle était noire avec une nuance brune.

#### Conclusion.

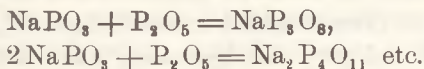
Pendant l'électrolyse de  $\text{NaPO}_3$  à la cathode on a les réactions:



et à l'anode:



et probablement des réactions secondaires qui fournissent des polyphosphates, p. ex.:



Varsovie, Institut de Chimie Physique de l'Université.

*O równowadze, zachodzącej w roztworach wodnych kwasu akonitowego. — Über das Gleichgewicht in wäßrigen Lösungen der Akonitsäure.*

Note

de M. R. MAŁACHOWSKI,

présentée, dans la séance du 13 Avril 1931, par M. M. Centnerszwer m. c.

In einer früheren Mitteilung <sup>1)</sup> wurde über eine neue, mit der längst bekannten isomere Akonitsäure berichtet, die als cis-Akonitsäure und dementsprechend die gewöhnliche Säure als trans-Akonitsäure bezeichnet wurde. Abgesehen von dieser Bezeichnungweise, die sich unmittelbar aus der Analogie mit der Malein- und Fumarsäure ergeben hat, sind eigentlich die beiden Akonitsäuren im Hinblick auf die gegenseitige Stellung aller drei Karboxyle zugleich cis- und trans-Formen. Man sollte also bei der gegenseitigen Umwandlung der Akonitsäuren infolge entgegengewirkender Umlagerungstendenzen ein mehr ausgeprägtes Gleichgewicht erwarten, als im Falle der Äthylendikarbonsäuren und der Glutakonsäuren, bei denen die Umlagerung in die fumaroide Form praktisch vollständig verläuft.

Tatsächlich stellt sich in wäßrigen Lösungen der Akonitsäure ein von beiden Seiten her erreichbares Gleichgewicht ein, in welchem freilich die trans-Säure vorherrscht. Eine Möglichkeit, die Gleichgewichtslagen sowie den Gang der gegenseitigen Umlagerung zu ermitteln, ist dadurch gegeben, daß die beiden Isomeren sich erheblich in ihrer Azidität unterscheiden ( $K_{cis} = 0.0119$  gegen  $K_{trans} = 0.00131$  bei 20°). Infolgedessen kann auf Grund der Leitfähigkeitsmethode die jeweilige Zusammensetzung der Mischun-

<sup>1)</sup> Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **61**, 2521 (1928).

gen von cis- und trans-Säure bis auf 0·1% genau bestimmt werden.

Das Ergebnis der Messungen, deren Ausführung und Berechnung weiter unten beschrieben wird, sei gleich vorausgeschickt. In den Tabellen I und II sind die Endkonzentrationen der cis-Akonitsäure bei 40—70° in 0·03125 und 0·015625 molaren Lösungen zusammengestellt. Aus diesen Werten sind die Gleichgewichtskoeffizienten  $K$  unter Annahme einer monomolekularen Reaktion  $\text{cis} \rightleftharpoons \text{trans}$  berechnet worden;  $K'$  und  $K''$  sind an besondere Voraussetzungen gebunden, worüber näheres weiter unten zu finden ist. Tabellen III—VI beziehen sich auf kinetische Versuche, die mit den beiden reinen Säuren bei 60° durchgeführt worden sind.

TABELLE I.

Gesamtkonzentration 0·03125 Mole im Liter.

Temp.	% cis	$K$	$K'$	$K''$
40	13·0	6·69	1·69	15·3
50	13·95	6·16	1·55	14·0
60	14·8	5·76	1·43	13·0
70	15·4	5·49	1·37	12·4

TABELLE II.

Gesamtkonzentration 0·015625 Mole im Liter.

Temp.	% cis	$K$	$K'$	$K''$
40	15·15	5·47	1·72	15·6
50	16·2	5·17	1·58	14·3
60	17·1	4·85	1·47	13·3
70	17·8	4·62	1·40	12·7

Aus den angeführten Zahlen ist vor allem zu ersehen, daß mit steigender Temperatur das Gleichgewicht zugunsten der cis-Akonitsäure verschoben wird. Auffallend aber und mit der vorhin gemachten Annahme eines monomolekularen Reaktionsverlaufes zunächst unvereinbar ist die Tatsache, daß eine Beeinflussung durch Konzentration stattfindet. Eine Erklärung dafür bietet

TABELLE III.

cis-Akonitsäure  $T = 60^\circ$   
0.03125 Mole im Liter ( $V = 32$ )

Zeit in Stunden	$\mu_v$	% cis	$k_3$
1	134.8	72.5	0.045
2	116.3	52.9	0.047
3	103.6	39.8	0.045
4	95.4	31.5	0.046
6	86.3	22.3	0.044
8	82.3	18.3	
$\infty$	78.78	14.8	

TABELLE IV.

cis-Akonitsäure  $T = 60^\circ$   
0.015625 Mole im Liter ( $V = 64$ )

Zeit in Stunden	$\mu_v$	% cis	$k_3$
1	172.8	76.3	0.044
2	152.0	58.0	0.043
3	137.9	45.75	0.045
4	128.2	37.3	0.042
6	116.9	27.4	0.041
8	111.5	22.5	
$\infty$	105.6	17.1	

TABELLE V.

trans-Akonitsäure  $T = 60^\circ$   
0.03125 Mole im Liter ( $V = 32$ )

Zeit in Stunden	$\mu_v$	% cis	$k_3$
1	68.4	4.3	0.046
2	71.7	7.7	0.048
3	74.0	10.05	0.046
4	75.6	11.6	0.045
6	77.25	13.3	0.044
8	78.0	14.1	
$\infty$	78.78	14.8	

TABELLE VI.

trans-Akonitsäure  $T = 60^\circ$   
0.015625 Mole im Liter ( $V = 64$ )

Zeit in Stunden	$\mu_v$	% cis	$k_3$
1	91.8	4.25	0.044
2	95.7	8.0	0.043
3	98.4	10.5	0.042
4	100.3	12.35	0.038
6	102.7	14.5	0.049
8	104.2	15.9	
$\infty$	105.6	17.1	

sich erst, wenn man die Dissoziationserscheinungen berücksichtigt Für den Umlagerungsprozeß kommen dann verschiedene Möglichkeiten in Betracht, und zwar in erster Reihe:

- I) es reagieren die Ionen  $C \xrightleftharpoons[k_1]{k_2} T$ , oder  
 II) die undissoziierten Moleküle  $CH \xrightleftharpoons[k_3]{k_4} TH$ .

In allen Fällen ergibt sich eine Verschiebung des Gleichgewichts mit Änderung der Gesamtkonzentration, und zwar deshalb, weil die beiden Säuren verschieden stark sind und ihre Dissoziation nicht in gleichem Grade fortschreitet. Hingegen ist zu erwarten, falls Schema I oder II zutrifft, daß dann die Gleichgewichtskoeffizienten  $K' = k_2/k_1$  für die Ionen-, resp.  $K'' = k_4/k_3$



für die Nicht-Ionenreaktion vom Verdünnungsgrad unabhängig sein werden. In der Tat zeigen die in dieser Weise berechneten Werte  $K'$  und  $K''$  eine viel geringere Differenz. Es ist aber kaum möglich, auf Grund der statischen Versuche allein eine Lösung der Frage zu finden und insbesondere eine engere Wahl zwischen den Annahmen I und II zu treffen. Denn es handelt sich hier um Gemische von zwei Elektrolyten mit einem gemeinsamen Ion, und bekanntlich werden die in solchen Systemen obwaltenden Verhältnisse durch das Arrhenius'sche Isohydriergesetz geregelt. Es besteht nun eine ganz allgemeine Eigenschaft der isohydrischen Lösungen, daß das Konzentrationsverhältnis der ungespaltenen Anteile und dasjenige der Ionen beider Stoffarten einander proportional sind. Bei Gleichheit von  $K'$  fallen also auch die Werte von  $K''$  jedesmal zusammen.

Eine Aufklärung über den Reaktionsmechanismus gewinnt man durch Auswertung kinetischer Versuche. Es konnten sowohl für der Fall I als auch II integrierbare Differentialgleichungen aufgestellt werden, die das Isohydriergleichgewicht mitenthielten. Doch zeigte es sich, daß keine von diesen Gleichungen den zeitlichen Reaktionsverlauf richtig wiedergibt, da die berechneten Geschwindigkeitskoeffizienten vielfach einen starken Gang aufwiesen, vor allem aber je nach der Konzentration verschieden ausfielen. Dagegen konnte eine Übereinstimmung zwischen den berechneten und den gefundenen Zahlen erhalten werden, unter der Annahme, daß die Umlagerung gleichzeitig im Sinne der beiden Reaktionsschemen I und II stattfindet. Die in dieser Weise berechneten Werte  $k_3$  (sie sind in der vierten Spalte der Tabellen III—VI eingetragen) zeigen genügende Konstanz. Die Geschwindigkeitskoeffizienten bei der Einzelreaktionen sind dann:  $k_1$  0·097,  $k_2$  0·165,  $k_3$  0·044,  $k_4$  0·53, und die Gleichgewichtskonstanten:  $K'$  1·7,  $K''$  12·0.

Es ist von Interesse, diese Feststellungen mit den bekannten Tatsachen zu vergleichen. Bereits vor längerer Zeit ist von A. Kailan<sup>1)</sup> die photochemische Umlagerung von Fumar- und Maleinsäure konduktometrisch bestimmt worden. Es ergab sich in dieser Untersuchung, daß sowohl Maleinsäure als auch Fumarsäure durch genügend lange Belichtung mit ultravioletten Strah-

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. physik. Chemie **87**, 338 (1914).

len in ein Gleichgewichtsgemisch beider Säuren verwandelt werden. Das sich einstellende Gleichgewicht wird mit steigender Konzentration nach der Seite der Maleinsäure verschoben und zwar so, daß es (bei 45—50°) in 0.05 molarer Lösung bei 75%, in 0.2 molarer Lösung bei 79% Maleinsäure liegt. Es sind auch von Kailan Messungen der Reaktionsgeschwindigkeit ausgeführt worden, die zur Ableitung einer empirischen Gleichung mit Bruchpotenzen der Konzentrationen führten. Die Abhängigkeit des Gleichgewichts von der Konzentration ergab sich dann aus dieser Gleichung.

Die Beobachtungen von Kailan lassen sich anscheinend mit keiner der oben gegebenen Voraussetzungen in Einklang bringen, denn sollte auch in jenem Falle die Gleichgewichtsverschiebung durch Dissoziationserscheinungen bedingt werden, so müßte sie mit steigender Konzentration zur Abnahme der Maleinsäure führen.

Der Widerspruch ist vielleicht darauf zurückzuführen, daß der chemische Mechanismus der Umlagerung in diesen beiden Fällen ganz verschieden ist, wie gelegentlich einer Untersuchung über Glutakonsäuren dargelegt wurde <sup>1)</sup>.

### Beschreibung der Versuche.

Die zu den Versuchen verwendeten Akonitsäuren wurden zunächst in der früher angegebenen Weise gereinigt und die analysenreinen Präparate außerdem noch bis zur Konstanz der Leitfähigkeit aus Äther umkristallisiert, wozu 4—6-malige Kristallisation nötig war. Schmelzpunkt der cis-Säure 130° (korr.), derjenige der trans-Säure 195° (korr.). Durch Titration mit 1/10 n. NaOH wurden die Äquiv.-Gewichte zu 57.8 (cis) und 58.4 (trans) bestimmt (ber. 58.0). Eine geringe Beimischung haftet also besonders der mikrokristallinen trans-Akonitsäure an.

Mit den so gewonnenen Präparaten wurden in üblicher Weise die Leitfähigkeiten der reinen Säuren sowie diejenigen der Mischungen ermittelt

Die in den Tabellen IX und X angeführten Werte von  $\mu$  ermöglichen die Berechnung des Prozentgehaltes von cis- und trans-Säure in einer Lösung von entsprechender Gesamtkonzentration. Zu diesem Zweck wird zunächst die Differenz zwischen den ge-

<sup>1)</sup> Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **62**, 1325 (1929).

TABELLE VII.

cis-Akonitsäure.

Bei 0°							Bei 20°	
$V$	16	32	64	128	256	512	32	64
$\mu_v$	83·6	107·5	134·0	161·5	187·2	209·5	159·4 <sup>1)</sup>	199·2 <sup>1)</sup>
100 $K$	1·20	1·17	1·15	1·14	1·16	[1·31]	1·20	1·18
$\mu_\infty = 237$			$K^0$ (Mittel) = 0·0116				$\mu_\infty = 349$ $K^{20} = 0·0119$	

TABELLE VIII.

trans-Akonitsäure.

Bei 0°							Bei 20°	
$V$	16	32	64	128	256	512	32	64
$\mu_v$	30·3	41·8	56·7	75·9	100·4	129·0	64·32 <sup>1)</sup>	87·55 <sup>1)</sup>
100 $K$	1·17	1·18	1·17	1·18	1·21	[1·27]	1·30	1·31
$\mu_\infty = 237$			$K^0$ (Mittel) = 0·00118				$\mu_\infty = 349$ $K^{20} = 0·00131$	

TABELLE IX.

Mischungen von cis- und trans-Akonitsäure.

Gesamtkonzentration 0·03125 Mole im Liter ( $W = 32$ ).  $T = 20^\circ$ .

% cis	$\mu_v$ gefunden	$\mu_v$ additiv berechnet	$\Delta\mu$ gef.-ber.	$\mu_v$ isohydrisch berechnet	$\Delta\mu$ gef.-ber.
0·	64·32	—	—	—	—
9·86	73·81	73·68	+0·13	74·00	-0·19
13·00	77·00	76·66	+0·34	77·12	-0·12
13·95	77·90	77·52	+0·38	78·07	-0·17
14·80	78·78	78·38	+0·40	78·91	-0·13
15·40	79·33	78·91	+0·42	79·51	-0·18
19·65	83·57	82·99	+0·58	83·76	-0·19
29·76	93·76	92·60	+1·16	93·90	-0·14
40·03	103·8	102·4	+1·4	104·1	-0·30
49·84	113·35	111·7	+1·65	113·7	-0·35
59·78	122·8	121·2	+1·6	123·1	-0·3
70·08	132·5	130·9	+1·6	132·7	-0·2
80·04	141·7	140·4	+1·3	141·7	0
89·87	150·4	149·8	+0·6	150·3	+0·1
100	159·4	—	—	—	—

1) Mittelwerte aus mehreren übereinstimmenden Messungen.

TABELLE X.

Mischungen von cis- und trans-Akonitsäure.  
Gesamtkonzentration 0·015625 Mole im Liter ( $W = 64$ ).  $T = 20^{\circ}$ .

% cis	$\mu_{\nu}$ gefunden	$\mu_{\nu}$ additiv berechnet	$\Delta\mu$ gef.-ber.	$\mu_{\nu}$ isohydrisch berechnet	$\Delta\mu$ gef.-ber.
0	87·55	—	—	—	—
9·49	97·28	98·14	-0·86	97·28	0
15·15	103·3	104·4	-1·1	103·4	-0·1
16·20	104·5	105·5	-1·0	104·5	0
17·10	105·6	106·6	-1·0	105·5	-0·1
17·80	106·2	107·4	-1·2	106·3	-0·1
19·55	108·1	109·4	-1·3	108·2	-0·1
29·85	119·6	120·8	-1·2	119·8	-0·2
39·875	131·1	132·0	-0·9	131·4	-0·3
49·95	142·7	143·3	-0·6	143·0	-0·3
59·74	154·0	154·2	-0·2	154·3	-0·3
70·315	166·0	166·0	0	166·4	-0·4
80·45	177·5	177·3	+0·2	177·8	-0·3
89·99	188·1	188·0	+0·1	188·4	-0·3
100	199·1	—	—	—	—

gefundenen und den nach der Mischungsregel berechneten Werten graphisch aufgetragen und daraus eine Korrektur  $P$  intrapoliert, die in die Gleichung

$$\% \text{ cis} = \frac{100 (\mu_{\text{gef.}} - \mu_{\text{trans}} - P)}{\mu_{\text{cis}} - \mu_{\text{trans}}}$$

eingesetzt wird.

In der Kol. 5 der Tabellen 9 und 10 sind noch diejenigen Werte  $\mu_{\nu}$  angegeben, die sich mit Hilfe der isohydrischen Gleichungen für die Mischungen von cis- und trans-Akonitsäure ableiten lassen. Bei dieser Art der Berechnung sind die Abweichungen von den beobachteten  $\mu_{\nu}$  viel geringer. Damit wird die Anwendbarkeit des Isohydrieprinzips für die Mischungen der Akonitsäuren im angewandten Konzentrationsbereich genügend dargetan.

Über die Versuchsanordnung bei Ermittlung des Gleichgewichts und der Reaktionsgeschwindigkeit (Tab. I—VI) ist folgendes zu sagen. Die Lösungen wurden durch Abwägen entsprechender Mengen von cis- und trans-Säure direkt in den Meßkolben bereitet und durch Titration kontrolliert. Als Reaktionsgefäß diente ein mit Gummistopfen verschließbarer Quarzkolben von 250 ccm,

der bis nahe zur Mündung in den Öl-Thermostaten von Zawidzki<sup>1)</sup> untergetaucht war. Die Temperatur wurde auf 0·1° konstant gehalten. In passenden Zeitpunkten erfolgte die Probeentnahme durch Abpipettieren nötiger Flüssigkeitsmengen in das in der Kältemischung befindliche Widerstandsgefäß. Hierauf folgte die Leitfähigkeitsbestimmung, die immer bei 20° ausgeführt wurde, da bei dieser Temperatur die Umwandlungsgeschwindigkeit bereits sehr gering ist.

Die Bestimmung der Endwerte (Tab. I) erfolgte von beiden Seiten her, ausgehend von passend gewählten Gemischen und führte zu übereinstimmenden Zahlen. Zur Kontrolle wurden Lösungen hergestellt, die in ihrer Zusammensetzung genau den vorhin ermittelten Gleichgewichtslagen entsprachen, und längere Zeit bei entsprechender Temperatur belassen; eine merkbare Änderung der Leitfähigkeit war nicht wahrzunehmen. Ausnahmsweise wurde für 70° die Ermittlung der Gleichgewichtslage auch durch Erwärmen von ursprünglich reinen Säuren vorgenommen mit dem Ergebnis, daß der Prozentgehalt an cis-Säure im Gleichgewicht um 0·1—0·2 höher war, wenn von cis-Säure ausgegangen wurde, als von der Seite der trans-Säure. Dies kommt wohl daher, daß die beiden Säuren, wie es die Titration ergeben hat, nicht genau gleichwertig sind. Die Übereinstimmung ist jedoch genügend, und da zudem in keinem der Umlagerungsversuche selbst bei längerer Zeitdauer irgendeine Änderung der Gesamtazidität wahrgenommen wurde, so kann die untersuchte Reaktion als frei von störenden Nebenvorgängen angesehen werden.

Die in den Tabellen I—X mitgeteilten Zahlen sind durchwegs Mittelwerte einzelner Messungsreihen, die innerhalb der Versuchsfehler eine durchgehende Übereinstimmung zeigten. Die Reproduzierbarkeit der einzelnen Messungen wurde durch Kontrollversuche sichergestellt, zu denen Präparate verschiedener Bereitung dienten.

Einen großen Aufwand an Zeit und Geduld erforderte die Berechnung der Ionenkonzentrationen einzelner Bestandteile in Gemischen. Zu diesem Zweck wurde die von A. J. Wakeman<sup>2)</sup> angegebene approximative Methode angewandt, da das nachträg-

<sup>1)</sup> Österr. Chem. Ztg. **17**, 197 (1914)

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. physik. Chem. **15**, 159 (1894).

lich von F. Barmwater<sup>1)</sup> vorgeschlagene Verfahren nicht weniger umständlich ist und die graphische Ableitung nach J. G. Mc

TABELLE XI.

Gesamtkonzentration 0·03125 Mole im Liter ( $W = 32$ )

% cis	$\alpha_{cis}$	$\alpha_{trans}$	$[C']$	$[T']$	$[H]$
0	—	0·184	—	0·00576	0·00576
4·3	0·660	0·176	0·00089	0·00525	0·00614
7·7	0·649	0·169	0·00156	0·00488	0·00644
10·05	0·642	0·165	0·00202	0·00463	0·00664
11·6	0·637	0·162	0·00231	0·00447	0·00678
13·3	0·632	0·159	0·00263	0·00431	0·00693
14·1	0·629	0·157	0·00277	0·00423	0·00700
14·8	0·627	0·156	0·00290	0·00416	0·00707
18·3	0·617	0·151	0·00353	0·00385	0·00738
22·3	0·606	0·145	0·00422	0·00351	0·00774
31·5	0·581	0·133	0·00572	0·00284	0·00856
39·8	0·561	0·123	0·00698	0·00232	0·00930
52·9	0·533	0·111	0·00880	0·00164	0·01044
72·9	0·496	0·098	0·01124	0·00084	0·01208
100	0·457	—	0·01427	—	0·01427

TABELLE XII.

Gesamtkonzentration 0·015625 Mole im Liter ( $W = 64$ ).

% cis	$\alpha_{cis}$	$\alpha_{trans}$	$[C']$	$[T']$	$[H]$
0	—	0·251	—	0·00392	0·00392
4·23	0·743	0·242	0·00049	0·00362	0·00411
8·0	0·735	0·234	0·00092	0·00337	0·00428
10·5	0·730	0·229	0·00120	0·00321	0·00440
12·35	0·726	0·226	0·00140	0·00309	0·00449
14·5	0·721	0·222	0·00163	0·00296	0·00459
15·9	0·718	0·219	0·00178	0·00288	0·00466
17·1	0·716	0·217	0·00191	0·00281	0·00472
22·5	0·704	0·208	0·00247	0·00252	0·00499
27·4	0·694	0·200	0·00297	0·00227	0·00524
37·3	0·674	0·186	0·00393	0·00182	0·00575
45·75	0·658	0·175	0·00470	0·00148	0·00618
58·0	0·636	0·161	0·00576	0·00106	0·00682
76·3	0·605	0·144	0·00722	0·000534	0·00776
100	0·571	—	0·00892	—	0·00892

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. physik. Chem. **45**, 559 (1903).

Gregor<sup>1)</sup> nur angenäherte Werte liefert. Nachstehend sind in Ergänzung der Tabellen I—VII die Dissoziationsgrade und Ionenkonzentrationen in Mischungen von cis- und trans-Akonitsäure angegeben.

### Ableitung der Formeln für die Reaktionsgeschwindigkeit.

Es werden folgende Symbole eingeführt:

$K_C$  (erste) Dissoziationskonstante der cis-Akonitsäure.

$K_T$  » » » trans- »

$[C']$ ,  $[T']$ ,  $[CH]$ ,  $[TH]$  Molare Konzentrationen der entsprechenden Ionenarten und der undissoziierten Moleküle.

$z$  Molare Konzentration der cis-Akonitsäure in Gemischen.

$1/W$  Gesamtkonzentration, wenn von beiden Säuren zusammen 1 Mol in  $W$  Liter Wasser gelöst wird.

I. Fall. Ionenreaktion:  $C' \xrightleftharpoons[k_1]{k_2} T'$

Für die Reaktionsgeschwindigkeit gilt dann

$$\frac{dz}{dt} = k_1 [T'] - k_2 [C'] \quad 1)$$

Im Zustand der Isohydrie müssen ferner folgende Beziehungen erfüllt sein<sup>2)</sup>

$$\frac{([C'] + [T'])[C']}{[CH]} = K_C \quad 2)$$

$$\frac{([C'] + [T'])[T']}{[TH]} = K_T \quad 3)$$

Da außerdem

$$[C'] + [CH] = z; [T'] + [TH] = 1/W - z,$$

so sind  $z$ ,  $[H]$ ,  $[C']$ ,  $[T']$ ,  $[CH]$  und  $[TH]$  miteinander eindeutig verbunden. Es erweist sich nun als zweckmäßig, alle diese Größen auf Wasserstoffionenkonzentration  $[H] = [C'] + [T'] = x$  zu beziehen. Man bekommt dann

$$[C'] = \frac{K_C (Wx^2 + WK_T x - K_T)}{(K_C - K_T) Wx}, \quad 4)$$

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. physik. Chem. **28**, 424 (1899).

<sup>2)</sup> Es sei nebenbei bemerkt, daß man durch Division von 2) durch 3) zu der Beziehung  $[C']/[T'] : [CH]/[TH] = K_C/K_T$  gelangt, womit die eingangs erwähnte allgemeine Eigenschaft der isohydrischen Lösungen bewiesen wird.

$$[T'] = - \frac{K_T (Wx^2 + WK_C x - K_C)}{(K_C - K_T) Wx}, \quad (5)$$

$$dz = \frac{2 Wx^3 + (K_C + K_T) Wx^2 + K_C K_T}{(K_C - K_T) Wx^2} dx, \quad (6)$$

Nach Einsetzung in 1) hat man

$$-dt = \frac{2 Wx^3 + (K_C + K_T) Wx^2 + K_C K_T}{x[(k_1 K_T + k_2 K_C) Wx^2 + (k_1 + k_2) K_C K_T Wx - (k_1 + k_2) K_C K_T]} dx. \quad (7)$$

Die Gleichung 7) kann vereinfacht werden, indem man den Gleichgewichtswert von  $x$ , mit  $\xi$  bezeichnet, einführt. Durch einfache Umformungen gelangt man dann zu der Formel

$$-(k_1 K_T + k_2 K_C) W dt = \frac{2 Wx^3 + (K_C + K_T) Wx^2 + K_C K_T}{x(x - \xi)[x + \xi(1 - W\xi)]} dx. \quad (7a)$$

Nach Einsetzung der entsprechenden Werte für  $W$ ,  $K_C$ ,  $K_T$ ,  $\xi$  und Partialbruchzerlegung kann nunmehr integriert werden. Es wurden schließlich folgende Gleichungen erhalten und dann auf ihre Anwendbarkeit hin geprüft.

Für die Umlagerung in 0.03125 molarer Lösung

$$k_1 t = 0.410 \ln x - 0.88 \ln(x - 0.00707) - \\ - 0.024 \ln(x + 0.00913) - 109x + \text{const.}$$

In 0.015625 molarer Lösung

$$k_1 t = 0.405 \ln x - 0.734 \ln(x - 0.00472) - \\ - 0.155 \ln(x + 0.00677) - 106x + \text{const.}$$

Wie bereits erwähnt, war das Resultat der Prüfung nicht befriedigend. Die berechneten  $k_1$  waren je nach Verdünnung verschieden, außerdem zeigten sie, und zwar besonders bei Messungen von der Seite der cis-Säure, einen starken Gang.

Es wäre noch die Annahme zu erwägen, daß die gegenseitige Umlagerung merklich durch die zugleich auftretenden Wasserstoffionen beeinflusst wird. Man hätte dann für die Reaktionsgeschwindigkeit:

$$\frac{dz}{dt} = (k_1 + k_m x) [T'] - (k_2 + k_n x) [C']$$

Leider gelingt es nicht, diese Gleichung in der allgemeinen Form



zu integrieren. Einfacher wird sie für den Fall, wenn die eigentliche Reaktion der katalysierten gegenüber so weit zurücktritt, daß  $k_1$  und  $k_2$  vernachlässigt werden können. Dann aber führt die mathematische Entwicklung zu denselben Ausdrücken, wie wie sie für den Fall II nachstehend abgeleitet wurden.

II. Fall. Reaktion der undissoziierten Moleküle.  $CH \xrightleftharpoons[k_3]{k_4} TH$ .

Man hat dann 
$$\frac{dz}{dt} = k_3 [TH] - k_4 [CH]. \quad (8)$$

$[CH]$  und  $[TH]$  können ebenfalls als Funktionen von  $[H] = x$  ausgedrückt werden:

$$[CH] = \frac{Wx^2 + WK_T x - K_T}{(K_C - K_T)W} \quad (9) \quad [TH] = -\frac{Wx^2 + WK_C x - K_C}{(K_C - K_T)W}. \quad (10)$$

Indem man diese Werte und den bereits unter 6) für  $dz$  gegebenen in die Gleichung 8) einsetzt, kommt man zu einem Ausdruck

$$-dt = \frac{2Wx^3 + (K_C + K_T)Wx^2 + K_C K_T}{x^2(k_3 + k_4)Wx^2 + (k_3 K_C + k_4 K_T)Wx - (k_3 K_C + k_4 K_T)} dx, \quad (11)$$

der wiederum durch Einführung von  $\xi$  ( $= x$  im Gleichgewicht) vereinfacht wird:

$$-(k_3 + k_4)Wdt = \frac{2Wx^3 + (K_C + K_T)Wx^2 + K_C K_T}{x^2(x - \xi)[x + \xi(1 - W\xi)]} dx. \quad (11a)$$

Wird weiter wie im Fall I verfahren, so bekommt man nach Integrieren für die Umlagerung in 0.03125 molarer Lösung:

$$k_3 t = 0.0172 \ln x - 0.163 \ln(x - 0.00707) + \\ + 0.0035 \ln(x + 0.00913) - \frac{0.000538}{x} + \text{const.}$$

und in 0.015625 molarer Lösung:

$$k_3 t = 0.0339 \ln x - 0.203 \ln(x - 0.00472) + \\ + 0.030 \ln(x + 0.00677) - \frac{0.000530}{x} + \text{const.}$$

Bei Berechnung nach diesen Formeln waren die Werte von  $k_3$  nicht annähernd konstant. Die Schwankungen waren diesmal größer bei Versuchen mit der trans-Säure. Ebenso wenig bewährt

sich die Formel, die ausgehend von der Annahme abgeleitet wird, daß die katalytische Beschleunigung durch die Wasserstoffionen ausschließlich reaktionsbestimmend ist.

III. Fall. Es reagieren zugleich die Ionen und die undissoziierten Molekeln.

In diesem besonders komplizierten Falle lautet die Geschwindigkeitsgleichung:

$$\frac{dz}{dt} = k_1 [T'] - k_2 [C'] + k_3 [TH] - k_4 [CH]. \quad (12)$$

Nach Einsetzung von  $x$  wie zuvor und Eliminierung von  $k_3$  hat man

$$-k_3 dt = \frac{2Wx^3 + (K_C + K_T)Wx^2 + K_C K_T}{x(Ax^3 + Bx^2 + Cx - D)} dx, \quad (13)$$

mit folgender Bedeutung der Hilfsgrößen:

$$\begin{aligned} A &= (1 + k_4/k_3) W & B &= [(k_1/k_3 + k_4/k_3) K_T + (k_2/k_3 + 1) K_C] W \\ C &= (k_1/k_3 + k_2/k_3) W K_C K_T - (K_C + K_T k_4/k_3) \\ D &= (k_1/k_3 + k_2/k_3) K_C K_T \end{aligned}$$

Zur weiteren Entwicklung ist die Kenntnis der Quotienten  $k_1/k_3$ ,  $k_2/k_3$  und  $k_4/k_3$  notwendig. Dafür stehen aber nur zwei Gleichungen zur Verfügung, die sich aus der Bestimmung des Gleichgewichts bei  $W = 32$  und  $W = 64$  ergeben, von der allgemeinen Formel

$$k_1 [T'] - k_2 [C'] + k_3 [TH] - k_4 [CH] = 0 \text{ im Gleichgewicht.}$$

Es muß also für einen der Quotienten, z. B.  $k_4/k_3$ , ein bestimmter Wert angenommen werden, und dann lassen sich die übrigen berechnen. Die Wahl für den anzunehmenden Wert ist freilich dadurch beschränkt, daß die sämtlichen  $k$  positive Zahlen sind; für  $k_4/k_3$  kommen z. B. nur Werte unter 12·4 in Betracht. Nach einigen Proben wurde der Wert  $k_4/k_3 = 12·0$  angenommen. Es ist nunmehr möglich, die Größen  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $D$  zahlenmäßig auszudrücken, und es erübrigt noch, die Gleichung 13) in eine integrierbare Form zu bringen, was leicht geschieht, da der im Nenner befindliche Ausdruck notwendigerweise durch  $(x - \xi)$  teilbar ist. Man bekommt schließlich

in 0·03125 molarer Lösung

$$\begin{aligned} k_3 t = & 0·166 \ln x - 0·117 \ln |x - 0·00707| - \\ & - 0·0034 \ln (x + 0·00953) - 0·20 \ln (x + 0·00334) + \text{const.} \end{aligned}$$

in 0·015625 molarer Lösung

$$k_3 t = 0\cdot166 \ln x - 0\cdot128 \ln |x - 0\cdot00472| + \\ + 0\cdot036 \ln (x + 0\cdot00726) - 0\cdot23 \ln (x + 0\cdot00327) + \text{const.},$$

Nach diesen Formeln sind die in den Tabellen 3—6 angeführten Werte von  $k_3$  berechnet worden.

Zum Schluß will ich noch kurz auf die Umstände eingehen, die zur Kritik obiger Ausführungen Anlaß geben können. Man könnte zunächst fragen, ob unter den gewählten Reaktionsbedingungen nicht eine merkliche Dissoziation des zweiten  $H$ -Atoms stattfindet, was in den vorstehenden mathematischen Entwicklungen keinen Ausdruck findet; außerdem könnte die Anwendbarkeit des Ostwald'schen Verdünnungsgesetzes, welches die Grundlage zu isohydrischen Berechnungen bildet, wenigstens für einige der untersuchten Zustände bezweifelt werden. Die Ungenauigkeit der angenommenen, experimentell nicht bestimmaren Grenzwerte  $\mu_\infty$  für die beiden Säuren kann auch ins Gewicht fallen. Doch sind alle diese Umstände offenbar nicht von größerer Bedeutung: denn sollte es anders sein, so wäre eine Übereinstimmung der isohydrisch berechneten Leitfähigkeitswerte mit den gefundenen nicht möglich, wie sie tatsächlich gefunden wurde (Tab. IX u. X).

Vor allem aber besteht eine mögliche Fehlerquelle darin, daß die Berechnung der Ionisationsgrade bei Temp.  $40^\circ$ — $70^\circ$  auf Grund der bei  $20^\circ$  ermittelten Dissoziationskonstanten vorgenommen werden mußte. Eine Extrapolation aus den bei  $0^\circ$  und  $20^\circ$  beobachteten Werten ist eben nicht möglich. Um den daraus entstandenen Fehler einigermaßen abzuschätzen, wurden einige Berechnungen mit um etwa 5—10% abgeänderten Konstanten durchgeführt, und es zeigte sich, daß dabei das Gesamtbild der Verhältnisse erhalten bleibt; auf absolute Werte der Ionenkonzentrationen und der Geschwindigkeitskoeffizienten darf freilich kein zu großer Wert gelegt werden.

Dem »Fundusz Kultury Narodowej« für die materielle Unterstützung dieser Arbeit und Herrn Prof. L. Szperl für die gastfreundliche Aufnahme im organischen Laboratorium der Technischen Hochschule, Warschau, sei auch an dieser Stelle der ergebenste Dank ausgesprochen.

*Pochłanianie promieniowania nadfioletowego przez niektóre substancje organiczne (XXVI). — The Absorption of Ultraviolet Light by some Organic Substances (XXVI).*

Note

de MM. **WŁ. GOŚŁAWSKI** et **L. MARCHLEWSKI** m. t.,  
présentée dans la séance du 4 Mai 1931.

In this note we describe the absorption of ultraviolet light by chloral in various solvents and of the three isomeric three hydroxy benzenes and their acetyl derivatives.

### Chloral

Anhydrous chloral was prepared by the action of conc. sulphuric acid on chloral hydrate. After separating the two liquids in a separator, the aldehyde was rectified by distilling it 6 times. The final product boiled constantly at 97.7°.

1) Aqueous solution of chloral. Two solutions were prepared, one containing 1 mol per litre and another containing 0.5 mol, the former was photographed in a 1 cm layer and the latter in a 2 cm layer (Plates 1085 and 1086). The values obtained agreed very well showing that Beer's law holds good for chloral dissolved in water. We give the average values and the molecular extinctions:

<i>E</i>	$\lambda$	<i>E</i>	$\lambda$
0.0	2595	0.8	2349
0.1	2487	0.9	2344
0.2	2443	1.0	2340
0.3	2415	1.1	2334
0.4	2395	1.2	2330
0.5	2379	1.3	2324
0.6	2367	1.4	2320
0.7	2359	1.5	2318

It will be seen that chloral dissolved in water does not cause selective absorption. The molecular extinction curve is represented in fig. 1, curve 2.

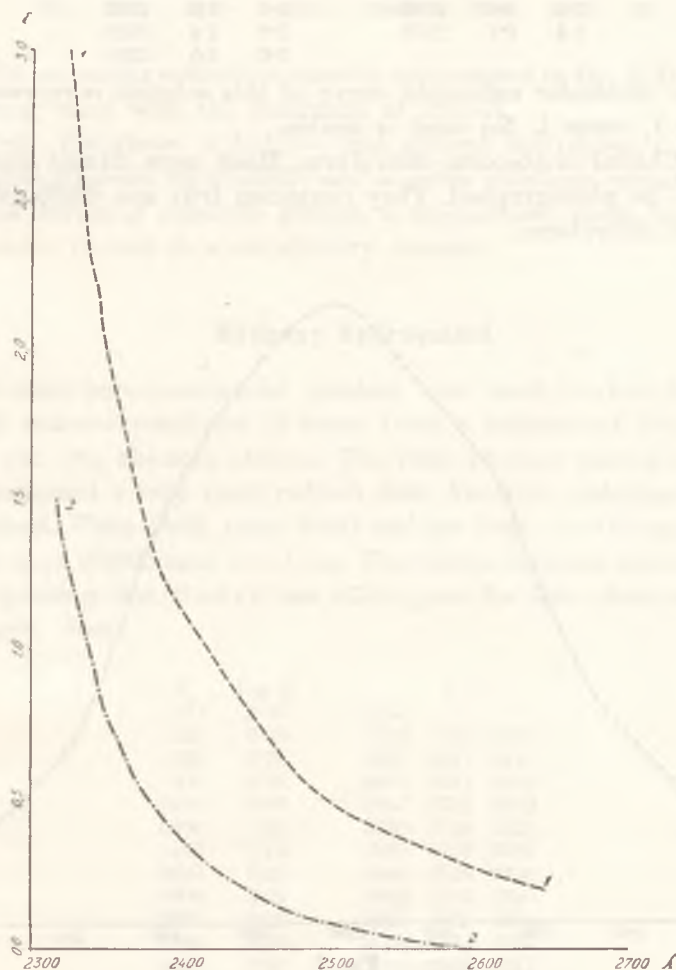


Fig. 1.

2) Chloral in alcoholic solution. Examined were solutions containing 0.5 mol and 0.25 mol per litre of absolute alcohol in 1 cm and 2 cm layers, resp. (Plates 1086 and 1087). Beer's law was found to be in force. The average values are as follows:

$E$	$\alpha$	$\lambda$	$E$	$\alpha$	$\lambda$
0.2	0.1	2645	1.6	0.8	2368
0.4	0.2	2535	1.8	0.9	2359
0.6	0.3	2478	2.0	1.0	2350
0.8	0.4	2446	2.2	1.1	2344
1.0	0.5	2418	2.4	1.2	2336
1.2	0.6	2393	2.6	1.3	2333
1.4	0.7	2378	2.8	1.4	2329
			3.0	1.5	2325

The molecular extinction curve of this solution is represented in fig. 1, curve 1. No band is visible.

3) Chloral in absolute chloroform. Much more diluted solutions had to be photographed. They contained 0.05 and 0.025 mol per litre of chloroform.

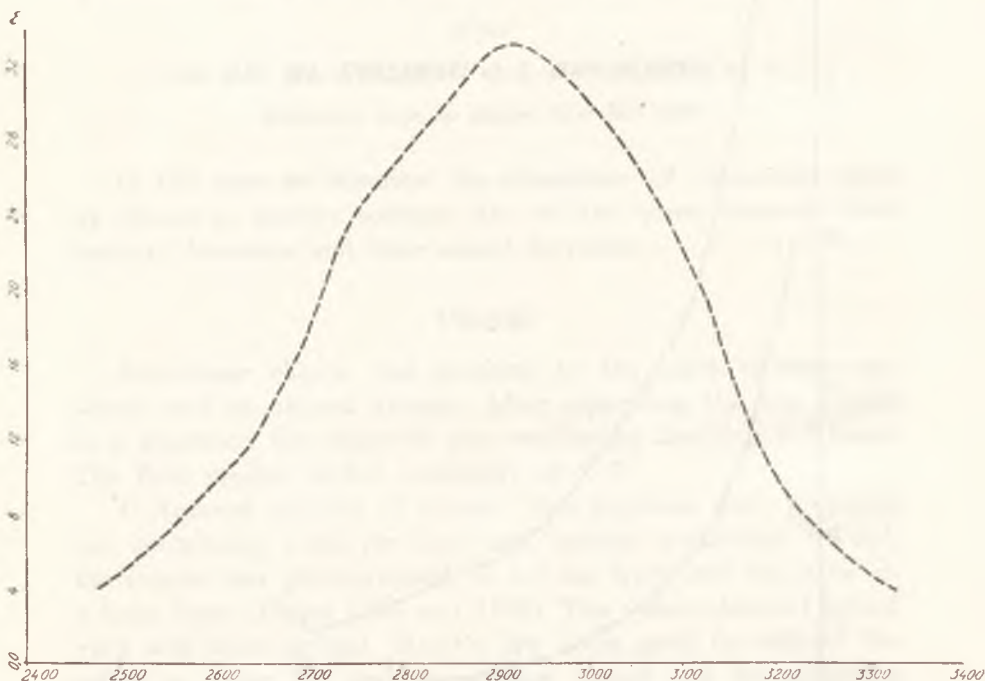


Fig. 2.

The thickness of layers 0.5 cm and 1 cm. (Plates 1090 and 1091). The values obtained did not agree very well, the readings were:

Plate 1090			Plate 1091		averages		$E$
$\alpha$	$\lambda$		$\lambda$		$\lambda$		
0.1	3352	2463	3304	2487	3328	2475	4
0.2	3258	2560	3202	2576	3230	2568	8
0.3	3204	2629	3154	2650	3178	2639	12
0.4	3166	2670	3130	2690	3148	2680	16

$\alpha$	Plate 1090		Plate 1091		averages		$E$
	$\lambda$	$\lambda$	$\lambda$	$\lambda$	$\lambda$	$\lambda$	
0.5	3133	2705	3106	2718	3119	2711	20
0.6	3095	2735	3064	2757	3079	2746	24
0.7	3045	2790	3018	2830	3031	2810	28
0.8	2972	2870	2950	2882	2961	2876	32

The molecular extinction curve is represented in fig. 2. It shows a strong band with the maximum at 2915 Å.

From the above it follows that chloral anhydrous is a real aldehyde whereas its alcoholic and aqueous solutions contain substances devoid of aldehyde groups, a supposition made long ago but never proved in a satisfactory manner.

### Hydroxy hydroquinol

A very pure commercial product was used (Schuchardt) which was recrystallized 10 times from a mixture of 95% benzene and 5% absolute alcohol. The final product melted at 140°, but possessed a very faint reddish tint. Alcoholic solutions were examined. Plate 1082, conc. 0.001 mol per litre,  $d = 0.5$  cm. Plate 1083, conc. 0.0005 mol,  $d = 1$  cm. The values obtained agreed very well, proving that Beer's law holds good for this substance. The averages were:

$E$	$\log E$	$\lambda$	$\lambda$	$\lambda$
200	2.30	3163		
400	2.60	3118	2593	2493
600	2.78	3095	2647	2443
800	2.90	3076	2691	2409
1000	3.00	3065	2724	2389
1200	3.08	3058	2748	2375
1400	3.15	3049	2760	2364
1600	3.21	3041	2775	2353
1800	3.26	3028	2789	2340
2000	3.30	3019	2800	2333
2200	3.34	3006	2813	2326
2400	3.38	2998	2826	2317
2600	3.42	2987	2839	2309
2800	3.45	2976	2858	2301
3000	3.48	2954	2884	2299

The molecular extinction curve is represented in fig. 3, curve 1. The logarithmic values of the extinction coefficients were introduced for convenience's sake. The maximum of the absorption band is at 2920 Å and the minimum at 2540 Å.

### Phloroglucinol

A commercial product (Schuchardt) was purified by crystallizing it six times from water. The crystals obtained showed the melting point  $116.7-117^\circ$  and after drying  $218-219^\circ$ .

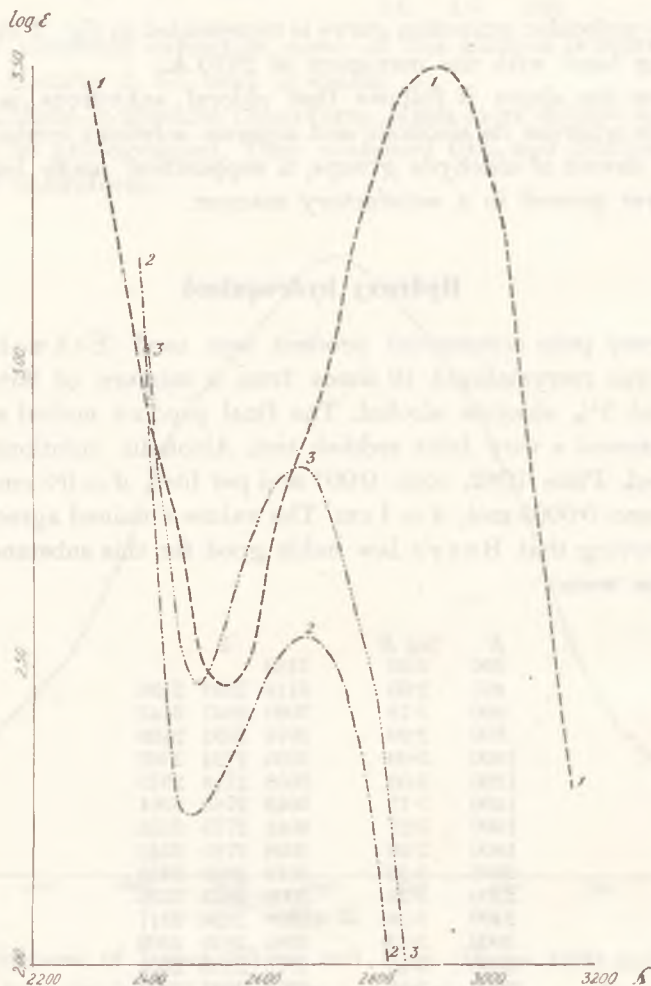


Fig. 3.

Phloroglucinol was examined optically in alcoholic solutions. Plate 1080, conc. 0.002 mol per litre,  $d = 0.5$ , Plate 1081, conc. 0.001,  $d = 1$  cm. Beer's law holds good. The average values were:



$E$	$\log E$	$\lambda$	$E$	$\log E$	$\lambda$
100	2.00	2825	800	2.90	2408
200	2.30	2793, 2225, 2450	900	2.95	2404
300	2.48	2748, 2612, 2435	1000	3.00	2402
400	2.60		1100	3.04	2399
500	2.70		1200	3.08	2397
600	2.78		1300	3.12	2394
700	2.85		1400	3.15	2392
			1500	3.18	2390

The molecular extinction curve of phloroglucinol is represented in fig. 3, curve 2. It shows a maximum at 2685 Å and a minimum at 2475 Å.

### Pyrogallol

So called chem. pure pyrogallol was redistilled three times under reduced pressure. The melting point of the product obtained was 133°—134°. It was examined in alcoholic solution. Plate 1078 recorded the absorptions caused by a solution containing 0.002 mol per litre.  $d = 0.5$  ccm, and plate 1079 the absorptions caused by a solution containing 0.001 mol  $d = 1$  cm. Beer's law holds good for these solutions and the average values are as follows:

$E$	$\log E$	$\lambda$	$E$	$\log E$	$\lambda$
100	2.00	2862	900	2.95	2409
200	2.30	2827	1000	3.00	2405
300	2.48	2804, 2504, 2478	1100	3.04	2401
400	2.60	2776, 2551, 2451	1200	3.08	2399
500	2.70	2746, 2585, 2437	1300	3.12	2396
600	2.78	2723, 2619, 2429	1400	3.15	2392
700	2.85	2422	1500	3.18	2389
800	2.90	2415			

The molecular extinction curve of pyrogallol is represented in fig. 3, curve 3. The maximum of absorption is at 2670 Å and the minimum at 2490 Å.

### Tri-acetyl hydroxy hydroquinol

This product was obtained from p-quinone. Quinone was added gradually to a mixture of anhydrous acetic acid and sulphuric acid.

The hot mixture was kept for some time at 40°—50° and then poured into cold water. The acetylation product was crystallized 6 times from boiling alcohol, using charcoal for the removal of a small admixture of coloured impurities. Melt. point 97°—97.5°.

Examined were alcoholic solutions. One solution contained 0.001 mol per litre  $d=0.5$  cm (plate 1088) and another 0.0005 mol  $d=1$  cm (plate 1089) The averages were:

$E$	$\log E$	$\lambda$	$E$	$\log E$	$\lambda$
0		2879	1600	3.21	2352
200	2.30	2778	1800	3.26	2346
400	2.60	2737, 2543, 2438	2000	3.30	2341
600	2.78	2687, 2619, 2408	2200	3.34	2337
800	2.90	2388	2400	3.38	2333
1000	3.00	2375	2600	3.42	2329
1200	3.08	2367	2800	3.45	2325
1400	3.15	2358	3000	3.49	2319

The molecular extinction curve of tri-acetyl hydroxy hydroquinols is represented in fig. 4, curve 1. The maximum of absorption is at 2665 Å and the minimum at 2408 Å.

### Tri-acetyl phloroglucinol

Phloroglucinol was acetylated by the action of anhydrous acetic acid in the presence of anhydrous sodium acetate. The acetylation product was precipitated by the addition of water and purified by crystallizing the raw product from alcohol, using charcoal as a decolorizer. The pure product melted at 105°—106°.

Alcoholic solutions were examined. One contained per litre 0.004 mol  $d=1$  cm (plate 1111) and the other 0.002 mol  $d=2$  cm (plate 1112). The average values were:

$E$	$\log E$	$\lambda$	$E$	$\log E$	$\lambda$
50	1.70	2776	225	2.35	2667, 2547, 2445
75	1.86	2744	250	2.40	2647, 2575, 2438
100	2.00	2728	275	2.44	2433
125	2.10	2714	300	2.48	2429
150	2.18	2702	325	2.51	2425
175	2.24	2691	350	2.54	2419
200	2.30	2681, 2512, 2459	375	2.57	2415

The molecular extinction curve is represented in fig. 3, curve 2. The absorption maximum is at 2610 Å and the minimum at 2480 Å.

### Tri-acetyl pyrogallol

The acetylation of pyrogallol was carried out by the action of anhydrous acetic acid and desiccated sodium acetate. The crude product was purified by crystallization in alcohol. Charcoal was used for removing coloured admixtures. The final product melted at 164.5°—165°. Two alcoholic solutions were examined, one

containing per litre 0.004 mol  $d = 1$  cm (plate 1113) and the other 0.002 mol  $d = 2$  cm (plate 1114). The average values were:

$E$	$\log E$	$\lambda$	$E$	$\log E$	$\lambda$
0		2784	200	2.30	2645, 2521, 2406
25	1.40	2748	225	2.35	2619, 2552, 2398
50	1.70	2726	250	2.40	2390
75	1.86	2714	275	2.44	2386
100	2.00	2698	300	2.48	2382
125	2.10	2684	325	2.51	2379
150	2.19	2674	350	2.54	2376
195	2.24	2661, 2489, 2420	375	2.57	2371

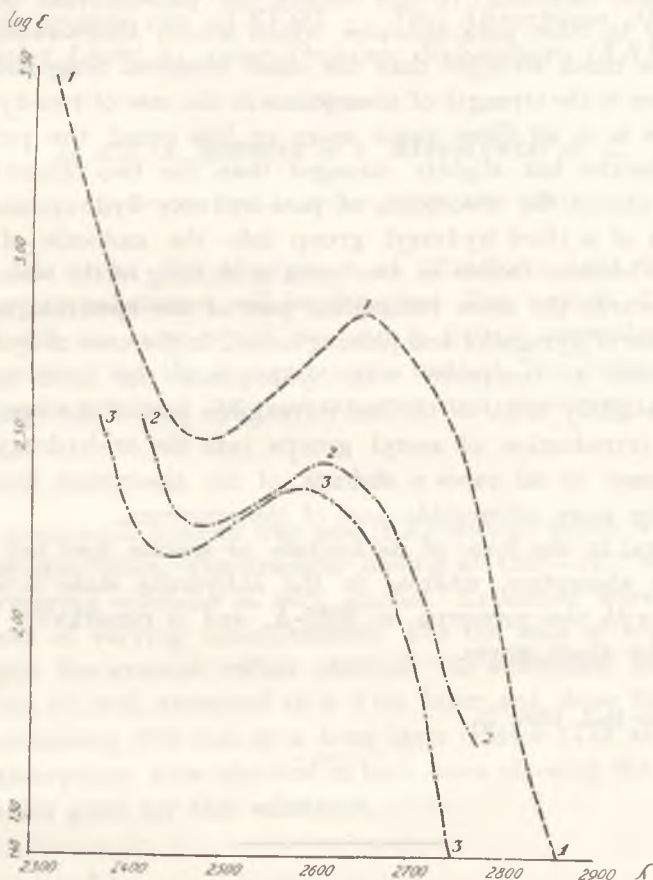


Fig. 4.

The molecular extinction curve of tri-acetyl pyrogallol is represented in fig. 4, curve 3. The maximum absorption is at 2585 Å and the minimum at 2450 Å.

### Summary

The three isomeric three hydroxy benzenes absorb similarly and cause in the ultraviolet part of the spectrum only one band. The maxima of absorption of phloroglucinol and pyrogallol are situated more or less in the same position (2685 Å and 2670 Å). The band of hydroxy hydroquinol is shifted in comparison considerably towards the less refrangible part of the spectrum, being situated at 2920 Å. Hydroxy hydroquinol absorbs much stronger than the two former isomeres. In this respect the para-derivate behaves similarly to other para-derivates which absorb short-wave light as a rule much stronger than the other isomeres. Singularly the difference in the strength of absorptions in the case of two-hydroxy benzenes is in all three cases more or less equal, the para-isomere absorbs but slightly stronger than the two others <sup>1)</sup> and reaches almost the absorption of para-hydroxy hydroquinol. The entrance of a third hydroxyl group into the molecule of a dihydroxy-benzene causes in two cases a shifting of the absorption band towards the more refrangible part of the spectrum, namely in the case of pyrogallol and phloroglucinol, in the case of hydroxyhydroquinol as compared with hydroquinol the band appears shifted slightly towards the less refrangible part of the spectrum.

The introduction of acetyl groups into the tri-hydroxy benzene causes in all cases a shifting of the absorption band towards the more refrangible part of the spectrum.

Chloral in the form of its hydrate or acetate does not cause selective absorption, whereas in the anhydrous state it causes a band with the maximum at 2915 Å, and is remarkably transparent for short waves.

<sup>1)</sup> This Bull. 1926. 75.

*Pochłanianie światła nadfioletowego przez niektóre substancje organiczne (XXVII). -- The Absorption of Ultraviolet Light by some Organic Substances (XXVII).*

Note

de MM. **A. BORYNIEC** et **L. MARCHLEWSKI** m. t.,

présentée dans la séance du 13 Avril 1931.

In this paper the absorptions of ultraviolet light by some heterocyclic substances will be described. The method of investigation was the same which we used in former researches on the same subject, viz. the Hilger sector method. The source of light was sparks produced between tungsten-steel electrodes.

### Pyrrrol

A commercial product was used (Kahlbaum) which was rectified by distillation. The fraction boiling at 126°—127° was used for preparing solutions in 96% alcohol. Examined were various solutions of varying concentrations. For the sake of brevity we will give the average values obtained for a solution containing per litre 0.1 mol, examined in a 2 cm layer and those for a solution containing 0.05 mol in a 4 cm layer (Plates 1172 and 1173). The absorptions were identical in both cases, showing that Beer's law holds good for this substance.

$\alpha$				$\lambda$	
0.40	—	1.00	2929		
0.50	2998	1.10	2926	2884	2859
0.60	2976	1.20	2923	2895	2853
0.70	2954	1.30	2918	2909	2849
0.80	2943	1.40			2846
0.90	2934	1.50			2836

It will be seen that pyrrol causes a very faint band with the maximum at 2910 Å and a strong end-absorption. Fig. 1, curve 1

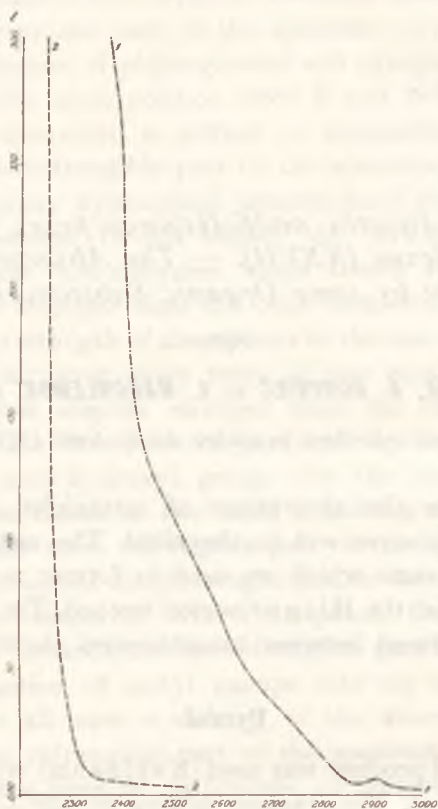


Fig. 1.

represents the molecular extinction curve of pyrrol in alcoholic solution.

### Furan

In order to obtain this substance in the pure state we started with furfural (Kahlbaum), which by the action of potassium permanganate in alkaline solution was converted into pyro-mucic acid according to Freundler. The acid was next heated in sealed tubes to 275° and thus split up into carbon dioxide and furan. The raw product was next distilled three times and the fraction boiling at 31°—31.6° collected.

In view of the great volatility of the substance the solutions were prepared in the following manner: Into a measuring flask of 50 ccm about 30 ccm of alcohol was poured and the flask and its contents weighed. To this, some furan was added and its weight ascertained. This solution was then diluted to prepare solutions containing 0.1 mol, 0.05 mol and 0.005 mol per litre of 97% alcohol.

Plate 1222, concentration 0.1 mol,  $d=1$  cm.

$\alpha$	$\lambda$	$\alpha$	$\lambda$
0.2	—	0.9	2334
0.3	2527	1.0	2331
0.4	2454	1.1	2329
0.5	2399	1.2	2327
0.6	2365	1.3	2323
0.7	2347	1.4	2321
0.8	2341	1.5	2319

Plate 1223, concentration 0.05 mol,  $d=1$  cm.

$\alpha$	$\lambda$	$\alpha$	$\lambda$
0.2	2374	0.9	2297
0.3	2328	1.0	2295
0.4	2317	1.1	2293
0.5	2311	1.2	2292
0.6	2305	1.3	2291
0.7	2302	1.5	2290
0.8	2299	1.5	2290

It will be seen that furan does not cause selective absorption. This result is rather surprising in view of the fact that some furan derivatives formerly investigated <sup>1)</sup>, like furan alcohol and furan amide, show a distinct band. The molecular extinction band of furan is shown in fig. 1, curve 2.

### Indol

A commercial crystallized preparation was used which underwent further crystallizations in alcohol and the final product showed the melting point at 52°. The alcoholic solution of indol absorbs very strongly and in consequence very diluted solutions had to be photographed. It was found that Beer's law is true for this substance and the following values represent the average of values ascertained for a solution containing 0.0002 mol per litre (plate 1237)  $d=1$  cm and another containing 0.0001 mol,  $d=2$  cm. (plate 1238).

<sup>1)</sup> This Bull. 1929. Série A. p. 169.

$\alpha$	$\lambda$				
0.1	2965				
0.2	2948				
0.3	2926				
0.4	2918		2456	2329	
0.5	2911		2499	2310	
0.6	2906		2534	2303	
0.7	2901		2561	2297	
0.8	2898	2860	2840	2570	2291
0.9	2893	2870	2831	2586	2288
1.0			2828	2601	2287
1.1			2825	2621	2282
1.2			2813	2642	2280
1.3					2279
1.4					2276
1.5					2273

Indol causes three bands with the maxima at 2880 Å, 2720 Å, and 2175 Å and the extinction caused by the last band is very

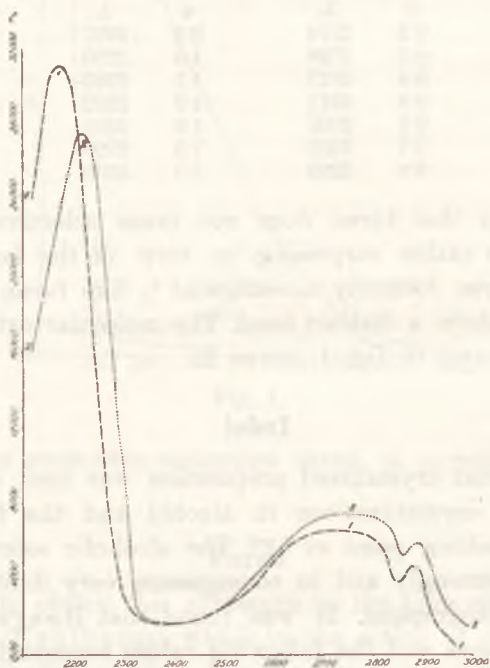


Fig. 2.

pronounced. Curve 1 in fig. 2 represents the molecular extinction curve of indol in alcoholic solution.



**$\alpha$ -Methyl-indol**

A commercial product was recrystallized 14 times from ligroin and in the end crystals were obtained melting constantly at 59°. Beer's law holds good also for this substance and the values given were obtained by measuring very diluted alcoholic solutions.

Plate 1215. Conc. 0.0002 mol per litre,  $d = 1$  cm.

$\alpha$	$\lambda$		
0.3	2992		
0.4	2968	2458	2390
0.5	2947	2497	2372
0.6	2940	2519	2352
0.7	2930	2535	2345
0.8	2923	2554	2340
0.9	2919	2572	2337
1.0	2913	2590	2332
1.1	2905	2865	2851 2618 2329
1.2		2849	2631 2327
1.3		2840	2645 2326
1.4		2822	2675 2321
1.5			2320

Plate 1216. Conc. 0.0001 mol. per litre,  $d = 2$  cm.

$\alpha$	$\lambda$		
0.3	2984		
0.4	2966	2465	2387
0.5	2942	2505	2368
0.6	2932	2525	2349
0.7	2927	2542	2343
0.8	2923	2560	2338
0.9	2919	2580	2333
1.0	2908	2598	2328
1.1	2906	2871	2850 2614 2328
1.2		2846	2630 2327
1.3		2839	2650 2323
1.4		2825	2685 2320
1.5			2319

Using the average of the above values the molecular extinction curve was drawn represented by curve 2 in fig. 2. Three absorption bands are shown with the maxima at 2885 Å, 2750 Å, and 2215 Å.

 **$\beta$ -Methyl-indol (Scatol).**

A commercial product was purified by crystallizing it 8 times in purified ligroin. The crystals obtained melted at 95°. Beer's law holds good for this homologue of indol. Examined were a solution in alcohol containing 0.0002 mol per litre (Plate 1179)  $d = 1$  cm, and a solution containing 0.0001 mol (Plate 1180)  $d = 2$  cm. The following values represent the averages:

$\alpha$	$\lambda$		
0.4	3008		
0.5	2998	2528	2381
0.6	2989	2560	2367
0.7	2972	2587	2359
0.8	2962	2612	2354
0.9	2953	2634	2349
1.0	2942	2659	2347
1.1	2930	2698	2343
1.2	2902	2733	2339
1.3	2848	2780	2337
1.4			2335
1.5			2332

The molecular extinction curve is represented in fig. 3, curve 1.

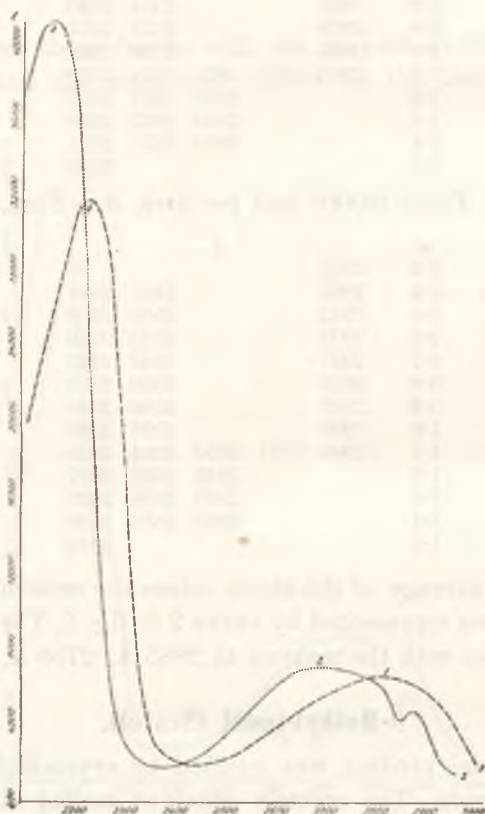


Fig. 3.

Scatol causes only two absorption bands with the maxima at 2810 Å and 2230 Å.

## 7-Methyl-indol

This substance was crystallized 8 times in ligroin and the final product melted at 81.8°. Its alcoholic solutions follow Beer's law similarly as the foregoing substances. We give the averages of values obtained for a solution containing per litre 0.0002 mol per litre,  $d=1$  cm, and another containing 0.0001 mol,  $d=2$  cm. (Plates 1219 and 1220).

$\alpha$	$\lambda$			
0.3	2974			
0.4	2943		2415	2353
0.5	2932		2457	2324
0.6	2927		2481	2311
0.7	2921		2501	2301
0.8	2911		2522	2297
0.9	2900	2865	2851	2540 2290
1.0			2841	2555 2287
1.1			2836	2581 2283
1.2			2830	2600 2281
1.3			2809	2626 2279
1.4			2740	2641 2277
1.5				2273

The molecular extinction curve of 7-methyl-indol is represented in fig. 3, curve 2. It will be seen that this substance causes three absorption bands with the maxima at 2880 Å, 2690 Å and 2150 Å.

All the methyl derivatives of indol behave spectroscopically very similarly.

## Summary

1) Furan in agreement with former investigations <sup>1)</sup> does not cause selective absorption of ultraviolet rays.

2) Pyrrol, dissolved in alcoholic solution, causes a band at 2910 Å, the absorption curve shows in addition irregularities which suggest other maxima of absorption but they are not pronounced enough to enable an exact location of them. Friedli <sup>2)</sup> who examined pyrrol in hexane solution records a much more complicated absorption.

3) Indol and its three methyl-derivatives,  $\alpha$ -,  $\beta$ - and 7-methyl indols, dissolved in alcohol, absorb similarly. All of them, except scatol, cause three distinct bands, which are placed as follows:

<sup>1)</sup> Ley. Farbe und Konstitution bei org. Verb. 1911. p. 124

<sup>2)</sup> Bull. de la Soc. Bioch. 1924 p. 916

indol	2880, 2720, 2175
methyl- $\alpha$ -indol	2885, 2750, 2215
methyl- $\beta$ -indol	2810, 2230
methyl-7-indol	2880, 2690, 2150

The entrance of a methyl group into the indol molecule alters the absorption but to a slight degree. Methyl groups entering the pyrrol nucleus of indol cause a slight shifting of the absorption towards the less refrangible part of the spectrum. This shift is more pronounced in the case of the  $\beta$  than in the  $\alpha$  position. The methyl group entering the benzene nucleus of indol has quite the opposite effect, although the shift towards the more refrangible part of the spectrum is scarcely noticeable. However the intensity of absorption of the shortest rays is in this case much stronger than in indol itself. Friedli's <sup>1)</sup> results with the indol group are much more complicated than ours, but he operated with a hexane solution.

<sup>1)</sup> l. c.

*Ze studjów nad kwasami acenaftenosulfonowemi (II).  
O pochodnych kwasu acenafteno- $\alpha$ -sulfonowego. — Studien  
über Acenaphthensulfosäuren (II). Derivate der Acenaph-  
then- $\alpha$ -sulfosäure.*

Note

de M. K. **DZIEWOŃSKI** m. t., M<sup>llo</sup> **J. KRASOWSKA** et M<sup>llo</sup> **J. SCHOENÓWNA**,  
présentée dans la séance du 13 Avril 1931.

In dieser Abhandlung werden einige Umwandlungen der Acenaphthen- $\alpha$ -sulfosäure beschrieben, welche von uns auf analoge Weise wie die unlängst an dieser Stelle beschriebenen Versuche mit der isomeren Verbindung, dem  $\beta_2$ - (= 3)-Sulfoderivat des Acenaphthens<sup>1)</sup>, ausgeführt wurden.

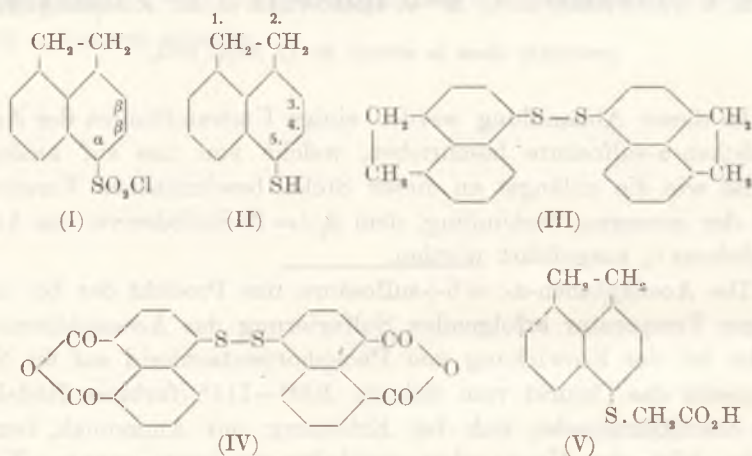
Die Acenaphthen- $\alpha$ - (= 5)-sulfosäure, das Produkt der bei niedriger Temperatur erfolgenden Sulfurierung des Acenaphthens<sup>2)</sup>, bildet bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf ihr Natriumsalz das Chlorid vom Schmp. 109°—111° (farblose Nadeln). Als charakteristische, sich bei Erhitzung mit Ammoniak, bezw. Anilin bildenden Umwandlungsprodukte der letztgenannten Verbindung sind das Amid (222—223°) und das Anilid (sechseckige Täfelchen vom Schmp. 177—178°) zu nennen. Durch die Oxydation des Amids mittels Natriumbichromat wurde das  $\alpha$ -Naphthalsulfamid (Säulen vom Schmp. 249°—250°) erhalten.

Das Acenaphthen- $\alpha$ -sulfochlorid wird durch die Einwirkung von Zinkstaub und verd. Schwefelsäure zu dem  $\alpha$ -Thioacenaphthol

<sup>1)</sup> K. Dziewoński, B. Grünberg und J. Schoenówna. Studien über Acenaphthen-sulfosäuren. (I). Derivate der Acenaphthen-3-sulfosäure. Dieses Bulletin 1930. S. 518.

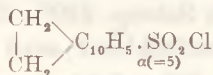
<sup>2)</sup> Dieses Bulletin 1924. S. 168. — 1926. S. 347. — 1926. S. 234.

(II, farblose Nadeln vom Schmp. 51°) reduziert. Dieses Reduktionsprodukt wurde in Form seiner farbigen, gelben bezw. orangegelben Metallsalze, wie das Blei oder Quecksilbersalz, sowie seiner dunkelroten Verbindung mit Pikrinsäure (Nadeln vom Schmp. 133—134°) studiert. Wird es in alkoholisch-ammoniakalischer Lösung der Einwirkung von Luftsauerstoff ausgesetzt, so verwandelt es sich in das  $\alpha$ - $\alpha'$ -Diacenaphthyldisulfid (III, gelbe Nadeln, bezw. Rhomboeder vom Schm. 168°—169°), welches durch die weitere Oxydation mittels Natriumbichromat in Eisessiglösung in das  $\alpha$ - $\alpha'$ -Dinaphthaldisulfid (IV, gelbe Nadeln, zers. 300°—310°) übergeht. Schließlich wurde bei der Einwirkung von Chloressigsäure auf das  $\alpha$ -Thioacenaphthol in alkalischer Lösung die Acenaphthen- $\alpha$ -thioglycolsäure (V, farblose Säulen vom Schmp. 150°—151°) erhalten.



### Versuchsteil.

#### Acenaphthen-5-sulfochlorid

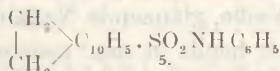


Man zerreibt das scharf getrocknete Natriumsalz der Acenaphthen- $\alpha$ -sulfosäure<sup>1)</sup> (10 g) mit einer ungefähr gleichen Gewichtsmenge Phosphorpentachlorid (12 g). Nachdem die Reaktion

<sup>1)</sup> Darstellung, siehe a. a. O.

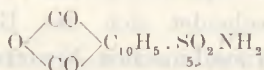
unter Wärmeentwicklung eingetreten ist, wird die flüssige Masse abgekühlt, mit Eiswasser versetzt und einige Stunden lang stehen gelassen. Man filtriert hernach das erstarrte Produkt, wäscht es mit Wasser durch und kristallisiert es aus leichtem Ligroin (Sdp. 70°—90°). Farblose Nadelchen vom Schmp. 109°—111°.

Analyse: 0.2029 g Subst., 0.1138 g AgCl. — 0.2029 g Subst., 0.1935 g BaSO<sub>4</sub>.  
C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>SCl. — Ber. Cl 14.04, S 12.70. — Gef. Cl 13.88, S 13.10.

Acenaphthen- $\delta$ -sulfamid

Das Gemisch von Acenaphthen- $\alpha$ -sulfochlorid und Anilin (in Molverhältnis 1:2) wird am Sandbad etwa eine Stunde lang zum Sieden erhitzt. Man gießt hierauf die noch geschmolzene Masse in Wasser ein und kristallisiert das ausgeschiedene Reaktionsprodukt aus verd., 50%-iger Essigsäure um. Farblose sechseckige Täfelchen vom Schmp. 177°—178°.

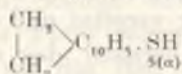
Analyse: 0.1876 g Subst., 8 ccm N (20°, 736 mm).  
C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>SN. — Ber. N 4.53. — Gef. N 4.81.

Naphthal- $\delta$ -sulfamid

10 g Acenaphthen- $\alpha$ -sulfamid<sup>1)</sup> (Schmp. 222°), gelöst in 150 ccm Eisessig, werden unter Erwärmen auf 70°—80° mit 50 g gepulvertem Natriumbichromat versetzt, worauf das Reaktionsgemisch einige Stunden lang am Ölbad zum Sieden erhitzt wird. Man gießt es sodann in heißes Wasser. Nach dem Erkalten der so verdünnten Lösung scheidet sich das Reaktionsprodukt kristallinisch aus. Aus Wasser umkristallisiert, stellt es farblose, sternartig gruppierte, tetragonale Säulen vom Schmp. 249°—250° (u. Zers.) dar

Analyse: 152.3 g Subst., 7 ccm N (19°, 731 mm).  
C<sub>12</sub>H<sub>7</sub>O<sub>5</sub>SN. — Ber. N 5.05. — Gef. N 5.17.

<sup>1)</sup> Dargestellt durch Einwirkung von Ammoniak auf das Acenaphthen- $\alpha$ -sulfochlorid. — Dieses Bulletin 1924, S. 169.

$\alpha$ - (= 5) -Thioacenaphthol

Man bringt unter Umrühren in das auf 0° abgekühlte Gemisch von 100 g Zinkstaub, 600 g Wasser und 200 g konz. Schwefelsäure 50 g Acenaphthen- $\alpha$ -sulfochlorid in kleinen Portionen ein. Die Masse bleibt einige Stunden lang stehen, dann wird sie zum Sieden der Flüssigkeit erhitzt. Man destilliert schließlich das Reaktionsprodukt mit Wasserdampf ab und kristallisiert es aus Alkohol um. Weiße, glänzende Nadeln vom Schmp. 51°—52°. Die Substanz löst sich leicht in den meisten organischen Mitteln, auch in kalter, konz. Schwefelsäure, und zwar mit grüner Farbe. Bei längerer Aufbewahrung an der Luft oxydiert sie sich unter Umwandlung in das Disulfid.

Analyse: 0.1152 g Sbst., 0.3260 g CO<sub>2</sub>, 0.0549 g H<sub>2</sub>O; 0.2091 g Sbst., 0.2622 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>S. — Ber. C 77.35, H 5.42, S 17.23. — Gef. C 77.18, H 5.33, S 17.22.

Bleisalz des  $\alpha$ -Thioacenaphthols:  $\left( \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C}_{10}\text{H}_7\text{S} \\ | \\ \text{CH}_2 \end{array} \right)_2 \text{Pb}$

Man erhält es, indem man heiß gesättigte, alkoholische Lösungen von  $\alpha$ -Thioacenaphthol (2 Mol) und Bleiacetat (1 Mol) zusammengießt. Es scheidet sich das Bleisalz in Form eines orangegelben, mikrokristallinischen Niederschlags ab. Man wäscht es mit sied. Alkohol durch.

Analyse: 0.1073 g Sbst. — 0.0560 g PbSO<sub>4</sub>.

C<sub>24</sub>H<sub>18</sub>S<sub>2</sub>Pb. — Ber. Pb 35.88. — Gef. Pb 35.65.

Quecksilbersalz des  $\alpha$ -Thioacenaphthols:  $\left( \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ | \\ \text{C}_{10}\text{H}_7\text{S} \\ | \\ \text{CH}_2 \end{array} \right)_2 \text{Hg}$

Es wird auf die gleiche Weise wie das Bleisalz erhalten, indem heiß gesättigte, alkoholische Lösungen von  $\alpha$ -Thioacenaphthol und Quecksilberchlorid (in Molverhältnis 2:1) vermischt werden. Das ausgeschiedene Quecksilbersalz stellt eine mikrokristallinische, hellgelbe Substanz dar.

Analyse: 0.2388 g Sbst., 0.0958 g HgS.

C<sub>24</sub>H<sub>18</sub>S<sub>2</sub>Hg. — Ber. Hg 35.14 — Gef. Hg 34.58.



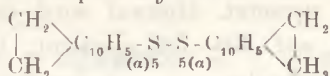


Heiß gesättigte Lösungen von ungefähr gleichen Gewichtsmengen von  $\alpha$ -Thioacenaphthol und Pikrinsäure in Alkohol werden zusammengebracht. Das Pikrat scheidet sich aus der sich dunkelrot färbenden Lösung kristallinisch ab. Aus Alkohol umkristallisiert, bildet es karminrote Säulen vom Schmp.  $133^\circ$ — $134^\circ$ .

Analyse: 0.1172 g Sbst., 10.8 ccm N ( $24^\circ$ , 747 mm).

$\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{O}_7\text{SN}_3$ . — Ber. N 10.12. — Gef. N 10.41.

### Diacenaphthyl- $\alpha$ - $\alpha'$ -disulfid

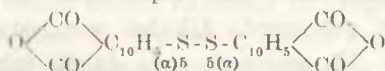


Die Lösung von 1 g Thioacenaphthol in 100 g Alkohol wird mit 10 ccm konz. Ammoniak versetzt und mehrere Tage lang der Wirkung des Luftsauerstoffes ausgesetzt. Das ausgeschiedene Disulfid wird aus Eisessig umkristallisiert. Gelbe Rhomboeder vom Schmp.  $168^\circ$ — $169^\circ$ . Die Substanz löst sich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe.

Analyse: 0.1732 g Sbst., 0.2193 g  $\text{BaSO}_4$ ; 0.1153 g Sbst., 0.1447 g  $\text{BaSO}_4$ .

$\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{S}_2$ . — Ber. S 17.32. — Gef. S 17.39, 17.24.

### $\alpha$ - $\alpha'$ -Dinaphthaldisulfid



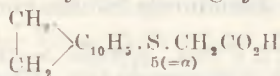
Man versetzt die auf  $70^\circ$ — $80^\circ$  erwärmte Lösung von 1 g Diacenaphthyl- $\alpha$ - $\alpha'$ -disulfid in 15 ccm Eisessig mit ungefähr 5 g gepulv. Natriumbichromat, worauf man das Gemisch einige Stunden lang am Ölbad zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten scheidet sich ein kristallinischer Niederschlag ab, den man nach Verdünnung der Lösung mit einer kleinen Menge Eisessig filtriert. Um das Reaktionsprodukt von den Verunreinigungen, hauptsächlich von dem mitgebildeten Acenaphthenchinon-disulfid-derivat zu befreien, wird es mit verd. heißer Sodalösung behandelt und aus der erhaltenen und filtrierten Lösung durch Ansäuern mit verd. Schwefelsäure wieder abgeschieden. Es stellt nach dem Umkri-

stallisieren aus Eisessig seidenglänzende, hellgelbe Nadeln. (Zers. bei 300°—310°) dar.

Analyse: 0·1152 g Sbst., 0·2648 g CO<sub>2</sub>, 0·0228 g H<sub>2</sub>O; 0·0922 g Sbst., 0·0910 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>24</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub>. — Ber. C 62·85, H 2·20, S 13·99. — Gef. C 62·69, H 2·21, S 13·56

### Acenaphthyl- $\alpha$ -thioglykolsäure



3g  $\alpha$ -Thioacenaphthol. gelöst in 60ccm 35%iger Natronlauge, werden mit der wäßrigen, mit Soda neutralisierten Lösung von 3g Chloressigsäure versetzt. Hierauf wird das Gemisch einige Zeit am Wasserbad auf 40°—50° erwärmt. Die gebildete Acenaphthylglykolsäure scheidet sich aus der Lösung in Form des Natriumsalzes ab. Man löst es in Wasser und zersetzt es durch Ansäuern der Lösung mit verd. Schwefelsäure. Die so abgeschiedene, freie Säure wird aus verd. Alkohol umkristallisiert. Farblose Säulen vom Schmp. 150°—151°. Die Substanz löst sich in konz. Schwefelsäure mit hellgrüner Farbe.

Analyse: 0·1371 g Sbst., 0·3139 g CO<sub>2</sub>, 0·0616 g H<sub>2</sub>O; 0·2045 g Sbst., 0·1981 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>S. — Ber. C 68·81, H 4·95, S 13·14. — Gef. C 68·41, H 5·03, S 13·11.

Natriumsalz der Acenaphthyl- $\alpha$ -thioglykolsäure: C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>SNa. Man erhält es, indem man das rohe, nach der Reaktion abgeschiedene Produkt aus verd. Alkohol umkristallisiert. Farblose, glänzende Nadeln. Es zeichnet sich durch schwere Löslichkeit in Alkohol, ziemlich leichte dagegen in Wasser aus.

Analyse: 0·1594 g Sbst., 0·0428 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>SNa. — Ber. Na 8·64. — Gef. Na 8·94.

Kraków, Organ. chemisches Universitätsinstitut.

*O nowym sposobie syntezy dwunasto- $\gamma$ -pyronu (1-2-7-8-dwubenzoksantonu). — Über eine neue Methode der Darstellung des Dinaphtho- $\gamma$ -pyrons (1-2-7-8-Dibenzoxanthons).*

Note

de MM. **K. DZIEWONSKI** m. t. et **ST. PIZOŃ**,

présentée dans la séance du 4 Mai 1931.

Verbindungen vom Typus des Xanthons, Benzo- und Naphthoabkömmlinge des  $\gamma$ -Pyrons, werden, wie bekannt, aus den o-Oxykarbonsäuren der Benzol- oder Naphthalinreihe dargestellt, und zwar durch die dimolekulare Kondensation derselben, die unter Wasser- und Kohlensäureabspaltung erfolgt. Auf diese Weise wurde das sogen. Dibenzoxanthon oder Dinaphtho- $\gamma$ -pyron (farblose Nadeln vom Schmp. 194°) zuerst von K. Bender<sup>1)</sup>, dann von St. Kostanecki<sup>2)</sup> aus dem 2-Oxy-1-naphthoesäure-äthylester, bzw. der freien Säure durch Erhitzen in Gegenwart von Essigsäureanhydrid erhalten. K. Fosse<sup>3)</sup> stellte auch die Verbindung durch Erhitzen des  $\beta$ -Dinaphthylkarbonats mit Alkali-karbonaten dar. In diesem Fall erfolgt wohl die Bildung des Dibenzoxanthons unter vorausgehender Umlagerung des Ausgangsproduktes in den  $\beta$ -Naphthylester der 2-Oxy-1-naphthoesäure.

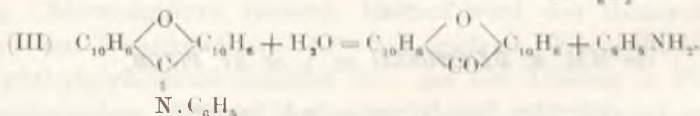
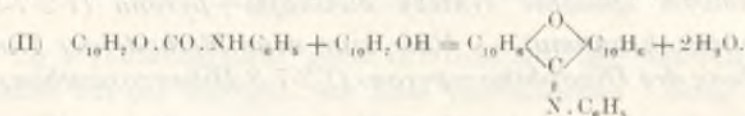
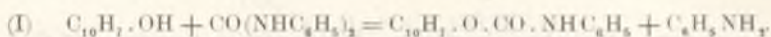
Wir fanden nun, daß das genannte Dinaphthopyron in sehr einfacher Weise und mit guter Ausbeute aus  $\beta$ -Naphthol durch Einwirkung vom Karbanilid oder Thiokarbanilid bei etwa 260° erhalten werden kann. Die Reaktion tritt unter Anilinabspaltung und Bildung des Dinaphthopyron-anils (I—II, goldgelbe, glänzende, sechs-

<sup>1)</sup> Ber. **19** (1886), 2267.

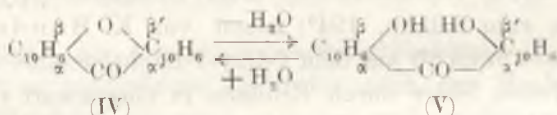
<sup>2)</sup> Ber. **25** (1892), 1640.

<sup>3)</sup> C.r. 138 (1904), 1053.

eckige Tafeln vom Schmp. 263—266°) ein. Dieses Reaktionsprodukt spaltet sich sehr leicht durch Erwärmen mit Mineralsäuren und unter Wasseraufnahme (III) in Anilin und Dibenzoxanthon (Schmp. 194°). Die Umwandlungen lassen sich wohl durch folgende Gleichungsschemen erklären, indem man annimmt, daß im ersten Einwirkungsstadium intermediär die Bildung des  $\beta$ -Naphthylphenylkarbamats stattfindet.

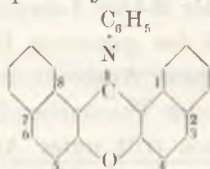


Verschmilzt man das Dinaphtho- $\gamma$ -pyron mit Natronlauge bei etwa 230—260°, so wandelt es sich unter Wasseraufnahme in das Dioxydinaphthylketon (IV  $\rightarrow$  V, gelbe Säulen vom Schmp. 177°). Umgekehrt läßt sich die letztgenannte Verbindung durch Erhitzen auf 180° in das Dibenzoxanthon (V  $\rightarrow$  IV) unter Wasserabspaltung zurückverwandeln.



### Versuchsteil.

$\alpha$ - $\beta$ -Dinaphtho- $\gamma$ -pyron-anil (1-2-7-8-Dibenzoxanthonphenylimid)



50 g  $\beta$ -Naphthol, mit 75 g Karbanilid (bezw. 80 g Thiokarbanilid) fein zerrieben, werden stufenweise auf 250°—265° etwa 3 Stunden lang erhitzt. Das bei der Reaktion teilweise abgespaltene und abdestillierende Anilin wird aufgefangen und zurück-

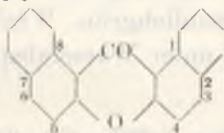
gewonnen. Verwendet man zur Reaktion Thiokarbanilid, so erfolgt, sie unter Schwefelwasserstoffentwicklung. Wir stellten fest, daß die Ausbeute an Xanthonanil beträchtlich erhöht wird, wenn der Schmelzprozeß unter vermindertem Druck erfolgt. In diesem Fall läßt sich die Reaktionstemperatur erniedrigen und die Dauer des Erhitzens bedeutend verkürzen.

Nach Beendigung der Reaktion und Erkalten der Reaktionsmasse wird dieselbe mit siedendem Alkohol ausgezogen, wobei die etwa unverändert gebliebenen Ausgangsprodukte ( $\beta$ -Naphthol, Karbanilid, bezw. Thiokarbanilid) in Lösung gehen. Das Reaktionsprodukt, ein kristallinischer, goldgelber Körper, bleibt zurück und wird durch Umkristallisieren aus einem Gemisch von Chloroform und Alkohol gereinigt. Zu diesem Zweck versetzt man die heiße, gesättigte Lösung der Substanz in Chloroform mit einer kleinen Menge Alkohol. Das Dibenzoxanthonanil scheidet sich in prachtvoll goldglänzenden, sechseckigen Tafeln vom Schmp. 263°–266° aus. Es zeichnet sich durch leichte Löslichkeit in Chloroform, Benzol, schwere dagegen in Alkohol, Ligroin und Eisessig aus. Mit Mineralsäuren erhitzt, geht es unter Anilinabspaltung in das Dibenzoxanthon über.

Analyse: 0.0808 g Sbst., 0.2584 g CO<sub>2</sub>, 0.0338 g H<sub>2</sub>O. — 0.1027 g Sbst., 3.5 ccm N (20°, 742 mm).

C<sub>27</sub>H<sub>17</sub>ON. — Ber. C 87.33, H 4.58, N 3.77. — Gef. C 87.22, H 4.68, N 3.87.

#### $\alpha$ - $\beta$ -Dinaphtho- $\gamma$ -pyron (1-2-7-8-Dibenzoxanthon)



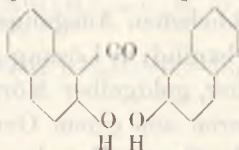
10 g Dinaphthopyron-anil werden mit etwa 100 ccm Eisessig und 3–5 ccm konz. Salzsäure versetzt. Die Substanz geht dabei bereits in der Kälte mit gelbgrüner Farbe in Lösung. Das Gemisch wird nun am Sandbad zum Sieden erhitzt, und zwar so lange, bis ein Abscheiden des Reaktionsproduktes nicht mehr zu bemerken ist. Man saugt nun den kristallinisch abgeschiedenen Niederschlag auf der Pumpe ab und wäscht ihn, um das restliche Anilin zu entfernen, zuerst mit heißer, verdünnter Salzsäure, dann mit siedendem Wasser durch. Die Substanz wird schließlich aus Alkohol oder Eisessig umkristallisiert. Feine, lange, farblose seiden-

glänzende Nadeln vom Schmp. 194°. Das Dibenzoxanthon löst sich leicht in kalter, konz. Schwefelsäure, und zwar mit orangegelber Farbe und leuchtend grüner Fluoreszenz.

Analyse: 0.1443 g Sbst., 0.4493 g CO<sub>2</sub>, 0.0545 g H<sub>2</sub>O. — 0.0808 g Sbst., 0.2519 g CO<sub>2</sub>, 0.0306 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>. — Ber. C 85.11, H 4.09. — Gef. C 84.92, 85.03, H 4.22, 4.24.

### 2-2'-Dioxy-1-1'-dinaphthylketon

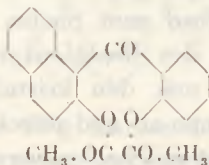


In das geschmolzene Gemisch von 50 g Kaliumhydroxyd mit einer geringen Menge Wasser werden bei 230° 5 g Dinaphthopyron unter Umrühren eingebracht. Hierauf wird die orangegelbe Schmelze noch etwa eine Stunde lang auf 260° erhitzt. Man laugt sie nun mit etwa 25–30 ccm Wasser unter Erwärmen aus, läßt die erhaltene Lösung erkalten und filtriert das abgeschiedene orangegelbe Salz ab. Dasselbe wird wieder in heißem Wasser gelöst und durch Ansäuern mit Salzsäure in das freie Dioxydinaphthylketon verwandelt. Die so abgeschiedene Substanz kristallisiert man aus Eisessig um. Gelbe Säulen vom Schmp. 177° (u. Zers.). Sie löst sich in konz. Schwefelsäure mit blutroter, sehr rasch zurücktretender Farbe. Ihre wässrigen Lösungen färben sich mit Eisenchlorid bräunlichgrün. Wird das Keton auf 180° erhitzt, so geht es wieder unter Wasserabspaltung in das Dibenzoxanthon über.

Analyse: 0.0770 g Sbst., 0.2269 g CO<sub>2</sub>, 0.0325 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>. — Ber. C 80.23, H 4.49. — Gef. C 80.37, H 4.72.

### 2-2'-Diacetyldioxy-1-1'-dinaphthylketon



2 g Dioxydinaphthylketon werden mit 50 ccm Essigsäureanhydrid etwa eine Stunde lang zum Sieden der Flüssigkeit erhitzt.

Aus der so erhaltenen Lösung scheidet sich nach ihrem Einengen und Versetzen mit einer kleinen Menge Wasser das Acetylierungsprodukt in Form eines kristallinischen, farblosen Niederschlages ab. Es stellt nach dem Umkristallisieren aus Eisessig farblose Säulen vom Schmp.  $196^{\circ}$  dar.

Analyse: 0.1061 g Sbst., 0.2925 g  $\text{CO}_2$ , 0.0444 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_5$ . — Ber. C 75.34, H 4.55. — Gef. C 75.19, H 4.68.

Kraków. Organ. chemisches Universitätsinstitut.

*Mikrokalorymetryczne pomiary okresu półtrwania polonu. —  
Mesures microcalorimétriques de la période du polonium.*

Note

de Mlle **A. DORABIALSKA**,

présentée, dans la séance du 12 Juin 1931, par M. W. Świętosławski m. t.

On évalue couramment la période de demi-transformation d'une substance radioactive en mesurant le courant de ionisation produit par les rayons émis. La décroissance du pouvoir ionisant en fonction du temps permet de suivre la destruction de la substance, conformément à l'équation générale de la radioactivité:

$$N_t = N_0 \cdot e^{-\lambda t},$$

$N_0$  étant le nombre d'atomes de l'élément au moment  $t=0$ ,  $N_t$  celui au moment  $t$ ,  $e$  la base des logarithmes népériens et  $\lambda$  la constante radioactive.

En effet, pour mesurer les constantes radioactives d'un élément on peut se baser sur l'observation d'une propriété quelconque des rayons, qui rend possible une mesure suffisamment précise. Pour faciliter le travail, on utilise en général le pouvoir ionisant qui d'ailleurs a été le guide principal dans le domaine de la radioactivité depuis l'origine de celle-ci. Cependant faut-il constater qu'on se heurte à quelques difficultés lorsqu'on détermine la période d'une substance radioactive d'après sa ionisation. Par exemple, si on mesure la ionisation produite par les rayons  $\alpha$ , on doit obtenir une couche monomoléculaire qui supprime l'absorption des particules  $\alpha$  dans la substance elle-même. Si l'on travaille avec les rayons pénétrants, on surmonte cette difficulté, en effectuant la mesure dans les conditions d'une absorption bien définie. On



peut rappeler encore comme perturbation la vaporisation connue des substances radioactives, ainsi que leur diffusion dans la matière de support. Ces deux phénomènes provoquent une décroissance du pouvoir ionisant de la substance, indépendante de sa désintégration et par conséquent une diminution de la période de l'élément étudié.

Si l'on tient compte de ces difficultés, on peut admettre qu'il n'est pas sans intérêt d'introduire dans la science une autre méthode permettant de déterminer les constantes radioactives, indépendamment de la mesure de la ionisation. On peut prévoir que la nouvelle méthode doit confirmer les nombres obtenus auparavant. C'est pourquoi j'ai essayé dans ce but la méthode microcalorimétrique

Il me semble que la mesure du débit de chaleur des substances radioactives peut bien servir à évaluer leurs périodes. On peut de cette manière déterminer avec précision les conditions d'absorption, tandis que la question de l'absorption des rayons dans la substance radioactive elle-même n'existe plus, n'ayant aucune influence sur les résultats numériques des mesures. Les phénomènes de vaporisation ou de diffusion du produit ne compliquent pas non plus la mesure, parce qu'on peut (et même il faut) travailler avec des récipients clos. Enfin on peut ajouter que la méthode microcalorimétrique paraît suffisamment élaborée au Laboratoire de Chimie Physique de l'École Polytechnique de Varsovie<sup>1</sup>.

J'ai choisi le polonium comme objet de mes études. Le polonium est le dernier élément radioactif dans la famille uranium-radium, parce que le produit de sa transformation, le radium G, est un isotope inactif du plomb. C'est pourquoi le système  $Po \rightarrow RaG$  est très simple au point de vue de son rayonnement, d'autant plus que le polonium émet presque exclusivement des rayons  $\alpha$ . Les mesures calorimétriques de la période sont dans ces conditions très simples, car on peut travailler dans un système peu absorbant, en choisissant le calorimètre le plus commode. D'ailleurs la détermination de la période du polonium, égale à 140 jours, ne présente aucune difficulté expérimentale.

<sup>1</sup>) W. Świętosławski, S. Rybicka et W. Sołdkowska, *Roczniki Chemji*, **11**, 65 (1931), W. Świętosławski et E. Bartoszewiczówna, *Roczniki Chemji*, **11**, 78 (1931).

Outre les questions de méthode il y a aussi certains motifs théoriques qui rendent la mesure de la période du polonium particulièrement intéressante; il s'agit des essais, entrepris depuis plusieurs années, afin de trouver des agents extérieurs pouvant changer les durées de vie des éléments radioactifs. On indique souvent les rayons cosmiques comme agent probable qui pourrait exercer une telle influence. Laissant de côté la discussion théorique, faut-il mentionner qu'on trouve dans la littérature des travaux expérimentaux qui semblent indiquer l'existence d'une variabilité des constantes radioactives <sup>1)</sup>, mais aussi d'autres travaux dont les résultats sont négatifs <sup>2)</sup>. Dans une note récente M. L. Bogoiavlensky <sup>3)</sup> a publié les résultats de déterminations de la période du polonium dans 18 différents endroits de l'U. S. S. R. D'après les résultats de mesures de la décroissance du pouvoir ionisant des sources en fonction du temps, l'auteur a constaté que la période du polonium varie dans de larges limites depuis 125·6 jusqu'à 181·6 jours pour les différents points géographiques étudiés. L'auteur suppose que ce sont les rayons ultra-X qui causent ces grands écarts dans les valeurs numériques de la période du polonium. En réponse à ce travail, Mme P. Curie <sup>4)</sup> a publié des remarques critiques, ainsi qu'un compte rendu d'une série d'expériences qui démontrent une invariabilité des constantes radioactives.

Mon présent travail a été effectué en connexion avec ces publications, non seulement en raison de son but général, celui de la méthode, mais aussi en vue d'une vérification des résultats du travail de M. Bogoiavlensky. Par conséquent j'ai effectué mes mesures d'abord à Varsovie au cours de 6 mois, ensuite j'ai envoyé les échantillons contenant du polonium à Zakopane et après 3 mois je les ai remesurés à Varsovie. La courbe de la décroissance du débit de chaleur du polonium en fonction du temps a permis de déter-

<sup>1)</sup> St. Maracineanu, Thèse de Doctorat, Paris, 1924; Comptes Rendus, **183**, 345 (1926); A. Gaschler, Nature, **116**, 396 (1925).

<sup>2)</sup> L. R. Maxwell, Nature, **122**, 997 (1928); Journ. Frank. Inst., **207**, 619 (1929).

<sup>3)</sup> L. Bogoiavlensky, Journ. de Phys. et le Rad., **10**, 321 (1929); Nature, **123**, 872 (1929).

<sup>4)</sup> Mme P. Curie, Journ. de Phys. et le Rad., **10**, 327 (1929); **10**, 329 (1929).

miner la période de cet élément. D'après le travail de M. Bogoiavlensky on aurait pu prévoir une différence notable entre la vitesse de destruction du polonium à Varsovie et à Zakopane, causée par les conditions géographiques (une différence de niveaux de 800 m. env.). Sur la courbe de débit de chaleur on pouvait s'attendre à quelques brisures plus ou moins notables. Cependant mes mesures n'ont pas confirmé cette supposition. Les résultats numériques des périodes de demi-transformation du polonium à Varsovie et à Zakopane ne diffèrent que dans les limites des erreurs des expériences, en outre ils confirment les déterminations d'autres auteurs faites à Paris, Vienne ou à Leningrad. Les résultats de mes expériences semblent indiquer que les facteurs géographiques n'ont aucune influence sur la vitesse de destruction radioactive du polonium.

### Partie expérimentale.

Les mesures du débit de chaleur du polonium ont été effectuées en général dans les conditions expérimentales décrites dans mes travaux antérieurs. Je me suis servi d'un microcalorimètre adiabatique construit par M. W. Świątosławski et moi-même<sup>1)</sup>. Si l'on compare la méthode d'étude appliquée à présent et celle de mon travail récent sur le polonium<sup>2)</sup>, on s'aperçoit qu'il s'agit cette fois d'une série de mesures de longue durée, tandis qu'auparavant je me suis posé comme but une détermination de la valeur numérique du débit de chaleur du polonium, rapporté à l'unité de masse de l'élément. Les mesures microcalorimétriques ont été effectuées à présent pendant une année, une ou deux fois par mois, pour qu'on ait pu suivre la décroissance de l'énergie rayonnante du polonium. Les expériences ont été effectuées avec les mêmes sources de polonium que dans le travail précédent: les sources m'ont été gracieusement données par Mme M. Skłodowska-Curie, à laquelle j'exprime ici ma profonde gratitude. Au commencement de l'étude, au mois de

<sup>1)</sup> W. Świątosławski et A. Dorabialska, Comptes Rendus. **186**, 763 (1927); Roczniki Chemji, **7**, 559 (1927).

<sup>2)</sup> A. Dorabialska, Comptes Rendus, **189**, (1929); Roczniki Chemji, **10**, 304 (1930).

décembre 1929, le pouvoir ionisant des sources était de 2000 U. E. S. environ.

Les mesures microcalorimétriques ont été groupées en trois séries: avec chacune des deux sources séparément et avec toutes les deux ensemble. On a donc obtenu trois courbes qui pouvaient vérifier mutuellement les résultats tirés de chacune d'elles. Le polonium a été enfermé dans deux tubes en cuivre bien soudés, pour éviter une perte quelconque de la substance. Les calorimètres intérieurs étaient des cylindres de cuivre, leur masse a été choisie de manière que l'on obtenait l'accroissement initial de la température du système égal à env.  $0.150^{\circ}$  par heure. Pendant les mesures avec une seule substance on a travaillé avec un calorimètre de 1.9894 gr. et dans le cas de deux sources, avec un calorimètre plus grand de 4.4168 gr. Avant d'envoyer le polonium à Zakopane et après son retour on a fait des mesures dans deux calorimètres différents (1.9894 gr. et 1.0787 gr.) pour pouvoir établir les résultats plus exactement en prenant la moyenne des nombres obtenus.

Les résultats numériques des mesures calorimétriques sont donnés dans les tableaux I, II et III. On y trouve les données suivantes:  $t$  le temps exprimé en journées et calculé depuis la date de la première mesure,  $K$  la capacité thermique du système calorimétrique,  $\Delta t^{\circ}$  l'accroissement de la température du calorimètre par heure,  $Q$  cal./heure le débit de chaleur de la source et  $T$  la période du polonium, calculée en journées, d'après les équations:

$$Q_t = Q_0 \cdot e^{-\lambda t} \quad \text{et} \quad T = \frac{0.69315}{\lambda}.$$

Dans chaque tableau je donne 3 valeurs numériques pour la période  $T$  du polonium. Le premier nombre correspond à la période déterminée après que la source fut restée env. 160 jours à Varsovie, le deuxième correspond à la période déterminée après que la source fut restée plus de 100 jours à Zakopane et le troisième a été calculé d'après les expériences faites après que le polonium fut resté de nouveau à Varsovie env. 60 jours.

On peut conclure d'après ces tableaux que les valeurs numériques de la période du polonium ne diffèrent que dans les limi-

TABLEAU I.

Débit de chaleur du polonium (Sources I + II).

$t$ jours	$K$ cal./degré	$\Delta t^0$	$Q$ cal./heure	$T$ jours
0	0.4715	0.109 $\pm$ 0.0018	0.0514	—
17	0.4715	0.100 $\pm$ 0.0013	0.0472	—
50	0.4715	0.083 $\pm$ 0.0012	0.0391	—
71	0.4715	0.0752 $\pm$ 0.0017	0.0355	—
100	0.4715	0.0655 $\pm$ 0.0021	0.0309	—
123	0.4715	0.0604 $\pm$ 0.0028	0.0283	—
168	0.4715	0.0463 $\pm$ 0.0005	0.0218	135.6
113	0.4715	0.0263 $\pm$ 0.0003	0.0124	138.9
56	0.4715	0.0198 $\pm$ 0.0003	0.0093	137.5
moyenne				<b>137.3</b>

TABLEAU II.

Débit de chaleur du polonium (Source D).

$t$ jours	$K$ cal./degré	$\Delta t^0$	$Q$ cal./heure	$T$ jours
0	0.1991	0.097 $\pm$ 0.0008	0.0193	—
14	0.1991	0.090 $\pm$ 0.0015	0.0179	—
28	0.1991	0.0847 $\pm$ 0.0005	0.0169	—
69	0.1991	0.0713 $\pm$ 0.0004	0.0142	—
111	0.1991	0.0564 $\pm$ 0.0005	0.0112	—
143	0.1991	0.0450 $\pm$ 0.0006	0.0090	—
169	0.1991	0.0413 $\pm$ 0.0010	0.0082	137.2
99	0.1381	0.0359 $\pm$ 0.0004	0.00496	135.1
102	0.1991	0.0245 $\pm$ 0.0004	0.00488	—
67	0.1381	0.0255 $\pm$ 0.0005	0.00352	138.6
moyenne				<b>137.0</b>

TABLEAU III.

Débit de chaleur du polonium (Source II).

$t$ jours	$K$ cal./degré	$\Delta t^0$	$Q$ cal./heure	$T$ jours
0	0.1923	0.102 $\pm$ 0.0003	0.0196	—
30	0.1923	0.0917 $\pm$ 0.0008	0.0176	—
67	0.1923	0.0736 $\pm$ 0.0010	0.0142	—
109	0.1923	0.0583 $\pm$ 0.0009	0.0112	—
128	0.1923	0.0514 $\pm$ 0.0008	0.00988	—
163	0.1313	0.0653 $\pm$ 0.0013	0.00857	—
168	0.1923	0.0447 $\pm$ 0.0004	0.00860	139.5
100	0.1284	0.0403 $\pm$ 0.0007	0.00517	137.8
102	0.1923	0.0269 $\pm$ 0.0001	0.00517	—
66	0.1284	0.0289 $\pm$ 0.0002	0.00371	137.8
moyenne				<b>138.4</b>

tes des erreurs d'expérience. On arrive à la même conclusion en se servant de la représentation graphique des résultats obtenus. Les trois courbes qui représentent les trois séries d'expériences (fig. 1) montrent l'allure de la décroissance du débit de chaleur du polonium en fonction du temps. On peut diviser chaque courbe

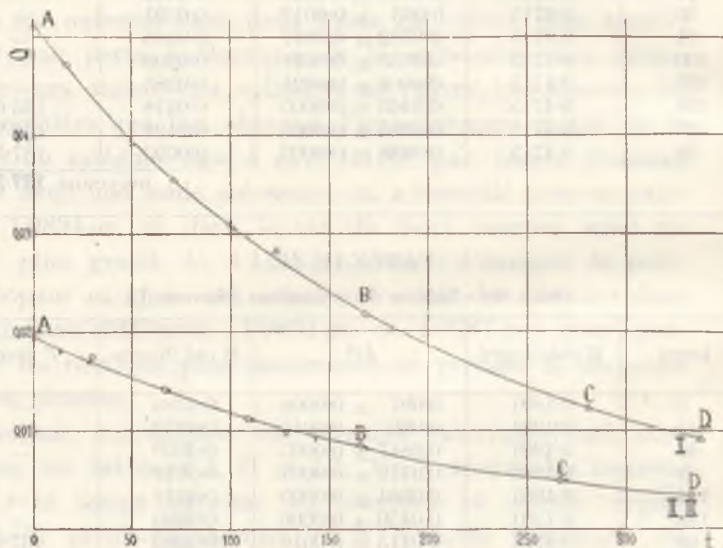


Fig. 1.

en 3 parties: *AB* qui exprime la vitesse de transformation du polonium à Varsovie, *BC* celle à Zakopane et *CD* celle qu'on a trouvée de nouveau à Varsovie. Les courbes II et III, qui représentent les résultats des mesures effectuées avec les deux sources séparément, sont presque identiques, parce que les sources étaient presque également fortes et celle qui était la plus faible a été mesurée la première. Toutes les trois courbes ne présentent aucune brisure aux points *B* et *C*, ce qui semble indiquer que la vitesse de transformation radioactive du polonium ne dépend pas des conditions géographiques. On peut donc calculer la moyenne pour les 3 séries d'expériences et on trouve comme valeur numérique de la période du polonium  $137.6 \pm 0.4\%$  jours.

La valeur obtenue est en accord avec les déterminations d'autres auteurs qui ont travaillé par la méthode de ionisation.

Le tableau ci-joint contient les résultats des déterminations de la période du polonium effectuées jusqu'à présent.

## DÉTERMINATION DE LA PÉRIODE DU POLONIUM.

1904. St. Meyer et E. v. Schweidler <sup>1)</sup> . . .	138.2
1905.       "                       " . . .	134.5
1906.       "                       " . . .	136.5
1906.       "                       " . . .	138.9
1905. E. Rutherford <sup>2)</sup> . . . . .	143
1905. W. Marckwald et H. Greinacher <sup>3)</sup> . . .	139.6
1906. Mme M. Curie <sup>4)</sup> . . . . .	140.0
1910. J. W. Waters <sup>5)</sup> . . . . .	148
1911. E. Regener <sup>6)</sup> . . . . .	136
1912. E. v. Schweidler <sup>7)</sup> . . . . .	136.5
1913. R. Girard <sup>8)</sup> . . . . .	135.6
1920. Mme Curie <sup>9)</sup> . . . . .	140
1923. St. Maracineanu <sup>10)</sup> . . . . .	139.5
1926. M. A. da Silva <sup>11)</sup> . . . . .	140.2

En comparant les nombres qui résultent des mesures du débit de chaleur du polonium que j'ai trouvés avec les nombres trouvés auparavant, on peut conclure que la méthode microcalorimétrique permet de déterminer la période d'un élément radioactif. Dans le domaine des questions discutées dans la littérature radiologique, mes mesures confirment l'invariabilité des constantes radioactives, contrairement à l'opinion de M. Bogoiavlensky.

<sup>1)</sup> St. Meyer et E. v. Schweidler, Wien. Anz., 1904; Wien. Ber., **114**, 389 (1905), **115**, 63 (1906); Phys. Zeit., **7**, 257 (1906).

<sup>2)</sup> E. Rutherford, Phil. Mag., (6) **10**, 290 (1905).

<sup>3)</sup> W. Marckwald, H. Greinacher et K. Herrmann, Jahrb. Rad. u. El., **2**, 136 (1905).

<sup>4)</sup> M. Curie, Comptes Rendus, **142**, 273 (1906); Phys. Zeit., **7**, 146, 180 (1906).

<sup>5)</sup> J. W. Waters, Phil. Mag., **19**, 905 (1905).

<sup>6)</sup> E. Regener, Verh. D. Phys. Ges., **13**, 1027 (1911).

<sup>7)</sup> E. v. Schweidler, Verh. D. Phys. Ges., **14**, 536 (1912).

<sup>8)</sup> R. Girard, Le Rad., **10**, 195 (1913).

<sup>9)</sup> M. Curie, J. de Phys. (6), **1**, 12 (1920).

<sup>10)</sup> St. Maracineanu, Comptes Rendus, **176**, 1879 (1923).

<sup>11)</sup> M. A. da Silva, Comptes Rendus, **183**, 287 (1926); **184**, 197 (1927).

**Résumé.**

On a appliqué la méthode microcalorimétrique à la détermination de la période du polonium. La méthode consiste en une série de mesures du débit de chaleur pendant une période de temps choisie. On a déterminé la période du polonium, en évaluant  $T = 137.6$  jours  $\pm 0.4\%$ .

Laboratoire de Chimie Physique de l'École Polytechnique de Varsovie.

---



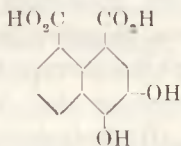
*O przemianach kwasu 3-hydroksynaftalowego. -- Über Umwandlungen der 3-Oxynaphthalsäure.*

Note

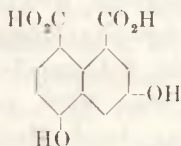
de MM. **K. DZIEWOŃSKI** m. t., **WŁ. KAHL** et **ZB. OLSZEWSKI** (†),

présentée dans la séance du 12 Juin 1931.

In einer anderen Abhandlung über Naphthalsäure-derivate<sup>1)</sup> wurde bereits über die Synthese einer Dioxynaphthalsäure (Anhydrid: gelbe Nadeln vom Schmp. 330°) berichtet. Die Darstellungsweisen dieser Verbindung, bei denen man von der Naphthal-3-sulfonsäure oder von der 4-Brom-, bzw. 4-Chlor-naphthalsäure (durch die Alkalischemelze ihrer Sulfurierungsprodukte), also von Naphthalsäure-abkömmlingen des 3(=6) und 4(=5) Typus ausging, führten zur Annahme, daß ihre Struktur entweder der Formel (I) der 3-4- oder derjenigen (II) der 3-5-Dioxynaphthalsäure entspricht.



(I)



(II)

Bei weiteren Versuchen in der Naphthalsäuregruppe erhielten wir nun eine andere Dioxynaphthalsäure in der Form von Anhydrid (goldgelbe Nadeln vom Schmp. 324°—325°). Trotz der einander sehr nahe liegenden Schmelzpunkte dieser beiden isomeren Dioxynaphthalsäure-anhydride bilden sie, sowohl was ihre

<sup>1)</sup> K. Dzięwoński, O. Geschwindówna und L. Schimmer. Weitere Studien über Naphthalsäure-Derivate. Dieses Bulletin, 1928. S. 507.

physikalischen Eigenschaften wie auch ihre chemischen Eigenschaften anbetrifft, völlig verschiedene Körper. So weist ihr aus gleichen Gewichtsteilen bestehendes Gemisch eine sehr beträchtliche Erniedrigung der Schmelztemperatur jedes der Bestandteile auf. Das neuentdeckte Dioxynaphthalsäure-anhydrid (Schmp. 324°) stellt einen sehr kräftigen Beizenfarbstoff dar, während die Eigenschaft, mit Metalloxyden Lacke zu bilden, seinem früher bekannten Isomer (Schmp. 330°) nur in sehr schwachem Maße<sup>1)</sup> eigen ist. Die ausgesprochene Differenzierung des chemischen Charakters beider Verbindungen äußert sich besonders aber bei der Bildung der Derivate, die sich als in jeder Hinsicht ganz verschiedene Körper erwiesen haben.

In dem neuen Dioxyderivat der Naphthalsäure konnten wir das 3-4-Dioxynaphthalsäure-anhydrid, und zwar einwandfrei, auf Grund seiner Bildungsweisen, erkennen. Als Ausgangssubstanz für diese Synthesen diente uns das von F. Anselm und F. Zuckmayer<sup>2)</sup> im Jahre 1899 entdeckte 3-Oxynaphthalsäure-anhydrid (Schmp. 280°).

Die Darstellung des 3-4-Dioxynaphthalsäureanhydrids erfolgte auf vier verschiedenen Wegen mittels folgender Reaktionen:

1) Durch Einwirkung von Brom auf das 3-Oxynaphthalsäure-anhydrid und durch Verschmelzen des Bromierungsproduktes, des 4-Brom-3-oxynaphthalsäure-anhydrids (gelbe, rhombische Täfelchen vom Schmp. 286°) mit Ätzalkalien (I → II → III).

2) Durch Einwirkung von konz. Salpetersäure auf das 3-Oxynaphthalsäure-anhydrid, Reduktion des gebildeten 4-Nitro-3-oxynaphthalsäure-anhydrids (bronze-braune, rhombische Täfelchen vom Schmp. 235°) zum 4-Amino-3-oxynaphthalsäure-anhydrid (blutrote Nadeln, Schmp. über 360°) und Ersetzung der Aminogruppe in dieser Verbindung durch Hydroxyl (Hydrolysierung durch Verkochen in saurer Lösung I → IV → V → III).

3) Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf das 3-Oxynaphthalsäure-anhydrid, Reduktion des Nitrosierungsproduktes, des 4-Nitroso-3-oxynaphthalsäure-anhydrids (braunrote Nadeln vom Schmp. 214° u. Zers.) und in ähnlicher Weise, wie oben angegeben, ausgeführte Hydrolysierung des mit dem vorstehend er-

<sup>1)</sup> Sie tritt nur mit den Metalloxyden seltener Erden deutlich hervor.

<sup>2)</sup> Ber. d. D. chem. Ges. **32**, 3283 (1899).

wähnten 4-Amino-3-oxynaphthalsäure-anhydrid identischen Reduktionsproduktes (Schmp. über  $360^{\circ}$ ; I  $\rightarrow$  VI  $\rightarrow$  V  $\rightarrow$  III).

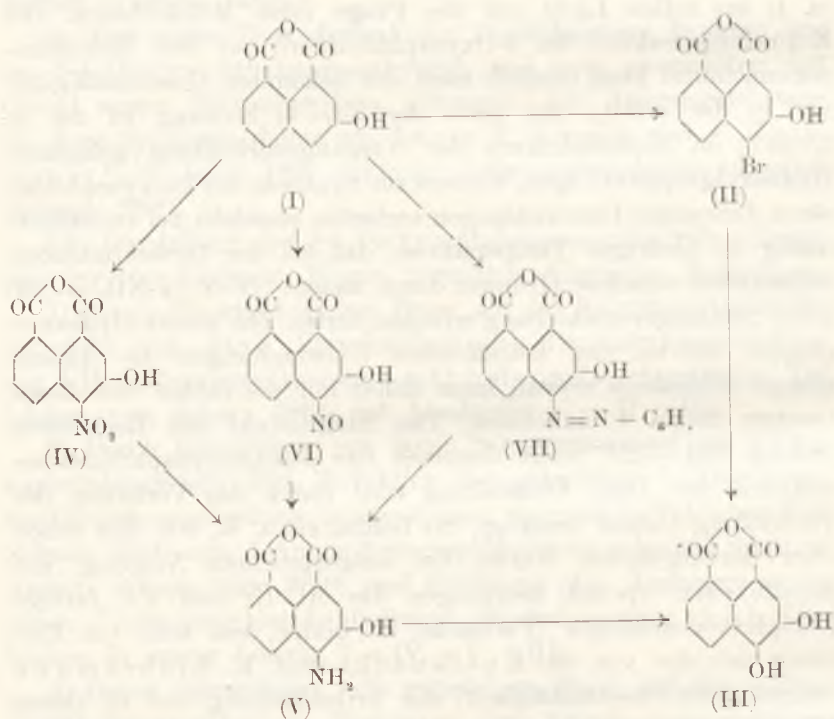
4) Durch Einwirkung von Benzoldiazoniumchlorid auf die 3-Oxynaphthalsäure (in alkalischer Lösung), Reduktion des Kuppelungsproduktes, des Benzol-4-azo-3-oxynaphthalsäure-anhydrids (bräunlichrote Nadeln vom Schmp.  $260^{\circ}$ — $261^{\circ}$ ), zu dem mit dem oben genannten identischen 4-Amino-3-oxynaphthalsäure-anhydrid (Schmp. über  $360^{\circ}$ ) und Hydrolysisierung dieser Verbindung auf die bei den erwähnten Umwandlungen angegebene Weise (I  $\rightarrow$  VII  $\rightarrow$  V  $\rightarrow$  III).

Von allen erwähnten Synthesen der neuen Dioxynaphthalsäure (bezw. ihres Anhydrids) wirkt besonders die letztgenannte (u. 4) das hellste Licht auf die Frage ihres Molekelbaues. Die Kuppelungsreaktion der 3-Oxynaphthalsäure mit dem Benzoldiazoniumchlorid kann nämlich nach der bekannten Gesetzmäßigkeit nur in der ortho-, und zwar der  $\alpha$ - (= 4) Stellung zu der in  $\beta_1$ - (= 3) im Naphthalinkern der Ausgangsverbindung gelegenen Hydroxylgruppe erfolgen. Weitere zur Synthese der Dioxynaphthalsäure führenden Umwandlungen verlaufen ebenfalls bei verhältnismäßig so niedrigen Temperaturen, daß bei der fortschreitenden Substitution einzelner Gruppen durch andere ( $-N=N-$   $\rightarrow$   $-NH_2$   $\rightarrow$   $-OH$ ) keine Stellungsverschiebung erfolgen dürfte. Die zweite Hydroxylgruppe, die bei den betreffenden Umwandlungen die Amino-Gruppe schließlich ersetzt, kann daher nur die früher von dieser besetzte Stelle 4 einnehmen. Das Endprodukt der Reaktionen (Schmp.  $324$ — $325^{\circ}$ ) stellt demnach das 3-4-Dioxynaphthalsäure-anhydrid dar. Diese Feststellung wird durch das Verhalten der Verbindung vollauf bestätigt. So besitzt sie z. B., wie dies schon oben hervorgehoben wurde, die ausgesprochene Neigung, mit Metalloxyden (speziell denjenigen des Al, Cr und Fe) farbige Komplexverbindungen (Farblacke) zu bilden, was wohl (im Einklang mit der von St. Kostanecki und K. Liebermann festgestellten Gesetzmäßigkeit) der ortho-Stellung der in ihrem Molekül enthaltenen Gruppen, d. h. der sogen. „Alizarinstellung“ derselben zuzuschreiben ist. Den farblackbildenden Eigenschaften begegnet man auch, und zwar manchmal in noch stärkerem Maße, bei manchen Derivaten (z. B. dem Oxim) dieser Verbindung.

Die besprochenen Synthesen und die Erforschung des 3-4-Dioxynaphthalsäure-anhydrids (Schmp.  $324$ — $325^{\circ}$ ) gestatten auch

in der früher an dieser Stelle<sup>1)</sup> diskutierten, aber unentschiedenen Frage der Struktur seines Isomeren vom Schmp. 330° Stellung zu nehmen. Aus den zwei für diese Verbindung auf Grund ihrer Synthesen möglichen Strukturformeln (siehe S. 531) ist diejenige des 3-5-Dioxynaphthalsäure-anhydrids als die wahrscheinlichste zu betrachten<sup>2)</sup>.

Wir gehen im Versuchsteil zur Beschreibung der einzelnen Umwandlungen der 3-Oxynaphthalsäure sowie ihrer Derivate, insbesondere des 3-4-Dioxynaphthalsäure-anhydrids über. Die wichtigsten dieser Reaktionen werden anbei unten im schematischen Bild vermittels Strukturformeln der Ausgangs-, Mittel- und Endprodukte veranschaulicht.



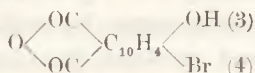
1) a. a. O.

2) Vorausgesetzt, daß bei ihren oben auf Seite 531 erwähnten Bildungsweisen, insbesondere den Alkalischmelze-reaktionen, keine Verschiebung der von den Substituenten ( $SO_3H$ , Cl, Br) eingenommenen Stellungen (insbesondere von der Stellung  $\alpha$  in  $\beta_1$ , dh. von 4 in 3) erfolgt.

## Versuchsteil.

## I. Einwirkung von Brom auf das 3-Oxynaphthalsäure-anhydrid.

## 4-Brom-3-oxynaphthalsäure-anhydrid

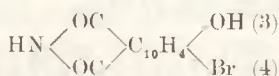


5 g 3-Oxynaphthalsäure-anhydrid, aufgeschlemmt in 500 ccm siedendem Chloroform, werden tropfenweise mit der Lösung von 1.2 ccm Brom in 30 ccm Chloroform versetzt, und das Gemisch wird am Wasserbad etwa 3—4 Stunden lang (bis zur Entfärbung) zum Sieden erwärmt. Das Reaktionsprodukt scheidet sich nach dem Erkalten kristallinisch ab. Man kristallisiert es aus Eisessig um. Rhombische, hellgelbe Tafelchen vom Schmp. 286°. Die Substanz löst sich sehr schwer in Wasser, leicht in Alkohol, Eisessig, sehr leicht in Alkalien, und zwar mit orangeroter Farbe. Sie erwies sich als mit der früher an dieser Stelle <sup>1)</sup> beschriebenen, durch Einwirkung von Phosphorpentabromid auf das 3-Oxynaphthalsäure-anhydrid erhaltenen Verbindung identisch.

Analyse: 0.1303 g Sbst., 0.0822 g AgBr; 0.1650 g Sbst., 0.1049 g AgBr.

$\text{C}_{12}\text{H}_5\text{O}_4\text{Br}$ . — Ber. Br 27.28. — Gef. Br 26.85, 27.05.

## 4-Brom-3-oxynaphthalimid

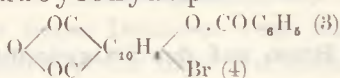


4-Brom-3-oxynaphthalsäure-anhydrid wird mit überschüssigem, wäßrigem Ammoniak etwa 2 Stunden lang, unter Rückfluß zum Sieden der Flüssigkeit erhitzt. Aus der dunkelroten Lösung scheidet sich beim Ansäuern mit verd. Schwefelsäure das gelbe Reaktionsprodukt ab. Es stellt nach dem Umkristallisieren aus Alkohol goldglänzende, gelbe Nadeln vom Schmp. 237—238° vor.

Analyse: 0.1035 g Sbst., 4.5 ccm N (21°, 740 mm); 0.1503 g Sbst., 6.3 ccm N (23°, 750 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_5\text{O}_3\text{NBr}$ . — Ber. N 4.80. — Gef. N 4.91, 4.67.

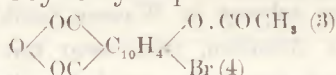
<sup>1)</sup> K. Dziewoński und A. Kocwa. Zur Kenntnis der Naphthalsäure-derivate. Dieses Bulletin. 1928, S. 420.

4-Brom-3-benzoyloxynaphthalsäure-anhydrid<sup>5</sup>

Man versetzt die Lösung von 1 g 4-Brom-3-oxynaphthalsäure-anhydrid in 50 ccm Pyridin unter fortwährendem Umrühren mit 4 ccm Benzoylchlorid und erwärmt das Gemisch einige Minuten lang zum Sieden. Nach dem Erkalten und Ansäuern mit konz. Schwefelsäure scheidet sich das Benzoylierungsprodukt ab. Es wird mit heißem Wasser durchgewaschen und aus verd. Essigsäure umkristallisiert. Farblose Nadeln vom Schmp. 247°—248°.

Analyse: 0·0856 g Subst., 0·0397 g AgBr  
 $\text{C}_{19}\text{H}_9\text{O}_5\text{Br}$ . — Ber. Br 20·13. — Gef. Br 19·73

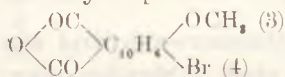
## 4-Brom-3-acetyloxynaphthalsäure-anhydrid



Man erhitzt die Lösung von 2 g 4-Brom-3-oxynaphthalsäure-anhydrid in 2·5 ccm Eisessig und 5 ccm Essigsäure-anhydrid 2 Stunden lang unter Rückfluß zum Sieden. Der nach dem Erkalten und Verdünnen mit Wasser abgeschiedene, gelbe Niederschlag wird unkristallisiert. Hellgelbe Nadeln vom Schmp. 214°.

Analyse: 0·1617 g Subst., 0·0900 g AgBr  
 $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_5\text{Br}$ . — Ber. Br 23·55. — Gef. Br 23·47

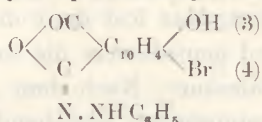
## 4-Brom-3-methoxynaphthalsäure-anhydrid



Das Gemisch von 0·2 g 4-Brom-3-oxynaphthalsäure-anhydrid, gelöst in 50 ccm 15<sup>o</sup>/<sub>10</sub>-iger Kalilauge und 8 ccm Dimethylsulfat, wird am Wasserbad 3 Stunden lang zum Sieden erhitzt. Hierauf verdünnt man es mit Wasser, säuert es mit verd. Schwefelsäure an und kristallisiert das abgeschiedene, gelbe Reaktionsprodukt aus verd. Essigsäure um. Lange, gelbe Nadeln vom Schmp. 216°—217°. Die Substanz zeichnet sich durch leichte Löslichkeit in Essigsäure, Alkohol aus. Sie löst sich nur sehr schwer in Wasser.

Analyse: 0·1651 g Subst., 0·1023 g AgBr  
 $\text{C}_{13}\text{H}_7\text{O}_4\text{Br}$ . — Ber. Br 26·00. — Gef. Br 26·37

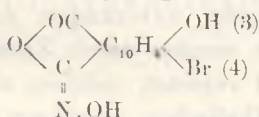
## 4-Brom-3-oxynaphthal-phenylhydrazon



Lösungen von 4-Brom-3-oxynaphthalsäure-anhydrid und Phenylhydrazin (gleiche Gewichtsteile) in etwa zehnfachem Volumen Eisessig werden zusammengebracht, worauf das Gemisch etwa 1—2 Stunden lang am Sandbad erhitzt wird. Hernach kristallisiert man den nach dem Erkalten abgeschiedenen Niederschlag aus Eisessig um. Gelbe Nadeln vom Schmp. 283°—284°.

Analyse: 0.1420 g Sbst., 8.9 ccm N (18°, 745 mm)  
 $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{BrN}$ . — Ber. N 7.31. — Gef. N 7.20.

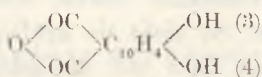
## 4-Brom-3-oxynaphthal-oxim



Das Gemisch von 2 g 4-Brom-3-oxynaphthalsäure-anhydrid und 1 g Hydroxylaminchlorhydrat, gelöst in 100 ccm Alkohol, wird mit 1 g wasserfreiem Natriumacetat versetzt und 2 Stunden lang am Wasserbad kochen gelassen. Nach dem Erkalten scheidet sich das Reaktionsprodukt kristallinisch ab. Es stellt nach dem Umkristallisieren gelbe Säulen vom Schmp. 303°. Seine alkalischen Lösungen zeichnen sich durch intensiv karminrote Farbe aus.

Analyse: 0.1444 g Sbst., 6 ccm N (22°, 757 mm)  
 $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{O}_4\text{BrN}$ . — Ber. N 4.54. — Gef. N 4.78

## 3-4-Dioxynaphthalsäure-anhydrid



Darstellung aus der 4-Brom-oxynaphthalsäure.

In das bei 145°—150° geschmolzene Gemisch von 10 g Natriumhydroxyd und 1 ccm Wasser werden 2 g 4-Brom-3-oxynaphthalsäure-

anhydrid portionsweise eingebracht, worauf man es noch 5–10 Minuten lang auf 180° erhitzt. Man löst dann die dunkelrote Schmelze in warmem Wasser und neutralisiert die erhaltene, heiße Lösung vorsichtig mit verd. Salzsäure. Nach dem Abfiltrieren des abgeschiedenen, aus Verunreinigungen bestehenden Niederschlages versetzt man das Filtrat wieder, diesmal bis zu deutlich saurer Reaktion, mit Salzsäure und läßt es erkalten. Das Reaktionsprodukt scheidet sich nun in Form eines orangegelben Niederschlages ab, welchen man, nach dem Abfiltrieren und Trocknen, aus Wasser, bzw. verd. Alkohol (unter Zusatz von Tierkohle) umkristallisiert. Gelbe, lange Nadeln vom Schmp. 324°–325°. Die Substanz zeichnet sich durch leichte Löslichkeit in heißem Wasser, sehr leichte in Alkohol aus. Sie löst sich auch leicht in Alkalien, und zwar mit intensiv violetter Farbe, die aber bald in olivengrün umschlägt. In konz. kalter Schwefelsäure ist sie leicht löslich und liefert bräunlich rote Lösungen, aus denen sie durch Verdünnen mit Wasser wieder unverändert ausfällt. Ihre wäßrigen, orangegelben Lösungen werden durch Zusatz von Chlorkalk entfärbt; mit Eisenchlorid versetzt, nehmen sie dunkelgrüne Farbe an. Säuert man ihre alkalischen Lösungen stark an, so scheidet sich ein olivengrüner Niederschlag ab, welcher sich aber nach dem Umkristallisieren aus verd. Alkohol (unter Zusatz von Tierkohle) wieder in die ursprüngliche orangegelbe Substanz umwandelt. Es wurde festgestellt, daß dieses Dioxynaphthalsäure-anhydrid eine von dem früher an dieser Stelle<sup>1)</sup> beschriebenen Isomeren (Schmp. 330°) völlig verschiedene Verbindung bildet. Zu gleichen Gewichtsteilen in Gemisch gebracht, weisen beide Substanzen eine starke Schmelzpunktdepression auf (Schmp. 307°).

Analyse: 0.0653 g Subst., 0.1506 g CO<sub>2</sub>; 0.0168 g H<sub>2</sub>O; 0.1355 g Subst., 0.3125 g CO<sub>2</sub>, 0.0331 g H<sub>2</sub>O.

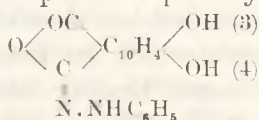
C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>O<sub>5</sub>. — Ber. C 62.61, H 2.62 — Gef. C 62.90, 62.89; H 2.88, 2.72.

Die 3-4-Dioxynaphthalsäure besitzt ausnehmend starke lackbildende Eigenschaften. So zieht sie kräftig auf Metallbeizen wie Al-, Cr-, Fe-Beizen, und zwar mit dunkeloran-ger, bräunlichroter, bzw. violetter Farbe.

<sup>1)</sup> a. a. O.



## 3-4-Dioxynaphthal-phenylhydrazon

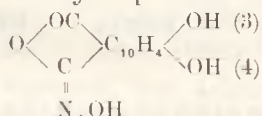


Gleiche Gewichtsteile Dioxynaphthalsäure-anhydrid (z. B. 0.5 g) und Phenylhydrazin (0.5 g) werden in einer kleinen Menge Eisessig (etwa 10 ccm) gelöst und das Gemisch wird etwa eine halbe Stunde lang zum Sieden erhitzt. Man kristallisiert das abgeschiedene Produkt aus Eisessig um. Gelbe Säulen vom Schmp. 317°—318°. Die Substanz löst sich leicht in Alkohol, schwerer in Eisessig, sehr schwer in Wasser. Ihre Lösungen in Alkalien zeichnen sich durch intensiv violette, beständige Farbe aus.

Analyse: 0.0962 g Subst., 7.1 ccm N (18°, 747 mm)

$\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2$ . — Ber. N 8.75. — Gef. N 8.51.

## 3-4-Dioxynaphthal-oxim

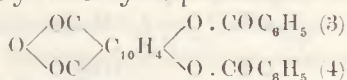


0.5 g Dioxynaphthalsäure-anhydrid, gelöst in 50 ccm Alkohol, werden mit 0.5 g Hydroxylaminchlorhydrat und 0.3 g wasserfreiem Natriumacetat versetzt, worauf man das Gemisch 2 Stunden lang kochen läßt. Aus der dunkelroten Lösung scheidet sich nach dem Erkalten das Reaktionsprodukt kristallinisch ab. Es stellt nach dem Umkristallisieren aus verd. Alkohol gelbe Nadeln vom Schmp. 312° dar. Die Substanz löst sich in Alkalien mit violettblauer Farbe, die beim Ansäuern unter Abscheidung des freiem Oxims in eine gelbgrüne übergeht. Sie hat ausgeprägt lackbildende Eigenschaft. So zieht sie z. B. auf Al-Beize mit bläulichroter, auf Cr-Beize mit braunroter Farbe.

Analyse: 0.0561 g Subst., 3 ccm N (21°, 742 mm)

$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_5\text{N}$ . — Ber. N 5.71. — Gef. N 6.06.

## 3-4-Dibenzoyldioxynaphthalsäure-anhydrid

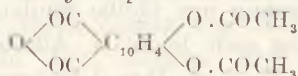


Die Lösung von 3-4-Dioxynaphthalsäure-anhydrid in Pyridin wird unter Umrühren und Abkühlen mit Benzoylchlorid in Über-

schuß versetzt, wonach das Gemisch noch einige Zeit umgerührt wird. Nach dem Ansäuern, welches ebenfalls unter starkem Abkühlen erfolgen soll, scheidet sich das Benzoylierungsprodukt ab. Es wird aus Alkohol, bezw. Eisessig umkristallisiert. Farblose Tafelchen vom Schmp. 222°—223°.

Analyse: 0.1145 g Subst., 0.2963 g CO<sub>2</sub>, 0.0364 g H<sub>2</sub>O  
C<sub>26</sub>H<sub>14</sub>O<sub>7</sub>. — Ber. C 71.25, H 3.22. — Gef. C 70.70, H 3.56.

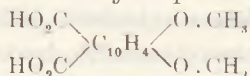
### 3-4-Diacetdioxynaphthalsäure-anhydrid



1 g 3-4-Dioxynaphthalsäure-anhydrid, gelöst in 5 ccm Eisessig, wird mit 5 ccm Essigsäureanhydrid unter Rückfluß, 2 Stunden lang, zum Sieden erhitzt. Das nach dem Erkalten abgeschiedene Acetylierungsprodukt kristallisiert man aus Eisessig (unter Zusatz von Tierkohle) um. Farblose Tafelchen vom Schmp. 217°.

Analyse: 0.1520 g Subst., 0.3387 g CO<sub>2</sub>, 0.0472 g H<sub>2</sub>O  
C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>O<sub>7</sub>. — Ber. C 61.13, H 3.21. — Gef. C 60.77, H 3.47.

### 3-4-Dimethoxynaphthalsäure

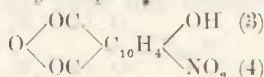


1 g 3-4-Dioxynaphthalsäure-anhydrid wird in 25 ccm 15%-iger Kalilauge gelöst, mit 4 ccm Dimethylsulfat versetzt und 2 Stunden lang am Wasserbad erwärmt. Man verdünnt hierauf das Gemisch mit Wasser, säuert es mit Schwefelsäure an und kristallisiert das ausgeschiedene Produkt aus Alkohol (unter Zusatz von Tierkohle) um. Hellgelbe Nadeln vom Schmp. 226°—228°.

Analyse: 0.0670 g Subst., 0.1484 g CO<sub>2</sub>, 0.0281 g H<sub>2</sub>O  
C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>. — Ber. C 60.87, H 4.34. — Gef. C 60.41, H 4.69.

## II. Einwirkung von Salpetersäure auf das 3-Oxynaphthalsäure-anhydrid.

### 4-Nitro-3-oxynaphthalsäure-anhydrid

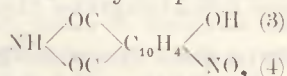


In die abgekühlte Lösung von 5 g 3-Oxynaphthalsäure-anhydrid in 15 ccm konz. Schwefelsäure (Monohydrat) werden

unter Umrühren 1·5 ccm konz. Salpetersäure (sp. Gew. 1·52) im Gemisch mit 5 ccm konz. Schwefelsäure (Monohydrat) eingetroppt. Die Temperatur der Lösung darf anfangs, beim Einbringen des Nitrierungsgemisches, 20° nicht übersteigen, nachher erhöht man sie durch langsames Erwärmen, etwa im Laufe einer Stunde, auf 60° und gießt die Reaktionsmasse in Eiswasser. Das abgeschiedene Nitrierungsprodukt wird aus Eisessig (unter Zusatz von Tierkohle) umkristallisiert. Glänzende, braune, rhombische Täfelchen vom Schmp. 235°—236°. Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol, Eisessig, sie löst sich dagegen nur schwer in sied. Wasser, noch schwerer in Benzol.

Analyse: 0·1570 g Subst., 8·4 ccm N (18°, 732 mm)  
 $C_{12}H_5O_6N$ . — Ber. N 5·42. — Gef. N 5·80.

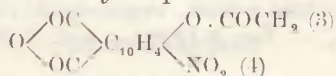
#### 4-Nitro-3-oxynaphthalimid



Man erwärmt das Gemisch von 4-Nitro-3-oxynaphthalsäureanhydrid mit überschüssigem, wäßrigem Ammoniak 1—2 Stunden lang unter Rückfluß zum Sieden. Man säuert nach erfolgter Reaktion die dunkelbraune Lösung mit Salzsäure an. Das abgeschiedene Imid stellt nach dem Umkristallisieren aus Eisessig hellgelbe Nadeln vom Schmp. 310° dar. Es zeichnet sich durch schwere Löslichkeit in Alkohol, Eisessig und anderen Mitteln aus.

Analyse: 0·1449 g Subst., 13·1 ccm N (18·5°, 756 mm)  
 $C_{12}H_6O_5N_2$ . — Ber. N 10·85. — Gef. N 10·69

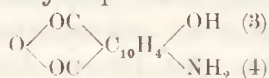
#### 4-Nitro-3-acetoxynaphthalsäureanhydrid



Das Gemisch von 4 g 4-Nitro-3-oxynaphthalsäureanhydrid, 10 ccm Essigsäureanhydrid und 5 ccm Essigsäure wird zum Sieden erhitzt. Man gießt sodann die Reaktionsmasse auf Eis und reinigt das ausgeschiedene Acetylierungsprodukt durch Umkristallisieren aus Eisessig. Glänzende, orangegelbe Blättchen vom Schmp. 167°—178°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton.

Analyse: 0·1253 g Subst., 5·1 ccm N (23°, 735 mm)  
 $C_{14}H_7O_7N$ . — Ber. N 4·66. — Gef. N 4·41.

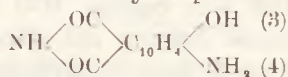
## 4-Amino-3-oxynaphthalsäure-anhydrid



2 g 4-Nitro-3-oxynaphthalsäure-anhydrid, gelöst in 9 ccm 10<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-iger Natronlauge und 40 ccm Wasser, werden unter Umrühren mit 5 g Natriumhydrosulfit versetzt. Man setzt hernach noch einige Kubikzentimeter 10<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-ige Natronlauge zu, um den abgeschiedenen blutroten Niederschlag wieder in Lösung zu bringen und erwärmt hierauf das Gemisch eine halbe Stunde lang zum Sieden. Nach dem Erkalten sowie längerem Stehenlassen der Lösung scheidet sich das Reaktionsprodukt in Form eines dunkelroten Niederschlages aus. Man kristallisiert es aus Eisessig (unter Zusatz von Tierkohle) um. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Eisessig. Es löst sich in Alkalien mit violetter Farbe, die aber schnell in eine bräunlichgrüne übergeht.

Analyse: 0.1081 g Sbst., 5.7 ccm N (22°, 751.5 mm)  
C<sub>11</sub>H<sub>7</sub>O<sub>4</sub>N. — Ber. N 6.11. — Gef. N 5.87.

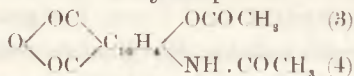
## 4-Amino-3-oxynaphthalimid



Man erhält es durch 2 Stunden dauerndes Siedenlassen des Gemisches von 4-Amino-3-oxynaphthalsäure-anhydrid mit überschüssigem, wäßrigem Ammoniak. Das gebildete Imid scheidet sich beim Ansäuern der Lösung aus. Man reinigt es durch Umkristallisieren aus Eisessig. Rote Nadelchen vom Schmp. über 360°.

Analyse: 0.1351 g Sbst., 15 ccm N (22°, 739 mm)  
C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. — Ber. N 12.28. — Gef. N 12.15.

## 4-Acetamino-3-acetoxynaphthalsäure-anhydrid

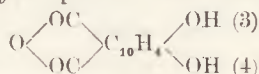


Diese Verbindung bildet sich, wenn man das Gemisch von 4-Amino-3-oxynaphthalsäure-anhydrid mit überschüssigem Essigsäureanhydrid im Gemisch mit Eisessig erhitzt. Das nach dem Erkalten der Lösung und Verdünnen mit Wasser ausgeschiedene

Acetylierungsprodukt wird aus Eisessig umkristallisiert. Hellgelbe Nadeln vom Schmp. 253°.

Analyse: 0.1340 g Sbst., 5.4 ccm N (21°, 756 mm)  
 $C_{18}H_{11}O_6N$ . — Ber. N 4.47. — Gef. N 4.53.

### 3-4-Dioxynaphthalsäure-anhydrid

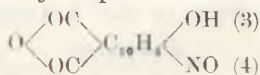


Darstellung aus der 4-Amino-3-oxynaphthalsäure.

4-Amino-3-oxynaphthalsäure-anhydrid (man nehme nur eine geringe Menge zu jedem Hydrolysierungsversuch!) wird in siedendem Wasser aufgeschlemmt und das Gemisch nach dem Abkühlen mit einigen Tropfen 10%-iger Natronlauge versetzt. Die Substanz löst sich nun mit dunkelvioletter Farbe, welche nach einigen Sekunden zuerst in rot, dann in hellgrün umschlägt. Man wartet diesen Farbenumschlag nicht ab, sondern säuert die Lösung sofort, noch in ihrer violetten Phase, mit konz. Salzsäure an und erwärmt sie schnell (und zwar bevor die Niederschlagsbildung sichtbar wird) zum Sieden. Dabei tritt wieder eine Farbenänderung ein, die Lösung nimmt orangerote Farbe an. Nach etwa 2 Minuten dauerndem Kochen (unter Zusatz von Tierkohle) wird sie filtriert und erkalten gelassen. Das aus dem Filtrat kristallinisch abgeschiedene Reaktionsprodukt stellt nach dem Umkristallisieren aus Wasser oder verd. Alkohol gelbe Nadeln vom Schmp 324°—325° dar. Es erwies sich mit dem oben beschriebenen 3-4-Dioxynaphthalsäure-anhydrid in jeder Hinsicht als identisch.

### III. Einwirkung von salpetriger Säure auf das 3-Oxynaphthalsäure-anhydrid.

#### 4-Nitroso-3-oxynaphthalsäure-anhydrid

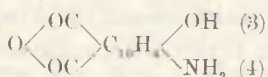


5 g 3-Oxynaphthalsäure-anhydrid, gelöst in 40-ccm 10%-iger Natronlauge werden mit 2 g Natriumnitrit versetzt; in die gut gekühlte Lösung werden 10.2 ccm konz. Salzsäure eingetropft. Das Reaktionsprodukt scheidet sich in Form eines braunen Öles ab, welches aber beim längeren Stehen kristallinisch erstarrt. Man

kristallisiert es aus Eisessig (unter Zusatz von Tierkohle) um. Braunrote, linsenförmige Nadelchen vom Schmp.  $214^{\circ}$  (u. Zers.). Der Körper löst sich schwer in Wasser, leicht dagegen in Alkohol, Eisessig. Er ist auch löslich in Alkalien, und zwar mit dunkelbraun-roter Farbe.

Analyse: 0.0985 g Subst., (getr. in Vacuum), 4.8 ccm N ( $24^{\circ}$ , 741 mm)  
 $C_{12}H_5O_5N$ . — Ber. N 5.76. — Gef. N 5.46.

#### 4-Amino-3-oxynaphthalsäure-anhydrid



In die Lösung von 1 g 4-Nitroso-3-oxynaphthalsäure-anhydrid in 5 ccm 10%iger Natronlauge werden 5 g Natriumhydro-sulfit portionsweise eingebracht, Die Reaktion tritt unter Umschlag der dunkelroten Farbe der Lösung in eine grüne ein. Der sich teilweise abscheidende Niederschlag wird durch Zusatz von einigen Tropfen Natronlauge wieder in Lösung gebracht und das Gemisch einige Stunden lang kochen gelassen. Hierauf säuert man es mit Essigsäure an, filtriert das abgeschiedene dunkelrote Reaktionsprodukt und kocht es mit Salzsäure längere Zeit. Die Substanz stellt nach Umkristallisieren aus Eisessig rote Nadelchen vom Schmp. über  $360^{\circ}$  dar. Es wurde festgestellt, daß sie mit dem oben beschriebenen 4-Amino-3-oxynaphthalsäure-anhydrid identisch ist und sich nach der auf S. 543 angegebenen Hydroly-sierungsmethode in das 3-4-Dioxynaphthalsäure-anhydrid (Schmp.  $325^{\circ}$ — $326^{\circ}$ ) umwandeln läßt.

#### IV. Einwirkung von Benzoldiazoniumchlorid auf das 3-Oxy-naphthalsäure-anhydrid und Umwandlung des 4-Benzol-azo-3-oxynaphthalsäure-anhydrids in das 4-Amino-3-oxynaphthalsäure-anhydrid.

3-Oxynaphthalsäure wird in alkalischer Lösung mit Benzoldiazonium-chlorid nach der bereits früher an dieser Stelle <sup>1)</sup> beschriebenen Methode gekuppelt. Das so erhaltene Azoderivat, das

<sup>1)</sup> Dieses Bulletin. 1924, S. 187.

4-Benzolazo-3-oxynaphthalsäure-anhydrid (bronzegelbe Nadeln vom Schmp. 261°), wird auf folgende Weise reduziert:

Man gießt die siedende, alkoholische Lösung des Farbstoffes in die unter Abkühlen bereitete Lösung von Natriumhydrosulfit (B. A. S. F. in Pulver) in Wasser und erhitzt das Gemisch eine halbe Stunde lang zum Sieden. Das ausgeschiedene Reaktionsprodukt wird sodann mit verd. Salzsäure längere Zeit gekocht und aus Eisessig unkristallisiert. Rote Nadelchen vom Schmp. über 360°. Die Substanz erwies sich mit dem 4-Amino-3-oxynaphthalsäure-anhydrid identisch und wir stellten fest, daß sie sich nach der auf S. 543 angegebenen Weise zu dem 3-4-Dioxy-naphthalsäure-anhydrid hydrolysieren läßt.

Kraków. Organ. chemisches Universitätsinstitut.

---







# TABLE DES MATIÈRES.

	Page
A. SKAPSKI. Adsorption eines schwachen Elektrolyten aus Neutralsalzlösungen . . . . .	1
E. KURZYNIC. Über das System Calcium-Wismut (Planches 1-2).	12
K. DZIEWONSKI u. L. STERNBACH. Weitere Studien über Ketone der Naphthalingruppe. Untersuchungen über drei isomere Brom-methylnaphthyl-ketone . . . . .	40
W. JACEK. Über die Auflösungsgeschwindigkeit von Marmor in Säuren. I. . . . .	50
M. KABASINSKI. Dosage du fluor sous la forme du fluorure de calcium par la méthode de Berzelius . . . . .	76
W. ŚWIĘTOSŁAWSKI, A. PILTZ et F. KRACZKIEWICZ. Sur la préparation de dérivés sulfoniques des naphtoquinone-chlore-imines et des naphtoquinone-dichlore-düimines . . . . .	81
K. DZIEWONSKI u. J. MOSZEW. Über das Äthyl- $\alpha$ -acenaphthylketon ( $\alpha$ -Propionyl-acenaphthen) . . . . .	91
K. DZIEWONSKI u. J. SPIBER. Über zwei isomere (4-5 und 2-7) Diacetoacenaphthene . . . . .	98
K. DZIEWONSKI u. J. MOSZEW. Zur Kenntnis der Propionyl-derivate des Acenaphthens. Synthese des $\alpha$ - $\alpha$ -Dipropionylacenaphthens . . . . .	108
W. ŚWIĘTOSŁAWSKI, M. RYBICKA et W. SOŁODKOWSKA. Sur un microcalorimètre adiabatique, adapté aux mesures de la chaleur spécifique des substances solides et liquides . . . . .	113
W. ŚWIĘTOSŁAWSKI et E. BARTOSZEWICZ. Sur l'application du microcalorimètre adiabatique aux mesures de la chaleur d'adsorption et de vaporisation . . . . .	127
E. BARTOSZEWICZ. Contribution à l'étude de la chaleur de vaporisation des alcools gras à l'aide du microcalorimètre adiabatique . . . . .	139
M. CENTNERSZWER et J. SZPER. Electrolyse des nitrites alcalins fondus . . . . .	143
M. CENTNERSZWER et J. SZPER. Electrolyse du metaphosphate de sodium fondu . . . . .	155
R. MAŁACHOWSKI. Über das Gleichgewicht in wäßrigen Lösungen der Akonitsäure . . . . .	160
Wł. GOSŁAWSKI and L. MARCHLEWSKI. The Absorption of Ultraviolet Light by some Organic Substances (XXVI) . . . . .	174
A. BORYNIEC and L. MARCHLEWSKI. The Absorption of Ultraviolet Light by some Organic Substances (XXVII) . . . . .	183
K. DZIEWONSKI, J. KRASOWSKA u. J. SCHOENÓWNA. Studien über Acenaphthensulfosäuren (II). Derivate der Acenaphthen- $\alpha$ -sulfosäure . . . . .	191
K. DZIEWONSKI u. St. PIZON. Über eine neue Methode der Darstellung des Dinaphtho- $\gamma$ -pyrons (1-2-7-8-Dibenzoxanthons). . . . .	197
A. DORABIALSKA. Mesures microcalorimétriques de la période du polonium . . . . .	202
K. DZIEWONSKI, Wł. KAHL und Zb. OLSZEWSKI (†). Über Umwandlungen der 3-Oxynaphthalsäure . . . . .	211