
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
1939

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).

Nakładem Polskiej Akademii Umiejętności.

Drukarnia Uniwersytetu Jagiellońskiego pod zarządem Józefa Filipowskiego.

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

ANNÉE 1938

Biblioteka Jagiellońska



1002157963

CRACOVIE
IMPRIMERIE DE L'UNIVERSITÉ
1939

TRAVAUX CHIMIQUES

UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER
FACULTÉ DES SCIENCES
CHIMIE ORGANIQUE
TRAVAUX PRATIQUES
N° 10
ANNEE 1960-1961

8501
y r

Table des matières.

	Page
J. Zawadzki und A. Ulińska: Über die Zersetzung von $ZnCO_3$ und die Einwirkung von CO_2 auf ZnO . Ein Beitrag zur Kenntnis des Mechanismus der Reaktionen vom Typus $A_{fest.} = B_{fest.} + C_{Gas}$. . .	1
J. Moszew: Synthesen von Verbindungen vom 2'-Phenyl-3',4',2,3-chinolinochinolintypus	37
B. Twarowska: Sur les spectres d'absorption du biacène ($C_{24}H_{16}$) et du fluorocyclène ($C_{18}H_{28}$)	55
W. Nowatke: Bestimmung der Molekulargröße aus der Dialysenkonstante	65
L. Marchlewski and B. Skarżyński: Absorption of Ultraviolet Light by Some Organic Substances (XLVII)	79
K. Dzięwoński und W. Dymek: Synthesen von 2,4-Diarylaminochinolinen und Derivaten derselben	83
W. Świętosławski: Contributions à l'étude des phénomènes critiques (Planche 6)	99
K. Dzięwoński und M. Marusińska: Studien über das 1-Methyl-4-acetonaphthalin	111
K. Dzięwoński, K. Stec und P. Zagala: Studien über Ketonderivate des 2,6-Dimethylnaphthalins	119
K. Dzięwoński, M. Marusińska und J. Moszew: Studien über Verbindungen vom Typus der 2-Naphthyl-4-arylaminochinoline	126
M. Centnerszwer und H. Ładzińska: Siedepunktserniedrigung durch nichtflüchtige Stoffe in ternären Systemen (II). Verhalten konzentrierter Lösungen von Kobalt(2)chlorid und Natriumnitrat in Wasser	138
M. Centnerszwer und K. Zoładkowska: Siedepunktserniedrigung durch nichtflüchtige Stoffe in ternären Systemen (III). Konzentrierte Lösungen von Calciumnitrat in Wasser	149
M. Centnerszwer: Siedepunktserniedrigung durch nichtflüchtige Stoffe in ternären Systemen (IV). Über einige Eigenschaften der isoeonischen Lösungen	156
M. Blumenthal: Action de la vapeur d'eau sur l'aluminium amalgamé (Planche 7)	166



	Page
M. Blumenthal et Z. Sotirou: Dissociation thermique du carbonate cérique	178
E. Kurzyniec: Über die Änderung des elektrischen Widerstandes der Zinn-Zink-Legierungen bei niedrigen Temperaturen	189
E. Kurzyniec: Über die Änderung des elektrischen Widerstandes von Blei-Antimon-Legierungen bei niedrigen Temperaturen (Plan- che 8)	198
J. Cholewiński and L. Marchlewski: Absorption of Ultraviolet Light by Some Organic Substances (XLVIII). Indigotin and Indirubin	219
Wl. Bednarczyk and L. Marchlewski: Absorption of Ultraviolet Light by some Organic Substances (XLIX)	224
Wl. Bednarczyk and L. Marchlewski: Absorption of Ultraviolet Light by Some Organic Substances (L). Some Azines	229
K. Dziewoński und T. Chomik: Weitere Studien über Verbindung vom α - β -Dinaphtho- γ -pyron-Typus	241
K. Dziewoński und E. Cholewa: Synthesen von Verbindungen vom 2'-Phenyl-3',4',2,3-chinolino-chinolin-Typus	251

Le nombre inscrit à la suite de chaque Mémoire indique la page.

- Bednarczyk (Wł)** and **Marchlewski (L)**. Absorption of Ultraviolet Light by Some Organic Substances (XIX) 224.
- Bednarczyk (Wł)** and **Marchlewski (L)**. Absorption of Ultraviolet Light by Some Organic Substances (L). Some Azines 229.
- Blumenthal (M)**. Action de la vapeur d'eau sur l'aluminium amalgamé (Plaque 7) 166.
- Blumenthal (M)** et **Sotirow (Z)**. Dissociation thermique du carbonate céreux 178.
- Centnerszwer (M)**. Siedepunktserniedrigung durch nichtflüchtige Stoffe in ternären Systemen (IV). Über einige Eigenschaften der isozeonischen Lösungen 156.
- Centnerszwer (M)** und **Ładzińska (H)**. Siedepunktserniedrigung durch nichtflüchtige Stoffe in ternären Systemen (II). Verhalten konzentrierter Lösungen von Kobalt(2)chlorid und Natriumnitrat in Wasser 138.
- Centnerszwer (M)** und **Żołatkowska (K)**. Siedepunktserniedrigung durch nichtflüchtige Stoffe in ternären Systemen (III). Konzentrierte Lösungen von Calciumnitrat in Wasser 149.
- Cholewiński (J)** and **Marchlewski (L)**. Absorption of Ultraviolet Light by Some Organic Substances (XLVIII). Indigotin and Indirubin 219.
- Dziewoński (K)** and **Cholewa (E)**. Synthesen von Verbindungen vom 2'-Phenyl-3',4',2,3-chinolino-chinolin-Typus 251.
- Dziewoński (K)** and **Chomik (T)**. Weitere Studien über Verbindungen vom α, β -Dinaphtho- γ -pyron-Typus 241.
- Dziewoński (K)** and **Dymek (W)**. Synthesen von 2,4-Diarylaminochinolinen und Derivaten derselben 83.
- Dziewoński (K)** and **Marusińska (M)**. Studien über das 1-Methyl-4-acetonaphthalin 111.
- Dziewoński (K)**, **Marusińska (M)** and **Moszew (J)**. Studien über Verbindungen vom Typus der 2-Naphthyl-4-arylaminochinoline 126.
- Dziewoński (K)**, **Stec (K)** and **Zagała (P)**. Studien über Ketonderivate des 2,6-Dimethylnaphthalins 119.
- Kurzyniec (E)**. Über die Änderung des elektrischen Widerstandes der Zinn-Zink-Legierungen bei niedrigen Temperaturen 189.
- Kurzyniec (E)**. Über die Änderung des elektrischen Widerstandes von Blei-Antimon-Legierungen bei niedrigen Temperaturen (Tafel 8) 198.
- Marchlewski (L)** and **Skarżyński (B)**. Absorption of Ultraviolet Light by Organic Substances (XLVII) 79.

- Moszew (J).** Synthesen von Verbindungen vom 2'-Phenyl-3',4',2,3-chinolino-
chinolintypus 37.
- Nowatke (W).** Bestimmung der Molekulargröße aus der Dialysenkonstante 65.
- Świętosławski (W).** Contributions à l'étude des phénomènes critiques (Plan-
che 6) 99.
- Twarowska (B).** Sur les spectres d'absorption du biacène ($C_{24}H_{16}$) et du
fluorocyclène ($C_{48}H_{28}$) 55.
- Zawadzki (J) und Ulińska (A).** Über die Zersetzung von $ZnCO_3$ und die
Einwirkung von CO_2 auf ZnO . Ein Beitrag zur Kenntnis des Mecha-
nismus der Reaktionen vom Typus $A_{fest.} = B_{fest.} + C_{Gas.}$ 1.
-

O rozkładzie $ZnCO_3$ i działaniu CO_2 na ZnO . Przyczynek do poznania mechanizmu reakcji typu $A_{st} = B_{st} + C_{gaz}$. — Über die Zersetzung von $ZnCO_3$ und die Einwirkung von CO_2 auf ZnO . Ein Beitrag zur Kenntnis des Mechanismus der Reaktionen vom Typus $A_{fest} = B_{fest} + C_{Gas}$.

Note

de M. J. ZAWADZKI et M^{lle} A. ULINSKA,

présentée le 10 Janvier 1938 par M. W. Świątosławski m. t.

Die komplizierten, beim Studium der Gleichgewichte des Systems Ca, O, S gefundenen Verhältnisse¹⁻⁶⁾ haben einen von uns veranlaßt, den Verlauf der Reaktion $A_{fest} = B_{fest} + C_{Gas}$ an einfacheren Systemen zu studieren und zu diesem Zwecke die Bildung und die Zersetzung der Carbonate zu wählen.

Wir untersuchten zuerst⁷⁻¹¹⁾ am Beispiel von $CaCO_3$ und $CdCO_3$ univariante Systeme, es erschien aber von Interesse, den Verlauf der Reaktion auch bei bivarianten Systemen zu studieren.

¹⁾ J. Zawadzki, J. Konarzewski, W. J. Lichtenstein, S. Szymankiewicz u. J. Wachszejński, Roczniki Chem., 5, 488 (1925); 6, 120 (1926); 6, 236 (1926).

²⁾ J. Zawadzki, I. Kowalczewski u. S. Żeromski, Roczniki Chem., 8, 359 (1928).

³⁾ J. Zawadzki u. I. Kowalczewski, Roczniki Chem., 10, 502 (1930).

⁴⁾ J. Zawadzki u. Z. Syrczyński, Roczniki Chem., 10, 715 (1930).

⁵⁾ J. Zawadzki, Ch. Z. Morgenstern, T. Sibera u. S. Bretsznajder, Roczniki Chem., 12, 457 (1932).

⁶⁾ J. Zawadzki, Z. anorg. allgem. Chem., 205, 180 (1932).

⁷⁾ J. Zawadzki et S. Bretsznajder, C. r. 194, 1160 (1932).

⁸⁾ J. Zawadzki u. S. Bretsznajder, Bull. Ac. Pol. Sc., A. 1932, 271.

⁹⁾ S. Bretsznajder, Roczniki Chem., 12, 551, 799 (1932).

¹⁰⁾ J. Zawadzki u. S. Bretsznajder, Z. physik. Chem., B. 22, 60, 79 (1933).

¹¹⁾ J. Zawadzki u. S. Bretsznajder, Z. Elektrochem., 41, 215 (1935).

Zu diesem Zwecke wählten wir ZnCO_3 , welches nach Centnerszwer¹²⁾ und Bruzs¹³⁾ unter Bildung von festen Lösungen dissoziiert.

Wir benutzten die in der früher von S. Bretsznajder veröffentlichten Abhandlung⁹⁾ beschriebene Versuchsanordnung und Arbeitsweise. Nicht bestätigt fanden wir die Schlußfolgerungen Centnerszwers, daß die Dissoziation des ZnCO_3 unter Bildung einer homogenen festen Rhase, welche als feste Lösung von ZnO in ZnCO_3 anzusehen ist, verläuft.

Andererseits ist aber das Verhalten des Systems ZnCO_3 , ZnO , CO_2 so kompliziert, daß die gewählte Arbeitsweise nur qualitative Anhaltungspunkte ergab. Aus diesem Grunde wurde seinerzeit von der Mitteilung der Ergebnisse dieser vor fünf Jahren ausgeführten Versuche abgesehen.

Nun ist inzwischen eine Arbeit von Rüstü Mehmed u. Valensi¹⁴⁾ erschienen, deren Ergebnisse sich mit dem betreffenden Teil unserer Versuchsergebnisse decken; außerdem wurden von einem von uns in Mitarbeit mit Bretsznajder weitere Beiträge zur Kenntnis des Mechanismus der Reaktionen $A_{\text{fest}} = B_{\text{fest}} + C_{\text{Gas}}$ gebracht¹⁵⁻¹⁶⁾, welche unter Berücksichtigung der schönen Arbeiten Hüttigs¹⁷⁾ über aktive Zinkoxyde eine bessere Auswertung unserer älteren Beobachtungen über das Verhalten des Systems $\text{ZnO} + \text{CO}_2$ gestatten.

Es soll somit hier über diese Versuche berichtet werden.

Allgemeines über Gleichgewichtsmessungen.

Um den Gleichgewichtsdruck eines Systems bei verschiedenen Temperaturen zu messen, wurde früher allgemein die zu untersuchende Substanz in einem evakuierten Raume auf die gewählte Temperatur erhitzt und bis zur Erreichung eines konstanten Druckes gehalten.

¹²⁾ M. Centnerszwer, J. Chim. Phys., 27, 9 (1930).

¹³⁾ B. Bruzs, J. phys. Chem., 30, 689 (1926).

¹⁴⁾ Rüstü Mehmed u. G. Valensi, Bull., (5) 2, 1295 (1935).

¹⁵⁾ J. Zawadzki u. S. Bretsznajder, Trab. IX. Congr. Int. Quim. Pur. Appl., Madrid 1934, Bd. 2, 276.

¹⁶⁾ J. Zawadzki, Roczniki Chem., 14, 823 (1934) und weitere Abhandlungen in Vorbereitung.

¹⁷⁾ G. F. Hüttig, Kolloid-Beih., 39, 277 (1934).

Diesen Druck trug man als Zersetzungstension in die Tabelle ein. Um noch sicherer vor zu gehen, wurden nach Einstellung des konstanten Druckes sehr kleine Temperaturänderungen vorgenommen. Stieg der Druck bei Temperaturerhöhung und sank er bei der Temperaturerniedrigung, und waren diese Druckänderungen größer, als es der thermischen Ausdehnung des Gases entspräche, so wurde dieses Verhalten als endgültige Entscheidung aufgefaßt, daß ein Gleichgewichtsdruck vorliegt.

Eine andere, rascher zum Ziel führende Methode haben Centnerszwer und seine Mitarbeiter vorgeschlagen¹⁸⁻²⁰). Es wurde bei konstantem Gegendruck die Temperatur abgelesen, bei welcher die Reaktion beginnt.

Durch das Kompensationsverfahren wurde der komplizierende Einfluß der thermischen Ausdehnung eliminiert. Auf Grund solcher Messungen glaubten Centnerszwer u. Bruzs schließen zu dürfen, daß die Zersetzung des ZnCO_3 zu einem bivarianten System führe.

Nun stellte sich heraus, daß die genannten Methoden nur in besonders günstigen Fällen zur Bestimmung des tatsächlichen Gleichgewichtsdruckes führen. Es wurde schon früher⁸⁾ auf die Notwendigkeit hingewiesen, daß man die Reaktion von beiden Seiten studieren und dabei einmal von reinem A ausgehen und ein andermal das Gas C auf das feste B einwirken lassen müsse. In einer Reihe von Arbeiten, in welchen einer von uns mit mehreren Mitarbeitern, besonders mit Bretsznajder^{8, 10, 11)} sich mit dem Studium des Systems $A_{fest} = B_{fest} + C_{Gas}$ befaßt, konnte gezeigt werden, daß die Reaktion wenig beweglicher Systeme lange vor Eintritt des Gleichgewichtes praktisch aufhört und daß dabei durch den zusammengesetzten Charakter des Prozesses bedingte Scheingleichgewichte beobachtet werden.

Ebenso wird bei Anwendung der Centnerszwer'schen Methode auf solche Systeme nicht die Gleichgewichtstemperatur beim Versuchsgegenstand gemessen, sondern die Temperatur, bei wel-

¹⁸⁾ M. Centnerszwer u. L. Andrussow, Z. physik. Chem., 111, 79 (1924).

¹⁹⁾ M. Centnerszwer u. B. Bruzs, Z. physik. Chem., 114, 237 (1924).

²⁰⁾ M. Centnerszwer, G. Falk u. A. Averbuch, Z. physik. Chem., 115, 29 (1925).

cher die Reaktionsgeschwindigkeit bei gegebenem Gegendruck eine meßbare Größe erreicht. Diese beiden Temperaturen fallen aber nur selten zusammen, und zwar nur bei sogenannten gut beweglichen Systemen.

Eine andere Störung bemerkt man, wenn bei gut beweglichen Systemen die Reaktion in großer Entfernung vom Gleichgewichte geführt und gleich danach ein Versuch, den Gleichgewichtsdruck zu bestimmen, unternommen wird (strukturelle Einflüsse). Auch dann stößt man auf Scheingleichgewichte^{8,10}), welche allerdings aus anderen Gründen als die obengenannten auftreten.

Es ist somit bei Feststellung der Gleichgewichtsbedingungen größte Vorsicht geboten, insbesondere wenn man entscheiden muß, ob ein univariantes oder ein bivariantes System vorliegt.

Die erste Aufgabe, welche wir uns bei der Untersuchung des Systems ZnO , ZnCO_3 , CO_2 gestellt haben, war die Bestimmung des Gleichgewichtsdruckes von beiden Seiten.

Diese Aufgabe konnte nicht gelöst werden. Es ist uns nicht gelungen, durch Einwirkung von CO_2 auf ZnO Zinkcarbonat als eine neue Phase zu erhalten; somit ließ sich auch der Gleichgewichtsdruck beim Studium der Carbonatbildung nicht bestimmen.

Es war aber auch nicht möglich, durch Zersetzung von ZnCO_3 zum Gleichgewicht zu gelangen; alle bisherigen experimentellen Angaben^{12, 13, 21}) über die Lage des Gleichgewichtes scheinen nicht richtig zu sein.

In dieser Hinsicht stimmen unsere Versuchsergebnisse mit denjenigen von Rüstü Mehmed u. Valensi¹⁴) vollständig überein.

Zur Erklärung dieses Verhaltens nehmen wir auf Grund der im folgenden beschriebenen Versuche an,

1) daß die Zersetzungstension des Zinkcarbonats viel höher liegt, als bisher angenommen wurde, und bei etwa 210° schon sicher nicht weniger als 2 at. beträgt;

2) daß keine Gründe vorliegen, das System in dem Sinne als bivariant anzusehen, daß bei der Zersetzung von ZnCO_3 eine homogene Phase von veränderlichem Gehalt an CO_2 gebildet wird;

²¹) G. F. Hüttig, A. Meller u. E. Lehmann, Z. physik. Chem., B, 19, 1 (1932).

3) daß bei Einwirkung von CO_2 auf ZnO nur eine Oberflächensorption, und zwar eine aktivierte stattfindet*);

Erscheinungen, welche vielleicht als innere Adsorption im Sinne von Balarew²³⁾, oder eine Lösung im Sinne von Ward²⁴⁾, Eindringen von Gasmolekeln in die Oberflächenschicht des Gitters u. s. w. gedeutet werden können, treten hier offenbar auf.

4) Die Reaktionsgeschwindigkeit im Falle von $ZnCO_3$ -Zersetzung und Bildung sinkt auf sehr kleine Werte schon in sehr großer Entfernung vom Gleichgewicht, so daß es einerseits unmöglich wird, das Gleichgewicht bei Zersetzung zu erreichen, andererseits, im Zusammenhang mit der Gleichgewichtslage, eine Bildung von $ZnCO_3$ auf ZnO bei den angewandten Versuchsbedingungen ausgeschlossen wird.

Über die Einwirkung von CO_2 auf ZnO .

Die Bindung des CO_2 durch ZnO wurde in einer früher beschriebenen Apparatur⁹⁾, welche aus einer mit ZnO gefüllten, in einem Ofen angebrachten Birne und einer Meßapparatur bestand, verfolgt. Die Birne konnte mit dem Druckmesser, der Evakuierungsvorrichtung und der CO_2 -Quelle verbunden werden.

Durch Öffnen eines Hahnes wurde eine bestimmte Menge CO_2 in den Reaktionsraum eingeleitet und der Druck nach Abschalten der Verbindung mit der CO_2 -Quelle, zuerst bei konstanter Temperatur abgelesen. Sobald der anfängliche Druckabfall aufhörte und der Druck mehrere Minuten praktisch konstant blieb (womit aber nicht gesagt wird, daß das Gleichgewicht wirklich erreicht wurde), wurde das Verhalten des Systems bei Temperaturänderungen verfolgt und der Druck in bestimmten Zeitintervallen abgelesen**). Die Zusammensetzung des Systems wurde

*) Der Begriff Adsorption, aktivierte Adsorption kann unserer Ansicht nach nicht alle beobachteten Bindungsarten von CO_2 an ZnO (wie auch von CO_2 , SO_2 , S , SO_3 an anderen Oxyden) umfassen^{1-6, 22)}.

²²⁾ S. Żeromski, u. S. Słubicki, Roczniki Chem., 14, 849 (1934).

²³⁾ B. Balarew, Kolloid-Beih., 30, 249 (1930), 32, 205, 304, 33, 279 (1931), 34, 441 (1932), 37, 180, 324 (1933).

²⁴⁾ A. F. H. Ward, The Adsorption of Gases by Solids, Gen. Disc. Farad. Soc., 1932, 399.

***) Es wurde eine Korrektur auf die thermische Ausdehnung des Gases, auf Grund von Probemessungen berechnet, gemacht.

durch Einleiten neuer CO_2 -Mengen, bzw. durch Abziehen von CO_2 geregelt.

Der Zweck dieser Messungen war die auftretenden Erscheinungen zu beobachten um über die Art der Vorgänge ein Bild zu gewinnen; die Messungen dienten aber nicht dazu, quantitative Schlüsse zu ziehen, wieviel CO_2 bei bestimmter Temperatur und Druck bei Sorptionssättigung durch ein bestimmtes ZnO aufgenommen werden kann.

Genauere Messungen von Adsorptionsisobaren- und isothermen für bestimmte Zinkoxyde führten wir im Laufe der an dieser Stelle beschriebenen Versuche nicht aus; die Versuchsergebnisse zeigen aber deutlich, wie stark die Sorption von der Beschaffenheit des Sorbens abhängig ist und wie schwer es sein muß, vergleichbare Werte zu gewinnen. Die Sorptionsfähigkeit ist keine konstante Größe für alle Zinkoxyde und kann vielmehr, wenn auch nur mit Vorbehalt (Strukturänderungen während des Versuches), zur Charakteristik der Zinkoxyde verschiedener Herkunft und verschiedener Vorgeschichte benutzt werden.

Das Ausgangsprodukt in der ersten Versuchsreihe war ein durch Zersetzung von grobkörnigem Smithsonit 1 zwischen 300 — 420° erhaltenes und zum Schluß noch eine Stunde lang bei 500° erhitztes ZnO .

In den Tabellen wurden bloß die Zeit, die Temperatur und der Druck eingetragen, also alles, was mit großer Genauigkeit gemessen wurde. Dagegen sind die Angaben über die im bestimmten Moment adsorbierte Gasmenge weniger genau und werden deshalb nur in der Beschreibung der Versuche berücksichtigt.

Es wurden während der 3 ersten Versuche etwa 1500 Ablesungen gemacht. Das Wichtigste aus dem ersten Versuch enthält der Auszug in Tabelle I. (Als Zeit ist in allen Tabellen die Zeit nach dem Beginn des Versuches angegeben).

Die ersten Mengen CO_2 wurden bei Zimmertemperatur sehr schnell sorbiert (19.8 ccm innerhalb einer Minute; der vollständigen Sättigung von ZnO mit CO_2 zu ZnCO_3 würden 2380 ccm entsprechen). Die weitere Menge, etwa 2.2 cm, wurde binnen etwa 6.5 Stunden nur langsam gebunden. Während der letzten 20 Minuten blieb der Druck konstant. Bei Temperaturerhöhung wurde ein Teil der sorbierten Menge wieder freigemacht, schon bei 118° hörte aber die dadurch verursachte Drucksteigerung auf; bei

TABELLE I.
Nach Einleitung von rund 24.5 ccm CO_2 .

Zeit vom Beginn des Versuches in Minuten	Temp. (°)	Druck mm Hg.	Zeit vom Beginn das Versuches in Minuten	Temp. (°)	Druck mm Hg.
1	31.5	383	nach 18 Stunden	31.5	119
2	»	327	bei weiterem Erwärmen		
4	»	299	0	28	113
20	»	265	20	63	189
360	»	202	40	103	307
380	»	202	56	118	352
386	46	263	100	143	414
390	60	344	146	156	423!
395	86	429	204	168	404!
401	105	486	430	196	341!
404	112	494	1800	208	218!
408	118	495!	1890	212	218
412	122	492!	1910	245	249
423	126	478	1950	272	300
479	142	453!	nach weiteren 2 Tagen	313	295
500	118	364!	» » 16 St.	212	250
530	91	274!	» » 24 St.	32	81
552	75	231			

weiterer Erwärmung bis auf 142° sank der Druck wieder. Es laufen offenbar zwei Prozesse (CO_2 -Abgabe an bestimmten Stellen und Aufnahme an anderen) nebeneinander; die Druckabnahme nach Erreichung von 118° zeigt, daß von diesem Momente an der Aufnahme prozeß zu überwiegen beginnt. Die graphische Darstellung dieses Versuches stellt Fig. 1 dar.

Das bei höherer Temperatur gebundene CO_2 blieb, wie zu erwarten war, bei der Temperaturerniedrigung gebunden, sodaß die sorbierte Menge im Vergleich zum Moment vor dem Erhitzen bis auf 142° nach Zurücksinken auf Zimmertemperatur um 1 ccm (also insgesamt auf 23 ccm) stieg.

Um diese Bindung zu erreichen, war aber eine Temperatursteigerung notwendig; bei Zimmertemperatur war die Sorptionsgeschwindigkeit zu niedrig.

Bei wiederholtem Erhitzen bis auf 142° stieg der Druck fortwährend; sobald aber diese, also die höchste Temperatur des ersten Versuches überschritten war, konnte man wieder eine Druckabnahme feststellen. Es ist also ein Beweis, daß der Aufnahme-prozeß überwiegt (Tabelle I). Als Nettoeffekt des Erhitzens von 150° auf 208° , wobei während der letzten 23 Stunden die Temperatur

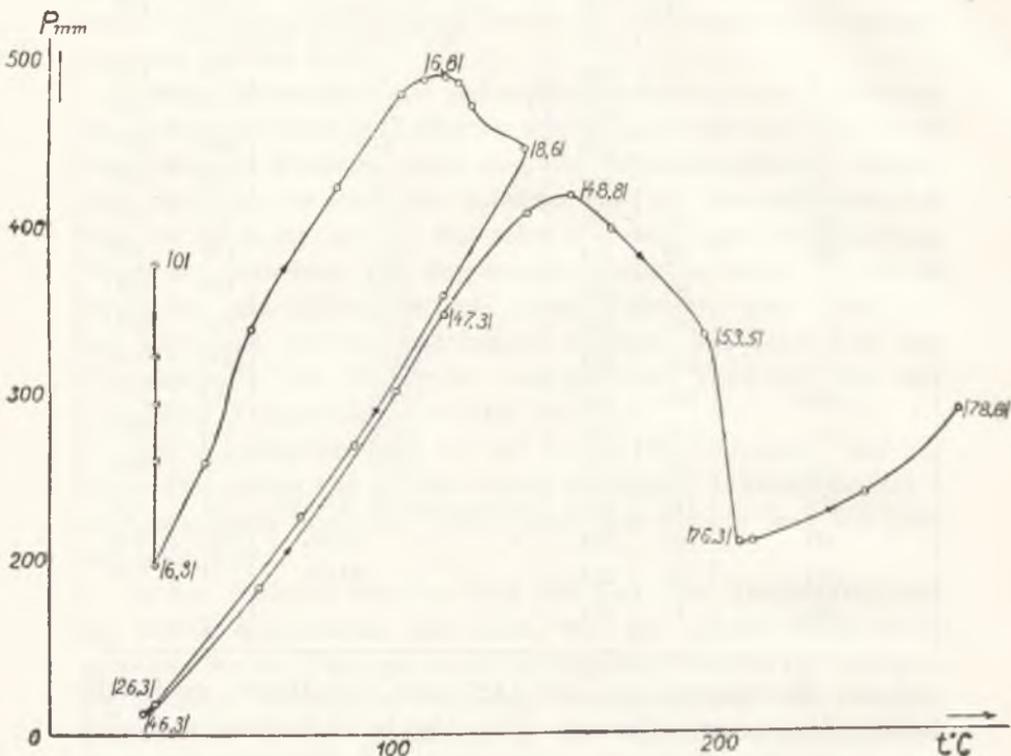


Fig. 1.

Die Ziffern in Klammern bezeichnen Stunden nach Beginn d. Versuches.

annähernd konstant blieb (ca 208°), wurde ein großer Teil des bei vorherigem Erwärmen von 28° auf 150° freigewordenen CO_2 wieder gebunden (mehr als 2.7 cm^3), sodaß bei dieser Temperatur etwa 22.4 cm^3 gebunden blieben. Bei weiterer Temperatursteigerung konnte man bei 300° ein weiteres, wenn auch sehr schwaches Überwiegen der Aufnahme (Aufreten eines Maximums des Druckes bei Temperatursteigerung) wahrnehmen. In diesem Moment wurde wieder eine Abkühlung vorgenommen.

Nach der Abkühlung bis auf 208° war aber der Druck nur 2 mm niedriger als vor dem Erwärmen bis auf 301° : es wurde also nach 24-stündigem Erhitzen bei etwa 200° die gleiche Menge gebunden wie dies bei 300° in kurzer Zeit geschehen konnte. Ein weiteres Erhitzen, diesmal bis auf 313° , bei 14-stündigem Andauern dieser Temperatur, bewirkte aber wieder einen Druckfall bei konstanter Temperatur, also eine neuerliche Aufnahme von CO_2 .

Nach dem Abkühlen bis auf 31° sank der Druck auf 81 mm, es wurden somit während des mehrmaligen Erhitzens und Wiederabkühlens endgültig 1·5 ccm mehr CO_2 aufgenommen, als gleich am Anfang des Versuches, vor dem ersten Erhitzen (insgesamt 23·5 ccm). Der Druck betrug nach dieser Aufnahme 81 mm (vorher 212 mm), woraus sich schon klar ergibt, daß bei der ersten Messung der Gleichgewichtszustand nicht erreicht wurde.

Bei wiederholter Temperatursteigerung bis auf 307° und Abkühlung auf 31° wurde nichts mehr aufgenommen; das CO_2 wurde reversibel beim Erwärmen abgegeben, beim Abkühlen wieder gebunden (Fig. 2 a).

Beim Erwärmen bis auf 307° wurden nicht ganz 2 ccm CO_2 freigemacht, also nur ca $1/8$ der bei 31° gebundenen Menge.

Da während des ersten Erwärmens auf 118° (Druckmaximum bei diesem Erwärmen) mehr als 3·5 ccm entwickelt wurden, trotzdem bei dieser Temperatur schon die Aufnahme rasch erfolgen mußte, so kann als sicher gelten, daß das anfangs lose gebundene CO_2 bei höherer Temperatur wieder frei und an anderen Stellen oder in anderer Weise stabiler gebunden wurde.

Es stand somit zu erwarten, daß das erhaltene System fähig wäre, bei höherem Druck weitere CO_2 -Mengen in loser Form zu binden.

Um dies zu prüfen, wurden bei 35° in das System weitere Mengen CO_2 eingeführt, sodaß der Druck gleich nach Abschließung der CO_2 -Quelle 400 mm betrug. Innerhalb 2 Minuten, also sehr schnell, wurden etwa 4 ccm CO_2 durch das Oxyd gebunden. Die weitere Aufnahme bei 35° ging aber sehr langsam vor sich; innerhalb einer Stunde wurden nur noch ca 0·1 ccm CO_2 sorbiert. Beim Erwärmen bis auf 313° und Abkühlen auf 33° und Wiederholung dieser Maßnahme wurde aber noch etwa 1 ccm CO_2 aufgenommen.

Die Erscheinung der Druckabnahme während der Temperatursteigerung trat diesmal schwach auf. Dennoch bewirkte eine Temperatursteigerung, z. B. um 10° , bei Temperaturen von ca 300° , eine viel kleinere Drucksteigerung (26 mm), als eine Temperatursteigerung von 35° auf 45° (50 mm).



Fig. 2.

Fig. 2 b zeigt, daß nach der Aufnahme des erwähnten einen Zentimeters die Desorption beim Erwärmen und die CO_2 -Aufnahme beim Abkühlen gut reversibel vor sich ging, sodaß von beiden Seiten auch bei Wiederholung dieser Maßnahme dieselben

Punkte erreicht wurden. Die während dieses Versuches aufgenommene CO_2 -Menge betrug 5.1 ccm (insgesamt 28.6 ccm).

Beim Erwärmen von 33° auf 307° (vergl. oben) wurden jetzt aber mehr als 7 ccm (vorher nur 2 ccm) frei entwickelt, was nur so zu erklären ist, daß jetzt fast die ganze, bei höherem Druck neu eingeführte Menge viel loser gebunden war.

Beim dritten Einleiten von frischem CO_2 in das System, immer bei gleicher, niedriger Temperatur, wurden beim Druck von 520 mm 1.4 ccm aufgenommen, und zwar etwa 0.9 ccm sofort bei 37° , der Rest, ca 0.5 ccm, bei mehrmals im Laufe einer Woche geführtem Erwärmen und Wiederabkühlen.

Ein Anzeichen von CO_2 -Aufnahme bei höheren Temperaturen ist in sehr kleinem Umfange nur bei 320° beobachtet worden, also bei Temperaturen, welche in früheren Versuchen nicht erreicht wurden. (Eine Aufnahme in neuen Zentren, welche erst bei dieser Temperatur aufnahmefähig geworden sind).

Diesmal wurden mehr als 8 ccm der bei Zimmertemperatur gebundenen Menge (im ganzen 30.2 ccm) beim Erwärmen bis auf 307° entwickelt; die bei der dritten CO_2 -Einführung sorbierte Kohlensäure war somit im großen und ganzen nur lose gebunden. Beim Erwärmen und Wiederabkühlen wurden auch hier dieselben Drucke bei bestimmten Temperaturen abgelesen, der Vorgang ging somit reversibel vor sich; man beobachtete Gleichgewichtszustände (Fig. 2 c). Kleine Abweichungen sind dadurch verursacht, daß die Sorption von CO_2 erst nach dem Erhitzen bis auf 320° studiert wurde (geringe Aufnahme von CO_2 bei dieser Temperatur), dagegen Desorption zum Teil nur vor dem Erhitzen bis auf diese Temperatur.

Es ist interessant, daß dabei bei hohen Temperaturen (über 300°) die Entwicklung von CO_2 sehr schwach war, trotzdem immer noch mehr als 20 ccm sorbiert blieben; es leuchtet ein, daß ein Teil der sorbierten Menge so fest gebunden ist, daß er an der genannten Gleichgewichtseinstellung nicht beteiligt ist. Eine bestimmte Abhängigkeit zwischen Druck, Temperatur und Konzentration des CO_2 in der Sorptionsschicht, auf welche aus der Kurve zu schließen ist, gilt nur für einen Teil der sorbierten Menge; für den Rest des fester gebundenen CO_2 gilt eine ganz andere Sorptionsisotherme oder richtiger, es gelten mehrere andere Isothermen und Isobaren.

Weitere Beobachtungen folgten, nachdem versucht wurde, durch Abpumpen bei höheren Temperaturen das eingeführte CO_2 wieder aus dem System zu entfernen. Zu diesem Zwecke wurde das System mit einer evakuierten Flasche eine halbe Stunde lang verbunden und die Temperatur von 250° auf 347° erhöht. Der Druck im System betrug bei 250° , vor dem Abpumpen 1460 mm Hg., der Druck in der Flasche stieg während des Abpumpens von 0 auf 12 mm.

Am Beginn des Abpumpens bei 250° waren 30.2 ccm CO_2 an das ZnO gebunden, nach Abschluß bloß ca 5 ccm.

Den weiteren Verlauf der Reaktion nach Abschaltung der Verbindung mit dem Vakuum (12 mm Druck) zeigt Tabelle II. Man sieht, daß das zuerst bei niedriger Temperatur von $247\text{--}400^\circ$ entwickelte CO_2 wieder bei 395° und noch stärker bei langem Erhitzen bis auf 440° gebunden wurde.

Es ist somit klar, daß das CO_2 , welches während des Abpumpens zwischen $250\text{--}347^\circ$ unter dem Druck von 12 mm an die feste Phase gebunden blieb, bei weiterer Temperaturerhöhung bis auf 400° anfangs freigemacht und dann wieder augenscheinlich an anderen Stellen bei höherer Temperatur und niedrigerem Druck gebunden wurde.

Der weitere Verlauf des Versuches ist aus Tabelle II ersichtlich, welche übrigens, wie auch alle anderen, nur einen kleinen Auszug der Ablesungen wiedergibt.

Diese Tatsachen können nur in der Weise erklärt werden, daß man an der ZnO-Oberfläche mehrere Stellen von verschiedener Sorptionskraft für CO_2 unterscheidet.

Das beschriebene und durch die Tabellen und die Fig. 1 und 2 illustrierte Verhalten, ebenso wie das Verhalten nach dem Abpumpen scheinen dafür zu sprechen, daß hier eine starke Diskontinuität auftritt, mit anderen Worten, daß verschiedene Sorptionsstellen sehr starke Unterschiede in der Sorptionskraft aufweisen.

Ein Teil der Oberfläche bindet CO_2 nur langsam und nur bei hohen Temperaturen mit meßbarer Geschwindigkeit; die Bindung ist hier aber sehr fest. Der langsame Verlauf der Bindung weist auf hohe Aktivierungswärme der Bindungsreaktion hin. Da auch die Sorptionswärme an den fest bindenden Bezirken groß sein muß, so ist die Aktivierungswärme der Zersetzung dieser Gebilde

($A_2 = A_1 + Q$) sehr hoch und die Zersetzung kann nur sehr langsam vor sich gehen.

TABELLE II.

Nach Abscheidung von ca 25 ccm CO_2 (Gesamtmenge 30.2 ccm).

Zeit in Min.	Temp. C°	Druck mm Hg.	Zeit in Min.	Temp. C°	Druck mm Hg.
0	347	12.5	nach weiteren 3 Tagen	440	44
40	400	214.5	Zeit nach der letzten Ablesung		
105	395	149	180	326	5
200	403	148!	360	226	2.5
1340	440	81!	480	439	44
1385	439	60	720	494	136
1405	446	67!	740	516	201!
1820	477	134	1520	525	189!
2940	486	131	1560	527	196
3280	440	44!			
Nach Abpumpen von weiteren 2.5 ccm.					
0	527	8.5	60	528	66
12	527	50	360	532	83
Nach Abpumpen von weiterem 1 ccm.					
0	532	6.5	1215	454	8
1020	531	48	1235	360	3
1200	513	31	2500	529	46
Nach Abpumpen von weiteren 0.6 ccm.					
0	529	8.5	1270	533	31.5
900	524	25			
Nach Abpumpen von weiteren 0.4 ccm.					
0	533	7	1500	530	14

Der Unterschied in der Aktivierungswärme und damit im Zusammenhange in der Sorptionswärme an verschiedenen Stellen scheint so groß zu sein, daß eine Überlagerung das Bild nur wenig trübt und danach eine gute Reversibilität nach Fig. 2 beobachtet werden konnte.

Weitere Versuche über die Einwirkung von CO_2 wurden mit einem Zersetzungsprodukt des käuflichen Zinkcarbonats (v. Merck) unternommen.

Das käufliche Zinkcarbonat ist, wie bekannt, ein basisches Salz, sodaß Zersetzungstensionsmessungen hier auf sehr große Schwierigkeiten stoßen mußten.

Wie aber weiter unten gesagt wird, schienen Spuren von Wasser einen Abbau und eine Wiederherstellung von ZnCO_3 (Smithsonit) zu erleichtern. Die bei der ersten Erhitzung von Smithsonit beim Erwärmen entwickelten CO_2 -Mengen werden wieder beim Abkühlen quantitativ gebunden*); nachdem aber etwa 1% CO_2 und die in Smithsonit enthaltene Feuchtigkeit abgepumpt wurde, konnten die bei weiterer Erhitzung entwickelten CO_2 -Mengen nicht resorbiert werden und die Rückbildung von ZnCO_3 konnte nicht mehr stattfinden.

Es lag somit nahe, zu versuchen, ob ein fast vollständig zersetztes basisches Carbonat bei Einwirkung von CO_2 nicht ZnCO_3 ergeben wird, was bei ZnO aus Smithsonit nicht gelang.

Die Versuche waren ergebnislos. Die Aufnahme von CO_2 erfolgte genau in derselben Weise, wie das bei einem aus Smithsonit hergestellten ZnO beschrieben wurde. Das bei niedriger Temperatur aufgenommene CO_2 war sehr lose gebunden und wurde bei der Temperaturerhöhung wieder abgegeben. Gleichzeitig mit dieser Abgabe wurde eine Wiederaufnahme, aber in stark gebundener Form beobachtet. Nachdem das System bei einer bestimmten hohen Temperatur lange genug unter CO_2 -Druck gehalten wurde, konnte bei der Druckerhöhung eine Aufnahme nur wieder in loser Form festgestellt werden. Die stark aktivierte Sorption erreichte somit eine gewisse Sättigung, sodaß eine Druckerhöhung für diese Art der Bindung bei der Versuchstemperatur wirkungslos blieb, dagegen wurden weitere CO_2 -Mengen in loser Form gebunden, und man erhielt gut reproduzierbare Drucktemperaturkurven.

Einige interessante Punkte verdienen Beachtung. Die folgende Tabelle III enthält die annähernd berechneten, durch eine bestimmte ZnO -Menge aufgenommenen CO_2 -Mengen and die Sorptionsgleichgewichtsdrucke (s. aber S. 76). Man sieht, daß eine Erhöhung des Druckes nur sehr kleine Änderungen in der sorbierten Menge bedingt; von einer linearen Abhängigkeit kann gar nicht die Rede sein.

*) Siehe weiter unten Tabelle X.

TABELLE III.

Aufgen. CO_2 Menge ccm. . .	23.5	28.6	30.2	23.1	24.6	25.7	22.0	22.8	23.0
Temp. $^{\circ}$. . .	35	35	35	105	105	101	251	253	250
Druck mm Hg. .	82	313	515	120	693	976	200	1158	1551

Das Verhalten des Systems gleicht in großen Zügen dem Verhalten von Systemen mit einer Adsorptionsisotherme, welche auf das Vorhandensein einer Sättigungsgrenze hinweist.

Das Vorkommen einer Sättigungsgrenze entspricht der Langmuir'schen Auffassung einer monomolekularen Gasbelegung. In unserem Falle wird aber eine andere Deutung gegeben werden müssen (vergl. S. 79). Das Verhalten des Systems bei angewandten Temperaturen und Drucken läßt sich in erster Annäherung eher in der Weise erklären, daß für einen Teil der in einer noch aufzuklärenden Weise sorbierenden Zentren Sorptionsättigung erreicht wurde, daß dagegen für andere sorbierende Stellen weitere Sorptionsmöglichkeiten bestehen. Der Vorgang bei der zweiten Gruppe der Sorptionsstellen entspricht vielleicht einer Adsorption, welche bei den angewandten Drucken sogar bei Zimmertemperatur noch von einer vollständigen monomolekularen Belegung entfernt und bei 300° schon sehr gering ist.

Wie schon früher erwähnt, kann das Gesagte nur als erste Annäherung gelten; man ersieht aus Tabelle II, daß noch bei 530° (in einem anderen Fall sogar bei 600°) eine Sorption an neuen Stellen, welche bei niedrigen Temperaturen wirkungslos waren, stattfinden kann; das dabei aufgenommene CO_2 bleibt selbstverständlich auch bei niedrigen Temperaturen gebunden.

Aus diesem Grunde muß das oben über Sorptionsgleichgewichtsdrucke Gesagte mit einem gewissen Vorbehalt hingenommen werden. Wollte man nämlich das System nicht bis auf 350° , sondern z. B. bis auf 600° erhitzen und dann allmählich abkühlen, so würden die den gleichen Drucken entsprechenden sorbierten Mengen etwas größer ausfallen, als bei der gewählten Arbeitsweise.

Aus diesem Grunde ist es überhaupt schwer, ein Gleichgewicht zu erreichen. Wird bei niedrigen Temperaturen gearbeitet, so ist die Sorptionsgeschwindigkeit an gewissen Stellen so gering, daß eine Sorptionsättigung nicht erreicht wird. Man sollte somit für den Sorptionsvorgang zuerst die maximale Temperatur wählen,

bei welcher eben die ersten Spuren gebunden werden können, und dann allmählich mit der Temperatur heruntergehen. Aber auch dieser Weg führt nicht zum Ziel, die Sättigungsgrenze eines bestimmten ZnO bei einer bestimmten Temperatur zu finden. Bei sehr hohen Temperaturen wird nämlich besonders bei ZnO die Struktur der sorbierenden Phase stark geändert, sodaß am Schluß des Versuches eigentlich ein anderes ZnO mit anderen Sorptionsfähigkeiten vorliegt.

Das solche Strukturänderungen, welche auf die Sorptionsfähigkeit von großem Einfluß sind, vorkommen, haben wir bei der Ausführung unserer Messungen mehrmals beobachtet. Ein entsprechender Fall wurde bei Einwirkung von CO_2 und SO_2 auf CaO von einem von uns mit Bretsznajder ausführlich beschrieben*). Das Verhalten eines bestimmten Oxyds änderte sich bei starker Erhitzung desselben mit der Zeit derart, daß die Sorptionsfähigkeit schwächer wurde und daß kein Druckmaximum wie z. B. in der Fig. 1 der alten Arbeit*) und in der Fig. 1 dieser Arbeit beim Erwärmen auftrat.

Alle früher beschriebenen Beobachtungen über die Einwirkung von Gasen wie CO_2 , SO_3 , SO_2 auf Oxyde unter Bildung von Sorptionssystemen, in welchen jedoch die neue Phase von Carbonat, Sulfat usw. nicht erschien^{8, 10, 22}), wurden unter Anwendung von Gasdruck ausgeführt, welcher niedriger war, als die Zersetzungstension des Carbonats usw. bei der Versuchstemperatur.

Nur unter dieser Bedingung konnten bei bestimmter Temperatur je nach der sorbierten Menge verschiedene Gleichgewichtsdrucke beobachtet werden. Wandte man einen die Zersetzungstension übersteigenden Anfangsdruck, so entstand die neue Phase, also ein System mit von der Zusammensetzung unabhängigem Gleichgewichtsdruck. Im Falle des ZnO liegt die Sache anders, wie man es aus den beschriebenen Versuchen ersieht.

Die Zersetzungstension ist nach Rüstü Mehmed¹⁴) und nach den in dieser Arbeit weiter beschriebenen Messungen zwar viel höher, als dies Centnerszwer und Hüttig (vergl. S. 94) angenommen haben, andererseits aber ist diese Zersetzungstension sicher viel niedriger, als z. B. 966 mm bei 100° (vergl. Fig. 2 c).

*) Vgl. J. Zawadzki u. S. Bretsznajder, Z. physik. Chem., B. 22 (1933) Seite 63 u. Fig. 1.

Die Bindung von CO_2 durch ZnO , ohne daß eine Phase von $ZnCO_3$ entsteht, erfolgt somit auch bei Drucken, welche bei der Versuchstemperatur die Zersetzungstension des $ZnCO_3$ sehr stark übersteigen.

Nach der Nernst'schen Näherungsformel berechnet, ergeben sich folgende Gleichgewichtsdrucke: (die Reaktionswärme gleich 16.940 cal.)²⁵⁾.

TABELLE IV.

Temp.	Druck
80°	0.007 mm
100°	4.4 "
200°	844 "
210°	1269 "
225°	2295 "
230°	2759 "
300°	36.1 at.

In Übereinstimmung damit wurde z. B. bei 213° (Tabelle X) eine Zersetzung von $ZnCO_3$ unter Druck von 1244 mm beobachtet.

Es ist noch zu bemerken, daß auch bei 100 at. Druck bei 300° nur etwas mehr als 2% der zur Bildung von $ZnCO_3$ aus ZnO notwendigen Menge gebunden wurden, daß also eine Herstellung von $ZnCO_3$ aus ZnO und CO_2 nicht gelang.

Wie bereits oben gezeigt, wurde ein Teil — etwa 22 ccm — der in den beschriebenen Messungen sorbierten Gasmenge durch das ZnO sehr stark, der andere Teil — etwa 8 ccm — bei 35° und 515 mm Druck lose gebunden.

Wie aus dem Obengesagten folgt, ist noch eine weitere Aufnahmemöglichkeit bei weiterer Erhöhung des Anfangsdruckes vorzusehen. Diese Aufnahme würde aber in lose gebundener Form stattfinden. Handelt es sich bei der losen Aufnahme um monomolekulare Adsorption nach Langmuir, so würde eine monomolekulare Belegung der Oberfläche bis zur Sättigungsgrenze eine Aufnahme weiterer CO_2 -Mengen erfordern. Nun

²⁵⁾ Roth und Chall, Z. Elektrochem., **34**, 185 (1928).

entspricht die Aufnahme schon von rund 30 ccm CO_2 durch rund 12·5 g ZnO bei monomolekularer Belegung einem Korndurchmesser von der Größenordnung 10^{-5} cm. Es werden aber mehr als 20 ccm fest, also nach den üblichen Vorstellungen an den sogenannten aktiven Stellen gebunden. Daraus ergibt sich ein Verhältnis von 0·6 zwischen den aktiven Stellen der Oberfläche und der Gesamtoberfläche, also eine abnorm hohe Zahl. Die beschriebenen Erscheinungen bei Einwirkung von CO_2 auf ZnO lassen sich somit nicht durch ein Modell von monomolekularer Adsorption an der Oberfläche und deren aktiven Stellen, wie Ecken, Kanten usw. gut erklären.

Diese Erscheinungen stehen aber im Einklang mit dem Entstehen von ZnO durch Zersetzung von Salzen zuerst in aktiver Form (aktive Oxyde nach Hüttig) und mit den Ergebnissen der Röntgenmessungen, welche von Hüttig¹⁷⁾ und letzters auch in unserem Laboratorium ausgeführt wurden und welche auf das Vorhandensein von Baufehlern in großen Mengen hinweisen.

Als Erklärung aller oben beschriebenen Erscheinungen kommt eine gleichmäßige Verteilung von CO_2 im ZnO-Gitter, also die Bildung von festen Lösungen im üblichen Sinne des Wortes kaum in Frage: gegen eine solche Annahme spricht u. a. die Unabhängigkeit vom Druck nach Erreichung einer gewissen Sättigung für den stabil gebundenen Teil des CO_2 und die Möglichkeit einer weiteren Aufnahme von lose gebundenem CO_2 bei gleichzeitiger Drucksteigerung. Dagegen ist es sehr wahrscheinlich, daß die stabile Bindung einem tieferen Eindringen des CO_2 in die obere Schicht des ZnO-Gitters (Baufehler) entspricht.

Neben einer schwach aktivierten Adsorption im üblichen Sinne würde dann eine starke Sorption eintreten. Diese ist vielleicht zum Teil als ein Eindringen in die Gitterfehler aufzufassen; es ist also ein Vorgang, der im gewissen Sinne einen Übergang zwischen Adsorption und Lösung darstellt.

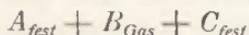
Das Auftreten der beschriebenen Erscheinungen im System $\text{ZnO} + \text{CO}_2$ steht mit der Schwierigkeit der Bildung der neuen Phase in diesem System in engem Zusammenhang. Gebilde mit Gitterfehlern sind hier die Regel. Die im zweiten Teil dieser Arbeit beschriebenen Beobachtungen der Vorgänge bei ZnCO_3 -Zersetzung bieten ein reiches Material für eine weitere Aufklärung des Verhaltens der untersuchten Systeme.

Versuche, die Zersetzungstension zu bestimmen.

Es wurden 3 Versuchsreihen mit käuflichem Smithsonit (98.6% $ZnCO_3$) ausgeführt; in der ersten wurden kleine Kristalle von etwa 0.1 mm Durchmesser verwendet, in der dritten ein fein zerriebenes Produkt, welches durch ein Sieb von 4900 Maschen pro qcm durchging. Die zweite Versuchsreihe mit etwas kleineren Teilchen, als in der ersten, bezweckte hauptsächlich Geschwindigkeitsmessungen.

Die Einwage war ziemlich groß (ca 10 g in allen Versuchsreihen), so daß es bei einem kleinen Umsatzprozent möglich war, hohe Drucke zu erreichen. Die Meßanordnung gestattete eine Messung von Drucken bis etwa 3 at. Die Meßapparatur konnte jederzeit mit einer Evakuierungsanordnung, aber auch mit einer CO_2 -Quelle verbunden werden.

Die Schwierigkeiten bei der Bestimmung des richtigen Gleichgewichtsdruckes von beiden Seiten wurden in letzter Zeit für die Reaktion



öfters besprochen. Es gelingt selten, ein System zu untersuchen, dessen Verhalten als »brav« in dem von Bodenstein gebrauchten Sinne dieses Wortes bezeichnet werden konnte. Das Verhalten des Systems $ZnO + CO_2$ stellt aber ein krasses Beispiel eines nicht »braven« Verhaltens dar; unso dankbarer erscheint aber die Aufgabe, eine Erklärung für dieses Verhalten zu finden.

A. Versuche mit grobkörnigem Smithsonit.

Die Tabellen V—VIII enthalten eine Auswahl der Druckablesungen, außerdem wird der Verlauf des Versuches beschrieben. Im Laufe der Messungen wurde von Zeit zu Zeit abgekühlt, um zu sehen, ob das Karbonat bei einer Temperaturerniedrigung zurückgebildet wird. Was in diesen Versuchen auffällt, ist eine rapide Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit nach Erreichung einer bestimmten, von Fall zu Fall schwankenden Temperatur, wobei der Druck ziemlich hohe Werte erreicht.

Wir wissen zwar, daß sowohl der Gleichgewichtsdruck, als auch die Zersetzungsgeschwindigkeit mit der Temperatur steigt, so daß bei einer Temperaturerhöhung nicht nur ein höherer Enddruck

nach längerer Zeit erreicht werden kann, sondern daß auch die dazu notwendige Zeit kleiner ist. Wir sind aber gewöhnt, einen ständigen Übergang zu beobachten, sodaß bei allmählichem Erhitzen keine besondere scharfe Änderung bei einem Punkte auftritt.

Um über das eigenartige Verhalten des Systems ein Bild zu gewinnen, war es notwendig, sehr viele Messungen und mehrere Tausend Ablesungen auszuführen; aus diesem Grunde muß man von der Angabe der Versuchsprotokolle absehen, und sich nur auf Besprechung der wichtigsten Erscheinungen beschränken.

Um Störungen durch evtl. adsorbierte Gase nach Möglichkeit zu vermeiden, wurde am Beginn des Versuches bis auf etwa 160°C erhitzt und das dabei entwickelte Gas abgepumpt (die dabei erreichten Drucke überstiegen nicht 20 mm, die abgepumpte Gasmenge erreichte etwa 0.01% der bei vollständiger Zersetzung des ZnCO_3 resultierenden Menge).

Nun verfolgten wir das Verhalten des Systems bei langsamem Erhitzen und Wiederabkühlen. Bei gut beweglichen Systemen kann man auf diese Weise die Zersetzungsdrucktemperaturkurve bestimmen, indem man nämlich bei einer bestimmten Temperatur dieselben Drucke während der Periode des Erhitzens und der Periode des Abkühlens abliest. Erfolgt die Reaktion langsam, so muß die Temperaturänderung auch sehr langsam vorgenommen werden.

Es kam aber vor, was in einer schon früher von einem von uns mit Bretsznajder ausgeführten Arbeit, besonders beim Studium der CdCO_3 -Zersetzung beobachtet wurde, daß man sogar bei sehr langsamem Erhitzen den Gleichgewichtsdruck nicht erreicht, sondern daß die Reaktion in einem größeren Abstand vom Gleichgewicht praktisch aufhört.

Es ist auffallend, daß dies für beide Reaktionsrichtungen gilt, sodaß zu beiden Seiten der Gleichgewichtslage eine Zone der Reaktionslosigkeit auftritt. Eine theoretische Erklärung dieses Verhaltens wird weiter unten kurz besprochen und später an anderer Stelle ausführlich gegeben; es handelt sich um ein Abfallen der Geschwindigkeit der Bildung der zweidimensionalen Keime auf sehr kleine Werte schon in großer Entfernung vom Gleichgewicht. In diesen Fällen werden während des Abkühlens höhere Druckwerte abgelesen, als während der Temperaturerhöhung; die ersteren sind in Wirklichkeit zu hoch, die letzteren zu niedrig

(im Vergleich zum Gleichgewichtsdruck). Aber auch in diesen Fällen kann man sowohl die Zersetzung, wie auch die Bildung des Carbonats gut verfolgen, die Abweichungen liegen symmetrisch, d. h. ein Stillstand tritt bei ungefähr gleicher Entfernung vom Gleichgewichte auf.

Bei bestimmter Temperatur und bei bestimmtem Druck, unabhängig von der Zusammensetzung der festen Phase in den meisten Fällen und jedenfalls bei einer bestimmten Zusammensetzung verläuft die Reaktion in bestimmter Richtung, je nachdem der Arbeitsdruck höher oder niedriger als der Gleichgewichtsdruck ist.

Bei der Zersetzung des ZnCO_3 gelten auch die letztgenannten Regeln nicht.

Das Verhalten des grobkörnigen Smithsonits (12·4849 g entspr. 2388 ccm CO_2) wurde folgendermaßen studiert:

Versuch 1.

Es wurde binnen 48 Min. bis auf 90° erhitzt (Druck 18·5 mm), danach auf 28° abgekühlt (Dauer 3·5 Stunden — Enddruck 14 mm), wieder auf 58° erhitzt (23 Min., Enddruck 18 mm) und bei dieser Temperatur 14 Minuten lang abgepumpt. Bei weiterem Erhitzen bis auf 160° (Dauer 1 Stunde) stieg der Druck bis auf 15 mm und sank beim Abkühlen (in 46 Stunden) auf 9 mm; das freigewordene CO_2 wurde bei Zimmertemperatur abgepumpt. Bei dem nachfolgenden Erhitzen wurde nach 5·5 Stunden bei 176° erst der Druck von 13·5 mm, nach weiteren 73 Min. bei 254° — 26 mm erreicht; der Druck stieg bei konstanter Temperatur 254° nach 32 Min. auf 34 mm und später binnen 15 Stunden (Temp. 254 — 259°) auf 343 mm. Bei dieser Temperatur wuchs somit die Reaktionsgeschwindigkeit sehr stark trotz des steigenden Druckes. Bei weiterem Erhitzen während 2·75 Stunden auf 333° stieg der Druck auf 1026 mm: er stieg dann weiter bis auf 1316 mm in der Zeit von 3 Stunden, trotzdem die Temperatur allmählich auf 321° sank. Bei weiterem Abkühlen bis auf 270° (Dauer 15 Stunden) fiel der Druck nur auf 1276 mm und später bei 20 Stunden lang dauernder Abkühlung bis auf 20° auf 956 mm. Es konnte somit nur ein kleiner Teil der freigewordenen Kohlensäure wieder gebunden, der Gleichgewichtsdruck aber nicht bestimmt werden. Das freie

CO₂ (0·5% des in dem Smithsonit enthaltenen CO₂) wurde bei Zimmertemperatur abgezogen.

Versuch 2.

(Nach der Abscheidung von 0·5% CO₂).

Langsame Erhitzung (5·5 Stunden) bis auf 256° (Enddruck 21 mm). Erst bei dieser Temperatur trat rasche Zersetzung ein, ähnlich wie im ersten Versuche. Während des ganzen Versuches waren alle Verbindungen des Systems mit der Pumpe und der CO₂-Quelle abgeschlossen, sodaß die Gesamtmenge des freien CO₂ im System blieb. Tabelle V enthält einige wichtigere Versuchsdaten.

TABELLE V.

Zeit in St.	Temp. C°	Druck mm Hg.	Zeit in St.	Temp. C°	Druck mm Hg.	Zeit in St.	Temp. C°	Druck mm Hg.
5·5	256	21	67·1	352	1520	133	288	986!
25	265	194	68·1	334	1263	142	160	864
43	260	240	68·8	326	1060	142·5	194	890
45·5	260	245	69·1	331	1054	146	291	989
45·75	275	250	69·4	334	1060	146·3	343	1067
46	306	260	69·6	331	1066	147·2	363	1621
46·15	303	266	85	274	1002!	147·5	350	1742
46·5	326	295	89	326	1089!	148	332	1604
46·65	329	335	89·6	344	1165	148·5	326	1486
47·1	331	426	89·9	346	1229	149	305	1365
47·35	348	506	90·5	346	1357	162	288	1195
47·7	372	1045	91·5	315	1350	163	313	1217
47·8	371	1217	93	343	1390	165	332	1326
48	365	1390	93·5	354	1509	166	331	1422!
48·25	360	1419!	94	342	1596	171·5	331	1572
48·32	356	1389!	94·4	337	1563	186	292	1466
50·25	335	810!	94·8	335	1522	189·5	331	1558!
51·75	332	677!	95	335	1489	193·5	331	1678!
53	266	553!	109·5	328	1675	195	225	1674
53·25	294	552	110	324	1678!	209	250	1572
53·5	317	551!	110·2	322	1677	211·3	200	1517!
53·7	324	551!	111	311	1318	211·8	181	1525!
64·25	322	632!	112	304	1107!	213	144	1538!
65·5	345	714	113·5	300	999!	213·25	136	1531
66·25	373	1273	114·5	300	982	217	50	1468
66·5	369	1681	117	300	969!			
66·6	359	1711	117·5	299	970!			
66·7	356	1706	117·7	298	974!			

Am Schluß dieses Versuches wurde die entwickelte Kohlensäure bei Zimmertemperatur abgepumpt (0·75% der theoretischen Gasmenge).

In diesem Versuche wurde eine teilweise Aufnahme des vorher während des Erhitzens bis auf 372° entwickelten CO_2 festgestellt. Die Entwicklung und Aufnahme des CO_2 führten aber zu einer bestimmten Gleichgewichtslage nicht. So wurde z. B. (in der Zeit zwischen 48—51·75 Stunden) CO_2 bei 332° und einem Arbeitsdruck von 614 mm aufgenommen, einige Stunden später (85—89 St.) wurde CO_2 bei 289° und einem Druck von 1002 mm oder bei 326° und 1089 mm entwickelt. In der Periode 109·5 bis 114·5 St. fand Gasentwicklung bei 1675 mm und 328° und CO_2 -Aufnahme bei 300° und 982 mm statt.

Es ist charakteristisch, daß im Laufe des Versuches das ZnO die Aufnahmefähigkeit für CO_2 allmählich einbüßt, was auf Grund der zahlreichen analogen Beobachtungen durch Strukturänderungen durch das lange Erhitzen bedingt erscheint.

Beachtung verdient der Umstand, daß die Zersetzung öfters noch bei Erniedrigung der Temperatur längere Zeit fort dauert, obgleich in einzelnen Fällen, wie z. B. nach 211·5 bis 213 St. die Temperatur so niedrig ist ($181—144^\circ$), daß in anderen Perioden entweder, wie am Anfang des Versuches, trotz sehr geringer Drucke fast keine CO_2 -Entwicklung oder bei dieser und auch bei viel höheren Temperaturen eine CO_2 -Bindung auftrat.

Versuch 3.

(Nach der Abscheidung von 1·25% des in $ZnCO_3$ enthaltenen CO_2).

TABELLE VI.

Zeit in St.	Temp. C°	Druck mm Hg.	Zeit in St.	Temp. C°	Druck mm Hg.	Zeit in St.	Temp. C°	Druck mm Hg.
4	160	25	155	281	523	275	220	1511
9	219	47	173	290	580	290	211	1498
23	204	49	181	311	696	292	210	1506
25	253	65	185	311	814	292·5	211	1510!
33	188	60	197	311	1145	298	211	1507
47	211	67	207	310	1324	320	251	1569!
57	254	96	222	311	1551	339	252	1567
71	268	183	227	310	1616	342	211	1511!
82	250	184	230	291	1607	348	251	1566!
121	251	212	230·6	310	1630	351	312	1654
125	280	226	232	250	1560!	352	312	1667!
131	280	271	246	253	1562			
144·5	284	506	255	220	1516			

Die freie Kohlensäure wurde abgepumpt (6·1% der theoretischen CO_2 -Menge).

Man sieht, daß während dieses Versuches eine Aufnahme der freigewordenen Kohlensäure beim Abkühlen nur sehr schwach war. Wir fanden in der Periode von 232—348 St. für die Temperaturen 211° und 251° reproduzierbare Drucke (s. S. 91), jedoch ohne daß die Temperatur hier höher steigen dürfte. Bei 312° und 1667 mm Druck trat Zersetzung des ZnCO_3 ein.

Versuch 4.

(Nach Abscheidung von 7.35% CO_2).

TABELLE VII.

Zeit in St.	Temp. C°	Druck mm Hg.	Zeit in St.	Temp. C°	Druck mm Hg.	Zeit in St.	Temp. C°	Druck mm Hg.
0	311	31	49	285	1207	Abgezogen etwas CO_2 bis zum Druck 771 mm		
4.5	315	291	60	293	1232			
10	311	484	75	289	1259	125	309	781
22	314	955	85	306	1431	135	308	933
34	315	1169	99	305	1569	154	304	1329
48	287	1200	111	308	1624	166	294	1526

Es wird trotz der Abkühlung ein fortwährendes Steigen des Druckes, also CO_2 -Abgabe beobachtet, zuletzt bei 294° und 1526 mm Druck (vergl. Tab. V).

Dem Versuche 4 folgten Messungen der Zersetzungsgeschwindigkeit. Während dieser Messungen wurden 49.9% der theoretischen CO_2 -Menge — das früher entwickelte CO_2 mitgerechnet — abgezogen. Diese Messungen dauerten 3 Tage, die Temperatur wurde stets über 294° gehalten. Die letzten Messungen erfolgten bei 402°.

Versuch 5.

(Nach der Zersetzung von 49.9% ZnCO_3).

Die Zersetzung erfolgte bei 402; das System wurde mit einer Flasche von 2 Liter Inhalt Anfangsdruck 194 mm) verbunden und die Verbindung mit der Flasche bei 225 mm Druck am Abend abgebrochen. In der Nacht sank die Temperatur auf 309°. Der Druck stieg nach 14 Stunden auf 810 mm, da aber der weitere Verlauf des Versuches auf eine Bindung des CO_2 hindeutete, so

ist es sehr wahrscheinlich, daß der Druck während der Nacht anfangs einen höheren Wert erreichte und von einem gewissen Moment an parallel der Temperaturerniedrigung fiel.

TABELLE VIII.

Zeit in St.	Temp. C°	Druck mm Hg.	Zeit in St.	Temp. C°	Druck mm Hg.	Zeit in St.	Temp. C°	Druck mm Hg.
0	303	810	38·9	332	867	111·2	361	1528
1·3	294	806!	39·2	310	826	111·4	357	1520
9	294	795!	39·7	304	809	111·7	343	1496
25	208	787	54	311	798	112	344	1492
26	298	783	78	311	806			
31	275	721	102	311	805			
36	276	716	104	311	805			
36·1	282	722	104·6	394	1175			
36·3	300	749	104·7	386	1203			
36·5	320	785	104·8	371	1205			
36·7	330	812	105·5	320	1107	124	350	1920
38·1	310	785	106	385	1272	132	311	1809
38·3	333	817	106·1	392	1356	134	180	1477
38·5	360	895	106·2	379	1371	136	245	1676!
38·6	362	909	106·8	361	1359	154	311	1773
38·65	360	910	109·4	363	1477	160	311	1798
38·7	348	897	110·3	363	1511			

Die Temperatur wurde gleich darauf auf 350° erhöht und mehrere Stunden konstant gehalten. Der Druck stieg dabei auf fast 3 Atm.

Wie ersichtlich, tritt hier eine Wiederaufnahme von CO_2 durch das infolge der Zersetzung erhaltene ZnO beim Abkühlen auf.

In den ersten Stunden beobachtet man übrigens eine Aufnahme bei 249° und 806 mm, dagegen entwickelt sich in der 136. Stunde Kohlensäure bei 245° und 1676 mm. Es ist klar, daß diese Erscheinungen mit der umkehrbaren Reaktion $ZnCO_3 \rightleftharpoons ZnO + CO_2$ nichts zu tun haben, es handelt sich um Sorptionserscheinungen am ZnO .

Mit Smithsonit 2 (10 g) wurden hauptsächlich Geschwindigkeitsmessungen ausgeführt. Nachdem während dieser Messungen ca 60% des $ZnCO_3$ zersetzt wurden, versuchten wir das Verhalten des Systems bei hohem Druck und Fallen der Temperatur zu prüfen.

TABELLE IX.

Zeit in St.	Temp. C°	Druck mm Hg.	Zeit in St.	Temp. C°	Druck mm Hg.	Zeit in St.	Temp. C°	Druck mm Hg.
0	350	888	113	283	1429	637	326	1576
0·5	390	1003	116	325	1531	685	325	1577
0·8	407	1620	117	228	1363	760	322	1580
0·9	382	1615	123	241	1372	775	322	1437
1	358	1567	135	240	1345	780	326	1442
1·2	343	1533	144	241	1345	783	391	1660
1·7	390	1632	159	242	1333	805	323	1508
2	397	1710	200	242	1320	830	326	1515
2·1	358	1658	248	244	1295	854	208	1308
2·4	262	1497	264	240	1286	878	209	1277
3	224	1411	288	392	1406	903	209	1269
3·5	204	1354	312	300	1412	927	201	1254
16	202	1309	360	301	1405	951	209	1253
27	204	1306	408	305	1413	1022	206	1252
50	204	1287	456	328	1469	1048	204	1235
66	204	1271	528	328	1501	1068	179	1211
72	219	1308	565	342	1593	1069	67	743
75	228	1330	580	339	1613	1070·5	35	519
111	225	1303	605	327	1579	1084	22	411

Das Verhalten dieses Systems ist dem in ersten Teil dieser Arbeit beschriebenen Verhalten des ZnO gegenüber CO₂ sehr ähnlich (vergl. auch Tabelle VIII). Die höchste Temperatur von 407° wurde gleich am Anfang des Versuches angewandt; der weitere Verlauf des Versuches zeigt CO₂-Entwicklung beim Erhitzen, CO₂-Aufnahme bei Erniedrigung der Temp. Die durch die Temperatur bedingten Änderungen des Druckes lassen sich mit einer üblichen Zersetzungstensionskurve nicht gut in Einklang bringen. Es handelt sich augenscheinlich um eine Sorption des CO₂ durch das ZnO analog dem in Tab. I und Fig. 2 gezeigten Verhalten.

Die nächste Versuchsreihe wurde mit dem Smithsonit 3 ausgeführt. (10.827 l eines feinzerriebenen Pulvers, welches durch ein Sieb mit 4900 Maschen pro qcm durchging).

B. Versuche mit feinerriebenen Smithsonit.

Versuch 1.

TABELLE X.

Zeit in St.	Temp. C°	Druck mm Hg.	Zeit in St.	Temp. C°	Druck mm Hg.	Zeit in St.	Temp. C°	Druck mm Hg.
0	21	0	62	17	0	0	16	5
0·3	58	10	62·5	128	171	0·4	81	76
0·5	89	53	63	168	232	24	220	1039
0·6	84	49	63·3	182	290	44	227	1158
17—22	20	0	63·4	193	334	44·3	223	1158
22·5	84	63	64·9	221	856	45·4	219	1152
23·4	188	445	65	219	866	48	218	1160
23·5	178	445	65·1	209	852	48·4	219	1164
23·7	161	424	84	17	0	67	215	1174
24	110	338	84·3	69	90	144	219	1235!
24 1	100	304	84·5	143	199	150	212	1242!
24·5	93	251	85	190	312	151	213	1244!
24·7	86	219	85·5	202	337	286	220	1364
36—43	17	0	86·9	225	623	286·4	197	1332
43·5	100	126	87·5	218	876	286·5	191	1319
43·7	128	171	87·6	231	918	290	124	1226
44·2	170	271	135	17	5	293	203	1331
44·5	188	380	Nach mehreren Tagen wieder erhitzt			293·5	124	1216
44·6	187	387				308	17	1040
45	124	348				315	219	1385!
45·1	111	321				410	213	1448!

Wie ersichtlich, verläuft die Reaktion in der Anfangsperiode scheinbar umkehrbar. Das beim Erhitzen entwickelte Gas wird beim Abkühlen wieder aufgenommen und bei Zimmertemperatur quantitativ gebunden. Nach längerer Zeit (längeres Erhitzen) scheint aber auch hier das Präparat die Aufnahmefähigkeit für CO_2 zu verlieren.

Versuch 2.

(Nach Zersetzung von etwa 1.5% ZnCO_3).

TABELLE XI.

Zeit in St.	Temp. C°	Druck mm Hg.	Zeit in St.	Temp. C°	Druck mm Hg.	Zeit in St.	Temp. C°	Druck mm Hg.
1	148	44	124	22	112	1110	210	515
2	195	59	145	208	223	2000	210	810
5.5	208	85	370	212	373	4000	210	930
19	212	129	754	209	464	6000	208	989
31	209	153	755	84	386	6020	25	762
55	24	92	870	17	285			
70	206	195	874	204	487			

Versuch 3.

(Nach Zersetzung von etwa 3% ZnCO_3).

TABELLE XII.

Zeit in St.	Temp. C°	Druck mm Hg.	Zeit in St.	Temp. C°	Druck mm Hg.	Zeit in St.	Temp. C°	Druck mm Hg.
24	248	101	525	237	786	1800	259	1284
145	240	340	885	240	865	1825	41	950
500	239	790	1350	238	1002	1830	230	1282
520	33	530	1600	270	1210	1920	262	1296

Weitere Versuche zeigten ein ähnliches Verhalten, sodaß von deren Beschreibung abgesehen werden darf. Das Gleichgewicht wird nicht erreicht. Die Zersetzung des feinerriebenen Smithsonits setzt leichter ein, als im Falle des grobkörnigen Präparates. Es werden auch bei entsprechenden Temperaturen viel höhere Drucke erreicht. Je länger aber das Präparat vorher erhitzt wurde, eine desto höhere Temperatur ist notwendig, um die Reaktion auszulösen.

Zusammenfassend kann gesagt werden:

1) Bei Messungen des Zersetzungsdruckes für ZnCO_3 wurde für eine bestimmte Temperatur kein konstanter, reproduzierbarer Gleichgewichtsdruck erreicht.

Die Zersetzung hört zwar praktisch nach Erreichung eines bestimmten Druckes auf, dieser ist aber von sehr vielen Umständen,

wie dem Grad der Zersetzung, der Vorgeschichte des Systems, der Korngröße und der Beschaffenheit des untersuchten Präparats sehr stark abhängig. Außerdem kann bei sehr lange dauern-der Beobachtung doch eine weitere Zersetzung festgestellt werden, sodaß augenscheinlich der Gleichgewichtsdruck in keinem Falle erreicht wurde.

2) Die Annahme von festen Lösungen von ZnO und $ZnCO_3$ und der Abhängigkeit des Zersetzungsdruckes vom Umsatzgrade genügt nicht zur Erklärung des anormalen Verhaltens des $ZnCO_3$ beim Zersetzen und entspricht nicht dem tatsächlichen Verhalten des Systems. Die Röntgenaufnahmen der Zersetzungsprodukte sprechen auch gegen die Bildung von festen Lösungen. Ein eingehendes Studium der Zersetzung eines fast gar nicht und eines bis zu 50% zersetzten $ZnCO_3$ zeigt, daß in beiden Fällen bei bestimmten Temperaturen ungefähr dieselben Drucke bei der Zersetzung erreicht werden können, sodaß die sonst beobachteten Unterschiede im Verhalten dieser Systeme wahrscheinlich nicht durch verschiedene Gleichgewichtsdrucke, sondern durch verschiedene Reaktionsgeschwindigkeiten bedingt werden. Daß die Vorgeschichte einen viel größeren Einfluß auf das Verhalten als der Grad der Zersetzung haben kann, zeigen z. B. folgende Daten aus dem Versuch 2 (Tab. V).

Beim Abkühlen (48·25 St.) von 365° auf 332° sank der Druck von 1412 mm auf 677 mm; nach 186 Stunden stieg der Druck beim Erhitzen von 298° bis 331° von 1466 mm auf 1674 mm. Bei 331° wurde somit einmal eine Bindung von CO_2 , ein andermal eine Entwicklung des CO_2 festgestellt, trotzdem im ersten Falle der Druck viel niedriger und somit die feste Phase an CO_2 reicher war.

Im großen und ganzen sehen wir, daß bei derselben durch dieselbe Substanz sorbierten Menge bei gleichem Druck und gleicher Temperatur je nach der Vorgeschichte des Systems einmal das CO_2 entwickelt, ein andermal wieder aufgenommen wird.

3) Dieses Verhalten kann man ganz gut erklären, wenn man die Ergebnisse der Versuche über die Einwirkung von CO_2 auf ZnO heranzieht, und die Bindung des CO_2 in allen beschriebenen Versuchen nicht durch Rückbildung von $ZnCO_3$ oder Anreicherung der angeblichen, festen Lösung an CO_2 , sondern durch aktivierte Sorption des CO_2 an der neuen Phase von ZnO erklärt. Die Bin-

dung des CO_2 ist hier nicht als Umkehrung der Zersetzung des ZnCO_3 , sondern als ein Nebenprozeß zu betrachten.

Eine Bestätigung dieser Erklärung konnte in dem vielfach beobachteten Verhalten des untersuchten Systems gefunden werden, indem bei bestimmter Temperatur das vorher einer Zersetzung unterworfen und etwas abgekühlte System anfangs einen Druckabfall, nach einiger Zeit aber bei konstant gehaltener Temperatur wieder eine Drucksteigerung zeigte (siehe Tabelle V, 53·7—64·25 St., 114·5—133 St., 211—213 St.).

In dem ersten Zeitintervall war augenscheinlich die Sorption von CO_2 an dem gebildeten ZnO schneller, als die gleichzeitig langsam verlaufende, weitere Zersetzung von ZnCO_3 . In dem zweiten Zeitintervall wurde das vorher beim Zersetzen bei höherer Temperatur gebildete ZnO schon in bezug auf Sorption bei diesen Bedingungen ungefähr gesättigt, die Entwicklung von CO_2 durch Zersetzung des ZnCO_3 konnte wieder beobachtet werden.

In anderen Versuchen (z. B. Tabelle VI, IX) ist auch die CO_2 -Entwicklung beim Erwärmen durch Abscheidung des lose sorbierten CO_2 und nicht durch die ZnCO_3 -Zersetzung verursacht.

Es erhebt sich nun die Frage, ob eine Rückbildung von ZnCO_3 aus ZnO und CO_2 in unseren Versuchen überhaupt stattgefunden hat. Wir sind geneigt, diese Frage negativ zu beantworten und die beobachtete CO_2 -Aufnahme durch Sorption zu erklären, vielleicht mit der einzigen Ausnahme der dritten Versuchsreihe Versuch 1. Tabelle X.

Es wurde hier mehrmals, anfangs nicht ganz auf 200° , dann aber sogar bis auf 231° erhitzt, wobei im letzteren Fall der Druck auf 918 mm stieg; beim Wiederabkühlen wurde das entwickelte CO_2 wieder quantitativ gebunden. Das gelang aber nur, solange die entwickelte Menge nur einer ca 0·5%-igen Zersetzung entsprach und die im Ausgangsprodukt enthaltene Feuchtigkeit nicht vollständig beseitigt wurde.

Wir dachten, die Fähigkeit der Rückbildung von ZnCO_3 durch Einführung von ein wenig Wasserdampf wieder hervorrufen zu können; das gelang uns indessen nicht, sodaß das Vorhandensein von Wasserdampf hier nicht entscheidend ist; dagegen scheint (Tabelle X—XII) eine längere Erhitzung die Aufnahmefähigkeit für CO_2 aufzuheben, was mit dem Verschwinden der sogenannten aktiven Zentren parallel zu gehen scheint.

Es ist anzunehmen, daß das anfangs ausgeschiedene CO_2 an speziell aktiven Stellen, deren Verhalten etwas anders als das der Gesamtmenge ist, frei wird. Für diese Annahme scheint auch das Verhalten des grobkörnigen Smithsonits zu sprechen. In diesem Falle stieß eine Wiederaufnahme der übrigens sehr geringen CO_2 -Menge beim Erhitzen bis auf 200° von allem Anfang an auf Schwierigkeiten.

Die Annahme, daß eine Rückbildung von $ZnCO_3$ aus ZnO und CO_2 nicht stattfindet, steht wohl der Wahrheit sehr nahe. Unter Heranziehung der Beobachtungen über die $ZnCO_3$ -Zersetzung glauben wir behaupten zu dürfen, daß der Zersetzungsdruck des $ZnCO_3$ sehr hoch ist und z. B. bei 200° schon mehr als eine Atmosphäre beträgt (vergl. Tabelle IV). Aus diesem Grunde kann bei höheren Temperaturen bei unserer Versuchsanordnung keine Bildung von $ZnCO_3$ stattfinden, dagegen ist bei niedrigerer Temperatur die Geschwindigkeit dieser Bildung so gering, daß die Reaktion praktisch nicht stattfindet.

Andererseits ist aber die Zersetzungsgeschwindigkeit schon bei noch großer Entfernung vom Gleichgewicht sehr klein; die Zersetzung hört auf, trotzdem das Gleichgewicht noch lange nicht erreicht wurde.

Je länger das Präparat vorher erhitzt wurde, mußte eine desto höhere Temperatur angewandt werden, um die Reaktion auszulösen.

Wie bereits oben erwähnt, verhalten sich die verschiedenen Systeme, welche nach der Gleichung $A_{fest} \rightleftharpoons B_{fest} + C_{Gas}$ reagieren, in bezug auf die Leichtigkeit, die Gleichgewichtslage richtig experimentell zu ermitteln, sehr verschieden; manchmal kann der Gleichgewichtsdruck ohne Schwierigkeit und sehr schnell bestimmt werden, die Reaktionsgeschwindigkeit ist, auch in der Nähe der Gleichgewichtslage (z. B. 2 mm Druckdifferenz bei konstanter Temperatur oder etwa 1° Temperaturdifferenz bei konstantem Drucke) groß genug, um Messungen zu ermöglichen. In anderen Fällen ist der Gleichgewichtsdruck durch die gewöhnlich gebrauchten Meßmethoden überhaupt nicht gut bestimmbar. Dieses Verhalten ist durch die Art des Systems, die Versuchstemperatur, die Beschaffenheit der festen Phase (Korngröße, Vorgeschichte) bedingt. Bei der Einwirkung von SO_2 oder von Schwefel auf CaO (Temp. ca $1100^\circ C$), bei Einwirkung von CO_2 auf CaO -Pulver (Temp. ca $850^\circ C$), beim Zersetzen der auf diese Weise dargestellten Systeme

($\text{CaS} + 3\text{CaSO}_4, \text{CaCO}_3$) wird der Gleichgewichtsdruck leicht von beiden Seiten ermittelt: nicht so einfach liegen die Dinge schon beim Zersetzen von gut ausgebildeten Kalzitkristallen, trotzdem die Temperatur im Prinzip die gleiche ist, wie beim Zersetzen eines aus CaO und CO_2 dargestellten CaCO_3 .

Ähnliche, aber noch größere Schwierigkeiten treten bei CdCO_3 auf, wo der Prozeß entsprechend der Gleichgewichtslage bei viel niedrigerer Temperatur (ca 320°C) verfolgt werden muß. Das ZnCO_3 , dessen Zersetzungstension noch höher als diejenige von CdCO_3 ist, stellt einen Grenzfall dar; hier scheint, wie gesagt, die Reaktionsgeschwindigkeit schon sehr weit von der theoretischen Gleichgewichtslage auf so geringe Werte abzusinken, daß eine Messung unmöglich wird.

Ein sehr charakteristisches Licht werfen auf diese Frage die schon früher mit Bretsznajder ausgeführten Messungen über die Geschwindigkeit der Reaktion $\text{CdCO}_3 = \text{CdO} + \text{CO}_2$.

In diesen Messungen wurde die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Druck studiert und, um bei möglichst konstanter Zusammensetzung des Systems (ca 90% CdCO_3 und 10% CdO) zu arbeiten, wurde die Reaktion nacheinander in der Richtung der Zersetzung und der Rückbildung von CdCO_3 geführt, indem jedesmal ungefähr die gleiche Menge CO_2 entwickelt und wieder gebunden wurde. Die bei jeder Messung entwickelte, bezw. gebundene CO_2 -Menge betrug weniger als ein Zehntel $\%$ der Gesamtmenge von CO_2 der festen Phase.

Nun zeigte sich, daß die Reaktion in den ersten Messungen unabhängig von der Reaktionsrichtung bei gleichem Druck aufhörte (Gleichgewichtsdruck p_0); mit der Zeit änderte sich aber das Bild; die Reaktion kam zum Stillstand bei Drucken, welche immer mehr von p_0 abwichen, so daß derselbe Enddruck (Gleichgewichtsdruck) von beiden Seiten nicht erreicht werden konnte.

Dieses Verhalten steht, wie einer von uns mit Bretsznajder an anderer Stelle ausführlich begründen wird, mit der Geschwindigkeit der Bildung zweidimensionaler Keime in engem Zusammenhange. Die Keimbildungsgeschwindigkeit ist durch die Zahl und die Art der sogenannten aktiven Stellen bedingt. Durch eine längere Reaktionsdauer in beiden Richtungen bei hoher Temperatur, wobei die Zusammensetzung des Systems praktisch kon-

stant bleibt, wird die Struktur geändert, die aktiven Stellen verschwinden, die anfangs raue Reaktionsfläche wird immer glatter.

Solange die Keimbildungsgeschwindigkeit groß ist, verläuft die Reaktion mit einer nur von dem Zufuhr- oder Abfuhrtempo des CO_2 abhängigen Geschwindigkeit. Werden neue Keime nur langsam gebildet, so wirkt der Vorgang ihrer Bildung geschwindigkeitsbestimmend.

Bei Zinkcarbonat scheint die Geschwindigkeit der Bildung der ZnCO_3 -Keime bei einer Temperatur, welcher z. B. ein Gleichgewichtsdruck von etwa 1 Atm. entspricht, so klein zu sein, daß die Reaktion praktisch nicht zustande kommt; bei höheren Temperaturen steigt der Gleichgewichtsdruck wieder so hoch, daß bei den üblichen Versuchsbedingungen keine Carbonatbildung stattfinden kann.

Bei der Zersetzung bei niedrigerer Temperatur ist die Reaktionsgeschwindigkeit an sich zu gering, um den Gleichgewichtsdruck zu erreichen; bei höheren Temperaturen werden durch Erhitzung Strukturänderungen verursacht, welche wieder die Geschwindigkeit der Zersetzung ungünstig beeinflussen.

Die großen Unterschiede zwischen den Daten von Centnerszwer, Hüttig, Rüstü Mehmed und den unsrigen sind nicht oder nur in geringem Maße auf verschiedene Gleichgewichtsdrucke der untersuchten Zinkcarbonate, sondern auf verschiedene Reaktionsgeschwindigkeiten zurückzuführen.

Hüttig schätzt z. B. den Gleichgewichtsdruck bei einer Temperatur von 258° auf 138 mm Hg., bei 300° — auf 156 mm, Rüstü Mehmed und G. Valensi erreichen bei 250° —250 mm Druck, bei 290° —750 mm und sind der Ansicht, daß der Gleichgewichtsdruck noch lange nicht erreicht wurde; Centnerszwer findet als Temperatur, bei welcher die Zersetzung eines 100% ZnCO_3 einsetzt, unter Druck von 268 mm — 279° , unter Druck von 739 mm — 295° . Um ein ZnCO_3 -Präparat, welches 1.45% der theoretischen CO_2 -Menge verloren hat, zur Reaktion zu bringen, ist bei 500 mm ein Erhitzen auf 307° notwendig.

Wir haben bei der Zersetzung des feingemahlten Smithsonits schon bei 213° einen Druck von 1448 mm (Tabelle X) erreicht; nach dem Abpumpen von 3% der theoretischen CO_2 -Menge wurde bei lange erhitztem ZnCO_3 bei 238° und 1002 mm Druck noch eine weitere, langsame Zersetzung festgestellt. Beim Studium des

grobkörnigen Smithsonits wurde nach dem Abpumpen von 7.32% CO_2 bei 289° ein Druck von 1259 mm, bei 308°—1624 mm erreicht; bei dem zur Hälfte zersetzten Smithsonit I (Tab. VIII) konnte bei 311° eine Zersetzung noch bei 1798 mm festgestellt werden.

Es wäre kaum möglich, die Ursache der so weitgehenden Unterschiede im Zersetzungsdruck in der verschiedenen Korngröße oder der Oberflächenentwicklung zu suchen, dagegen kann der Einfluß der Kornstruktur und der Beschaffenheit der Oberflächen auf die Reaktionsgeschwindigkeit — insbesondere auf die Keimbildungsgeschwindigkeit — sehr gut die beobachteten Tatsachen erklären.

Das Verhalten des ZnCO_3 bei der Zersetzung wird durch die so schön von Hüttig behandelten Eigentümlichkeiten der Reaktionsprodukte, das ausgeprägte Auftreten bei dieser Reaktion der aktiven Oxyde, gut verständlich gemacht.

Um den Verlauf der Reaktion besser kennen zu lernen, haben wir auch sehr viele Geschwindigkeitsmessungen ausgeführt. Diese wurden in der letzten Zeit wieder mit Szamborska in Angriff genommen; es wurden auch Röntgenaufnahmen der zersetzten Produkte ausgeführt. Eine ausführliche Besprechung dieser Versuche behalten wir uns vor.

An dieser Stelle wollen wir nur hervorheben, daß die Geschwindigkeitsmessungen die Ergebnisse dieser Arbeit sehr gut bestätigen.

Es wurde der Einfluß der Sorption von CO_2 auf ZnO auf die Geschwindigkeit der CO_2 -Entwicklung bei der ZnCO_3 -Zersetzung sichergestellt.

Die Sorption von CO_2 auf ZnO als Nebenprozeß bei der Zersetzung von ZnCO_3 läßt sich in den Geschwindigkeitsmessungen gut nachweisen.

Die gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten waren bei gegebenen Versuchsbedingungen viel höher, als in den Messungen von Hüttig und seinen Mitarbeitern (s. oben).

Die Zersetzung ging in unseren Versuchen auch bei den Gegendrucken, welche die nach Hüttig geschätzten Zersetzungstensionen sehr stark überstiegen, immer noch sehr rasch vor sich. Auch diese Messungen führen zu dem Schluß, daß Drucke, welche Hüttig als Gleichgewichtsdrucke auffaßte, nur den Drucken entsprechen, bei welchen bei gegebenem Präparat und gegebenen

Versuchsbedingungen die Geschwindigkeit der Bildung der Keime der neuen Phase gegen Null konvergiert.

Zusammenfassung.

1) Es wurde gezeigt, daß die Zersetzungstension des ZnCO_3 viel höher liegt als es Centnerszwer und Hüttig angenommen haben. Die nach der Nernst'schen Formel berechneten Werte entsprechen, wie es scheint, ziemlich gut den wirklichen Gleichgewichtsdrucken.

2) Eine experimentelle Bestimmung des Gleichgewichtsdruckes bei der Zersetzung des ZnCO_3 ist sehr schwer, da bei niedrigen Temperaturen die Reaktionsgeschwindigkeit zu gering ist, dagegen bei höheren die Zersetzungstension so hoch liegt, daß die üblichen Meßmethoden versagen.

3) Die Annahme, daß ZnCO_3 unter Bildung von festen Lösungen dissoziiert, entspricht nicht dem wirklichen Verhalten des Systems.

4) Bei Einwirkung von CO_2 entsteht kein ZnCO_3 , es findet nur eine Sorption statt.

Die Kohlensäure wird bei Zimmertemperatur zum Teil sehr schnell gebunden; dieser Teil des aufgenommenen CO_2 wird beim Erwärmen leicht abgegeben. Die Aufnahme des anderen Teiles ist als eine stark aktivierte Sorption aufzufassen, welche zum Teil erst bei hohen Temperaturen zustande kommt. Es entstehen dabei sehr stabile Gebilde, welche erst bei sehr hohen Temperaturen wieder zersetzt werden. An verschiedenen Sorptionsstellen entstehen Gebilde von verschiedener Stabilität. Diese aktivierte Sorption ist vom Druck nur wenig abhängig: es tritt eine Sättigungsgrenze auf. Ein in diesem anderen Sinn gesättigtes Präparat kann weitere CO_2 -Mengen in loser Form aufnehmen; die neu aufgenommenen Mengen sind vom Druck sehr stark abhängig, beim Erwärmen und Abkühlen eines bestimmten Systems werden umkehrbar dieselben Drucke (Gleichgewichtsdrucke) gefunden.

Die Zersetzungsgeschwindigkeit des ZnCO_3 ist sehr gering, es ist eine bestimmte Temperatur notwendig, um die Reaktion auszulösen. Während des Erhitzens des Präparats treten Strukturänderungen auf, welche die Reaktionsgeschwindigkeit ungünstig beeinflussen (Abnahme der aktiven Stellen). Aus demselben Grund kann ZnCO_3 aus ZnO und CO_2 nicht hergestellt werden.

Das Studium des Verlaufs der Zersetzung von $ZnCO_3$ und des Verhaltens eines zum Teil zersetzten $ZnCO_3$ wird durch die Sorption und Desorption von CO_2 getrübt. Eine Aufnahme von CO_2 wird in der Regel durch Sorption von CO_2 verursacht, aber auch eine Entwicklung von CO_2 kann als Folge der Desorption und nicht nur der Zersetzung von $ZnCO_3$ zustande kommen.

Nach einer von Zawadzki und Bretsznajder ausgearbeiteten Theorie werden die beschriebenen Erscheinungen durch die Schwierigkeit der Bildung der Keime der neuen Phasen im System $ZnO + CO_2$ erklärt. Diese geringe Keimbildungsgeschwindigkeit ermöglicht das Studium der Sorptionserscheinungen. Die schwach aktivierte Sorption (Adsorption) ist als ein der Elementarprozesse der Reaktion der $ZnCO_3$ -Zersetzung und Bildung, die stark aktivierte Sorption als ein Nebenprozeß aufzufassen.

Warszawa. Institut für anorganisch-chemische Technologie, Technische Hochschule.

*Syntezy połączeń typu 2'-fenylo-3',4',2,3-chinolino-
chinoliny.—Synthesen von Verbindungen vom 2'-Phe-
nyl-3',4',2,3-chinolinochinolintypus.*

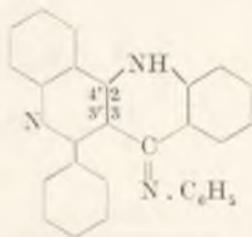
Note

de M. J. MOSZEW,

présentée le 6 Décembre 1937 par M. K. Dziewoński m. t.

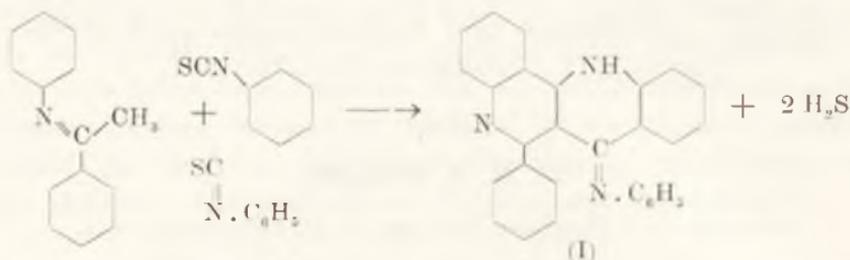
Kondensiert man Acetophenon mit dem Thiocarbanilid bei 180—260°, so bildet sich bekanntlich ¹⁾ als Hauptprodukt der Reaktion das 2-Phenyl-4-anilinchinolin (farblose Säulen, F. 190°). Die Reaktion verläuft wahrscheinlich in drei Phasen, und zwar anfangs unter Zersetzung des Thiocarbanilids in das Phenylisothiocyant und Anilin, dann unter Bildung des Acetophenon-anils und schließlich unter Kondensation dieser letzteren Verbindung mit dem Phenylisothiocyant.

Außer dem 2-Phenyl-4-anilinchinolin entsteht nun, wie ich letzthin festgestellt habe, als Nebenprodukt der obgenannten Kondensation in sehr kleiner Menge eine Verbindung von der Molekularformel C₂₈H₁₀N₃ (I, gelbe Säulen, F. 245—246°). Sie erwies sich bei eingehender Untersuchung ihrer verschiedenen Umwandlungen als 2'-Phenyl-3',4',2,3-chinolinochinolon-4-anil.

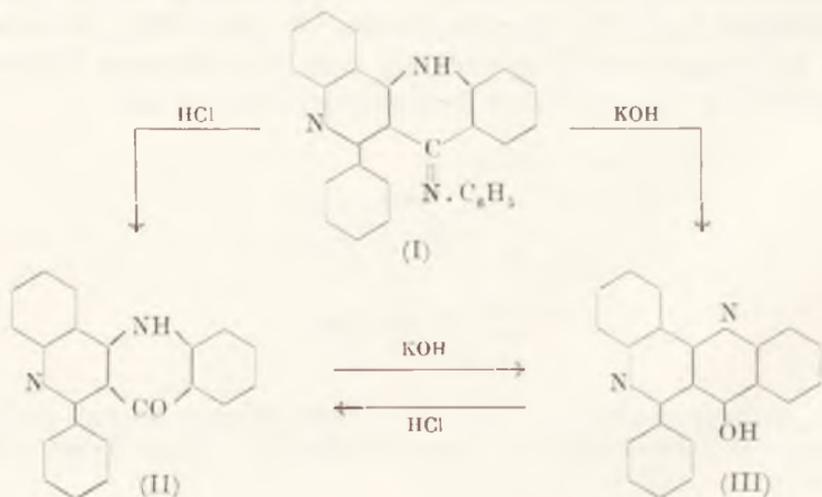


¹⁾ K. Dziewoński u. J. Moszew: Über eine neue Methode der Darstellung von Verbindungen der Chinolin-Gruppe (I). — Dieses Bulletin, **1932**, 383—395.

Ihre Bildung bei Einwirkung von Thiocarbanilid auf Acetophenon erfolgt wahrscheinlich auf diese Weise, daß neben der obenerwähnten Hauptreaktion noch ein komplizierter Prozeß, nämlich eine Reaktion der genannten Intermediärprodukte, dh. des Acetophenonanils mit zwei Molekülen des Phenylisothiocyanats unter zweimaliger Cyklisierung und Kondensierung zu einem aus zwei Chinolinringen bestehenden Molekülkomplex stattfindet:

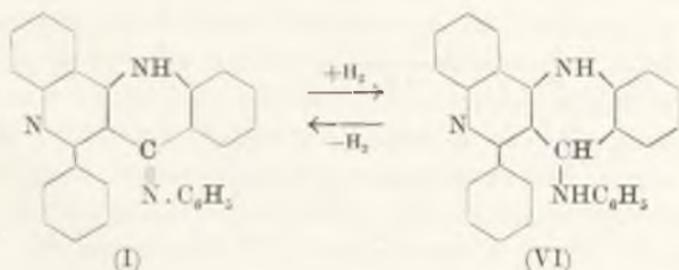


Die so erhaltene Substanz wird bei Erwärmen ihrer alkoholischen Lösung mit konz. Salzsäure in Anilin und das 2'-Phenyl-3',4',2,3-chinolochinolon-4 (II, hellgelbe Nadeln, F. 365°) hydrolytisch gespalten, dagegen wandelt sie sich mit alkoholischer Kalilauge, auf 200° unter Druck erhitzt, unter Anilinabspaltung in ein mit II isomeres Produkt, und zwar in das 2'-Phenyl-4-oxy-3',4',2,3-chinolochinolin (III, farblose Säulen, F. 324—325°) um. Das erstgenannte Hydrolysisierungsprodukt (II) geht bei Einwirkung alkoholischer Kalilauge unter Druck in das zweite (III) über, und umgekehrt wandelt sich die Verbindung III, mit konz. Salzsäure unter Druck erhitzt, in II um.

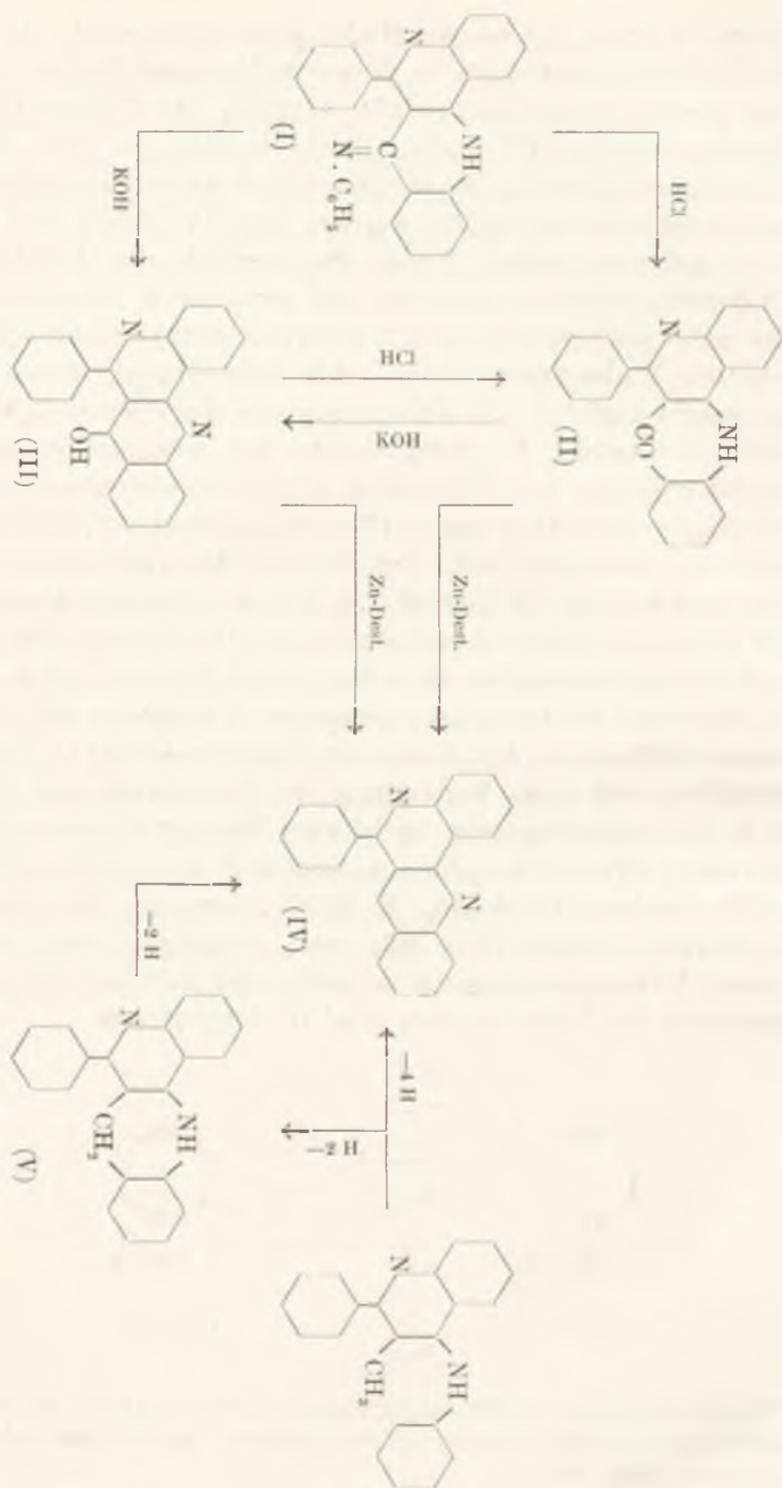


Unterwirft man die beiden Hydrolyseprodukte (II und III) der Zinkstaubdestillation in Wasserstoffatmosphäre, so erhält man das gleiche Reduktionsprodukt, nämlich, das 2'-Phenyl-3',4',2,3-chinolinochinolin (IV, gelbe, flache Nadeln, F. 300—301°). Diese Verbindung kann als die Mutterverbindung beider erwähnten Ausgangssubstanzen betrachtet werden. Sie (IV) bildet sich nun aber noch auf eine andere Weise, die zugleich die Aufklärung ihres Molekelbauproblems gestattet, und zwar durch Dehydrierung des hier unlängst beschriebenen 2-Phenyl-3-methyl-4-anilinchinolins¹⁾ mittels Zinkstaubdestillation. Als Nebenprodukt dieser Reaktion entsteht zugleich eine Verbindung von der Formel $C_{22}H_{16}N_2$ (V, gelbliche Nadeln, F. 202°), welche bei weiterer pyrogener Zinkstaubdestillation in 2'-Phenyl-3',4',2,3-chinolinochinolin (IV) leicht übergeht und daher das 2'-Phenyl-1,4-dihydro-3',4',2,3-chinolinochinolin darstellen muß. Der Verlauf der obgenannten Reaktionen, welche vom 2'-Phenyl-3',4',2,3-chinolinochinolon-4-anil (I) zu 2'-Phenyl-3',4',2,3-chinolinochinolin (IV) führen, läßt sich schematisch folgendermaßen darstellen (siehe Formeln auf S. 101).

Bei weiterem Studium des chemischen Verhaltens des oben erwähnten 2'-Phenyl-3',4',2,3-chinolinochinolon-4-anils (I) konnte ich feststellen, daß diese Verbindung bei Einwirkung von Zinkpulver in Eisessiglösung sehr leicht zwei Wasserstoffatome addiert und in das 2'-Phenyl-4-anilin-1,4-dihydro-3',4',2,3-chinolinochinolin (VI, farblose Täfelchen, F. 210°) übergeht. Das letztgenannte Dihydroprodukt (VI) läßt sich umgekehrt sehr leicht, z. B. durch Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung oder durch Bleisuperoxyd im Xylol zu dem Anil (I) dehydrieren.

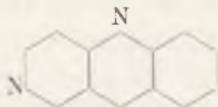


¹⁾ Diese Verbindung (F. 158°) wurde von K. Dziewoński u. J. Mayer bei Einwirkung von Thiocarbanilid auf Propiophenon bei 180—260° erhalten. Dieses Bulletin 1933, 433.



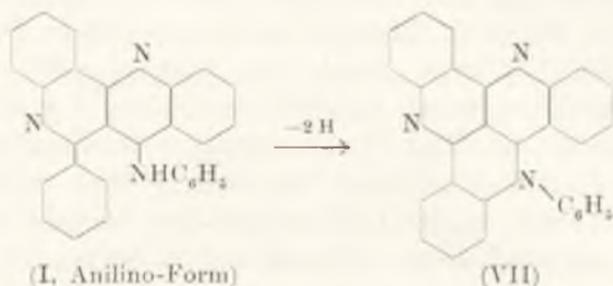
Dieser Dehydrierungsprozeß findet auch bei längerem Erwärmen der Lösungen von 2'-Phenyl-4-anilin-1,4-dihydro-3',4',2,3-chinolinochinolin (VI) statt. Im Gegensatz zu dem 2'-Phenyl-3',4',2,3-chinolinochinolon-4-anil bildet sein Dihydroderivat beständige, nicht hydrolysierbare Salze, sowie beständige Acetyl- und Nitrosoderivate. Mit Jodmethyl liefert es ein Additionsprodukt, welches bei Einwirkung der alkoholischen Kalilauge in das betreffende, sich in Form von Äthyläther ausscheidende Chinolanol übergeht. Bei Einwirkung von konz. Salzsäure oder von alkoholischem Kaliumhydroxyd auf das 2'-Phenyl-4-anilin-1,4-dihydro-3',4',2,3-chinolinochinolin (VI) unter Druck tritt hydrolytische Abspaltung des Anilinrestes ein, wobei sich 2'-Phenyl-4-oxy-1,4-dihydro-3',4',2,3-chinolinochinolin bildet. Die letztgenannte Substanz scheidet sich anfangs in Form von farblosen Blättchen (F. 250—260°) ab; diese wandeln sich schon an der Luft, infolge ihrer leichten Oxydierbarkeit, beim Umkristallisieren nach und nach in Säulen (F. 324—325°) um, so daß man schließlich als Endprodukt das 2'-Phenyl-4-oxy-3',4',2,3-chinolinochinolin (III) erhält.

Die in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen kann man auch als Phenyl-benzo-derivate des Pyracridins, d. h. eines Acridins, welches an Stelle eines Benzolringes einen Pyridinring enthält, betrachten.

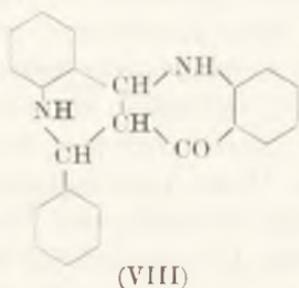


Sie zeigen in der Tat manche einerseits für Verbindungen vom Typus des Chinolins, andererseits für das Acridin und dessen Derivate charakteristische Eigenschaften. Die intensive Fluoreszenz ihrer Lösungen (z. B. blaue Fluoreszenz der Verbindung von der Formel III, so wie des Acridons), das Addieren von zwei Wasserstoffatomen vom Anil (I), schließlich die leichte Oxydierbarkeit des aus diesem erhaltenen Dihydroderivates, so wie die noch stärkere Unbeständigkeit seines Hydrolyseproduktes, erinnern vollkommen an das ähnliche Verhalten der Verbindungen vom Acridintypus. Die erwähnten Dihydroderivate (z. B. V, VI) zeichnen sich aber zugleich durch eine stärkere Basizität im Vergleich mit den betreffenden, nicht hydrierten Mutterverbindungen (I, IV) aus, was wieder an das analoge Verhalten der Hydrochinoline zu den Chinolinbasen erinnert.

Unterwirft man das 2'-Phenyl-3',4',2,3-chinolinochinolon-4-anil der Einwirkung von verd. Salpetersäure, so verläuft die Reaktion in zwei Richtungen. Ein Teil des Anils wird hydrolytisch in Anilin und 2'-Phenyl-3',4',2,3-chinolinochinolon (II) gespalten, der andere Teil oxydiert unter Bildung einer Verbindung von der Formel $C_{28}H_{17}N_3$, welche aller Wahrscheinlichkeit nach das N-Phenylderivat des Dichinolinochinolins (VII, orangegelbe Nadeln, F. 245°) darstellt.



Es wurde schließlich das Verhalten der beiden durch Hydrolysierung des 2'-Phenyl-3',4',2,3-chinolinochinolon-4-anils erhaltenen Verbindungen, und zwar des 2'-Phenyl-3',4',2,3-chinolinochinolons (II) und 2'-Phenyl-4-oxy-3',4',2,3-chinolinochinolins (III) studiert. Sie erwiesen sich als gegen Oxydationsmittel, wie z. B. Kaliumpermanganat oder Chromsäure, sehr beständige Substanzen. Dagegen werden sie durch Einwirkung von metall. Natrium in amylnalkoholischer Lösung unter Bildung von einem und demselben Tetrahydroderivat (VIII, farblose Blättchen F. 308—309°) leicht hydriert.



Der Versuchsteil dieser Abhandlung enthält die Beschreibung aller obgenannten Verbindungen, sowie ihrer charakteristischen Derivate.

Experimenteller Teil.

2-Phenyl-3',4',2,3-chinolinochinolon-4-anil

(Formel I)

Das Gemisch von 20 g Acetophenon und 38 g Thiocarbanilid erwärmt man 3 Stunden lang auf 180°, erhöht hierauf im Verlaufe weiterer 2 Stunden die Temperatur allmählich bis auf 210° und destilliert dann die noch in der Schmelze verbliebenen Anilin- und Acetophenonreste durch Erhitzen bis auf 260° ab. Die nach dem Erkalten erstarrte Schmelze wird bei Zimmertemperatur mit 50 ccm Benzol verrieben und das schwerlösliche Hauptprodukt der Reaktion, das 2-Phenyl-4-anilinchinolin, abfiltriert. Man destilliert aus dem Filtrat das Benzol ab, erwärmt den Rückstand mit 50 ccm Essigsäure zum Sieden und filtriert. Das in Essigsäure unlösliche Produkt wird aus einer kleinen Menge Benzol oder Chloroform umkristallisiert. Gelbe, sechseckige Säulen, F. 245—246°, schwer löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig, Ligroin, leicht dagegen in Benzol, Toluol, Xylol, Chloroform und Anilin. Die Lösungen der Substanz zeichnen sich durch grünlichgelbe Fluoreszenz aus. Sie löst sich in konz. Schwefelsäure mit oranger (ohne Fluoreszenz), in alkoholischer Kalilauge dagegen mit roter Farbe. Ausbeute cca 1 g.

Analyse: 0·0360 g Sbst., 0·1118 g CO₂, 0·0156 g H₂O. — 0·0283 g Sbst., 0·0877 g CO₂, 0·0124 g H₂O. — 0·0361 g Sbst., 3·34 ccm N (22°, 747 mm).

C₂₈H₁₉N₃. — Ber. C 84·60, H 4·82, N 10·58. — Gef. C 84·70, 84·52, H 4·85, 4·90, N 10·52.

Molekulargewichtsbestimmung (ebullioskopisch in Äthylenbromid, K 64·5):

Äthylenbromid:	Substanz:	Siedepunkterhöhung:
43·28 g	0·2041 g	0·080°
43·28 g	0·1976 g	0·075°

Molekulargewicht: Ber. 397. — Gef. 380, 411.

Pikrat, C₂₈H₁₉N₃·C₆H₂(NO₂)₃·OH, entsteht beim Versetzen einer siedenden benzolischen Lösung von 2 g Anil (I) mit 1·2 g Pikrinsäure. Gelbe, rhombische Täfelchen, F. 245° u. Zers.

Analyse: 0·0183 g Sbst., 2·14 ccm N (18°, 744 mm).

C₃₄H₂₉O₇N₆. — Ber. N 13·42. — Gef. N 13·43.

Hydrochlorid, C₂₈H₁₉N₃·HCl. Eine Aufschlammung von 2 g Anil (I) in 50 ccm siedenden Alkohol versetzt man mit 2 ccm

konz. Salzsäure (sp. Gew. 1·19). Der nach einigen Minuten ausgeschiedene Niederschlag wird aus Alkohol (mit einer kleinen Menge von verd. Salzsäure) umkristallisiert. Gelbe Nadeln, F. 252° u. Zers.

Analyse: 0·1654 g Subst., 0·0539 g AgCl.

$C_{28}H_{20}N_3Cl$. — Ber. Cl 8·18. — Gef. Cl 8·06.

Nitrat, $C_{28}H_{19}N_3 \cdot HNO_3$, scheidet sich beim Versetzen einer Aufschlammung von 2 g Anils (I) in 50 ccm Alkohol bei Zimmertemperatur mit 5 ccm 20%-iger Salpetersäure aus. Grünlichgelbe Nadeln, F. 137—138° u. Zers.

Analyse: 0·0204 g Subst., 2·15 ccm N (21°, 745 mm).

$C_{28}H_{20}O_3N_4$. — Ber. N 12·18. — Gef. N 12·00

2'-Phenyl-3',4',2,3-chinolinochinolon-4

(Formel II)

Eine Aufschlammung von 5 g Anil (I) in 100 ccm Alkohol versetzt man mit 10 ccm konz. Salzsäure (sp. Gew. 1·19) und erwärmt 4 Stunden lang zum Sieden. Der ausgeschiedene Niederschlag wird abfiltriert, mit Sodalösung zerrieben und aus Anilin umkristallisiert. Hellgelbe Nadeln, F. 365°, schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. In kalter konz. Schwefelsäure löst sich die Substanz mit gelber Farbe und schwacher grünlicher Fluoreszenz.

Analyse: 0·0263 g Subst., 0·0791 g CO_2 , 0·0104 g H_2O . — 0·0304 g Subst., 2·32 ccm N (20°, 748 mm).

$C_{22}H_{11}ON_2$. — Ber. C 81·96, H 4·38, N 8·70. — Gef. C. 82·03, H 4·42, N 8·75. Molekulargewichtsbestimmung (ebullioskopisch in Anilin, K 32·2).

Anilin:	Substanz:	Siedetemperaturerhöhung:
15·248 g	0·2578 g	0·175°
15·248 g	0·2393 g	0·145°

Molekulargewicht: Ber. 322. — Gef. 311, 348.

Hydrochlorid, $C_{22}H_{14}ON_2 \cdot HCl$, entsteht beim Versetzen einer siedenden Lösung von 1 g Chinolon (II) in 150 ccm Eisessig mit 2 ccm konz. Salzsäure (sp. Gew. 1·19). Gelbe Säulen, verlieren bei 200° HCl und schmelzen dann bei 365°.

Analyse: 0·1728 g Subst., 0·0707 g AgCl.

$C_{22}H_{15}ON_2Cl$. — Ber. Cl 9·89. — Gef. Cl 10·12.

Nitrat, $C_{22}H_{14}ON_2 \cdot HNO_3$, scheidet sich beim Versetzen einer siedenden Lösung von 1 g Chinolon (II) in 150 ccm Eisessig mit 5 ccm 20%-iger Salpetersäure aus. Orangerote Säulen, die bei 200° die Säure verlieren und dann bei 365° schmelzen.

Analyse: 0·0235 g Sbst., 2·26 ccm N (23°, 739 mm).
 $C_{22}H_{14}O_4N_3$. — Ber. N 10·66. — Gef. N 10·78.

2'-Phenyl-4-oxy-3',4',2,3-chinolinochinolin

(Formel III)

Das Gemisch von 5 g Anil (I), 10 g Kaliumhydroxyd und 30 ccm Alkohol erwärmt man unter Druck 4 Stunden lang auf 200°. Das Reaktionsprodukt wird mit Wasser versetzt, der ausgeschiedene Niederschlag abfiltriert, mit Wasser gewaschen und aus Anilin umkristallisiert. Farblose Säulen, F. 324—325°, sehr schwer löslich in Alkohol, Ligroin und Benzol, etwas leichter in Eisessig und Anilin. Die Lösungen der Substanz in Alkohol, Eisessig und in kalter konz. Schwefelsäure zeichnen sich durch starke violettblaue Fluoreszenz aus.

Analyse: 0·0261 g Sbst., 0·0784 g CO_2 , 0·0106 g H_2O . — 0·0434 g Sbst., 3·41 ccm N (21°, 732 mm).

$C_{22}H_{14}ON_2$. — Ber. C 81·96, H 4·38, N 8·70. — Gef. C 81·92, H 4·54, N 8·79.
 Molekulargewichtsbestimmung (ebullioskopisch in Anilin, K 32·2).

Anilin:	Substanz:	Siedetemperaturerhöhung
14·071 g	0·1928 g	0·150°
14·071 g	0·2057 g	0·150°

Molekulargewicht: Ber. 322. — Gef. 294, 314.

Pikrat, $C_{22}H_{14}ON_2 \cdot C_6H_3(NO_2)_3 \cdot OH$, scheidet sich nach Vermischung heißgesättigter, äquimolarer Lösungen von Verbindung III und Pikrinsäure im Cumol aus. Gelbe Säulen, F. 240° u. Zers.

Analyse: 0·0224 g Sbst., 2·57 ccm N (22°, 744 mm).
 $C_{28}H_{17}O_8N_5$. — Ber. N 12·71. — Gef. N 13·00.

Hydrochlorid, $C_{22}H_{14}ON_2 \cdot HCl$. Die Lösung von 2 g der Verbindung III in 100 ccm Eisessig versetzt man mit 5 ccm konz. Salzsäure (sp. Gew. 1·19) und erwärmt hernach 2 Stunden lang zum Sieden. Der ausgeschiedene Niederschlag wird aus Eisessig umkristallisiert. Gelbliche, glänzende Blättchen, F. 275° u. Zers.

Analyse: 0·1703 g Sbst., 0·0693 g $AgCl$.
 $C_{22}H_{15}ON_2Cl$. — Ber. Cl 9·89. — Gef. 10·07.

Umwandlung des 2'-Phenyl-3',4',2,3-chinolinochinolons-4 (II) in das 2'-Phenyl-4-oxy-3',4',2,3-chinolinochinolin (III)

Das Gemisch von 2 g Substanz (II), 5 g Kalilauge und 20 ccm Alkohol erwärmt man 4 Stunden lang unter Druck auf 200°. Die Reaktionsmasse wird mit Wasser versetzt, der ausgeschiedene Niederschlag abfiltriert und aus Anilin umkristallisiert. Die so erhaltene Substanz (farblose Säulen, F. 324—325°) erwies sich als mit der Verbindung III identisch.

Umwandlung des 2'-Phenyl-4-oxy-3',4',2,3-chinolinochinolins (III) in das 2'-Phenyl-3',4',2,3-chinolinochinolon (II)

2 g Substanz (III) und 4 ccm konz. Salzsäure (sp. Gew. 1.19) werden 4 Stunden lang unter Druck auf 200° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird mit Sodalösung erwärmt, filtriert und aus Anilin umkristallisiert. Hellgelbe Nadeln, F. 365°. Die Substanz erwies sich als mit dem Chinolon (II) identisch.

2'-Phenyl-3',4',2,3-chinolinochinolin

(Formel IV)

a) Darstellung aus 2'-Phenyl-3',4',2,3-chinolinochinolon-4 (II).

In ein einerseits bajonettartig ausgezogenes Glasrohr bringt man 100 g Zinkpulver, dann ein Gemisch von 5 g Substanz (II) und 50 g Zinkpulver, schließlich eine 20 cm lange Schichte von mit Zink überzogenen Bimssteinstücken. Man leitet durch das Rohr Wasserstoff und erhitzt hernach das ganze Rohr bis zur Rotglut. Das erhaltene Destillationsprodukt wird aus Xylol umkristallisiert. Gelbe, flache Nadeln, F. 300—301°. Die Substanz ist in Alkohol, Eisessig, Ligroin und Benzol schwer, in Xylol und Cumol etwas leichter, in Mineralsäuren sehr leicht löslich. In konz. kalter Schwefelsäure löst sie sich mit orangeroter Farbe und schwacher violetter Fluoreszenz.

b) Darstellung aus 2'-Phenyl-4-oxy-3',4',2,3-chinolinochinolin (III).

Man unterwirft 5 g der Verbindung III der Zinkstaubdestillation in Wasserstoffatmosphäre auf analoge Weise, wie oben unter

a) beschrieben wurde. Es wird dasselbe Produkt erhalten (IV, F. 300—301°).

c) Darstellung aus 2-Phenyl-3-methyl-4-anilinchinolin.

In ein zugeschmolzenes Rohr bringt man der Reihe nach 50 g Zinkpulver, das Gemisch von 5 g 2-Phenyl-3-methyl-4-anilinchinolin¹⁾ und 50 g Zinkpulver, schließlich eine 20 cm lange Schichte von mit Zink überzogenen Bimssteinstücken ein. Das Rohr wird hernach bis zur Rotglut erhitzt und das erhaltene Destillat mit 50 ccm Benzol in einem Mörser zerrieben. Das in Benzol unlösliche Produkt kristallisiert aus Xylol oder Cumol. Gelbe, flache Nadeln, F. 300—301°. Die Substanz erwies sich als mit der unter a) und b) beschriebenen identisch.

Analyse: 0·0253 g Sbst., 0·0801 g CO₂, 0·0100 g H₂O. — 0·0308 g Sbst., 2·48 N (16°, 742 mm).

C₂₂H₁₄N₂. — Ber. C 86·24, H 4·61, N 9·15. — Gef. C 86·35, G 4·42, N 9·29.

Hydrochlorid, C₂₂H₁₄N₂·HCl. Eine Aufschlammung von 0·5 g Base (IV) in 10 ccm Alkohol versetzt man mit 2 ccm 10%-iger Salzsäure und erwärmt kurze Zeit zum Sieden. Nach dem Erkalten der Lösung scheidet sich kristallinischer Niederschlag aus. Rotbraune, lange Blättchen, die bei 200° die Säure verlieren und hernach bei 300° schmelzen.

Analyse: 0·1418 g Sbst., 0·0580 g AgCl.

C₂₂H₁₅N₂Cl. — Ber. Cl 10·35. — Gef. Cl 10·12.

Pikrat, C₂₂H₁₄N₂·C₆H₂(NO₂)₃·OH, scheidet sich nach Vermischen siedender, äquimolarer Lösungen der Base (IV) und Pikrinsäure in Toluol aus. Ziegelrote Säulen aus Toluol, F. 260—261° u. Zers.

Analyse: 0·0169 g Sbst., 2·00 ccm N (20°, 738 mm).

C₂₈H₁₇O₇N₅. — Ber. N 13·09. — Gef. N 13·39.

2'-Phenyl-1,4-dihydro-3',4',2,3-chinolinochinolin (Formel V)

Man destilliert aus der nach dem Abfiltrieren des 2'-Phenyl-3',4',2,3-chinolinochinolins zurückbleibenden Mutterlauge (siehe oben unter c) das Benzol ab und kristallisiert den Rückstand aus

¹⁾ Dieses Bulletin, 1933, 433.

Alkohol um. Hellgelbe, seidenglänzende, lange Nadeln, F. 202°, leicht löslich in Benzol und Eisessig, etwas schwieriger in Alkohol. Die Lösungen der Substanz in Alkohol, Eisessig und kalter, konz. Schwefelsäure zeichnen sich durch starke, hellgrüne Fluoreszenz aus.

Analyse: 0.0214 g Sbst., 0.0672 g CO₂, 0.0102 g H₂O. — 0.0320 g Sbst., 2.62 ccm N (21°, 738 mm).

C₂₂H₁₆N₂. — Ber. C 85.67, H 5.23, N 9.09. — Gef. C 85.64, H 5.33, N 9.23.

Hydrochlorid, C₂₂H₁₆N₂.HCl, scheidet sich beim Versetzen einer Lösung von 1 g Base (V) in 20 ccm Alkohol mit 4 ccm 10%-iger Salzsäure aus. Grünlichgelbe, glänzende Blättchen (aus Alkohol), F. 240° u. Zers.

Analyse: 0.1180 g Sbst., 0.0483 g AgCl.

C₂₂H₁₇N₂Cl. — Ber. Cl 10.29. — Gef. Cl 10.13.

Pikrat, C₂₂H₁₆N₂.C₆H₂(NO₂)₃.OH. Die siedende Lösung von 0.5 g Base (V) in 20 ccm Alkohol versetzt man mit 0.4 g Pikrinsäure. Der ausgeschiedene Niederschlag wird aus Alkohol umkristallisiert. Orangegelbe, viereckige Blättchen, F. 265—266° u. Zers.

Analyse: 0.0249 g Sbst., 2.90 ccm N (20°, 738 mm).

C₂₈H₁₉O₇N₃. — Ber. N 13.04. — Gef. N 13.18.

2'-Phenyl-4-anilin-1,4-dihydro-3',4',2,3-chinolochinolin (Formel VI)

Eine Aufschlammung von 10 g des Chinolon-anils (I) in 150 ccm siedendem Eisessig versetzt man portionsweise mit 10 g Zinkpulver und erwärmt noch eine Stunde zum Sieden. Hernach filtriert man die Lösung heiß, destilliert den größten Teil des Lösungsmittels ab und versetzt den Rückstand mit 10%-iger Salzsäure. Das ausgeschiedene Zinkchloriddoppelsalz wird abfiltriert, mit alkoholischer Kalilauge kurze Zeit zum Sieden erwärmt und in Wasser eingegossen. Der ausgefallte Niederschlag wird aus Toluol umkristallisiert. Farblose, rhombische Täfelchen, F. 210°, sehr leicht löslich in Essigsäure, schwieriger dagegen in Alkohol, Ligroin und Benzol. In kalter konz. Schwefelsäure löst sich die Substanz mit gelber Farbe.

Analyse: 0.0372 g Sbst., 0.1146 g CO₂, 0.0174 g H₂O. — 0.1127 g Sbst., 10.50 ccm N (20.5°, 749.5 mm).

C₂₈H₂₁N₃. — Ber. C 84.17, H 5.30, N 10.53. — Gef. C 84.02, H 5.23, N 10.69.

Hydrochlorid, $C_{28}H_{21}N_3 \cdot HCl$. Die Lösung von 2 g Base (VI) in 50 ccm Alkohol versetzt man mit 2 ccm konz. Salzsäure (sp. Gew. 1·19) und erwärmt kurze Zeit zum Sieden. Der ausgeschiedene Niederschlag wird aus Alkohol umkristallisiert. Farblose Säulen, F. 360° u. Zers.

Analyse: 0·1735 g Sbst., 0·0549 g AgCl.

$C_{28}H_{22}N_3Cl$. — Ber. Cl 8·14. — Gef. Cl 7·83.

Nitrat, $C_{28}H_{21}N_3 \cdot HNO_3$, scheidet sich beim Versetzen der kalten Lösung von 1 g Base (VI) in 50 ccm Alkohol mit 5 ccm 10%-iger Salpetersäure aus. Gelbliche Säulen, F. 175° u. Zers.

Analyse: 0·0370 g Sbst., 4·05 ccm N (23° , 745 mm).

$C_{28}H_{22}O_3N_4$. — Ber. N 12·12. — Gef. N 12·37.

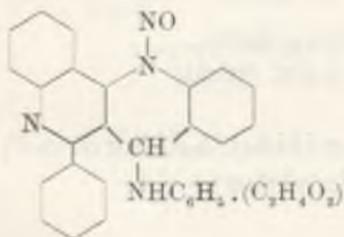
Pikrat, $C_{28}H_{21}N_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_3 \cdot OH$, entsteht nach Vermischung von siedenden, alkoholischen, äquimolaren Lösungen der Base (VI) und Pikrinsäure. Gelbe Säulen aus Alkohol, F. 257° u. Zers.

Analyse: 0·0317 g Sbst., 3·78 ccm N (27° , 747 mm).

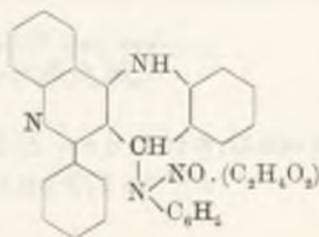
$C_{34}H_{24}O_7N_6$. — Ber. N 13·38. — Gef. N 13·33.

Derivate.

2'-Phenyl-4-anilin-1,4-dihydro-nitroso-3',4',2,3-chinolinochinolin (Acetat)



bzw.

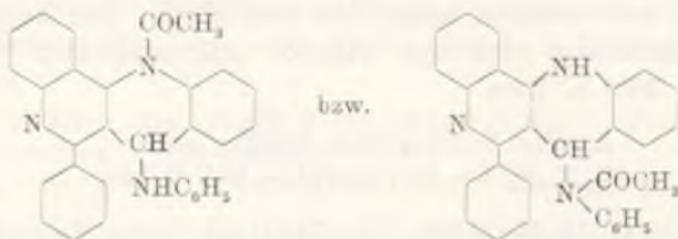


Die kalte Lösung von 3 g Base (VI) in 30 ccm Eisessig versetzt man mit 2 g Natriumnitrit. Der ausgeschiedene Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert. Hellgelbe Säulen, F. 219 — 220° u. Zers.

Analyse: 0·0278 g Sbst., 2·87 ccm N (24° , 742 mm).

$C_{30}H_{24}O_3N_4$. — Ber. N 11·48. — Gef. N 11·58.

2'-Phenyl-4-anilin-acetyl-1,4-dihydro-3',4',2,3-chinolinochinolin

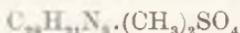


Man erwärmt die Lösung von 2 g Base (VI) in 30 ccm Essigsäureanhydrid 3 Stunden lang zum Sieden und gießt sie hernach in Wasser ein. Der ausgeschiedene Niederschlag wird abfiltriert und aus Cumol umkristallisiert. Farblose, viereckige Blättchen, F. 301—302°.

Analyse: 0.02545 g Sbst., 0.0760 g CO₂, 0.0120 g H₂O. — 0.0338 g Sbst. 2.83 ccm N (23°, 739 mm).

C₃₀H₂₃ON₃. — Ber. C 81.59, H 5.25, N 9.52. — Gef. C 81.44, H 5.28, N 9.39.

Sulfomethylat des 2'-Phenyl-4-anilin-1,4-dihydro-3',4',2,3-chinolinochinolins

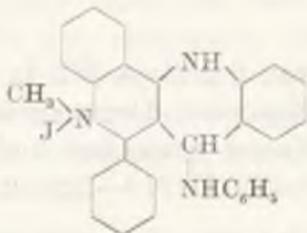


Die Lösung von 2 g Base (VI) in 100 ccm Benzol versetzt man mit 1.5 ccm Dimethylsulfat und erwärmt 4 Stunden lang zum Sieden. Der ausgeschiedene Niederschlag wird aus Alkohol umkristallisiert. Gelbe Säulen, F. 247° u. Zers.

Analyse: 0.1823 g Sbst., 0.0823 g BaSO₄.

C₃₀H₂₇O₄N₃S. — Gef. S 6.10. — Gef. S 6.20.

Jodmethylat des 2'-Phenyl-4-anilin-1,4-dihydro-3',4',2,3-chinolinochinolins



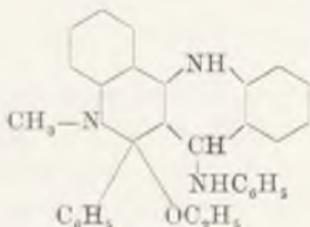
Das Gemisch von 5 g Base (VI), 5 ccm Methylalkohol und 3 g Jodmethyl wird 4 Stunden lang unter Druck auf 110° er-

wärmt. Das erhaltene Produkt kristallisiert aus Alkohol in gelben, dünnen Nadeln, F. 255° u. Zers.

Analyse: 0·1243 g Sbst., 0·0550 g AgJ.

$C_{29}H_{24}N_3J$. — Ber. J 23·46. — Gef. J 23·92.

1'-Methyl-2'-phenyl-äthoxy-4-anilin-1,4-dihydro-3',4',
2,3-chinolinochinolin



Das Gemisch von 2 g Jodmethylat der Base (VI), 3 g Kaliumhydroxyd und 40 ccm Alkohol erwärmt man 2 Stunden lang zum Sieden. Der ausgeschiedene Niederschlag wird mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert. Karminrote Säulen, F. 105—106° u. Zers.

Analyse: 0·0291 g Sbst., 0·0862 g CO_2 , 0·0165 g H_2O . — 0·0448 g Sbst., 3·66 ccm N (17°, 743 mm).

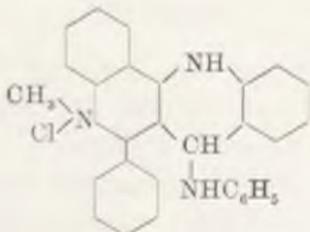
$C_{31}H_{29}ON_3$. — Ber. C 81·00, H 6·36, N 9·15. — Gef. C 80·79, H 6·36, N 9·40.

Pikrat, $C_{31}H_{29}ON_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_3 \cdot OH$, scheidet sich nach Vermischung von siedender, äquimolarer Lösungen der Substanz und Pikrinsäure aus. Grünlichgelbe Tafelchen aus Alkohol. F. 278—279° u. Zers.

Analyse: 0·0194 g Sbst., 2·12 ccm N (24°, 744 mm).

$C_{37}H_{32}O_8N_6$. — Ber. N 12·21. — Gef. N 12·30.

Chlormethylat des 2'-Phenyl-4-anilin-1,4-dihydro-3',4',2,3-chinolinochinolins



Die alkoholische Lösung von 2 g des oben beschriebenen Hydrolyseproduktes von Jodmethylat der Base (VI) versetzt

man mit 5 ccm 10⁰/₀-iger Salzsäure. Der ausgeschiedene Niederschlag wird aus kleiner Menge Alkohol umkristallisiert. Gelbe, längliche Blättchen, F. 220° u. Zers.

Analyse: 0.1357 g Sbst., 0.0426 g AgCl.

C₂₉H₂₄N₃Cl. — Ber. Cl 7.89. — Gef. Cl 7.77.

Die Hydrolysierung von 2'-Phenyl-4-anilin-1,4-dihydro-3',4',2,3-chinolinochinolins

a) mittels alkoholischer Kalilauge unter Druck:

Das Gemisch von 5 g Base (VI), 10 g Kaliumhydroxyd und 40 ccm Alkohol wird 4 Stunden lang unter Druck auf 200° erwärmt. Man versetzt das Reaktionsprodukt mit Wasser und kristallisiert aus Alkohol um. Die so erhaltene Substanz scheidet sich zuerst in Form von farblosen Blättchen (F. 250—260°) aus, welche bei weiterer Kristallisation sich nach und nach in Säulen umwandeln und in dieser Form bei 324—325° schmelzen und sich als mit der Verbindung III identisch erwiesen haben. Das genannte Hydrolyseprodukt verhält sich analog, wenn man statt Alkohol andere Lösungsmittel z. B. Eisessig, Chlorbenzol oder Anilin verwendet.

b) mittels konz. Salzsäure unter Druck:

Man erwärmt 2 g der Base (VI) und 4 ccm konz. Salzsäure (sp. Gew. 1.19) 4 Stunden lang auf 230° unter Druck. Das Reaktionsprodukt wird mit 10⁰/₀-iger Kalilauge gekocht und der so erhaltene Niederschlag aus Alkohol umkristallisiert. Die weitere Umarbeitung erfolgt in analoger Weise. Man erhält dasselbe Produkt (farblose Säulen, F. 324—325°).

N-Phenyl-dichinolino-2,3,4-chinolin

(Formel VII)

In eine Aufschlammung von 2 g Anil (I) in 120 ccm siedendem Alkohol tröpfelt man 40 ccm 10⁰/₀-iger Salpetersäure ein, erwärmt hernach die Lösung 4 Stunden lang zum Sieden und filtriert heiß. Das am Filter gesammelte Produkt stellt das Chinolin (II) dar. Aus dem Filtrat scheidet sich nach Erkalten das Nitrat (orange-gelbe Nadeln), das man nach Umkristallisieren aus Alkohol mit Sodalösung erwärmt. Die so erhaltene, freie Base

wird aus Xylol umkristallisiert. Orangegelbe Nadeln, F. 245°, schwer löslich in Alkohol, Ligroin, Aceton, etwas leichter in Benzol, Xylol, sehr leicht in Eisessig. Die Lösungen der Substanz in organischen Lösungsmitteln und in kalter konz. Schwefelsäure zeichnen sich durch starke, grünlichgelbe Fluoreszenz aus.

Analyse: 0·02205 g Subst., 0·0689 g CO₂, 0·0085 g H₂O. — 0·0309 g Subst., 0·0961 g CO₂, 0·0119 g H₂O. — 0·0332 g Subst., 3·07 ccm N (18°, 744 mm).

C₂₈H₁₇N₃. — Ber. C 85·03, H 4·44, N 10·63. — Gef. C 85·22, 84·82, H 4·31, 4·31, N 10·62.

Nitrat, C₂₈H₁₇N₃·HNO₃. Das in der oben beschriebenen Weise dargestellte Salz kristallisiert mit einem Molekül Alkohol, das es bei längerem Erwärmen auf 80° verliert. Braunrote Nadeln, F. 152° u. Zers.

Analyse: 0·0282 g Subst., 3·16 ccm N (23°, 745 mm).

C₂₈H₁₈O₃N₄. — Ber. N 12·23. — Gef. N 12·67.

Pikrat, C₂₈H₁₇N₃·C₆H₂(NO₂)₃·OH, scheidet sich beim Versetzen einer siedenden Lösung von 1 g Base (VII) in 30 ccm Benzol mit 0·6 g Pikrinsäure aus. Gelbe Blättchen, F. 280° u. Zers.

Analyse: 0·0211 g Subst., 2·49 ccm N (25°, 743 mm).

C₃₄H₂₀O₇N₆. — Ber. N 13·47. — Gef. N 13·22.

2'-Phenyl-3',4',2,3-tetrahydrochinolinochinolon-4

(Formel VIII)

a) Darstellung aus 2'-Phenyl-3',4',2,3-chinolinochinolon-4 (II).

Die Aufschlammung von 4 g Chinolon (II) in 100 ccm siedendem Amylalkohol wird portionsweise mit 7 g metall. Natrium versetzt und 5 Stunden lang zum Sieden erwärmt. Man gießt in die erkaltete Lösung 500 ccm Wasser ein, trennt die amylnalkoholische Schichte ab und filtriert den nach einiger Zeit ausgeschiedenen Niederschlag ab. Farblose Blättchen aus Alkohol, F. 308—309°, schwer löslich in Ligroin und Benzol, leichter in Alkohol, Eisessig und Anilin.

b) Darstellung aus 2'-Phenyl-4-oxy-3',4',2,3-chinolinochinolin (III).

Die Aufschlammung von 4 g der Substanz (III) in 100 ccm siedendem Amylalkohol wird mit 7 g metall. Natrium versetzt.

Die weitere Umarbeitung geschieht in analoger Weise, wie oben beschrieben. Man erhält dasselbe Reaktionsprodukt (F. 308—309°).

Analyse: 0·0331 g Subst., 0·0983 g CO₂, 0·0166 g H₂O. — 0·0291 g Subst., 2·29 ccm N (27°, 745 mm).

C₂₂H₁₈ON₂. — Ber. C 80·94, H 5·56, N 8·59. — Gef. C 80·99, H 5·61, N 8·77.

Pikrat, C₂₂H₁₈ON₂·C₆H₂(NO₂)₃·OH, scheidet sich beim Versetzen einer siedenden Lösung von 1 g Substanz (VIII) in 50 ccm Alkohol mit 0·7 g Pikrinsäure aus. Gelbe Säulen, F. 224° u. Zers.

Analyse: 0·0329 g Subst., 3·71 ccm N (20°, 733 mm).

C₂₈H₂₁O₈N₅. — Ber. N 12·62. — Gef. N 12·84.

Die vorstehende Arbeit wurde dank einer Unterstützung seitens des Fundusz Kultury Narodowej im. J. Piłsudskiego ausgeführt.

Kraków. Organ. chemisches Universitätsinstitut.

O widmach pochłaniania biacenu (C₂₄H₁₆) i fluorocyklenu (C₄₈H₂₈).— Sur les spectres d'absorption du biacène (C₂₄H₁₆) et du fluorocyclène (C₄₈H₂₈)¹).

Note

de M^{lle} **B. TWAROWSKA**,

présentée le 7 Février 1938 par M. S. Pieńkowski m. t.

Dans une note précédente nous avons rapporté les résultats de nos recherches sur les spectres de fluorescence des cristaux de biacène et de fluorocyclène²) aux températures de +16° C et —180° C. Dans le cas des cristaux les molécules du corps fluorescent ne sont pas isolées les unes des autres par les molécules du solvant qui permettent la formation des »centres« de fluorescence. Pour les corps à molécules complexes (biacène, fluorocyclène) la déformation du spectre observée à —180° C est plus marquée pour les cristaux que pour la solution d'o-xylène. Les bandes de fluorescence des premières se trouvent dans le domaine des ondes de plus petites fréquences que celles des solutions.

Dans la présente note nous résumons les résultats de nos observations concernant les spectres d'absorption des cristaux et des solutions de biacène et de fluorocyclène de même que les spectres de fluorescence de ces deux substances organiques à l'état de vapeur et le spectre d'absorption du biacène à l'état gazeux.

La molécule de fluorocyclène est formée de deux molécules de biacène moins quatre atomes d'hydrogène. On peut alors supposer dans leurs spectres l'existence d'une certaine analogie.

Appareillage.

Pour l'étude des spectres d'absorption des cristaux et des solutions aux diverses températures nous nous sommes servi d'un dispositif expérimental analogue à celui utilisé dans un travail précédent³).

Pour étudier l'absorption du biacène à l'état gazeux on a chauffé au four électrique des cristaux de cette substance dans un tube en silice de 1 m. de longueur. Une lampe »Vitalux« (Osram) qui donne un spectre continu jusqu'à 2400 Å a servi de source lumineuse.

Les spectres d'absorption étaient photographiés à l'aide de spectrographes à optique en quartz à dispersions diverses: »Pellin« de 16 à 18 Å/mm, ou Hilge *E* de 2 à 4 Å/mm.

Biacène.

Dans le spectre d'absorption de la solution de biacène ^{3,4)} dans l'o-xylène on peut distinguer deux espèces de bandes: 1) des bandes situées entre 4200 Å et 3250 Å et 2) les bandes qui se trouvent dans le domaine des ondes plus courtes et qui correspondent aux bandes d'absorption du naphthalène. L'excitation de la fluorescence n'a lieu que dans le domaine spectral des premières bandes.

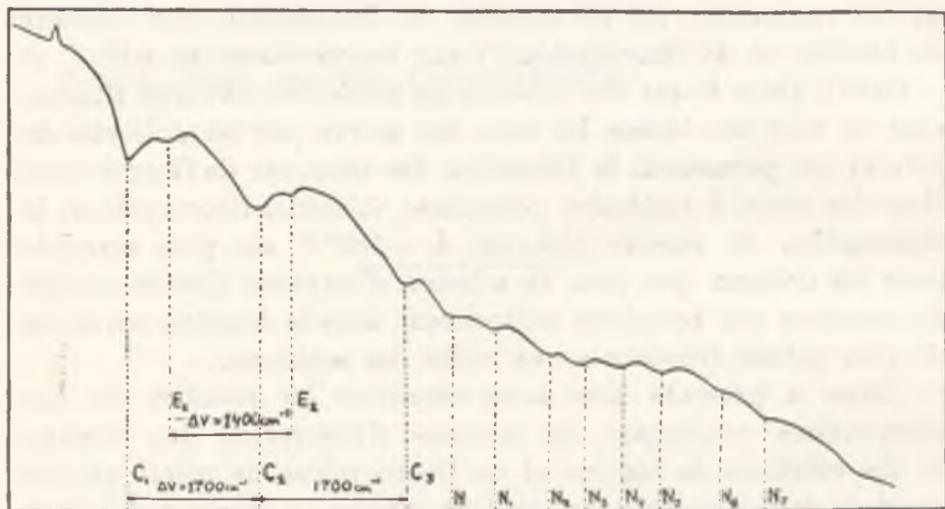


Fig. 1.

En faisant varier la température de +15° C à -180° C nous avons pu mettre en évidence la décomposition des bandes d'absorption larges et floues en de nombreuses bandes étroites. Ces bandes peuvent facilement être classées en 9 groupes superposés, la différence des fréquences pour les bandes d'un même groupe étant constante. Les plus intenses sont les bandes du groupe *C* d'une différence de fréquence de 1700 cm⁻¹ qui correspond à l'oscillation ramanienne de deux atomes de carbone à liaison double *C-C* ⁴⁾.

TABLEAU I.

Longueurs d'ondes des bandes d'absorption du biacène.

	Solution dans l'o-xylène						Vapeur du biacène +250° C			
	-180° C			+16° C			λ	ν	$\Delta\nu$	
	λ	ν	$\Delta\nu$	λ	ν	$\Delta\nu$				
C_1	4080	24500	1700	4050	24600	1100	3740	26700	1700	
C_2	3820	26200		3890	25700					
C_3	3580	27900		3625	27400					
C_4	3380	29600		3440	29100					
E_1	4000	25000	1400	3950—	25200	1200—	3665	27300	1400	
E_2	3780	26400		—4000	26400					
E_3	3600	27800		3780						-1400
E_4	3420	29200		1400						
Cristaux du biacène										
-180° C						+16° C				
λ	ν	$\Delta\nu$	λ	ν	$\Delta\nu$					
4040	24800	1700	4010	24940	1700					
4320	23100		4305	23230						

En comparant les valeurs des différences de fréquences des bandes d'absorption avec les fréquences ramaniennes des diverses molécules (M. Kohlrausch⁵), on peut attribuer ces fréquences aux divers oscillateurs propres de la molécule de biacène de la manière suivante: la fréquence 1400 cm^{-1} au groupe CH_2 , les bandes de ce groupe sont un peu moins intenses que celles du groupe $\text{C}=\text{C}$; la fréquence 1500 cm^{-1} à l'oscillation de déformation du groupe $\text{C}=\text{C}$; 1300 cm^{-1} à l'oscillation de déformation du groupe CH_2 ; 1200 cm^{-1} et 1100 cm^{-1} au groupe $\text{C}-\text{C}$; 500 cm^{-1} à l'oscillation de déformation du biacène.

La fig. 1 représente la courbe d'enregistrement microphotométrique du spectre d'absorption du biacène à l'état gazeux à la température de 250°C . On y voit deux espèces de bandes; des bandes C_1, C_2, C_3, E_1, E_2 de différences de fréquence 1700 cm^{-1} et 1400 cm^{-1} respectivement, et des bandes $N, N_1, N_2, N_3, N_4, N_5, N_6, N_7$ qui correspondent aux groupes naphthaléniques du biacène. Les valeurs numériques des longueurs d'onde et des fréquences pour la vapeur, la solution et les cristaux aux diverses températures sont données au tableau I pour la première espèce de bandes.

On observe un décalage des bandes d'absorption du biacène à l'état gazeux vers les ondes plus courtes par rapport à celles des solutions. Les différences des bandes plus intenses (groupes *C* et *E*) restent les mêmes pour la solution et les cristaux aussi bien à la température de $+16^{\circ}\text{C}$ qu'à la température de l'air liquide, et elles ne changent pas, même à l'état gazeux. Il est donc permis de supposer que l'énergie de l'état électronique de la molécule fluorescente est modifiée, mais que l'énergie d'oscillation reste la même.

Les bandes des autres groupes apparaissent seulement pour la solution à la température de -180°C ⁴⁾. Ceci s'explique par l'action perturbatrice subie par l'augmentation des fluctuations d'énergie intermoléculaire aux températures de $+16^{\circ}\text{C}$ et $+250^{\circ}\text{C}$.

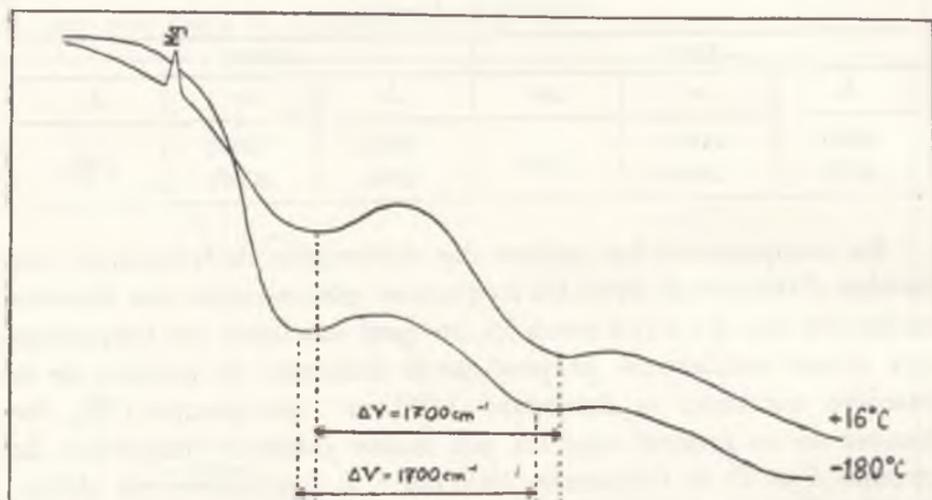


Fig. 2.

Les cristaux de biacène donnent deux bandes d'absorption floues et larges: 4010 \AA et 4305 \AA et le spectre continu du côté des ondes plus courtes. A la température de -180°C la largeur des bandes diminue et les bandes se déplacent vers le rouge: 4040 \AA et 4320 \AA (fig. 2).

Les longueurs d'onde des bandes naphthaléniques ne sont pas sensiblement modifiées. La solution donne trois bandes, la vapeur 8 bandes naphthaléniques, correspondant aux bandes des cristaux et de la vapeur du naphthalène pur étudié par M. Sechan ⁶⁾. On

pourrait dire que l'anneau naphthalénique possède de fortes liaisons intermoléculaires.

TABLEAU II.

Longueurs d'ondes des bandes naphthaléniques dans l'absorption.

	Vapeur du biacène			Solution du biacène +16° C	Naphtalène pur *)	Vapeur *) de naphtalène
	λ	ν	$\Delta\nu$	λ	λ	λ
N	3260	30700	300	—	3270	—
N_1	3225	31000	400	3235	3220	—
N_2	3180	31400	400	—	3180	3190
N_3	3140	31800	300	3138	3130	3145
N_4	3115	32100	400	—	—	3120
N_5	3080	32500	300	3075	3090	3085
N_6	3050	32800	350	—	3045	3055
				—	—	3035
N_7	3015	33150		—	—	3015

Les bandes de fluorescence du biacène à l'état gazeux sont très floues et leurs maxima (4590, 4260, 4090 Å) sont déplacés vers le violet par rapport à ceux de la solution.

Fluorocyclène.

La vapeur de fluorocyclène donne aussi une faible fluorescence; les bandes sont très larges et floues et leurs maxima (4550, 4310 et 4090 Å) sont déplacés vers les ondes plus courtes par rapport à ceux de la solution.

M^{lle} Makowiecka ¹⁾ a étudié les spectres d'absorption des solutions de fluorocyclène dans divers solvants à la température de chambre. Elle a mis en évidence deux espèces de bandes: 1) des bandes du côté des ondes plus longues; 2) des bandes correspondant aux groupes du naphthalène. L'excitation de la fluorescence n'a lieu que dans le domaine spectral des premières bandes.

En employant des spectrographes à dispersion plus grande, on peut mettre en évidence de nouvelles bandes d'absorption de

*) Nombres fournis par M. Sechan ⁶⁾.

la solution de fluorocyclène dans l'o-xylène à la température de $+16^{\circ}\text{C}$ (fig. 3).

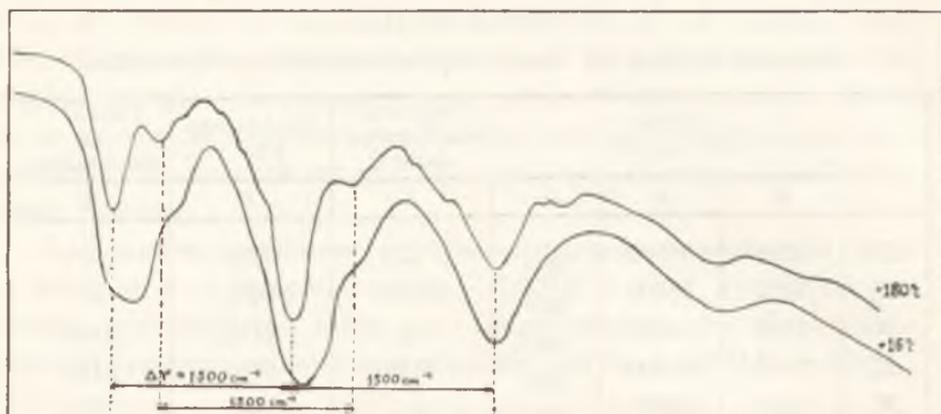


Fig. 3.

Les bandes plus intenses possèdent les mêmes longueurs que les bandes des groupes *C* et *E* de la solution de biacène à la température de -180°C . A la température de l'air liquide les bandes de la solution de fluorocyclène dans l'o-xylène se divisent en plusieurs bandes étroites, mais elles ne sont pas plus nombreuses que pour le biacène. Elles se laissent facilement classer en groupes superposés, les différences des fréquences restant les mêmes pour chaque groupe.

La différence de fréquence 1500 cm^{-1} des groupes de bandes les plus intenses correspond à l'oscillation de déformation de deux atomes de carbone à liaison $\text{C}=\text{C}$. Les bandes de biacène qui ont cette fréquence propre sont moins marquées. On peut attribuer ainsi les autres différences de fréquences: la fréquence 1700 cm^{-1} à l'oscillation du groupe $\text{C}=\text{C}$; 1100 cm^{-1} au groupe $\text{C}-\text{C}$. La fréquence propre 1400 cm^{-1} n'apparaît pas dans le spectre du fluorocyclène à -180°C ; elle correspond à l'oscillation du groupe CH_2 qui est absent de cette molécule.

Les bandes d'absorption des cristaux de fluorocyclène sont très larges et floues; nous n'observons qu'un spectre continu s'étendant de 6515 \AA vers les ondes plus courtes à la température de $+16^{\circ}\text{C}$; une bande 4310 \AA apparaît dans le spectre à -180°C .

TABLEAU III.

Longueurs d'ondes des bandes d'absorption du fluorocyclène.

Solution à -180°C					Solution à $+16^{\circ}\text{C}$			
		λ	ν	$\Delta\nu$		λ	ν	$\Delta\nu$
Fréquence 1500 cm^{-1}					Fréquence 1700 cm^{-1}			
Absorption	$0' \rightarrow 2'$	3670	27300	1500	C_1	4080	24500	1700
	$1'$	3870	25800		C_2	3820	26200	
	$0'$	4110	24300	1500	C_3	—	—	2.1700
Fluorescence				2.1480	C_4	3380	29600	
	$0'' \rightarrow 2'$	4690	21330	1510	Fréquence 1400 cm^{-1}			
	$3'$	5045	19820		E_1	3990	25000	1400
	$4'$	5450	18350		E_2	3790	26400	
Fréquence 1500 cm^{-1}					E_3	—	—	2.1400
Absorption	$0' \rightarrow 1''$	3750	26700	1500	E_4	3425	29200	
	$0''$	3970	25200		Fréquence 1200 cm^{-1}			
Fluorescence				1450		4030	24800	1200
	$0' \rightarrow 1'$	4210	23750	1580		3845	26000	
	$2'$	4510	22170				3680	27200
Fréquence 1700 cm^{-1}								1100
Absorption	$0' \rightarrow 1''$	3765	26600		3635	28150		
	$1''$	3806	26400					
	$0''$	4015	24900					
	$0''_1$	4050	24700					
Fréquence 1600 cm^{-1}								
Absorption	$0' \rightarrow 1''$	3940	25400	1600				
	$0''$	3710	27000					
Fréquence 1100 cm^{-1}								
Absorption	$0' \rightarrow 1''$	3585	27900	1100				
	$0''$	3450	29000					
		3570	27950					

Remarques générales.

En nous basant sur les résultats qui précèdent nous pouvons supposer l'existence de différentes oscillations propres des molécules de biacène et de fluorocyclène. Un schéma des niveaux probables des vibrations du biacène a été donné dans une note précédente ⁴⁾. La fig. 4 donne un schéma analogue pour la molécule de fluorocyclène. Nous admettons un niveau pour l'état normal ⁴⁾ et 6 groupes de niveaux des vibrations à l'état d'excitation.

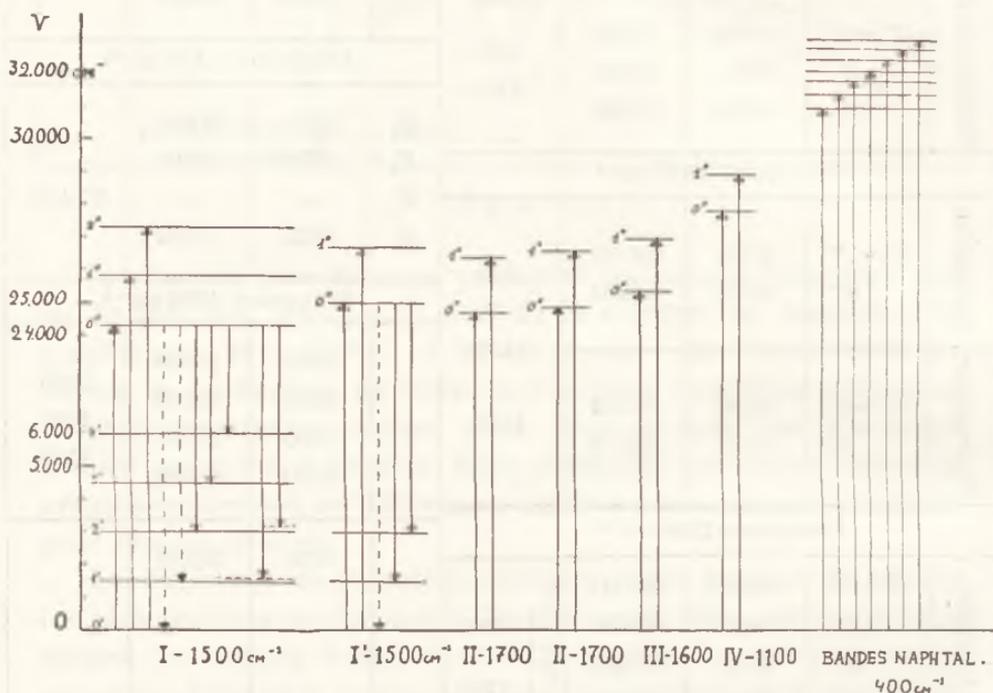


Fig. 4.

Le groupe I contient trois bandes d'absorption: $0' \rightarrow 0''$, $0' \rightarrow 1''$, $0' \rightarrow 2''$, et 5 bandes de fluorescence de même oscillation propre 1500 cm^{-1} ; le groupe I' deux bandes d'absorption et deux bandes de fluorescence. Les groupes II, II', III et IV contiennent seulement des bandes d'absorption. Les bandes de fluorescence correspondent sur ce schéma aux passages des niveaux $0''$ de l'état excité aux divers niveaux de l'état normal. Bien entendu le schéma présenté ici doit être considéré comme un des schémas possibles.

Les niveaux des bandes naphthaléniques sont situés plus haut. Le naphthalène fluorisant à l'état pur, on peut supposer qu'il fluorise également dans la molécule de fluorocyclène, mais que ses bandes de fluorescence sont situées dans le domaine des bandes d'absorption du fluorocyclène; de la sorte la fluorescence du naphthalène pourrait être réabsorbée et donnerait une très faible fluorescence de la molécule de fluorocyclène à cause des grandes pertes d'énergie survenant au cours de cette transformation *).

A la température de chambre les bandes deviennent plus larges et plus floues et la position des maxima d'intensité des bandes obtenues dans le spectre résultent d'une superposition des nombreuses bandes faibles sur les bandes les plus intenses. Ceci se manifeste par un décalage des bandes d'absorption vers les ondes plus courtes à la température de $+16^{\circ}\text{C}$.

En comparant les fréquences propres des molécules de biacène et de fluorocyclène on remarque une certaine analogie. Il y a des fréquences communes: 1700, 1500, 1100 cm^{-1} , mais le rapport d'intensité des bandes est différent. Pour le biacène les bandes correspondant à l'oscillation $C=C$ (1700 cm^{-1}) sont les plus marquées; pour le fluorocyclène elles ont une intensité plus faible que les bandes correspondant à l'oscillation de déformation du même groupe $C=C$ (1500 cm^{-1}). On pourrait supposer que la molécule du fluorocyclène favorise cette oscillation.

La fréquence propre du groupe CH_2 n'apparaît pas dans le spectre du fluorocyclène qui ne contient pas ce groupe.

Nous voyons par cet exemple comment la connaissance des spectres d'absorption et de fluorescence des solutions des colorants organiques à la température de -180°C peut donner dans certains cas des renseignements sur la structure énergétique des molécules fluorescentes.

Je tiens à remercier très sincèrement M. le Professeur Dr. S. Pienkowski pour les précieux conseils qu'il a bien voulu me prodiguer au cours de ce travail.

*) M^{lle} Z. Lewkowitz a observé de visu une très faible fluorescence de la solution de biacène excitée dans le domaine des bandes naphthaléniques.

Bibliographie.

- 1) K. Dziewoński et ses collaborateurs. Bull. Acad. Pol. 1914, 1915, 1925, 1937.
 - 2) B. Twarowska. Acta Phys. Pol. IV, 357, 1936.
 - 3) B. Twarowska. Acta Phys. Pol. II, 243 et 273, 1934.
 - 4) B. Twarowska. Acta Phys. Pol. III, 401 1934.
 - 5) Kohlrausch. Der Smekal Raman Effekt. 1931.
 - 6) Sechan. Proc. of Ind. Acad. of Scien. III, 148, 1936.
 - 7) M. Makowiecka. Acta Phys. Pol. II, 357, 1934.
-

Oznaczenie wielkości cząsteczki ze stałej dializy. — Bestimmung der Molekulargröße aus der Dialysenkonstante.

Note

de M. W. NOWATKE

présentée le 7 Mars 1938 par M. M. Centnerszwer m. t.

1. Abhängigkeit der Diffusionskonstante von der Teilchengröße, vom Molekulargewicht und von der Atomzahl des Moleküls einer chemischen Verbindung.

Schon sehr früh wurde vermutet, daß das Diffusionsvermögen irgendwie mit der Teilchengröße zusammenhängt. Die klassische Unterscheidung zwischen kolloiden und molekulardispersen Lösungen auf Grund ihres Diffusionsvermögens war zu Graham's Zeiten eine halbquantitative oder relative Kennzeichnung der Stoffe. Erst auf Grund der kinetischen Diffusionstheorie von Einstein und Smoluchowski konnte die quantitative Beziehung zwischen absoluter Teilchengröße und absolutem Wert der Diffusionskonstante ermittelt werden. Nach A. Einstein¹⁾ gilt auf Grund kinetischer und hydrodynamischer Betrachtungen die Gleichung:

$$K = \frac{RT}{N} \frac{1}{6\pi\eta r} \quad (1)$$

worin K — die Diffusionskonstante, R — die Gaskonstante, T — die Temperatur in abs. Zählung, N — die Avogadro'sche

¹⁾ A. Einstein, Ann. d. Phys., (4) **17**, 549 (1905); **19**, 371 (1906); Z. Elektrochem., **13**, 41 (1907); **14**, 235 (1908).

Zahl, η — die innere Reibung des Lösungsmittel und r — den Radius des Teilchens bezeichnen.

Zu entsprechenden Beziehungen kommen M. Smoluchowski¹⁾ und W. Sutherland²⁾.

Aus der Gleichung (1) geht hervor, daß:

$$K \cdot r = \text{const.} \quad (2)$$

Zahlreiche Untersuchungen sind im Laufe der Zeit in wässrigen und nichtwässrigen Lösungen ausgeführt worden³⁾. Die Versuche zeigten, daß die Einstein'sche Beziehung für die Diffusion molekulardisperser Lösungen im idealen Fall gilt⁴⁾. Sie gilt für verdünnte Lösungen in einem in jeder Hinsicht indifferenten Medium und für nicht allzu kleine, annähernd kugelförmige Teilchen⁵⁾.

Aus der Diffusion vieler organischer Farbstoffe wurde ihre Teilchengröße bestimmt⁶⁾. Zur Bestimmung der Teilchengröße wurde auch die Diffusionsmethode in Gallerten gewählt. Diese Methode ist, trotz großer Ungenauigkeiten, die einfachste, besonders für Farbstoffe⁷⁾.

Verschiedentlich wurden empirisch gefundene Beziehungen zwischen dem Diffusionskoeffizienten und dem Molekulargewicht oder der Atomzahl aufgestellt.

Man fand, daß das Produkt aus dem Diffusionskoeffizienten

¹⁾ M. Smoluchowski, Ann. d. Phys., (4) **21**, 756 (1906).

²⁾ Sutherland, Phil. Mag., **9**, 781 (1905).

³⁾ F. V. Hahn, Dispersoidanalyse, Dresden u. Leipzig 1928. Th. Svedberg, Z. phys. Chem., **67**, 105 (1909); **76**, 145 (1911); E. Cohen u. H. R. Bruins, Z. physik. Chem., **103**, 404 (1923).

⁴⁾ R. O. Herzog, R. Illig u. H. Kudar, Z. phys. Chem., **167**, 329, (1934).

⁵⁾ G. E. Muchin u. G. P. Faermann, Z. physik. Chem., **121**, 180, (1926).

⁶⁾ Literatur: W. Schramek u. E. Götte, Kolloid.-Beih., **34**, 218 (1932); A. Lottermoser, Melliand Textilber, **14**, 352, 409 u. 460 (1933).

⁷⁾ H. de Vries, Maandblatt vor Natuurwetensch., **9**, 118 (1886); F. Voigländer, Z. phys. Chem., **3**, 316 (1889); R. O. Herzog u. A. Polotzky, Z. phys. Chem., **87**, 449 (1914); J. Traube u. M. Shikate, Kolloid.-Z., **32**, 313 (1923).

K und der Wurzel aus dem Molekulargewicht M konstant ist¹⁾:

$$K\sqrt{M} = \text{const.} \quad (3)$$

Weiterhin stellte Gapon²⁾ fest, daß das Produkt aus der freien Diffusionskonstante K eines Stoffes in Wasser und der Quadratwurzel aus der Atomzahl n der diffundierenden Moleküle für viele Stoffe eine Konstante ist:

$$K\sqrt{n} = \text{const.} \quad (4)$$

Diese Erkenntnis legt die Frage nahe, ob der Dialysenkoeffizient, der sich ja experimentell einfach und in kurzer Zeit mit großer Genauigkeit bestimmen läßt, nicht etwa auch zur Bestimmung der Diffusionskonstante sowie zur Molekulargrößenbestimmung herangezogen werden könnte.

2. Dialysenkonstante und Diffusionskonstante.

Historisch war die Dialyse das erste Verfahren, nach welchem es gelang, kolloide und molekular-disperse Lösungen zu unterscheiden. Seit Graham spricht man von einer Dialyse in dem Falle, wenn zwei verschieden konzentrierte Lösungen eines Stoffes vorliegen, die durch eine poröse Wand (Membran) getrennt sind, wobei der gelöste Stoff in der Richtung des abnehmenden Konzentrationsgefälles durch die Zwischenräume (Poren) der Wand hindurchtritt.

Die Dialysenkonstante entspricht weitgehend der Konstante der freien Diffusion. Im Gegensatz zu dieser ist sie aber, bei gegebener Temperatur, nicht nur von den Eigenschaften des gelösten Stoffes und des Lösungsmittels abhängig, sondern auch von der Kapillarstruktur und den Eigenschaften der porösen Wand. Sofern aber der dialysierende Stoff in dem Kapillarsystem keine räumlichen oder adsorptiven Behinderungen erfährt, so muß

¹⁾ G. Hüfner, Ann. d. Phys., (3) **60**, 134 (1897); H. Euler, Ann. d. Phys., (3) **63**, 272 (1897); S. U. Pickering, Philos. Magaz., (5) **35**, 127 (1893); R. O. Herzog, Biochem. Z., **11**, 172 (1908); L. W. Öholm, Z. phys. Chem., **70**, 378 (1910); R. O. Herzog u. A. Polotzky, a. a. O.; G. Jander u. A. Winkel, Z. phys. Chem., **149**, 97 (1930); G. Jander u. K. F. Jahr, Kolloid.-Beih., **43**, 345 (1936).

²⁾ E. N. Gapon, Z. anorg. allgem. Chem., **168**, 125 (1928).

die von diesen Einwirkungen freie Dialysenkonstante δ der freien Diffusionskonstante K proportional sein:

$$\delta_1 : \delta_2 = K_1 : K_2 \dots \quad (5)$$

Von E. Manegold¹⁾ ist der Zusammenhang zwischen Dialyse, Diffusion und Membranstruktur eingehend theoretisch und experimentell studiert worden. In früheren Arbeiten²⁾ des Verfassers wurde die Übereinstimmung der Zahlenwerte der Diffusionskonstante aus Dialysenmessungen mit denjenigen aus anderen Messungen festgestellt und es wurde darauf hingewiesen, daß die Messungen der Dialyse ein vollständig getreues Bild der Diffusion der untersuchten Substanzen ergeben.

Von Wichtigkeit ist die von J. H. Northrop und M. L. Anson³⁾ ausgearbeitete Diffusionsmethode, bei der die Lösung des zu untersuchenden Stoffes durch eine grobporöse, gefrittete Glasfilterplatte vom Lösungsmittel getrennt ist. Da die Geschwindigkeit der Dialyse der Diffusionsgeschwindigkeit proportional ist, berechneten sie die Diffusionskonstante einiger Proteine (in bezug auf HCl oder NaCl). Aus der Diffusionskonstante ergibt sich nach der Einstein'schen Gleichung (1) die Molekulargröße. Die erhaltenen Werte liegen jedoch viel höher, als die aus dem osmotischen Druck und aus der Sedimentationsgeschwindigkeit ermittelten⁴⁾. Eingehende Versuche mit einer derartigen Anordnung sind von J. W. Mc Bain und T. H. Liu sowie von anderen Autoren⁵⁾ ausgeführt worden.

Die Methodik der Bestimmung des Dialysenkoeffizienten ist bei kurzer Versuchsdauer viel einfacher als die des Diffusionskoeffizienten.

¹⁾ E. Manegold, *Kolloid.-Z.*, **49**, 372 (1929); E. Manegold u. K. Viets, *Kolloid.-Z.*, **56**, 7 (1931).

²⁾ W. Nowatke, *Kron. Farm.*, **34**, 323, 341, 359 u. 385 (1935); *Kolloid.-Z.*, **75**, 269 (1936); *Roczniki Chem.* **16**, 49 (1936); **16**, 431 (1936).

³⁾ J. H. Northrop u. M. L. Anson, *Journ. gen. Physiol.*, **12**, 543 (1929).

⁴⁾ M. L. Anson u. J. H. Northrop, *Journ. gen. Physiol.*, **20**, 575 (1937).

⁵⁾ J. W. Mc Bain u. T. H. Liu, *Journ. Am. chem. Soc.*, **53**, 59 (1931); J. W. Mc Bain, C. R. Dawson u. H. A. Barker, *Journ. Am. chem. Soc.*, **56**, 1021 (1934); W. E. Lepeschkin, *Journ. Phys. Chem.* **36**, 2625 (1932); M. E. L. Mc Bain, *Journ. Am. chem. Soc.*, **55**, 545 (1933); F. Nord u. F. E. M. Lange, *Naturwiss.* **23**, 722 (1935); K. Zeile, *Biochem. Z.* **285**, 347 (1935); F. E. M. Lange u. F. Nord, *Biochem. Z.*, **278**, 173 (1935); **281**, 444 (1935); F. Erbe, *Kolloid.-Z.*, **73** 1 (1935).

3. Dialysenkonstante und Molekulargewicht.

Die Berechnung des Molekulargewichtes M aus dem Dialysenkoeffizienten δ erfolgt nach Brintzinger¹⁾, ähnlich wie bei der Diffusion, auf Grund der empirischen Beziehung:

$$\delta\sqrt{M} = \text{const.} \quad (6)$$

Das Molekulargewicht M_2 einer unbekanntes Substanz mit der Dialysenkonstante δ_2 kann ermittelt werden, indem es auf das Molekulargewicht einer bekannten Substanz (Bezugssubstanz oder Bezugssion) mit der Dialysenkonstante δ_1 , deren Molekulargröße M_1 gesichert ist, bezogen wird. Gleichung (6) ist unlängst von S. Mijamoto²⁾ theoretisch begründet worden.

H. Brintzinger und Mitarbeiter³⁾ haben die Dialysenmethode im wesentlichen benutzt, um die Lösungszustände zahlreicher anorganischer, ionogener Systeme (z. B. Komplexverbindungen) in bezug auf Dispersionsgrad, Hydratation u. a. zu charakterisieren. Bei diesen Untersuchungen wurden Zellulosemembranen (Zellophan bzw. Kuprophan) verwendet.

Es ist weiter zu beachten, daß bei organischen Molekülen außer den Molekulargewichten auch noch die Struktur derselben auf die Diffusionsgeschwindigkeit von Einfluß ist und somit auch den Dialysenkoeffizienten beeinflußt. Es wurden von Brintzinger und Beier⁴⁾ bei einfachen, organischen Molekülen, sowie von Klages⁵⁾ bei Alkoholen, Zuckern und Methylzuckern der Einfluß der Molekülstruktur auf »const.« festgestellt. Daher dürfen nur ähnlich gebaute Moleküle miteinander verglichen werden.

In der letzten Zeit haben W. Rathje, K. Hess und M. Ulmann⁶⁾ auf Grund der Dialysengeschwindigkeit nach H. Brintzinger gezeigt, daß bei großen Konzentrationsdifferenzen die Dialysenkoeffizienten zunehmen (scheinbare Abnahme des Mole-

¹⁾ H. Brintzinger u. W. Brintzinger, Z. anorg. allgem. Chem., **196**, 33 (1931); Naturwiss., **18**, 354 (1930).

²⁾ S. Mijamoto, Kolloid.-Z., **74**, 194 (1936).

³⁾ H. Brintzinger und Mitarbeiter, Zahlreiche Arbeiten in Z. anorg. allgem. Chem., 1929–1937.

⁴⁾ H. Brintzinger u. H. G. Beier, Z. anorg. allgem. Chem., **224**, 325 (1935).

⁵⁾ F. Klages, A., **520**, 71 (1935).

⁶⁾ W. Rathje, K. Hess u. M. Ulmann, Ber., **70**, 1403 (1937).

kulargewichts mit zunehmender Konzentration), wie auch, daß bei gleichen Konzentrationsdifferenzen mit zunehmender Konzentration eine Abnahme des Dialysenkoeffizienten erfolgt, was man auf eine Zunahme der Molekulargröße mit der Konzentration (Komplexbildung, Molekülassoziation) zurückführen dürfte.

H. und W. Brintzinger¹⁾ stellten fest, daß der Dialysenkoeffizient mit zunehmender Verdünnung sehr langsam kleiner zu werden scheint. Schon früher beobachtete Öholm²⁾, daß die Diffusionskoeffizienten mit der Verdünnung stark steigen.

Eine Abnahme des Diffusionskoeffizienten mit zunehmender Konzentration erklärten M. Taniguchi und I. Sakurada³⁾ durch Versuchsfehler (Vermischung der Flüssigkeit) und stellten fest, daß die Versuchsfehler bei hoher Viskosität des Diffusionsmediums sogar in schwachen Konzentrationen nicht mehr so groß sind.

Von Wichtigkeit ist die Frage, ob die Dialysenmethode auch in ihren apparativen Grundlagen einer Kritik standhält. Bei der Auswertung von Dialysenversuchen ist es notwendig, die Permeabilität der verwendeten Membranen zu kennen, da man im Falle schlechter Durchlässigkeit für bestimmte Moleküle und Molekulargrößen infolge der Osmose u. a. schwankende Werte für »const.« erhält. Die Tatsache, daß bei Verwendung leicht durchlässiger Membranen die Dialysenkonstante der Diffusionskonstante entspricht, ermöglicht in vielen Fällen die Dialyse an Stelle der Diffusion zur Bestimmung des Molekulargewichtes zu verwenden.

Die weitere Behandlung des Problems der Dialyse zwingt zur Beantwortung der Frage, ob die Dialysenkonstante nicht etwa auch zur Bestimmung der Teilchengröße und der Atomzahl der Moleküle herangezogen werden könnte, ähnlich wie das mit befriedigendem Erfolg mit dem Diffusionskoeffizienten ausgeführt worden ist.

4. Versuchsanordnung.

Zur Bestimmung der Dialysenkonstante der untersuchten Substanzen benutzte ich die in den früheren Arbeiten⁴⁾ beschriebene Apparatur.

¹⁾ H. Brintzinger u. W. Brintzinger, a. a. O.

²⁾ L. W. Öholm, Z. phys. Chem., **50**, 309 (1904); **70**, 378 (1910).

³⁾ M. Taniguchi u. I. Sakurada, Journ. chem. Ind., Japan, **38**, 242 B. (1935).

⁴⁾ W. Nowatke, a. a. O.

Der in einem Thermostat befindliche Dialysenapparat besteht aus zwei durch eine Membran getrennten Glasgefäßen. Das Lösungsgefäß ist mit dem Trog eines Pulfrichrefraktometers verbunden. Auf diese Weise kann man bequem das Fallen der Konzentration der untersuchten Lösung beobachten, ohne auch nur einen Tropfen zu verlieren. Durch das äußere Gefäß des Dialysators fließt ständig destilliertes Wasser, wodurch die Gleichung zur Berechnung der Dialysenkonstante vereinfacht wird.

Bei meinen Untersuchungen waren folgende Werte konstant: Membranfläche $F = 42.8 \text{ cm}^2$. Lösungsvolumen $V_i = 0.135$ Liter, Temperatur $18^\circ (\pm 0.1^\circ)$. Zur Darstellung von gleichmäßigen Kollodiummembranen wurde eine Maschine benutzt, die nach einem Maschinenmodell von Florence¹⁾ konstruiert war. In den Zylinder der Maschine wurden 40 cm^3 Kollodiumwolllösung (5 g Kollodiumbaumwolle + 50 g abs. Alkohol + 50 g Äther + 5 ccm dest. Wasser) eingegossen und 60 Liter trockene Luft mit einer Geschwindigkeit 2 Liter pro Minute hindurchgepreßt. Die Membrandicke betrug $d = 0.0158 \text{ cm}$, ihr Wassergehalt $W = 0.910 \text{ cm}^3$.

Die zu den Dialysenmessungen verwendeten Substanzen (der F-ma Dr. T. Schuchardt) wurden auf Reinheit geprüft. Die Konzentration der untersuchten wässrigen Lösungen war: für Acetamid, Harnstoff, Glykol, Äthylurethan und Glyzerin 0.5 Mol, für Raffinose 0.1 Mol, für weitere Substanzen²⁾ 0.25 Mol.

Zur Berechnung der Dialysenkonstante δ benutzte ich die Gleichung von Manegold³⁾:

$$\delta = \frac{3316 \cdot V_i}{F \cdot t} (\log C_i^0 - \log C) \dots \quad (7)$$

wo: V_i — Volumen der Lösung in Liter, C_i^0 — Konzentration der Lösung zu Beginn der Dialyse ($t = 0$), C_i — Konzentration der Lösung in der Zeit t (Konzentration in Molen pro Liter). t — Zeit in Minuten, F — Membranfläche in cm^2 bedeutet.

Die Dialysenkonstante δ bezeichnet die Stoffmenge in Grammolekülen pro Liter, die in 24 Stunden durch 1 cm^2 der Membran bei gegebener Temperatur hindurchdialysiert, wenn das Konzentrationsgefälle längs der Membran 1 Mol pro Liter beträgt. Die Dialysenkonstante δ bei gegebener Temperatur ist charakteristisch für die vorliegende Membran und die dialysierende Substanz.

¹⁾ G. Florence, Bull. Soc. Chim., **51**, 72 (1932); W. Nowatke, a. a. O.

²⁾ Vergleich die weiter angeführte Tabelle I.

³⁾ E. Manegold, a. a. O.; E. Manegold u. K. Viets, a. a. O.

Aus der Dialysenkonstante δ kann man nach folgender Gleichung von Manegold¹⁾ die Diffusionskonstante K (für $W = 0.800 - 0.910$) berechnen:

$$K = 3 \frac{\delta \cdot d}{W} \dots \quad (8)$$

Ich benutzte diese Gleichung, um die Zahlenwerte K^{180} aus der Dialyse der hier untersuchten Lösungen reiner Substanzen zu berechnen. Die berechneten Werte sowie die Daten aus Landolt-Börnstein's²⁾ Tabellen sind in der nebenstehenden Tabelle I zusammengestellt.

Außerdem berechnete ich nach Brintzinger das Produkt aus der Dialysenkonstante und der Quadratwurzel aus dem Molekulargewicht. Ähnlich wurde der entsprechende Wert für $K\sqrt{M}$ erhalten.

5. Untersuchungsergebnisse.

Aus den vorigen Überlegungen folgt, daß zwischen den Dialysenkoeffizienten und den Diffusionskoeffizienten einfache Beziehungen bestehen und daß insbesondere bei Benutzung leicht durchlässiger Membranen die Dialysenkoeffizienten den Diffusionskoeffizienten direkt proportional sind. Aus dem Dialysenkoeffizienten δ läßt sich daher die Anzahl der Atome n des Moleküls, wie bei der Diffusion, auf Grund der empirischen Beziehung errechnen:

$$\delta\sqrt{n} = \text{const.} \quad (9)$$

Ähnlich kann man eine entsprechende Beziehung zwischen der Dialysenkonstante δ und dem Radius des Teilchens r aufstellen:

$$\delta \cdot r = \text{const.} \quad (10)$$

Die aus den Dialysenmessungen der 21 untersuchten Substanzen erhaltenen Werte sind in Tabelle I angegeben.

Man ersieht aus derselben, daß die aus der Dialysenkonstante berechneten Zahlenwerte der Diffusionskonstante K^{180} mit den von Landolt-Börnstein angegebenen Daten übereinstimmen.

¹⁾ E. Manegold, a. a. O.

²⁾ Landolt-Börnstein, W. A. Roth u. K. Scheel, I. 246 (1923); Erg., II. 189 (1931); Erg., III. 246 (1935).

TABELLE I.

 $d = 0.0158 \text{ cm}$ $W = 0.910 \text{ cm}^3$

Substanz	M	$\delta \cdot 10^{13}$	$K^{18^\circ} \cdot 10^3$		$\delta \sqrt{M} \cdot 10^3$	$K \sqrt{M} \cdot 10^3$	n	$\delta \sqrt{n} \cdot 10^3$	$K \sqrt{n} \cdot 10^3$	r Å	$\delta \cdot r \cdot 10^3$	K · r · 10 ³
			Landolt-Hörnstein	berechnet								
0.5 Mol Acetamid	59.017	17.23	0.898	0.897	132.4	6.90	9	51.7	2.69	—	—	—
0.5 Mol Harnstoff	60.047	18.45	0.986	0.961	142.9	7.66	8	52.1	2.79	1.7	31.4	1.68
0.5 Mol Glykol	62.047	16.87	—	0.879	132.9	—	10	53.3	—	—	—	—
0.5 Mol Urethan	89.063	14.21	0.75	0.741	134.1	7.07	13	51.2	2.70	—	—	—
0.5 Mol Glycerin	92.082	13.81	0.67	0.719	132.5	6.48	14	51.6	2.53	2.55	35.2	1.73
0.25 Mol Resorcin	110.047	12.97	0.652	0.676	136.1	6.84	14	48.5	2.44	2.85	36.9	1.85
0.25 Mol Hydrochinon	110.047	12.98	0.665	0.676	136.2	6.97	14	48.6	2.49	2.7	35.1	1.79
0.25 Mol Erythrit	122.078	11.86	—	0.617	131.1	—	18	49.8	—	—	—	—
0.25 Mol Asparagin	132.078	11.95	—	0.623	137.3	—	17	49.2	—	—	—	—
0.25 Mol Urotropin	140.126	11.24	—	0.586	133.1	—	22	52.7	—	—	—	—
0.25 Mol Arabinose	150.078	10.87	0.552	0.566	133.2	6.76	20	48.6	2.47	—	—	—
0.25 Mol Rammose	164.091	10.55	—	0.537	135.1	—	23	50.5	—	—	—	—
0.25 Mol Glukose	180.091	10.01	0.19	0.521	134.3	6.57	24	49.0	2.40	3.4	34.0	1.67
0.25 Mol Galaktose	180.091	10.15	—	0.529	136.2	—	24	49.7	—	—	—	—
0.25 Mol Mannit	182.109	9.98	0.485	0.520	134.7	6.55	26	50.9	2.47	3.6	35.9	1.74
0.25 Mol Antipyrin	188.110	9.28	0.48	0.483	127.3	6.58	26	47.3	2.45	—	—	—
0.25 Mol Pyramidon	231.157	8.18	—	0.426	124.4	—	34	47.7	—	—	—	—
0.25 Mol Rohrzucker	342.172	7.46	0.368	0.389	138.0	6.81	45	50.0	2.46	4.9	36.5	1.74
0.25 Mol Milchzucker	342.172	7.45	0.35	0.388	137.8	6.47	45	49.9	2.35	—	—	—
0.25 Mol Maltose	342.172	7.36	0.35	0.383	136.2	6.47	45	49.4	2.35	4.9	36.1	1.71
0.1 Mol Raffinose	504.250	6.13	0.308	0.319	137.6	6.91	66	49.8	2.50	5.5	33.7	1.69

Vergleicht man die Werte für $\delta\sqrt{M}$ mit den entsprechenden für $\delta\sqrt{n}$ und $\delta \cdot r$ berechneten Werten, so fällt eine ähnliche Streuung auf. Vergleicht man dagegen ähnlich gebaute Stoffe, so läßt sich eine bemerkenswerte Übereinstimmung der betreffenden Werte für »const.« feststellen. Dasselbe Verhalten zeigt das Produkt $K\sqrt{M}$, $K\sqrt{n}$ und $K \cdot r$. Die aus den Diffusionskoeffizienten ermittelten Konstanten sind wesentlich schlechter als die entsprechenden, aus den Dialysenkoeffizienten berechneten Werte »const.«. Vielleicht bessert sich das, wenn man unter denselben Bedingungen und bei gleicher molarer Konzentration bestimmte K -Werte einsetzt.

Auffallend wurden etwas höhere $\delta\sqrt{M}$ -Werte für Harnstoff, dagegen niedrigere Werte für Pyramidon und Antipyrin erhalten. Ferner wurden sichtlich niedrigere $\delta\sqrt{n}$ -Werte für Pyramidon und Antipyrin, höhere für Glykol, Urotropin und Harnstoff gefunden. Weiterhin zeigt das Produkt $\delta \cdot r$ eine gute Übereinstimmung. Die Radien der Teilchen, die der Literatur¹⁾ entnommen sind, wurden aus den Diffusionsmessungen erhalten. Die Übereinstimmung der Zahlenwerte für die Diffusionskonstante mit den von Landolt-Börnstein angegebenen Zahlen, sowie die gute Konstanz des Produktes $\delta\sqrt{M}$, $\delta\sqrt{n}$, und $\delta \cdot r$ beweist, daß bis zur Molekulargröße der Raffinose keine Diffusionsbehinderung in dem Hohlraumssystem der Kollodiummembran stattfindet.

Zum Vergleich meiner Daten wurde die Tabelle von Brintzinger und Beier²⁾ herangezogen. Die Verfasser untersuchten verschiedenartige und isomere, nichtdissoziierte, organische Verbindungen mit Hilfe der Dialysenmethode. Als Membranen verwendeten sie Kuprophan; die Konzentration der Lösung betrug $c^0 = 0.01$ Mol, Temperatur = 18°. Die Dialysengeschwindigkeit definieren sie durch den Dialysenkoeffizienten λ , der nach Multiplikation mit $24 \cdot 10^{-3}$ in die von mir benutzte Dialysenkonstante δ übergeht.

Die r -Werte wurden von W. Herz³⁾ aus der Oberflächenspannung und Verdampfungswärme berechnet, die K -Werte wur-

¹⁾ L. W. Öholm, Z. phys. Chem., **50**, 309 (1904); **70** 378 (1909); Meddel. f. Vetenskapsakad. Nobelinst., **2**, Nr. 23 (1912), Nr. 30, (1913); Th. Svedberg, Z. phys. Chem., **76**, 145 (1911); M. Taniguchi u. I. Sakurada, a. a. O.

²⁾ H. Brintzinger u. H. G. Beier, a. a. O.

³⁾ W. Herz, Z. Elektrochem., **21** 373 (1915).

TABELLE II.

Substanz	M	$\delta^{10^\circ} \cdot 10^3$	$K^{10^\circ} \cdot 10^3$	$\delta \sqrt{M} \cdot 10^3$	$K \sqrt{M} \cdot 10^3$	n	$\delta \sqrt{n} \cdot 10^3$	$K \sqrt{n} \cdot 10^3$	$\frac{r}{A}$	$\delta \cdot r \cdot 10^3$	$K \cdot r \cdot 10^3$
Äthylalkohol	46·047	13·97	0·95	91·80	6·45	9	41·91	2·85	2·65	37·0	2·52
n-Propylalkohol	60·062	11·76	0·85	91·14	6·59	12	40·74	2·94	3·45	40·6	2·93
iso-Propylalkohol	60·062	11·44	—	88·66	—	12	39·63	—	3·45	39·5	—
n-Butylalkohol	74·078	10·56	0·76	90·88	6·54	15	40·90	2·94	3·7	39·1	2·81
sekundärer Butylalkohol	74·078	10·56	—	90·88	—	15	40·90	—	3·75	39·6	—
tertiärer Butylalkohol	74·078	8·69	—	74·78	—	15	33·66	—	—	—	—
n-Amylalkohol	88·140	9·69	0·76	90·97	7·13	18	41·11	3·22	—	—	—
Glukose	180·094	6·38	0·49	85·61	6·58	24	31·26	2·40	—	—	—
Benzylalkohol	108·062	9·41	—	97·82	—	16	37·64	—	—	—	—
Phenol	94·047	11·33	0·69	109·9	6·69	13	40·85	2·49	—	—	—
Anilin	93·073	12·62	—	121·7	—	14	47·22	—	—	—	—
o-Nitranilin	138·063	11·69	—	137·4	—	16	46·75	—	—	—	—
m-Nitranilin	138·063	11·71	—	136·6	—	16	46·84	—	—	—	—
p-Nitranilin	138·063	12·38	—	145·5	—	16	49·52	—	—	—	—
o-Nitrophenol	139·047	12·82	—	151·2	—	15	49·65	—	—	—	—
m-Nitrophenol	139·047	10·85	—	127·9	—	15	42·02	—	—	—	—
p-Nitrophenol	139·047	10·97	—	129·3	—	15	42·49	—	—	—	—

den den Physikalisch-chemischen Tabellen von Landolt-Börnstein entnommen.

Die Werte für $\delta\sqrt{M}$, $\delta\sqrt{n}$ und $\delta \cdot r$ (Tabelle II) zeigen einen Unterschied zwischen den aliphatischen und den aromatischen Verbindungen, wie auch eine starke Abhängigkeit der Dialysengeschwindigkeit von der Stellung der Substituenten. Ferner die Werte »const.« der vergleichbaren, homologen Reihe: Äthylalkohol, n-Propylalkohol, n-Butylalkohol und n-Amylalkohol — stimmen erwartungsgemäß recht gut überein. Dasselbe gilt auch für das Produkt $K\sqrt{M}$, $K\sqrt{n}$ und $K \cdot r$.

6. Diskussion der Ergebnisse.

Aus den durchgeführten Untersuchungen geht hervor, daß sich für die Bestimmung der Molekulargrößen aus der Dialysenkonstante für nichtdissoziierte, organische Verbindungen eine allgemeine Regel ergibt: Bei Einhaltung genau gleicher Bedingungen unter Bezugnahme auf ähnlich gebaute Moleküle erhält man nach $\delta_1\sqrt{M_1} = \delta_2\sqrt{M_2}$, wie auch $\delta_1\sqrt{n_1} = \delta_2\sqrt{n_2}$ und $\delta_1 \cdot r_1 = \delta_2 \cdot r_2$ genaue oder sehr angenäherte Werte für das Molekulargewicht, die Atomzahl und den Radius der untersuchten Moleküle.

Daraus kann man schließen, daß die Dialysenmethode sich ganz besonders gut für die Aufklärung der Zusammensetzung der Substanz im Zustand der Lösung eignet.

Ein großer Vorteil der Dialysenmethode ist der, daß man bei kurzer Versuchsdauer aus dem Verlauf der Dialyse Schlüsse über die Einheitlichkeit, bzw. die Uneinheitlichkeit der Moleküle ziehen kann. Der Verlauf der Dialyse gibt nicht nur an, in wieviel Einzelteilchen ein Stoff beim Lösen zerfällt, sondern sagt uns auch, ob die in Lösung gehenden Einzelteilchen in der Lösung als solche erhalten bleiben, oder ob sie mit den Einzelteilchen des Lösungsmittels (oder mit anderen in der Lösung vorhandenen Substanzen, seien dies Ionen oder Moleküle) — unter Bildung weiterer Einzelteilchen zusammentreten.

Man kann den Dialysenkoeffizienten eines gelösten Stoffes unabhängig von der Anwesenheit anderer Stoffe in der Lösung bestimmen, sofern diese mit dem zu bestimmenden Stoff nicht etwa unter Bildung einer neuen Verbindung zu reagieren ver-

mögen¹⁾. In diesem Falle würde man die Dialysenkonstante der neuen Verbindung und damit den Nachweis dieser Verbindung erhalten.

Schließlich ist noch zu bemerken, daß die verschiedenartige Struktur der verschiedenen Verbindungen, bezw. die Form der Moleküle von Einfluß auf den Dialysenkoeffizienten zu sein scheint. Es ist bekannt, daß die Diffusion und damit auch die Dialyse von fadenförmigen Teilchen eine andere ist als die von kugelförmigen Teilchen.

Zur Berechnung der Molekülgröße für Stäbchenmoleküle aus der Diffusionskonstante, besonders für hochmolekulare Substanzen²⁾, wurde von Herzog und Kudar³⁾ sowie von Taniguchi und Sakurada⁴⁾ eine Formel angegeben. Taniguchi und Sakurada⁵⁾ entwickelten auch unlängst eine Gleichung zur Berechnung der Teilchengröße von Molekülen, welche die Form eines Rotationsellipsoides (Cellulosedextrinacetat) besitzen, sowie eine Formel zur Berechnung des Diffusionskoeffizienten eines Gemisches von Substanzen (Heterodispersität).

Es ist nicht ausgeschlossen, daß die Dialysenmethode unter geeigneten Bedingungen (leicht durchlässige Membranen) auch für hochdisperse Systeme anwendbar sein kann. Die einfache und kurz dauernde Bestimmung der Dialysenkonstante bietet die Möglichkeit, die in der zu untersuchenden Lösung vor sich gehenden Veränderungen zu verfolgen.

Die Dialyse, welche bisher nur präparativen oder qualitativen Zwecken diente, wurde also zur brauchbaren, physikalisch-chemischen Meßmethode entwickelt. Die Dialysenmethode erweitert also unsere Kenntnis der Stoffe in gelöstem Zustand, die bis jetzt noch überraschend gering ist, vor allem, wenn man vergleicht, wie genau man über die Stoffe im Gaszustand, über den Feinbau der Stoffe im festen Zustand, über den Aufbau der Atome und neuerdings sogar der Kerne unterrichtet ist.

¹⁾ W. Nowatke, *Roczniki Chem.*, **16**, 431 (1936); *Wiadom. Farm.* **64**, 502 (1937); *Journ. Pharm. Chim.*, **26**, 481 (1937).

²⁾ M. Ulmann, *Molekülgrößenbestimmung hochpolymerer Naturstoffe*, Berlin 1936.

³⁾ R. O. Herzog u. H. Kudar, *Z. phys. Chem.*, **167**, 329 (1934).

⁴⁾ M. Taniguchi u. I. Sakurada, *Journ. Soc. chem. Ind., Japan*, **38**, 728 B (1935).

⁵⁾ M. Taniguchi u. I. Sakurada, *Journ. Soc. chem. Ind., Japan*, **39**, 333 B (1936).

Die Dialysenmethode ist geeignet, in vielen Fällen wertvolle, orientierende Aufschlüsse über die Molekülgröße von chemisch noch unbekanntem Bestandteilen des Tier- und Pflanzenkörpers, sowie wertvolle Anhaltspunkte über die Verteilung von Heilstoffen u. s. w. in den Zellen und Geweben zu liefern.

Die vorliegende Arbeit wurde im Universitäts-Institut für Pharmazeutische Chemie in Poznań ausgeführt. Ich möchte an dieser Stelle Herrn Professor Konstanty Hrynakowski für das mir entgegengebrachte Interesse meinen besten Dank aussprechen.

Absorbowanie światła nadfioletowego przez niektóre substancje organiczne (XLVII). — Absorption of Ultraviolet Light by Some Organic Substances (XLVII).

Note

de MM. **L. MARCHLEWSKI** m. t. et **B. SKARŻYŃSKI**,

présentée le 4 Avril 1938.

In a former paper one of us and R. Grinbaum¹⁾ described the ultraviolet spectrum of some flavonol derivatives. Shortly afterwards Lajos and Gerendás²⁾ published similar researches in connection with the vitamin P problem. In order to ascertain whether the spectrographic method may be utilized for the detection of flavon and flavonol derivatives in plant extracts it was necessary to ascertain to what extent the spectrum of flavon and flavonol derivatives is influenced by the introduction of carbohydrate radicals, present in the natural glucosides of this group of colouring matters. To this end we examined apigenin and the corresponding glucoside apiin, quercetin and quercitrin. The method used was as in former researches the Hilger-Spekker method. The source of light was a spark between steel tungsten electrodes.

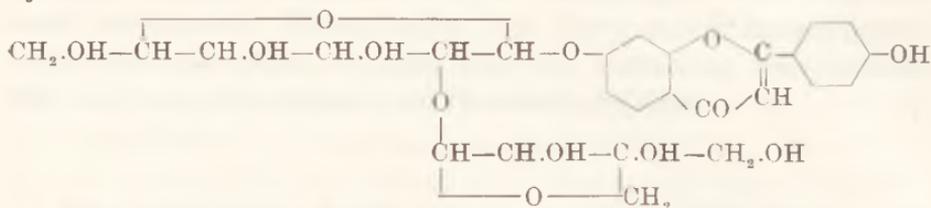
Apiin

A commercial product which we purified by crystallisations in water was examined. Mp. 228° C.

¹⁾ This Bull. 1937 p. 60.

²⁾ Bioch. Z. **291**, 229 (1937).

Its constitution is according to Vongerichten represented by the formula:



We prepared two solutions in ethanol of 96%. The one contained per litre 0.0001024 mols and the other 0.0000772 mols. For both solutions was drawn the molecular extinction curve and then the averages interpolated. The following data were received:

ϵ	λ
3.30	3890
3.40	3850
3.50	3822
3.60	3782
3.70	3760
3.80	3725
3.90	2825, 2980, 3695
4.00	2395, 2540, 2760, 3078, 3663
4.08	2335, 2585, 2727, 3140, 3630
4.16	2635, 2695, 3205, 3582
4.24	3295, 3520
4.28	3355, 3455

Apigenin

Apigenin was prepared from apiin by hydrolyzing with diluted sulphuric acid in the well known manner. The crude product was recrystallized several times from ethanol. Mp. 293°.

Optically were examined alcoholic solutions, containing 0.0001 resp. 0.00005 mols per liter. The ascertained averages were:

ϵ	λ
3.30	3950
3.60	3860
3.78	3800
3.90	3758
4.00	2352, 2510, 2798, 3020, 3725
4.08	2295, 2550, 2760, 3100, 3672
4.15	2290, 2580, 2728, 3125, 3640
4.20	2590, 2715, 3200, 3570
4.25	3255, 3530

The above values are graphically represented in fig. 1. Curve 1 represents the molecular extinction curve of apigenin and curve 2 of apiin. The curves are quite similar. Apiin shows a somewhat smaller extinction and the maxima are in both cases at 2677 λ

and 3425 \AA . The minima are somewhat different, in the case of apiin they are found at 2475 \AA and 3425 \AA and for apigenin at 2430 \AA and 2900 \AA .

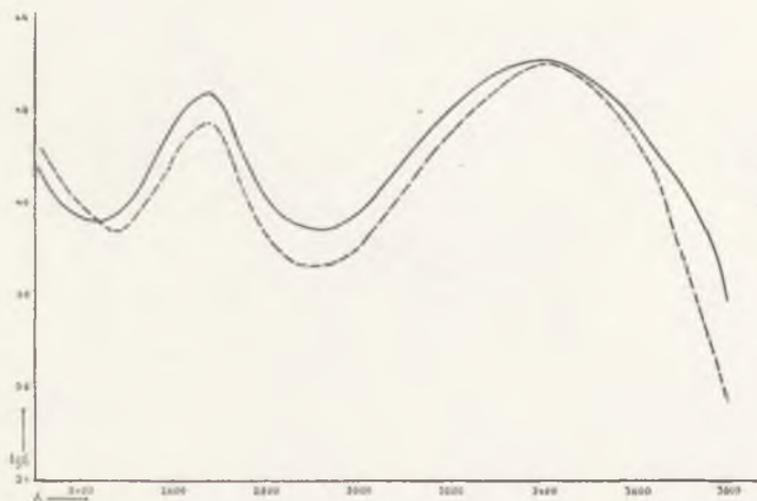


Fig. 1.

Quercitrin

A commercial product was recrystallized from water. Mp. 167°C . Optically investigated were ethanol solutions. One of them contained per litre 0.000087 and the other 0.0000438 mols per litre. From the molecular extinction curves the following values were interpolated:

ϵ	λ
3.06	4177
3.36	4010
3.59	3922
3.66	3865
3.76	2790, 2932, 3830
3.84	2755, 3125, 3795
3.90	2742, 3248, 3770
3.96	2730, 3317, 3740
4.01	2345, 2420, 2722, 3392, 3705
4.06	2315, 2452, 2710, 3445, 3657
4.10	2287, 2477, 2700, 3505, 3615
4.14	2262, 2500, 2687
4.17	2244, 2525, 2675
4.20	2556, 2645

The above data were used for the construction of the molecular extinction curves depicted in fig. 2, curve 2. For comparison the extinction curve 1 was drawn based on values given for

quercetin by Marchlewski and Grinbaum¹⁾ These authors found for quercetin the maxima λ 2555 Å, 3755 Å which agree with the later results of Lajos and Gerendás (λ 2580, 3750).

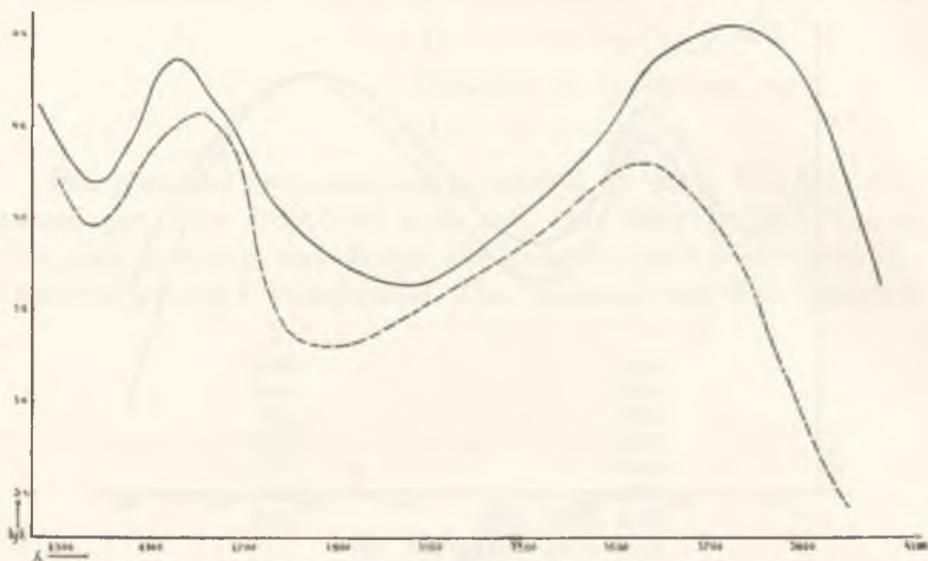
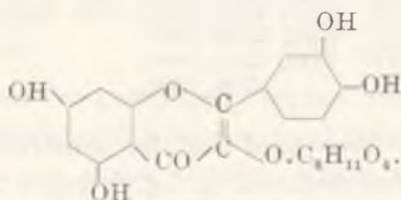


Fig. 2.

The curves show many similarities but also some differences. In the case of quercetin the band located in the less refrangible part of the spectrum corresponds to a lower extinction coefficient than the band in the more refrangible part of the spectrum. The quercitrin spectrum shows just the opposite qualities. The position of the maxima is also different. The quercitrin maxima are at 2612 Å and 3560 Å whereas the quercetin maxima correspond to λ 2555 Å and λ 3755 Å. The minima are also located differently. The reason for these differences may be found perhaps in the different location of the carbohydrate nucleus in the glucosides compared. The sugar residue contained in quercitrin is probably attached to the oxygen atom, originally located in the form of a hydroxyl group in the hydroxy pyron ring, thus:



¹⁾ l. c.

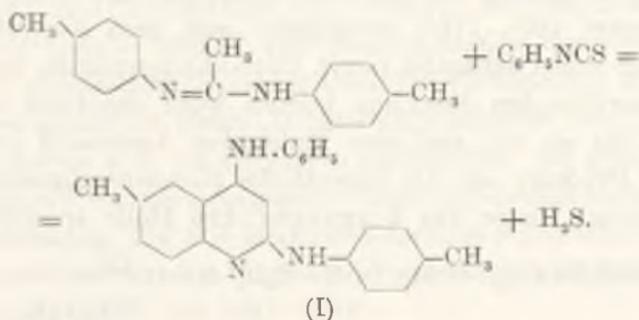
*Syntezy 2,4-dwuaryloaminochinolin i ich pochodnych. —
Synthesen von 2,4-Diarylaminochinolinen und Derivaten
derselben.*

Note

de MM. **K. DZIEWOŃSKI** m. t. et **W. DYMEK**,

présentée le 4 Avril 1938.

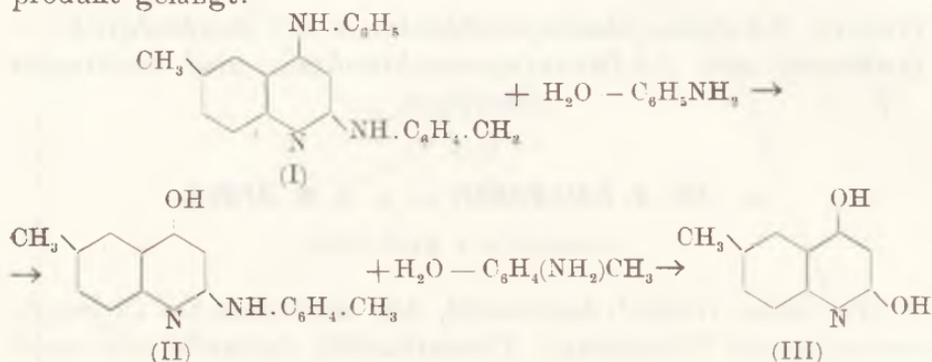
Wir haben früher ¹⁾ festgestellt, daß, wenn man das Diphenylacetamidin mit Thiocarbanil, Thiocarbanilid, Carbanilid oder auch Carbodiphenylimid kondensiert, das 2,4-Dianilinchinolin als Hauptprodukt der Reaktion gebildet wird. Diese Methode erwies sich nun als zur Darstellung anderer Verbindungen von demselben Typus anwendbar. So reagiert das p,p'-Ditolylacetamidin mit dem Phenylisothiocyanat bei etwa 220° unter Bildung des 2-p-Toluidin-4-anilin-6-methylchinolins (I, F. 79°):



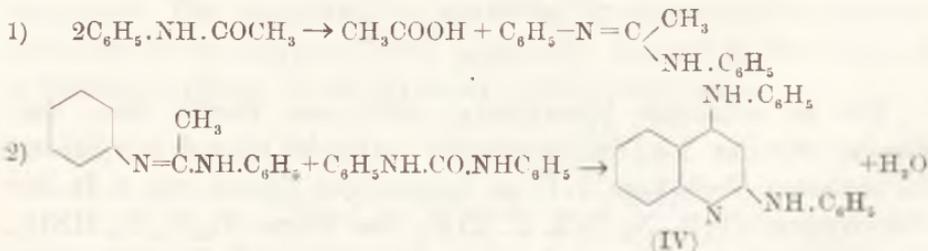
Die so erhaltene Verbindung stellt eine starke Base dar. Ebenso wie das 2,4-Dianilinchinolin verbindet sie sich mit Säuren (in molarem Verhältnis 1:1) zu beständigen Salzen, wie z. B. das Chlorhydrat ($\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{N}_3 \cdot \text{HCl}$, F. 274°), das Nitrat ($\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{N}_3 \cdot \text{HNO}_3$, F. 231°) und das Pikrat ($\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{N}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}$, F. 253°). Beim

¹⁾ Dieses Bull. **1936**, 413.

Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge unter Druck (auf 220°) spaltet sie zuerst den Anilinrest in Stellung 4 unter Umsetzung desselben durch eine Hydroxylgruppe und Umwandlung in das 2-p-Toluidin-4-oxy-6-methylchinolin (II, F. 300°). Durch längere Einwirkung wird auf diese Weise weiterhin auch das p-Toluidinrest in Stellung 2 hydrolysiert, so daß man schließlich zu dem 2,4-Dioxy-6-methylchinolin (III, F. über 360°) als Verseifungsprodukt gelangt:

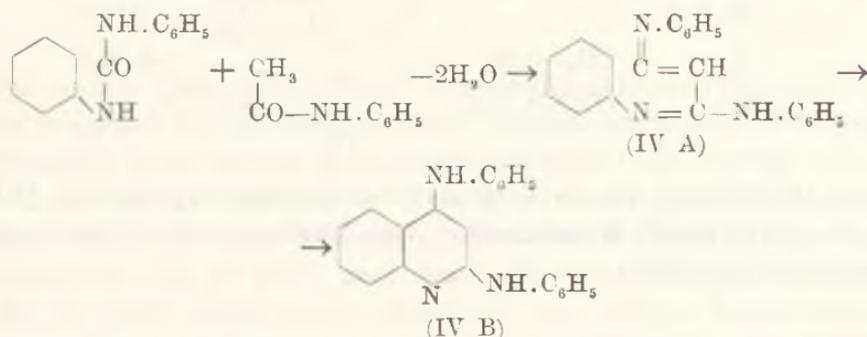


Wir stellten nun fest, daß die 2,4-Diarylaminochinoline sich auf eine noch einfachere Weise darstellen lassen, und zwar wenn man als die Reaktionskomponenten einerseits das Carbanilid oder das Carbodiphenylimid, bezw. Derivate derselben, andererseits anstatt der Diaryl-acylamidine acylierte bezw. aracylierte Arylamine verwendet. So gelang es uns vor allem, das 2,4-Dianilinchinolin (F. 149° bezw. 169—170°) ausgehend aus dem Acetanilid durch Einwirkung von Carbanilid bezw. Carbodiphenylimid darzustellen. Bei der betreffenden Reaktion könnte wohl ebenfalls das Diphenylacetamidin als ein aus zwei Molekülen Acetanilid primär entstehendes Produkt als die eigentliche Kondensationskomponente in der zweiten Phase des Vorganges ihre Rolle spielen:



In einer einfacheren Weise wäre doch der Reaktionsverlauf so zu erklären, daß die Cyclisation direkt durch Kondensation bei-

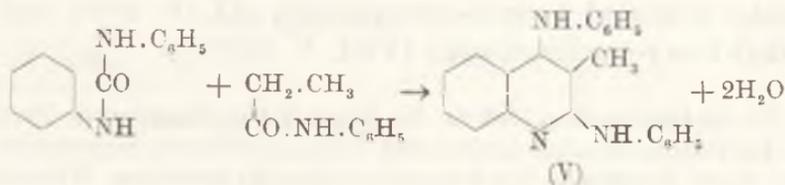
der Komponenten, d. h. des Acetanilids und des Carbanilids stattfindet. Als ein Zwischenprodukt könnte dabei die hypothetische, noch uncyclisierte Verbindung von der nachstehenden Formel (IV A) auftreten:



Das 2,4-Dianilin-chinolin erwies sich bei eingehender Untersuchung als ein in zwei Modifikationen existierender Körper. Es tritt nämlich entweder in einer feinkristallinischen Form von bei 169—170° schmelzenden Täfelchen auf, wenn man es aus verd. Alkohol rasch kristallisiert, oder es bildet große rhombische Tafeln vom Schmp. 149° (bei langsam eintretender Kristallisation). Die niedriger schmelzende Modifikation (rhombische Tafeln) sublimiert bei langsamem Erwärmen in Form von Nadeln und diese schmelzen bei 169—170°. So gelang es uns, das von uns beschriebene, höherschmelzende 2,4-Dianilinchinolin¹⁾ (F. 169—170°) mit demjenigen von J. Ephraim²⁾ im J. 1893 (F. 149°) und von St. Niewntowski³⁾ im J. 1907 (F. 145°) beschriebenen, niedrigschmelzenden als in chemischer Hinsicht dieselbe Verbindung zu erkennen.

Die eben genannte, zweite Darstellungsmethode des 2,4-Dianilin-chinolins erwies sich als allgemein verwendbar. Es gelang uns zur Zeit, auf diese Weise noch folgende weitere Synthesen durchzuführen:

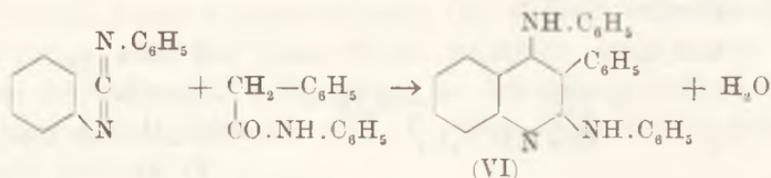
1) Darstellung des 2,4-Dianilin-3-methyl-chinolins (V, F. 190°) durch Kondensation von Carbanilid oder Carbodiphenylid mit dem Propionylanilid bei 200—280°:



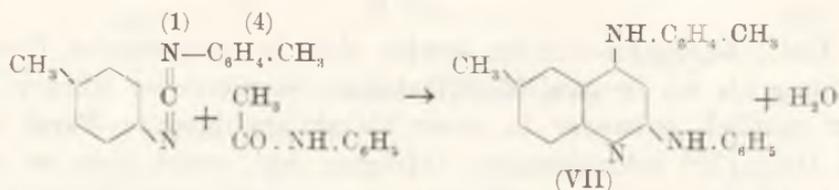
1) a. O. O.

2) Ber., **26**, 2230 (1893).3) Ber., **40**, 4285 (1907)

2) Darstellung des 2,4-Dianilin-3-phenyl-chinolins (VI, F. 180—181°) durch Kondensation von Carbodiphenylimid mit dem Phenylacetanilid bei 280°:

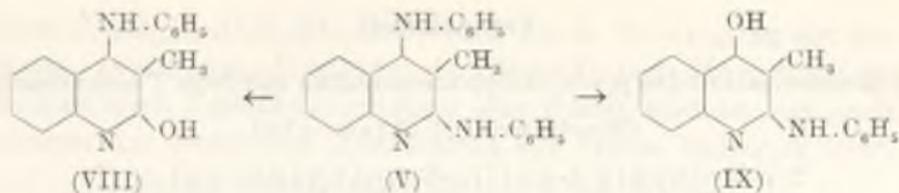


3) Darstellung von 4-p-Toluidin-2-anilin-6-methylchinolin (VII, F. 90—100°) durch Kondensation von Carbo-p,p'-ditolylimid mit Acetanilid bei 280°:

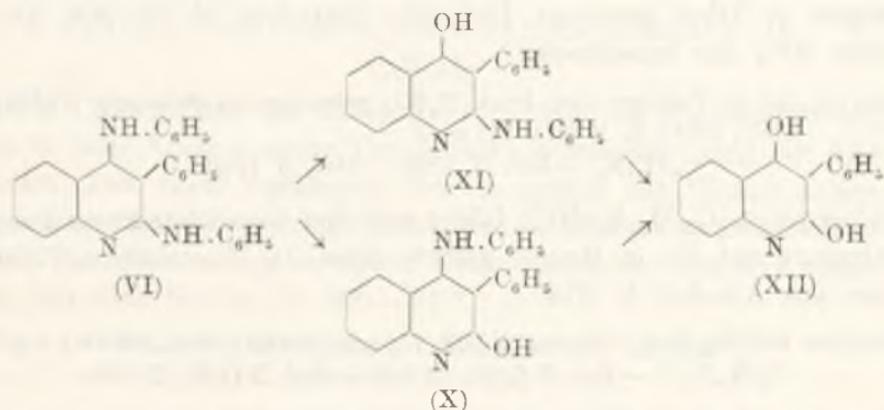


Alle so erhaltenen Basen (V, VI, VII) zeichnen sich durch ein denjenigen ihrer Mutterverbindung (IV) sehr ähnliches Verhalten aus. Mit Ausnahme von 3-Phenyl-2,4-dianilinchinolin (VI), welches eine sehr schwache Base darstellt, bilden sie mit Säuren beständige Salze (in molarem Verhältnis 1:1), alle verbinden sich mit Pikrinsäure zu beständigen Pikraten. Mit Essigsäureanhydrid und salpetriger Säure liefern sie nur einfach substituierte Derivate, was darauf hinweist, daß die Aktivität einer der beiden Imingruppen ihrer Arylaminreste in Stellungen 2 und 4 des Chinolinringes stärker als die der anderen ist. Durch Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge unter Druck auf etwa 200 – 220° werden ihre Arylaminreste entweder teilweise, d. h. in Stellung 2 oder 4, oder gänzlich hydrolysiert und gegen die Hydroxylgruppe gewechselt. So liefert das 3-Methyl-2,4-dianilinchinolin zwei isomere Hydrolyseprodukte: 3-Methyl-4-oxy-2-anilinchinolin (IX, F. 266°) und das 3-Methyl-2-oxy-4-anilinchinolin (VIII, F. 262°)¹⁾.

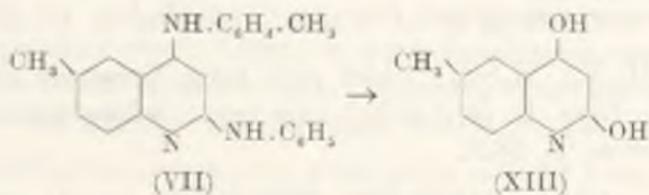
¹⁾ Es ist festzustellen, daß in der Regel Verbindungen vom Typus der 2-Oxy-4-arylaminochinoline beträchtlich schwächere saure Eigenschaften als die mit ihnen isomeren 4-Oxy-2-arylaminochinoline aufweisen. Während die erstgenannten nämlich in Alkalien so gut wie unlöslich sind, zeichnen sich die anderen durch eine sehr leichte Löslichkeit darin aus.



Die andere Base, das 3-Phenyl-2,4-dianilinchinolin (VI), weist eine im Vergleich zu der erstgenannten deutlich schwächere Bindungsfestigkeit ihrer beiden Anilinreste mit dem Chinolinring auf, indem sie bei der alkalischen Hydrolyse zuerst zwei isomere Produkte der einfachen Verseifung, d. h. das 3-Phenyl-2-oxy-4-anilinchinolin (X, F. 295^o) und das 3-Phenyl-4-oxy-2-anilinchinolin (XI, F. 238^o) liefert und schließlich die völlige Substituierung beider ihrer Anilinreste durch die Hydroxylgruppen unter Bildung des 3-Phenyl-2,4-dioxychinolins (XII, F. 323^o) erfährt.



Unsere Versuche, das 4-p-Toluidin-2-anilin-6-methylchinolin (VII) hydrolytisch durch Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge zu spalten, führten schließlich zur Umwandlung dieser Base in 2,4-Dioxy-6-methylchinolin (XIII, identisch mit III, F. über 360^o)



Versuchsteil.

I. Kondensation des p,p'-Ditolyl-acetamidins mit dem Thiocarbanil.

(Mitarbeiterin: M. Głowacka)

2-p-Toluidin-4-anilin-6-methylchinolin (I)



Man erhitzt das Gemisch von 10 g p,p'-Ditolyl-acetamidin (F. 121°) und 10 g Phenylsenföl 4 Stunden lang auf 220°. Man übergießt hierauf die noch flüssige Reaktionsmasse mit kleiner Menge Benzol, filtriert die erhaltene Lösung und versetzt sie mit konz. überschüssiger Salzsäure. Es scheidet sich nun das Chlorhydrat der Base (I), F. 274°, kristallinisch aus. Man kristallisiert es aus Alkohol um und wandelt es durch Erwärmen mit verd. Sodalösung in die freie Base um. Diese wird durch Umkristallisieren aus wäßrigem Alkohol bezw. Abdampfen ihrer Lösungen in Äther gereinigt. Hellgelbe Blättchen, E. 78—80°. Ausbeute 40% der berechneten.

Analyse der im Vakuum über konz. H_2SO_4 getrockneten Substanz: 0·0182 g Sbst., 2·04 ccm N (21°, 741 mm).



Chlorhydrat, $C_{23}H_{21}N_3 \cdot HCl$, bildet sich bei Einwirkung von konz. Salzsäure auf die in Benzol gelöste Base (I). Rhombische Täfelchen aus Alkohol, F. 274°.

Analyse: 0·0232 g Sbst., 2·25 ccm N (20°, 746 mm), 0·1062 g Sbst., 0·0400 g AgCl.
 $C_{23}H_{22}N_3Cl. — \text{Ber. N } 11\cdot18, Cl \ 9\cdot42. — \text{Gef. N } 11\cdot09, Cl \ 9\cdot32.$

Nitrat, $C_{23}H_{21}N_3 \cdot HNO_3$, wird durch Versetzen der sied. alkoholischen Lösung der Base (I) mit verd. Salpetersäure erhalten. Es scheidet sich beim Erkalten derselben kristallinisch ab. Rhombische Täfelchen, F. 231°.

Analyse: 0·0208 g Sbst., 0·0520 g CO_2 , 0·0105 g H_2O . — 0·0245 g Sbst., 3·04 ccm N (18°, 741 mm).

$C_{23}H_{22}N_4O_3. — \text{Ber. C } 68\cdot62, H \ 5\cdot51, N \ 13\cdot93. — \text{Gef. C } 68\cdot18, H \ 5\cdot64, N \ 14\cdot19.$

Sulfat, $(C_{23}H_{21}N_3)_2 \cdot H_2SO_4$, bildet sich beim Versetzen sied. Lösungen der Base (I) in Alkohol mit verd. Schwefelsäure. Hellgelbe Blättchen, F. 282°.

Analyse: 0·1750 g Sbst., 0·0534 g $BaSO_4$.

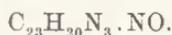
$C_{46}H_{44}N_6SO_4. — \text{Ber. S } 4\cdot18. — \text{Gef. S } 4\cdot19.$

Pikrat, $C_{23}H_{21}N_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, wird durch Vereinigung der siedenden, gesättigten Lösungen der Base (I) und Pikrinsäure (in gleichmolarem Verhältnis) erhalten. Das Pikrat scheidet sich nach Erkalten des Gemisches kristallinisch aus. Gelbe Nadeln, F. 253°.

Analyse: 0.0280 g Subst., 3.61 ccm N (24°, 751 mm).

$C_{29}H_{24}N_6O_7$. — Ber. N 14.78. — Gef. N 14.64.

Nitroso-2-toluidin-4-anilin-6-methyl-chinolin

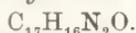


Man versetzt die Lösung von 2 g der Base (I) in 20 ccm Eisessig in der Kälte mit 0.9 g Natriumnitrit. Das ausgeschiedene Nitrosierungsprodukt wird aus Methylalkohol umkristallisiert. Farblose Nadeln, F. 153° (u. Zers.)

Analyse: 0.0225 g Subst., 2.97 ccm N (23°, 745 mm).

$C_{23}H_{20}N_4O$. — Ber. N 15.21. — Gef. N 14.92.

2-p-Toluidin-4-oxy-6-methyl-chinolin (II)

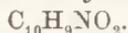


1 g Chlorhydrat der Base (I) wird mit 4 g Kaliumhydroxyd und 50 ccm Alkohol unter Druck etwa 4 Stunden lang auf 220° erhitzt. Das nach Verdünnen des Gemisches mit Wasser ausgeschiedene Reaktionsprodukt stellt eine in Alkalien unlösliche Substanz dar. Man reinigt es durch Umkristallisieren aus verd. Alkohol. Farblose Nadeln, F. 300—305°.

Analyse: 0.0160 g Subst., 1.53 ccm N (20°, 742 mm).

$C_{17}H_{16}N_2O$. — Ber. N 10.60. — Gef. N 10.87.

2,4-Dioxy-6-methyl-chinolin (III)

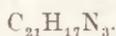


1 g Chlorhydrat der Base (I) wird mit 5 g Kaliumhydroxyd und 50 ccm Alkohol etwa 10—12 Stunden lang unter Druck auf 220° erhitzt. Man verdünnt hierauf die erhaltene Lösung mit Wasser, säuert sie mit Salzsäure an und reinigt das ausgeschiedene Reaktionsprodukt durch Lösen in verd. Sodalösung und Wiederausscheiden durch Ansäuern mit Essigsäure. Man kristallisiert es schließlich aus Alkohol um. Farblose Nadeln, F. über 360°.

Analyse: 0.0205 g Subst., 0.0518 g CO_2 , 0.0093 g H_2O . — 0.0236 g Subst., 1.72 ccm N (23°, 746 mm).

$C_{10}H_9NO_2$. — Ber. C 68.54, H 5.18, N 8.00. — Gef. C 68.91, H 5.07, N 8.25.

II. Kondensation von Acetanilid mit dem Carbodiphenylimid.

2,4-Dianilin-chinolin (IV)¹⁾

Man erhitzt das Gemisch von 10 g Acetanilid mit 10 g Carbodiphenylimid etwa 5 Stunden lang auf 260° unter Abführung der sich bei der Kondensation ausscheidenden Dämpfe. Die erhaltene Schmelze zieht man mit heißem Alkohol aus und versetzt die Lösung mit konz. Salzsäure. Dabei scheidet sich das gebildete, in Alkohol schwer lösliche Chlorhydrat der Base (IV) kristallinisch aus. Man kristallisiert es aus Eisessig um und führt es durch Einwirkung von verd. Natronlauge in die freie Base über. Diese stellt eine dimorphe Substanz dar. Kristallisiert man sie nämlich aus verd. Alkohol durch energische Kühlung ihrer heißgesättigten Lösungen rasch aus, so bildet sie kleine, farblose Blättchen, bezw. Säulen vom Schmp. 169—170°, dagegen scheidet sie sich bei langsamer Kristallisation grobkristallinisch, in Form von rhombischen Tafeln vom Schmp. 149° aus. Die niedriger schmelzende Modifikation geht nun bei langsamem Erwärmen in diejenige von höherem Schmelzpunkt über. Diese stellt eine in Nadeln sublimierende Substanz dar. Dank der Feststellung der Existenz von zwei Modifikationen des 2,4-Dianilinchinolins und der Möglichkeit des Überganges der einen Form in die andere gelang es uns jetzt, die früher von uns besprochene²⁾ Differenz der Schmelzpunktangaben bei Beschreibungen dieser Verbindung in der Literatur³⁾ völlig aufzuklären. Mit fast ebenso guter Ausbeute (etwa 40% der berechneten) erhält man das 2,4-Dianilinchinolin, wenn man das Acetanilid mit Carbanilid anstatt mit dem Carbodiphenylimid kondensiert. Als Nebenprodukt dieser Kondensation bildet sich eine andere polycyclische Verbindung von der Molekularformel $C_{22}H_{15}N_3O$ (gelbe, rhombische Täfelchen, F. 323°). Über die Konstitution derselben soll demnächst eingehender berichtet werden.

Außer den bereits von uns beschriebenen Salzen und Derivaten des 2,4-Dianilinchinolins sind von uns jetzt noch folgende andere dargestellt und studiert worden.

¹⁾ Dieses Bulletin, 1936, 413.

²⁾ a. o. O.

³⁾ Ber., 26, 2230 (1893), F. 149°, so wie Ber., 40, 4285 (1907), F. 145°.

Nitrat, $C_{21}H_{17}N_3 \cdot HNO_3$; scheidet sich beim Erwärmen der Base (IV) mit verd. Salpetersäure in alkoholischer Lösung aus. Farblose, rhombische Täfelchen, F. 212° (u. Zers.).

Analyse: 0.0273 g Sbst., 3.54 ccm N (23° , 754 mm).

$C_{21}H_{18}N_4O_3$. — Ber. N 14.97. — Gef. N 14.88.

Sulfat, $(C_{21}H_{17}N_3)_2 \cdot H_2SO_4$; entsteht beim Versetzen der alkoholischen Lösungen des Base (IV) mit verd. Schwefelsäure. Rhombische Blättchen, F. 312° aus Eisessig.

Analyse: 0.1071 g Sbst., 0.0350 g $BaSO_4$.

$C_{42}H_{36}N_6O_4S$. — Ber. S 4.45. — Gef. S 4.48.

Nitro-2,4-dianilinchinolin

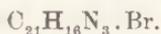


1 g Chlorhydrat der Base (IV), gelöst in 150 ccm Eisessig, wird mit einem Gemisch von 0.4 ccm Salpetersäure (sp. Gew. 1.412), 4 ccm konz. Schwefelsäure und 30 ccm Eisessig tropfenweise bei gew. Temperatur versetzt und die Reaktionsmasse wird noch 2 Stunden lang umgerührt. Man filtriert nun das ausgeschiedene Nitrierungsprodukt, wäscht es mit Wasser durch und behandelt mit warmer, verd. Sodalösung. Hierauf kristallisiert man die Substanz aus Alkohol un. Gelbe Rhomboeder (aus Alkohol) bezw. gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol), F. $213-215^{\circ}$.

Analyse: 0.0186 g Sbst., 2.60 ccm N (21° , 735 mm).

$C_{21}H_{16}N_4O_2$. — Ber. N 15.72. — Gef. N 15.70.

Brom-2,4-dianilinchinolin



In eine Lösung von 5 g Chlorhydrat der Base (IV) in siedendem Eisessig werden 0.85 ccm Brom, gelöst in Eisessig, tropfenweise zugefügt. Das ausgeschiedene Brom-2,4-dianilinchinolin-bromhydrat wird aus Eisessig umkristallisiert und stellt dann farblose, sechseckige Täfelchen, F. 282° , dar. Mit heißer Sodalösung behandelt, geht es in die freie Base über. Diese wird aus verd. Alkohol umkristallisiert. Farblose Blättchen, F. $194-196^{\circ}$.

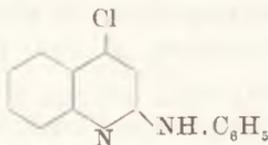
Analyse des Base: 0.0297 g Sbst., 2.84 ccm N (25° , 742 mm).

$C_{21}H_{16}N_3Br$. — Ber. N 10.77. — Gef. N 10.69.

Analyse des Bromhydrats: 0.1410 g Sbst., 0.1100 g $AgBr$. — 0.0210 g Sbst., 1.66 ccm N (25° , 742 mm).

$C_{21}H_{17}N_3 \cdot Br_2$. — Ber. Br 33.93, N 8.92. — Gef. Br 33.47, N 8.84.

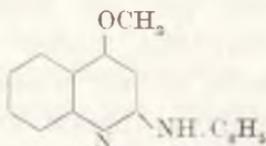
2-Anilin-4-chlorchinolin



Das Gemisch von 1 g 2-Anilin-4-oxychinolin (F. 325°)¹⁾, 7 g Phosphorpentachlorid und 15 g Phosphoroxychlorid wird 3 Stunden lang zum Sieden erhitzt. Man versetzt darauf die ölige, erkaltete Reaktionsmasse zuerst mit Eiswasser, dann mit überschüssiger verd. Natronlauge und filtriert das abgeschiedene Produkt. Dieses wird aus verd. Alkohol umkristallisiert. Rhombische Täfelchen, F. 161°.

Analyse: 0·0248 g Subst., 2·40 ccm N (23°, 754 mm).
C₁₅H₁₁N₂Cl. — Ber. N 11·02. — Gef. N 11·07.

2-Anilin-4-methoxychinolin.

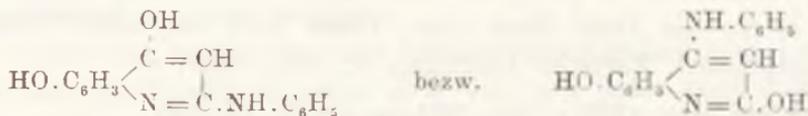


Man versetzt die Lösung von 2 g 2-Anilin-4-oxychinolin in 20 ccm 15%-iger Natronlauge mit überschüssigem Dimethylsulfat und erhitzt das Gemisch etwa eine halbe Stunde lang am Sandbad zum schwachen Sieden.

Das ausgeschiedene Produkt wird hierauf filtriert, mit Wasser durchgewaschen und aus Alkohol umkristallisiert. Sechseckige Täfelchen, F. 118—120°.

Analyse: 0·0217 g Subst., 2·07 ccm N (22°, 754 mm).
C₁₆H₁₄N₂O. — Ber. N 11·20. — Gef. N 11·16.

Dioxy-2 (bezw. 4)-anilinchinolin.



5 g Brom-2,4-dianilinchinolin (s. S 244) werden mit 20 g Kaliumhydroxyd und 20 ccm Alkohol 6 Stunden lang unter Druck

¹⁾ Darstellung, siehe dieses Bull., 1936, 420.

auf 200° erhitzt. Hierauf säuert man das Gemisch mit Salzsäure an, filtriert das ausgeschiedene Chlorhydrat der erhaltenen Base und wandelt dieses in freie Base durch Behandlung mit Sodalösung um. Man kristallisiert schließlich diese aus Alkohol um. Rechteckige Täfelchen, F. 318—320°.

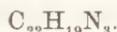
Analyse: 0·0208 g Sbst., 2·12 ccm N (20°, 719 mm).

$C_{15}H_{12}N_2O_2$. — Ber. N 11·11. — Gef. N 11·40.

III. Kondensation von Propionylanilid mit dem Carbodiphenylimid.

(Mitarbeiter: M. Kitliński)

2,4-Dianilin-3-methylchinolin (V).



Ein Gemisch von 10 g Propionylanilid, 10 g Carbodiphenylimid und 4 g Anilin wird 3 Stunden lang auf 290° erwärmt. Hierauf versetzt man die noch warme Reaktionsmasse mit geringer Menge Alkohol, filtriert den abgeschiedenen Niederschlag und kristallisiert ihn aus Alkohol um. Farblose, rhombische Täfelchen, F. 190°. Ausbeute 14 g.

Analyse: 0·0232 g Sbst., 0·0688 g CO_2 , 0·0117 g H_2O . — 0·0242 g Sbst., 2·72 ccm N (21°, 748 mm).

$C_{22}H_{19}N_3$. — Ber. C 81·19, H 5·89, N 12·92. — Gef. C 80·88, H 5·65, N 12·84.

Chlorhydrat, $C_{22}H_{19}N_3 \cdot HCl$, wird durch Einwirkung von konz. Salzsäure auf die Base (V) in kochender, alkoholischer Lösung erhalten. Längliche, viereckige Täfelchen, F. 282—283° (aus Alkohol).

Analyse: 0·0204 g Sbst., 2·08 ccm N (19°, 735°). — 0·1597 g Sbst., 0·0657 g AgCl.

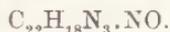
$C_{22}H_{20}N_3Cl$. — Ber. N 11·61, Cl 19·80. — Gef. N 11·52, Cl 10·17.

Pikrat, $C_{22}H_{19}N_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$: bildet sich beim Versetzen einer kochenden, gesättigten Lösung von 1 g der Base (V) mit 0·74 g Pikrinsäure. Gelbe, rhombische Täfelchen F. 243° u. Zers. (aus Alkohol).

Analyse: 0·0316 g Sbst., 4·31 ccm N (20°, 735 mm).

$C_{28}H_{22}N_6O_7$. — Ber. N 15·16. — Gef. N 15·36.

2,4-Nitroso-dianilin-3-methylchinolin



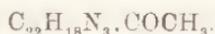
Man versetzt die Lösung von 1 g Base (V) in 10 ccm Eisessig mit 0·4 Natriumnitrit. Das ausgeschiedene Reaktionsprodukt wird

in Äther gelöst und aus der Lösung durch Abdestillieren des Lösungsmittels wieder abgeschieden. Man trocknet es in einem Vakuumexsikkator über konz. H_2SO_4 . Es stellt eine mikrokristallinische Substanz von 110° (u. Zers.) dar.

Analyse: 0.0265 g Sbst., 3.74 ccm N (23° , 744 mm).

$C_{22}H_{18}N_3O$. — Ber. N 15.82. — Gef. N 15.93.

2,4-Acetyl-dianilin-3-methylchinolin

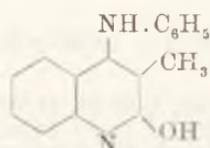


2 g Base (V) werden mit 30 ccm Essigsäureanhydrid etwa 3 Stunden lang gekocht, worauf man die Lösung mit Wasser verdünnt. Man kristallisiert das ausgeschiedene Acetylierungsprodukt aus Essigsäure. Farblose, längliche Blättchen, F. 177° .

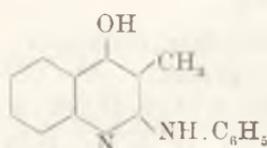
Analyse: 0.0264 g Sbst., 2.69 ccm N (18° , 746 mm).

$C_{21}H_{21}N_3O$. — Ber. N 11.44. — Gef. N 11.73.

2-Oxy-4-anilin-3-methylchinolin und 4-Oxy-2-anilin-3-methylchinolin



(VIII)



(IX)

Beide Verbindungen von der obigen Konstitution bilden sich zusammen im Gemisch bei der Hydrolyse des 2,4-Dianilin-3-methylchinolins mittels alkoholischer Kalilauge. Ihre Isolierung voneinander gelingt, weil während eines der beiden Verseifungsprodukte (Verbindung von der Formel VIII) in verd. Alkalilauge so gut wie unlöslich ist, das andere (ihr Isomer, IX) von diesen sehr leicht aufgelöst wird¹⁾.

¹⁾ Wir stellten bereits früher fest (dieses Bull., 1936, 419), daß die Verbindungen vom Typus des 2-Oxy-4-anilinchinolins beträchtlich schwächer saure Eigenschaften als ihre Isomere vom Typus des 4-Oxy-2-anilinchinolins aufweisen und daß sich die ersteren von den letzteren durch fast völlige Unlöslichkeit in Alkalien unterscheiden. Wir glauben deshalb, auch für die hier beschriebene, in Alkalien unlösliche Verbindung die Konstitution des 2-Oxyderivates des 4-Anilin-3-methylchinolins (VIII) und für das andere, in Alkalien leicht lösliche Verseifungsprodukt die Formel des 4-Oxy-2-anilin-3-methylchinolins (IX) annehmen zu dürfen.

20 g 2,4-Dianilin-3-methylchinolin werden mit 80 g Kaliumhydroxyd und 100 ccm Alkohol 8 Stunden lang unter Druck auf etwa 220° erhitzt.

2-Oxy-4-anilin-3-methylchinolin (VIII).

Die erkaltete Reaktionsmasse wird nun mit Wasser verdünnt. Es scheidet sich dabei ein in Alkalien unlösliches Produkt, welches man filtriert, mit Wasser auf dem Filter durchwäscht und aus Alkohol umkristallisiert. Farblose, sechseckige Täfelchen, F. 260—262°.

Analyse: 0·0300 g Sbst., 0·0846 g CO₂, 0·0149 g H₂O. — 0·0266 g Sbst., 2·53 ccm N (18°, 752 mm).

C₁₆H₁₄N₂O. — Ber. C 76·77, H 5·64, N 11·20. — Gef. C 76·91, H 5·55, N 11·04.

4-Oxy-2-anilin-3-methylchinolin (IX).

Das nach dem erstgenannten Verseifungsprodukt erhaltene Filtrat wird mit Salzsäure angesäuert. Dabei scheidet sich das andere Produkt ab. Man reinigt es durch Lösen in Alkalien, z. B. verd. Natronlauge, Wiederausfällen aus der filtrierten Lösung mittels Salzsäure und schließlich durch Umkristallisieren aus Alkohol. Farblose Nadeln, F. 264—266°.

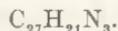
Analyse: 0·0201 g Sbst., 0·0564 g CO₂, 0·0102 g H₂O. — 0·0193 g Sbst., 1·9 ccm N (22·5°, 739 mm).

C₁₆H₁₄N₂O. — Ber. C 76·77, H 5·64, N 11·20. — Gef. C 76·52, H 5·67, N 11·05.

IV. Kondensation von Phenylacetanilid mit dem Carbodiphenylimid.

(Mitarbeiterin J. Kužma)

2,4-Dianilin-3-phenylchinolin (VI)



10 g Phenylacetanilid und 15 Carbodiphenylimid werden 3 Stunden lang auf 280° erhitzt. Man bringt hierauf die noch warme Schmelze in eine kleine Menge Alkohol ein, filtriert das abgeschiedene, in Alkohol schwer lösliche Reaktionsprodukt ab und kristallisiert es aus Alkohol, bezw. noch besser aus einem Gemisch von Ligroin und Benzol (1:1) um.

Farblose Nadeln, F. 180 - 181°. Ausbeute 12 g. Die Substanz stellt eine sehr schwache Base dar; sie bildet mit Mineralsäuren keine beständigen Salze.

Analyse: 0·0272 g Sbst., 0·08325 g CO₂, 0·01225 g H₂O. — 0·0256 g Sbst., 2·44 ccm N (20°, 743 mm).

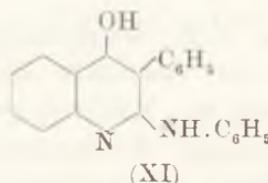
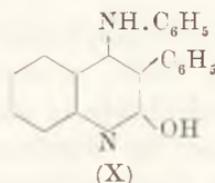
C₂₇H₂₁N₃. — Ber. C 83·68, H 5·46, N 10·85. — Gef. C 83·47, H 5·06, N 10·85.

Pikrat, C₂₇H₂₁N₃·C₆H₂(NO₂)₃OH; entsteht bei Einwirkung von gleichmolaren Mengen der Base (VI) und Pikrinsäure in alkoholischen, heißgesättigten Lösungen. Gelbe Blättchen, F. 230—231° (aus Alkohol).

Analyse: 0·0210 g Sbst., 2·6 ccm N (22°, 740 mm).

C₃₃H₂₄N₆O₇. — Ber. N 13·63. — Gef. N 13·94.

2-Oxy-4-anilin-3-phenylchinolin und 4-Oxy-2-anilin-3-phenylchinolin.



Diese beiden Verbindungen werden als intermediäre Produkte der hydrolytischen Umwandlung des 2,4-Dianilin-3-phenylchinolins zu dem 2,4-Dioxy-3-phenylchinolin erhalten. Sie bilden sich im Gemisch zusammen, wenn man z. B. 10 g der Base (VI) mit 40 g Kaliumhydroxyd und 40 ccm Alkohol 7 Stunden lang unter Druck auf 200° erhitzt. Wie bei der oben (S. 247) beschriebenen Verseifungsreaktion erhält man zwei isomere Verbindungen, ein in Alkalien unlösliches (I) und ein darin lösliches (II) Produkt.

2-Oxy-4-anilin-3-phenylchinolin (X).

Das Reaktionsgemisch wird mit Wasser verdünnt. Es scheidet sich nun ein Niederschlag ab, den man filtriert, mit Wasser durchwäscht und aus Alkohol oder Eisessig umkristallisiert Farblose Nadeln, F. 295°.

Analyse: 0·0267 g Sbst., 0·0786 g CO₂, 0·01145 g H₂O. — 0·0234 g Sbst., 1·84 ccm N (24°, 751 mm).

C₂₁H₁₆N₂O. — Ber. C 80·73, H 5·16, N 8·97. — Gef. C 80·28, H 4·80, N 8·93.

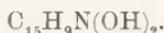
4-Oxy-2-anilin-3-phenylchinolin (XI).

Das nach dem ausgeschiedenen, alkaliunlöslichen Reaktionsprodukt erhaltene Filtrat wird mit Salzsäure angesäuert. Dabei scheidet sich ein Niederschlag aus. Diesen löst man in verd. Natronlauge, filtriert die erhaltene Lösung und fällt wieder das Verseifungsprodukt durch Ansäuern aus, worauf man es aus verd. Alkohol umkristallisiert. Farblose, glänzende Blättchen, F. 236—238°.

Analyse: 0.02385 g Sbst., 0.07075 g CO₂, 0.0108 g H₂O. — 0.0296 g Sbst., 2.32 ccm N (22°, 743 mm).

C₂₁H₁₆N₂O. — Ber. C 80.73, H 5.16, N 8.97. — Gef. C 80.90, H 5.06, N 8.86.

2,4-Dioxy-3-phenylchinolin (XII)

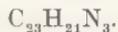


10 g Base (VI), 40 g Kaliumhydroxyd und 50 ccm Alkohol werden etwa 10 Stunden lang unter Druck auf 220° erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird mit Wasser verdünnt und mit Essigsäure angesäuert. Es scheidet sich nun ein Niederschlag aus, den man in verd. Sodalösung löst, durch Ansäuern wieder ausscheidet und schließlich aus Alkohol umkristallisiert. Farblose, sechseckige Täfelchen, F. 320—323°. Die so erhaltene Substanz zeichnet sich durch leichte Löslichkeit in Alkalien aus.

Analyse: 0.02865 g Sbst., 0.0799 g CO₂, 0.0113 g H₂O. — 0.0239 g Sbst., 1.26 ccm N (20°, 750 mm).

C₁₅H₁₁NO₂. — Ber. C 75.95, H 4.67, N 5.91. — Gef. C 76.06, H 4.42, N 6.07.

V. Kondensation von Acetanilid mit dem Carbo-p,p'-ditolyimid.

4-p-Toluidin-2-anilin-6-methylchinolin (VII)¹⁾

Man erhitzt das Gemisch von 5 g Carbo-p,p'-ditolyimid und 5 g Acetanilid 3 Stunden lang auf 280°. Die noch warme Reaktionsmasse wird in Alkohol eingegossen. Hierauf säuert man die erhaltene Lösung mit Salzsäure an. Es scheidet sich nun das Chlorhydrat der Base (VII) kristallinisch aus. Man kristallisiert es aus Eisessig um und wandelt es durch Erwärmen mit verd. Natron-

¹⁾ Die Verbindung ist mit dem auf S. 242 beschriebenen 2-p-Toluidin-4-anilin-6-methylchinolin isomer.

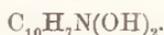
lauge in die freie Base um. Diese wird schließlich aus verd. Alkohol umkristallisiert. Farblose Würfel, F. 90—100°¹⁾.

Analyse: 0·0188 g Sbst., (getr. zuerst bei 70° dann 110°), 0·0563 g CO₂,
0·0110 g H₂O. — 0·0320 g Sbst., 3·3 ccm N (18°, 743 mm).
C₂₃H₂₁N₃. — Ber. C 81·37, H 6·24, N 12·39. — Gef. C 81·67, H 6·54, N 11·82.

Chlorhydrat, C₂₃H₂₁N₃·HCl; bildet sich durch Einwirkung von konz. Salzsäure auf die Base (VII) in heißer, alkoholischer Lösung. Rhombische Täfelchen, F. 250°.

Analyse: 0·0215 g Sbst., 2·10 ccm N (18°, 743 mm).
C₂₃H₂₂N₃Cl. — Ber. N 11·18. — Gef. 11·19.

2,4-Dioxy-6-methyl-chinolin²⁾ (XIII)



Man erwärmt 5 g Base (VII) mit 20 g Kaliumhydroxyd und 50 ccm Alkohol unter Druck 8 Stunden lang auf 220°. Die Reaktionsmasse wird hierauf mit Wasser verdünnt und mit Salzsäure angesäuert. Man filtriert nun das ausgeschiedene Verseifungsprodukt, wäscht es mit Wasser durch, löst es von neuem in verd. Sodalösung und fällt durch Ansäuern mit Salzsäure wieder aus. Die Substanz wird schließlich aus verd. Alkohol umkristallisiert. Farblose Nadeln, F. über 360°.

Analyse: 0·0229 g Sbst., 0·0576 g CO₂, 0·0095 g H₂O. — 0·0274 g Sbst., 2·06 ccm N (22°, 741 mm).
C₁₀H₉NO₂. — Ber. C 68·54, H 5·18, N 8·01. — Gef. C 68·57, H 4·64, N 8·48.

Die Ausführung der in unserer Arbeit beschriebenen Versuche wurde dank der uns von dem Fundusz Kultury Narodowej im. J. Piłsudskiego zur Verfügung gestellten Subvention ermöglicht.

Kraków, Universitätsinstitut f. Organ. Chemie.

¹⁾ Die Substanz ist wasser- bzw. alkoholhaltig und verliert beim Trocknen bei 110° etwa 4% an Gewicht.

²⁾ Identisch mit der auf S. 242 beschriebenen, ausgehend von dem 2-p-Toluidin-4-anilin-6-methylchinolin durch Verseifung erhaltenen Verbindung.

Przyczynki do poznania zjawisk krytycznych. — Contributions à l'étude des phénomènes critiques.

Note

de M. W. ŚWIĘTOSŁAWSKI m. t.,

présentée le 17 Juin 1938.

(Planche 6).

Les observations des phénomènes critiques sont basées exclusivement sur le fait que la tension superficielle d'un liquide diminue avec la température, tend vers zéro au voisinage de la température critique et atteint cette valeur au moment où le liquide passe par l'état critique.

Par conséquent les méthodes de la détermination de la température ou de la pression critiques consistaient à noter le moment de la disparition du ménisque formé par le liquide dans un tube capillaire dans lequel il y avait jusqu'alors deux phases coëxistantes: liquide et gazeuse, ou bien le moment de la formation d'un brouillard caractérisant le passage de la vapeur, préalablement surchauffée, par le »point critique«.

Si l'on étudie la courbe (fig. 1) qui représente la variation de la tension superficielle d'un liquide en fonction de la température, on aperçoit que cette courbe se confond pratiquement avec l'axe des températures avant que la valeur critique soit atteinte. Pour cette raison on pourrait croire qu'il y a un intervalle de température proche de la température critique, dans lequel la disparition du ménisque peut déjà avoir lieu. En effet, si dans un tube dont la tiers de volume est rempli du liquide on détermine la température de la disparition du ménisque et celle de l'apparition d'un brouillard, on constate l'existence d'une différence de 0.3° à 0.5° . Ce fait prouve que les deux méthodes de la détermination des constantes critiques sont basées sur deux phénomènes différents qui n'ont pas lieu à la même température et que l'état critique

d'une substance n'est pas bien défini, ni par la disparition du ménisque, ni par l'apparition d'un brouillard.

Il y a quelque temps j'ai publié avec M. Pieszczyk (1) un mémoire contenant la description d'une méthode comparative de la détermination de la température critique. Dans cette recherche nous nous sommes basés sur la méthode de M. Harand (2), qui recommande d'employer des tubes capillaires étroits qui résistent aux pressions critiques, souvent fort élevées.

Notre modification de ladite méthode consistait à employer plusieurs tubes capillaires contenant, d'une part le liquide examiné,

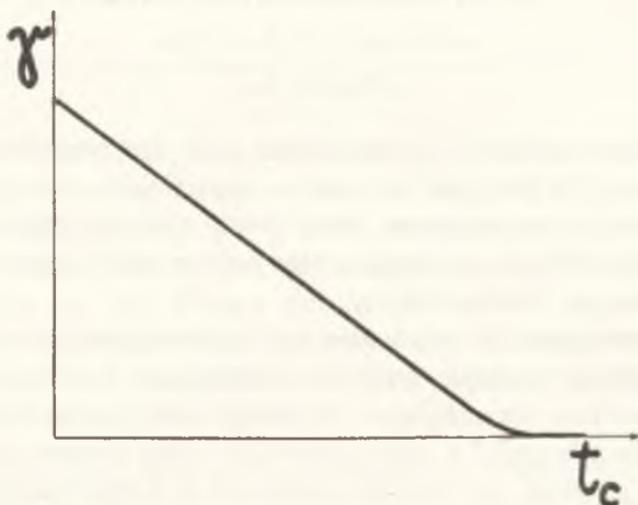


Fig. 1. Variation de la tension superficielle en fonction de la température.

de l'autre des liquides-étalons. En exécutant la mesure on a comparé chaque fois la température critique cherchée avec celles des substances choisies comme étalons.

Comme la méthode des mesures comparatives (3) demande une comparaison immédiate de la valeur cherchée avec celle qui est admise comme standard, elle exige une étude très précise de l'état critique des substances choisies comme étalons.

En effet, si l'on dispose d'un certain nombre d'étalons dont l'état critique a été étudié avec une grande précision, on pourrait comparer chaque fois la température ou la pression critique d'une substance examinée avec les valeurs critiques de deux étalons dont les constantes critiques seraient aussi proches que possible des valeurs cherchées.

Pour déterminer d'une manière précise les constantes critiques d'une série de substances liquides devant servir d'étalons, j'ai commencé par essayer à construire de nouveaux types d'appareils pour l'étude des phénomènes critiques eux-mêmes. Il me semblait surtout important de construire un appareil qui permettrait de rendre dans une de ses parties l'état critique à volonté stationnaire. Après une série d'études préliminaires, j'ai fini par trouver un principe général qui permet de réaliser mon idée. Les appareils construits d'après ce principe semblent être convenables pour examiner toutes les transformations qui caractérisent ce qu'on appelle »l'état critique« d'une substance, de même que les états qui le précèdent ou qui le suivent.

Voici l'idée générale de l'appareil le plus simple pour observer le phénomène critique à l'état stationnaire.

Considérons un anneau circulaire, ou plutôt elliptique, formé d'un tube en verre, suffisamment résistant pour supporter des pressions critiques parfois bien élevées.

Les dimensions de cet anneau doivent être choisies selon le but qu'on se propose. On remplit à peu près le tiers du tube du liquide examiné et on chasse l'air de l'espace libre d'une manière employée ordinairement dans les laboratoires.

Après avoir scellé l'extrémité *C* du tube (Fig. 2), on chauffe la partie *B* de celui-ci à l'aide d'un réchauffeur électrique composé souvent de deux ou trois parties (*a*, *b*, *c*). Ce réchauffeur permet de régler à volonté l'intensité du chauffage du tube *B*. Après quelque temps de chauffage on arrive facilement à élever la température dans *B* et à augmenter la pression à l'intérieur de l'appareil. Au cours de ce chauffage on aperçoit la vaporisation du liquide dans la partie *B* et la condensation des vapeurs dans *D*. Comme au commencement on est éloigné de l'état critique, on voit tout le temps un ménisque concave (Fig. 3 *a*), séparant la phase liquide de la phase gazeuse. Le chauffage produit la vaporisation du liquide dans la partie *B* et la condensation des vapeurs dans *D*. Enfin on s'approche peu à peu de la pression qui correspond à l'état critique, le passage de la vapeur de *B* vers *D* devient de plus en plus énergique et le ménisque dans la partie *D* du tube s'aplatit de plus en plus (Fig. 3 *b*).

On pourrait à volonté rendre cet état stationnaire en stabilisant le chauffage; au contraire en augmentant l'intensité du chauf-

fage, on constate après quelque temps la disparition du ménisque et l'apparition d'une mince couche de brouillard (Fig. 3 *c* et *d*).

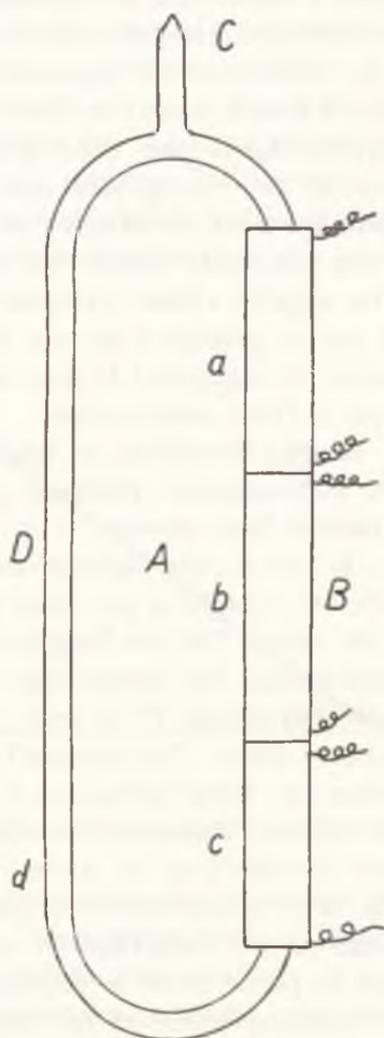


Fig. 2. Appareil servant à observer les phénomènes critiques maintenus à l'état stationnaire dans la partie *D*.

Ensuite le brouillard commence à se développer de plus en plus (Fig. 3 *e* et *f*).

Les stades qui suivent consistent en un développement du brouillard qui devient de plus en plus dense et dont la couche est de plus en plus épaisse (Fig. 4 *g*, *h*, *i* et *k*).

Si l'on continue à augmenter l'intensité du chauffage, on arrive à voir la disparition complète de la couche de brouillard: le liquide a passé par son état critique, à l'intérieur du tube il n'y a que circulation de la vapeur surchauffée au-dessus de la température critique. (Fig. 4 *l* et *m*).

Les stades particuliers des phénomènes montrés sur les fig. 3 et 4 ont été photographiés à l'aide d'un appareil de projection dans lequel au lieu de diapositives on a placé un dispositif adapté à des expériences de cours. Cet appareil ne diffère que très peu de celui qui a été décrit ci-dessus. Il a la forme (fig. 5) d'un

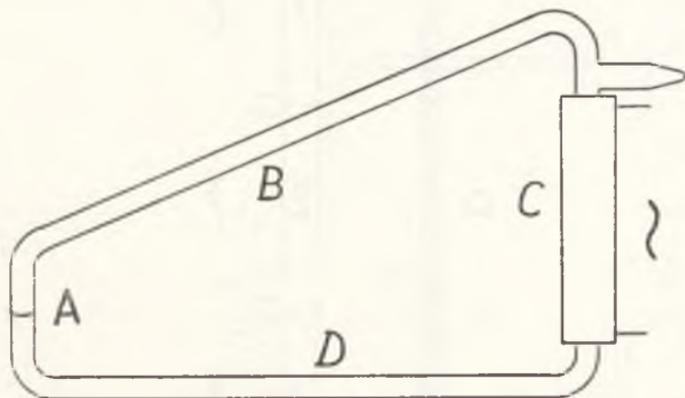


Fig. 5. Appareil pour montrer les phénomènes critiques à l'aide d'une lanterne de projection.

trapèze dont le côté plus court sert à reproduire les phénomènes critiques, le côté plus long est placé dans un dispositif de chauffage électrique.

Les constructions des appareils servant à mesurer les températures et les pressions observées aux cours des transformations à l'état critique de la substance ne diffèrent que par quelques détails. Pour mesurer la température nous employons maintenant l'appareil construit avec des tubes de 3 mm de diamètre (Fig. 6).

A l'intérieur du tube *D* est placé un tube capillaire soudé de manière comme le montre la figure. La mesure se fait à l'aide d'un thermocouple, dont l'une des soudures se trouve dans le tube capillaire au milieu de la partie de l'appareil dans laquelle on observe le phénomène étudié, l'autre soudure du thermocouple est placée dans un ébulliomètre différentiel, muni d'un manostat et d'un manomètre différentiel, afin d'avoir un point de repère

fixe. On mesure chaque fois la différence entre la température de la substance dont on étudie l'état critique et celle qui forme le point fixe (température d'ébullition d'un liquide-étalon sous une pression constante maintenue dans le manostat et contrôlée à l'aide d'un manomètre différentiel). Si l'on veut comparer les tempéra-

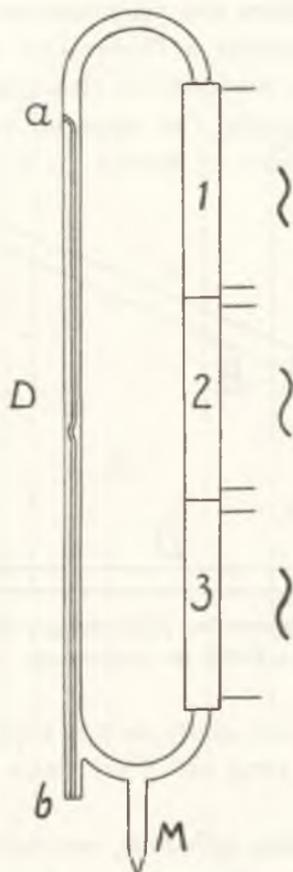


Fig. 6. Appareil pour mesurer la température du liquide passant par l'état critique.

tures critiques de deux ou de plusieurs liquides, on exécute successivement une série de mesures analogues en déterminant chaque fois les différences entre les températures de l'état critique de chaque liquide étudié et la température fixe correspondant à la température d'ébullition de la substance-étalon.

En ce qui concerne la détermination de la pression, nous avons appliqué plusieurs méthodes de mesures, néanmoins il nous semble que la méthode que nous appliquons maintenant pour dé-

terminer la pression critique convient le plus. La figure 7 présente le dispositif employé.

L'appareil A (ou deux appareils A et A') muni d'une spirale en verre *S* est entièrement rempli du liquide examiné. La spirale est jointe à un petit manostat et à un manomètre. On peut maintenir à l'intérieur de l'appareil la pression voulue à l'aide d'un cylindre contenant de l'azote comprimé. Supposons que la

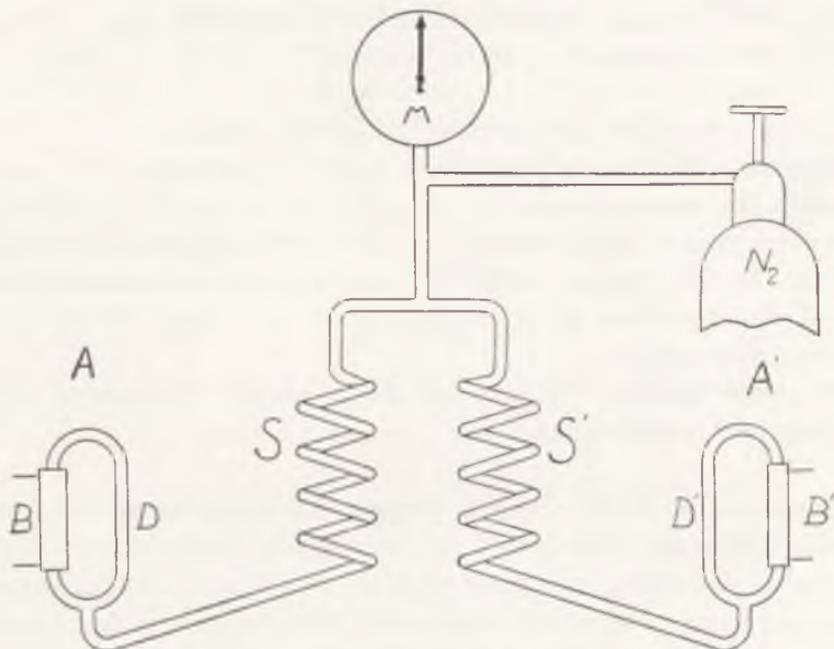


Fig. 7. Dispositif servant à déterminer la pression critique.

pression est plus grande que la pression critique P_c , soit: $P > P_c$. Si l'on commence à chauffer le tube *B* de notre appareil, une circulation de la substance de *B* vers *D* se produit et après quelque temps on arrive à obtenir la température critique t_c .

Si on continue à chauffer l'appareil, on obtient dans la partie *B* la vapeur chauffée au-dessus de la température critique, dans la partie *D* elle est soumise à un refroidissement et elle se liquéfie sans former de brouillard. Pour cette raison on n'aperçoit pas la transformation de la vapeur en état liquide.

En diminuant successivement la pression, on arrive à trouver la valeur de la pression P' , à laquelle il y a formation de brouil-

lard opalescent correspondant à une dispersion très grande de la phase liquide (4).

Si la pression diminue de plus en plus, on note que le brouillard devient plus dense et presque tout à fait blanc, l'opalescence disparaît. Enfin à une pression encore plus basse P'' , on observe que le brouillard disparaît complètement.

Il est possible de reproduire le phénomène en exécutant l'expérience dans le sens inverse, c'est-à-dire on peut augmenter la pression en commençant par la valeur $P'' < P_c$ et en allant jusqu'à la pression $P' > P_c$. L'apparition et la disparition du brouillard s'effectue dans les mêmes limites de pression.

Comme nous l'avons déjà mentionné, on peut ajouter à notre dispositif un autre appareil A' (Fig. 7) qui contient un autre liquide caractérisé par la pression critique P'_c . L'expérience permet d'établir les différences entre les deux régions de pression dans lesquelles l'apparition et la disparition du brouillard ont lieu dans les deux appareils.

De cette manière le principe de la mesure strictement comparative peut être réalisé.

Nous avons décrit jusqu'à présent les expériences exécutées à l'aide de notre dispositif qui permettent d'étudier en détail l'ensemble des transformations appelées d'ordinaire «état critique». Nos expériences confirment entièrement le point de vue des auteurs qui faisaient remarquer que les phénomènes appelés critiques ont lieu dans un intervalle de température et de pression relativement large (5).

Nos observations semblent prouver que la disparition du ménisque a lieu à une température plus basse que celle à laquelle la formation d'un brouillard peut avoir lieu. D'autre part notre appareil permet de distinguer plusieurs formes de brouillard qui se suivent dans un intervalle de température assez large. Par exemple pour le benzène ou pour l'hexane norm. cet intervalle semble être égal à 1.2° à peu près.

En ce qui concerne les pressions, les choses se passent de la même manière. En effet nous avons constaté que l'apparition du brouillard et sa disparition ont lieu dans des limites assez larges de 1 à 1.2 atm. Tout cela indique que ni le phénomène de la disparition du ménisque, ni la formation d'un brouillard ne cor-

respondent strictement à un état défini qu'on a appelé point critique d'une substance liquide. On pourrait se baser plutôt sur les conséquences qui découlent de l'examen de la partie de la courbe, représentant le changement de la tension superficielle en fonction de la température au voisinage du point critique. Comme la valeur de la tension superficielle est dans cette région très petite (6), il est compréhensible que les phénomènes appelés ordinairement critiques peuvent tous correspondre aux états qui précèdent le point critique. Nos observations faites à l'aide des appareils qui viennent d'être décrits semblent confirmer entièrement cette supposition. En effet, si le brouillard apparaît et peut exister dans les limites de 1.2° , cela prouve que la phase liquide dispersée coexiste dans ces limites de température avec la phase gazeuse. On trouve de même que la pression change en fonction de la température dans la région, où le brouillard peut se former.

Au contraire, nos expériences prouvent que, si une certaine limite de la pression est dépassée, le brouillard n'apparaît plus. Peut-être cette limite correspond-elle à la pression critique strictement dite, mais actuellement on manque d'observations et de mesures assez précises pour vérifier ce point de vue. Si cette supposition est juste, on pourrait admettre que la température, à laquelle la vapeur sous la pression mentionnée plus haut se transforme en liquide sans former de brouillard, est celle qui correspond à la température critique.

En se basant sur l'ensemble des phénomènes étudiés auparavant par d'autres auteurs et par nous-mêmes au moyen de notre dispositif, on pourrait tirer des conclusions bien intéressantes. En effet il semble que la courbe (p, t) qui représente la variation de la pression de la vapeur d'un liquide en fonction de la température est composée de deux parties. La première connue généralement est celle qui correspond aux variations de p et t , dans un système composé de deux phases coëxistantes: liquide et gazeuse (vapeur saturante). Cette courbe est certainement limitée d'une part par le point triple de fusion, d'autre part par le point A (fig. 8) qui correspond à l'état du liquide caractérisé par une valeur de la tension superficielle tellement petite qu'un brouillard apparaît facilement dans la vapeur sous-refroidie. Si on varie convenablement la pression et la température, on obtient le prolongement AC de la courbe OA . Cette partie correspond dans les

conditions de nos expériences à l'état dans lequel la coexistence de la vapeur avec un brouillard peut avoir lieu (fig. 8).

Cette région assez restreinte de températures et de pressions peut être appelée région des phénomènes précritiques. D'après

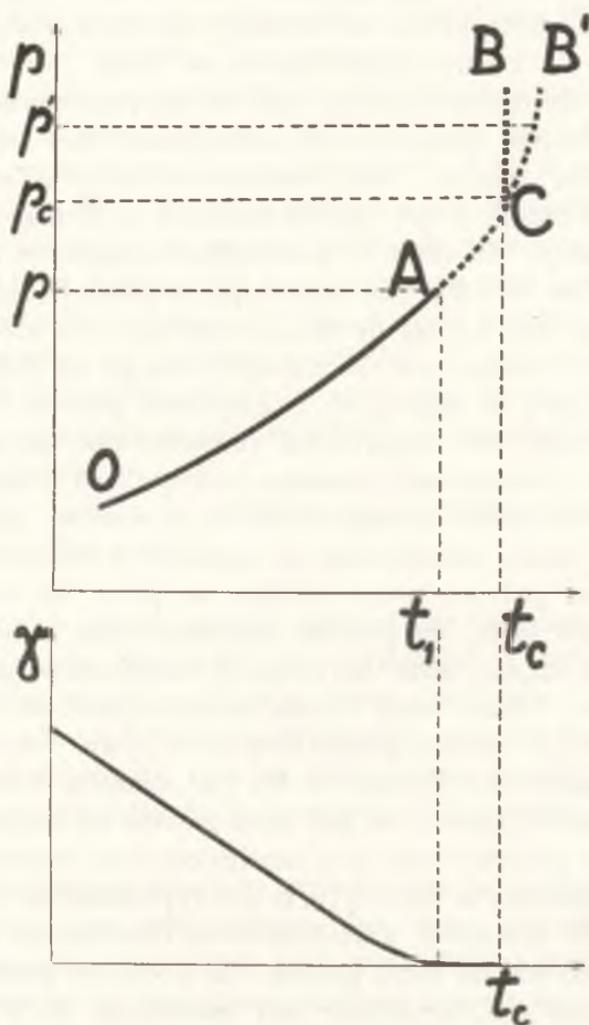


Fig. 8. AC correspond à la région des phénomènes précritiques.

cette proposition tous les phénomènes qu'on a appelés jusqu'à présent critiques, devraient être appelés précritiques. En effet, si la formation d'un brouillard dense, ou même très fin et opalescent a lieu, cela doit prouver que les conditions physiques permettent la coexistence de deux phases différentes: gazeuse et liquide à l'état de brouillard.

Les expériences exécutées jusqu'à présent semblent indiquer que la température du brouillard change régulièrement avec la pression. En outre nous avons pu constater que l'aspect général de ce brouillard dépend en premier lieu de la pression. Par exemple si celle-ci s'approche de sa valeur critique (Fig. 8, point C), le brouillard devient de plus en plus opalescent et transparent, en disparaissant complètement au moment auquel la pression atteint sa valeur critique P_c .

Si on fait passer un système par une série d'états, en commençant par le point A et en le faisant tendre vers C , on doit arriver au point extrême qui est le point critique proprement dit (C). Ce point est déterminé par la pression P_c et la température t_c critiques auxquelles la transformation du liquide en vapeur ou inversement doit s'effectuer sans aucun phénomène directement visible.

La même transformation directe de la vapeur en liquide sans phénomène précritique quelconque peut avoir lieu sous une autre pression quelconque P' , soit $P' > P_c$. Néanmoins on ne sait pas encore, si la variation de la pression provoque en même temps de petites variations de la température, ou si celle-ci reste constante, égale à la valeur t_c .

Dans le premier cas on trouvera une courbe CB' exprimant les variations de la pression et de la température qui définissent les conditions des transformations directes (on pourrait les appeler homogènes) de la vapeur en liquide ou inversement. Au contraire, dans le deuxième cas les phénomènes seraient représentés par les points situés sur la droite CB parallèle à l'axe des pressions.

Indépendamment de la question, laquelle des solutions est juste, on devrait admettre que les densités des deux phases dans les conditions d'une transformation directe sont égales. D'autre part les valeurs de la tension superficielle et de la chaleur de vaporisation devraient être égales à zéro.

Nous manquons encore d'observations qui nous assureraient que nos conclusions sont tout à fait justes. Pourtant on peut croire que les nouveaux types d'appareils construits dernièrement peuvent être employés pour étudier le problème avec la précision voulue.

Enfin j'espère que la méthode des mesures comparatives que nous employons chaque fois quand il s'agit d'une mesure physico-chimique, nous conduira à des résultats assez précis pour

établir une série de liquides dont les constantes critiques pourront servir de points de repère pour la détermination des données critiques d'autres substances liquides et de leurs mélanges avec une précision désirable.

Bibliographie.

- 1) W. Świątosławski et S. Pieszczek, Bull. Acad. Sc. Polonaise A **1937**. 72.
 - 2) J. Harand, Monatsh. **65**. 153 (1935).
 - 3) W. Świątosławski, Définition des mesures physico-chimiques absolues et comparatives. Comptes rend. de la XII Conférence de l'Union Intern. de Chimie (Lucerne) 1936.
 - 4) S. Young, Proc. Royal Soc. (London) A. **78**. 262 (1905).
 - 5) B. Galitzin, I. Wilip. Bull. Acad. Pétersb. (5). **11**. 117 (1899); G. Teichner, Ann. Physik. **13**. 595 (1904); J. Traube, Z. Physik. Chem. **58**. 475 (1907), Phys. Ztschr. **15**. 54 (1914); H. L. Callendar. Proc. Royal Soc. (London). A. **120**. 460 (1928); J. S. Tapp, E. W. R. Steacie, O. Maass, Canad. J. Res. **9**. 217 (1933); C. A. Winkler, O. Maass, Canad. J. Res. **9**. 613 (1933); Wo. Ostwald, Kolloid Z. **64**. 50 (1933).
 - 6) C. A. Winkler, O. Maass, Canad. J. Res. **9**. 65 (1933).
-

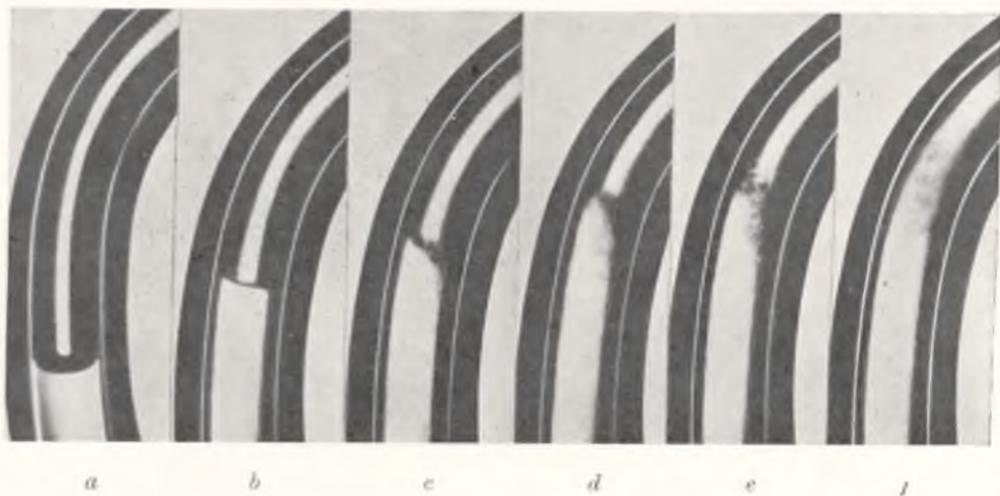


Fig. 3.

a. Etat éloigné de l'état critique.

b. Etat proche de l'état critique. Ménisque de plus en plus plat.

c, d. Apparition d'une mince couche de brouillard au-dessus du ménisque.

e, f. Le brouillard se développe de plus en plus.

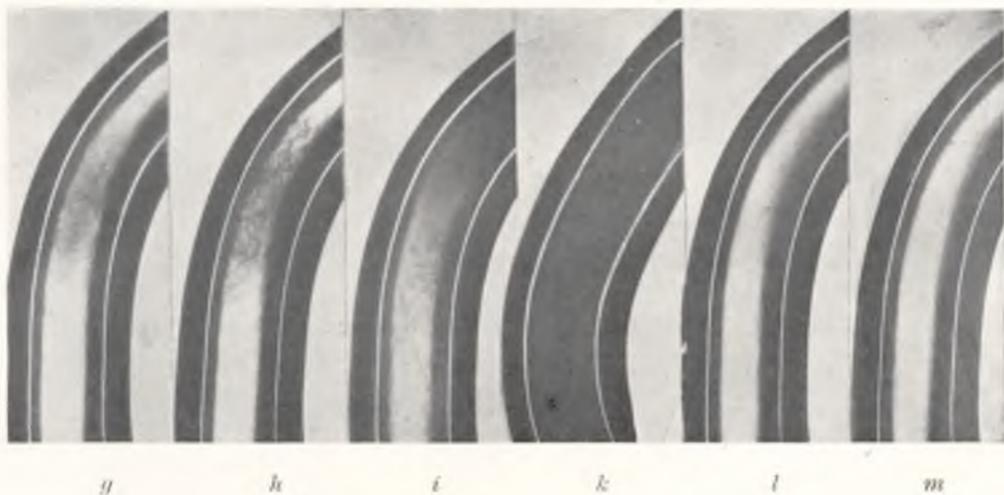


Fig. 4.

g, h, i. Disparition complète du ménisque; augmentation du brouillard qui devient plus dense et dont la couche devient de plus en plus épaisse.

k. Brouillard dense et épais.

l, m. La vapeur surchauffée au-dessus de la température critique circule à l'intérieur de l'appareil.

*Studia nad 1-metylo-4-acetonaftalenem. — Studien über
das 1-Methyl-4-acetonaphthalin.*

Note

de MM. *K. DZIEWOŃSKI* m. t. et M^{lle} *M. MARUSIŃSKA*,

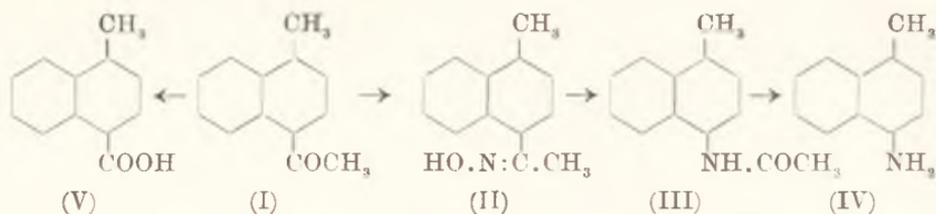
présentée le 17 Juin 1938.

Das 1-Methyl-4-acetonaphthalin wurde zuerst als ein flüssiger (Kp. 174—175°/15 mm), sich bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf das α -Methylnaphthalin in Schwefelkohlenstofflösung und in Gegenwart von Aluminiumchlorid bildender Körper¹⁾ beschrieben. Wir erhielten es auf die gleiche Weise, jedoch unter Anwendung von Nitrobenzol als Lösungsmittel, sowie bei niedriger Reaktionstemperatur (— 3 bis — 1°). Nachdem wir das anfänglich flüssige Produkt durch Umwandlung in Pikrat (gelbe Nadeln, F. 107—108°), Zersetzung desselben und wiederholte fraktionierte Destillation gereinigt hatten, stellte es sich als eine feste, in farblosen Säulen, F. 41°, aus Petroläther kristallisierende Substanz dar. Die Konstitution der so erhaltenen Verbindung als des 1-Methylnaphthyl-4-methylketons (I) gelang es uns zuerst auf dem Wege der Beckmann'schen Umlagerung ihres Oxims (II, F. 126°) in das 1-Methyl-4-acetaminonaphthalin (III, F. 171°), sowie der Verseifung desselben zu dem 1-Methyl-4-amino-naphthalin (IV, F. 52°)²⁾ zu ermitteln. Dann stellten wir noch fest, daß sie sich zu der 1-Methyl-4-naphthoësäure (V, F. 175°)³⁾ oxydieren läßt, wodurch ein neuerlicher Beweis der obgenannten Strukturformel des Ketons erbracht wurde.

¹⁾ R. D. Haworth und C. R. Mavin, J. Chem. Soc. 1932, 2720.

²⁾ R. Lesser, A. **402**, 1—51, 1913.

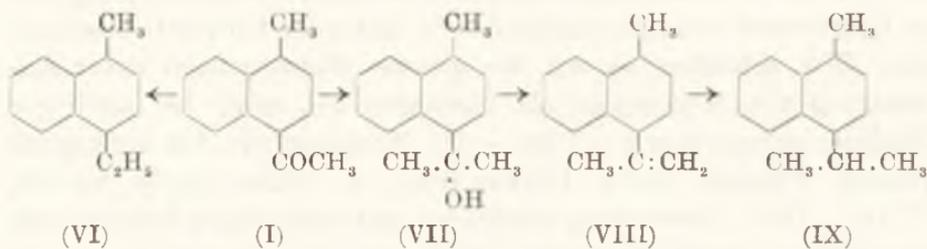
³⁾ F. Mayer und A. Sieglitz, Ber., **55**, 1835 (1922).



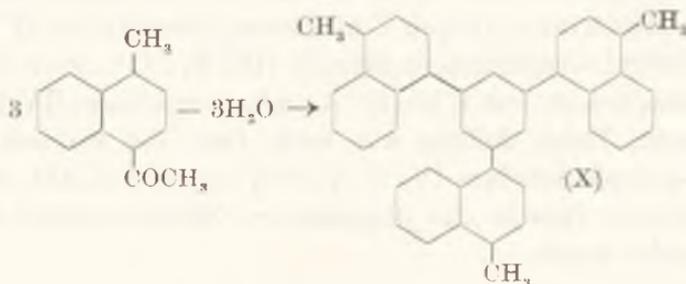
Es wurden weiterhin folgende Umwandlungen des 1-Methyl-4-acetonaphthalins studiert:

1) Hydrierung des Ketons mittels amalgamierten Zinks und konz. Salzsäure. Reaktionsprodukt: 1-Methyl-4-äthyl-naphthalin (VI, Kp. 122/40 mm).

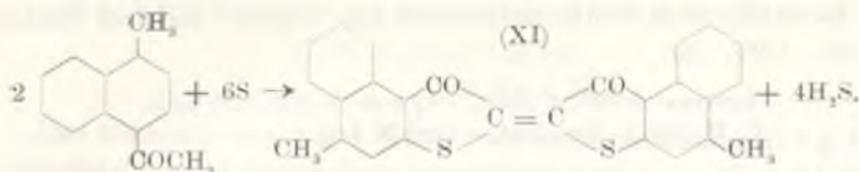
2) Einwirkung von Methylmagnesiumbromid auf das Keton in absol. ätherischer Lösung und Zersetzung mit Wasser des Additionsproduktes. Dabei wurde Bildung von zwei Verbindungen festgestellt: von 1-Methylnaphthyl-4-dimethylcarbinol (VII, F. 86°) und von 1-Methyl-4-isopropenyl-naphthalin (VIII, Kp. 148°/16 mm). Durch Hydrierung des letztgenannten Kohlenwasserstoffes wurde das 1-Methyl-4-isopropyl-naphthalin (IX, F. 196°) erhalten.



3) Trimolekulare Kondensation des Ketons in Gegenwart von Anilin und Anilinchlorhydrat. Reaktionsprodukt: 1,3,5-Tri-(1'-methylnaphthyl-4')-benzol (X, F. 186°).

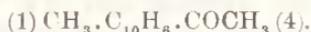


4) Verschmelzung des Ketons mit Schwefel (bei etwa 250°). Reaktionsprodukt: das Bis-(4'-methyl-2,1-naphtho)-thioindigo (F. über 410°), ein braunroter Küpenfarbstoff (XI)



Versuchsteil.

1-Methyl-4-acetonaphthalin (I)

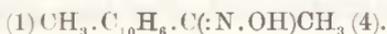


Man bringt in die Lösung von 50 g α -Methylnaphthalin in 375 ccm Nitrobenzol zuerst 95 g subl. Aluminiumchlorid, dann tropfenweise 35 ccm Acetylchlorid bei -3° bis -1° ein. Man läßt das Gemisch noch etwa 24 Stunden bei gew. Temperatur reagieren, versetzt es dann mit verd. Salzsäure und treibt Nitrobenzol mit Wasserdampf ab. Hierauf trennt man das flüssige Reaktionsprodukt von der wässrigen Schichte durch Ausziehen mit Benzol ab und unterwirft den Rückstand nach Abdampfen von Benzol der fraktionierten Destillation unter verm. Druck. Die bei $175^\circ/15$ mm siedende, flüssige Fraktion wird nun in Methylalkohol gelöst, mit Pikrinsäure (12.5 g auf 10 g Destillat) versetzt und die Lösung eine Zeitlang zum Sieden erhitzt. Nach Erkalten der Reaktionsflüssigkeit scheidet sich das Pikrat kristallinisch (gelbe Nadeln, F. $107-108^\circ$) aus. Man zersetzt es mit verd. Ammoniak und destilliert das abgeschiedene Produkt wieder unter verm. Druck. Das bei $175^\circ/15$ mm übergehende Destillat erstarrt nach einiger Zeit. Die Substanz stellt nach Umkristallisieren aus Petroläther farblose Säulen, F. 41° , dar. Ausbeute etwa 35–40 g.

Analyse: 0.0211 g Sbst., 0.0655 g CO_2 , 0.0116 g H_2O .

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}$. — Ber. C 84.74, H 6.57. — Gef. C 84.66, H 6.15.

1-Methyl-4-acetonaphthalin-oxim (II)



Die Lösung von 1-Methyl-4-acetonaphthalin in 50 ccm Alkohol wird mit 5 g Hydroxylaminchlorhydrat und 10 g Kaliumhydroxyd, gelöst in geringer Menge Wasser, versetzt. Hierauf erhitzt man das Gemisch etwa 4 Stunden lang zum Sieden. Nach Erkalten desselben scheidet sich nun das gebildete Oxim kristallinisch

aus. Es stellt nach Umkristallisieren aus Ligroin farblose Säulen F. 125—126°, dar.

Analyse: 0·0227 g Sbst., 1·42 ccm N (22°, 740 mm).

$C_{13}H_{13}ON$. — Ber. 7·04. — Gef. N 7·05.

1-Methyl-4-acetaminonaphthalin (III)

(1) $CH_3 \cdot C_{10}H_8 \cdot NH \cdot COCH_3$ (4).

Man leitet durch die Lösung von 2 g Oxim (II) in 20 ccm Eisessig und 10 ccm Essigsäure-anhydrid trockenes Chlorwasserstoffgas. Das Reaktionsprodukt, welches sich nach einiger Zeit abscheidet, wird aus Benzol umkristallisiert. Farblose, seidenglänzende Nadeln, F. 171°.

Analyse: 0·0229 g Sbst., 1·41 ccm N (21°, 745 mm).

$C_{13}H_{13}ON$. — Ber. N 7·04. — Gef. N 7·01.

1-Methyl-4-aminonaphthalin (IV)

(1) $CH_3 \cdot C_{10}H_8 \cdot NH_2$ (4).

Das Gemisch von 1 g 1-Methyl-4-acetaminonaphthalin und 50 ccm verdünnte (etwa 10%^o-ige) Salzsäure wird 2 Stunden lang zum Sieden erhitzt. Man neutralisiert hierauf die erkaltete Lösung mit Soda und kristallisiert die abgeschiedene Base aus wässrigem Alkohol um. Farblose, seidenglänzende Nadeln, F. 51—52°¹⁾.

Analyse: 0·0216 g Sbst., 1·72 ccm N (23°, 741 mm).

$C_{11}H_{11}N$. — Ber. N 8·92. — Gef. N 8·95.

1-Methyl-4-aceto-naphthalin-semicarbazon

(1) $CH_3 \cdot C_{10}H_8 \cdot C \cdot CH_3$ (4)
 $\quad \quad \quad \ddot{N} \cdot NHCONH_2$.

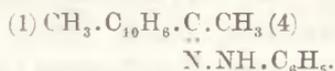
Man erwärmt das Gemisch von 1·5 g 1-Methyl-4-acetonaphthalin, 1 g Semicarbazid und 1 g Kaliumacetat in verd. Alkohol 2 Stunden lang auf etwa 60°. Der abgeschiedene Niederschlag wird aus Alkohol umkristallisiert. Farblose, glänzende Blättchen, F. 204—205°.

Analyse: 0·0218 g Sbst., 3·37 ccm N (21°, 741 mm).

$C_{14}H_{15}ON_3$. — Ber. N 17·43. — Gef. N 17·50.

¹⁾ Identisch mit der von R. Lesser durch Reduktion von 1-Methyl-4-nitronaphthalin erhaltenen Verbindung (A. 402, 1—51, 1913).

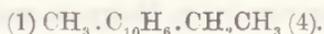
1-Methyl-4-aceto-naphthalin-phenylhydrazon



Das Gemisch von 1 g 1-Methyl-4-acetonaphthalin und 8 g Phenylhydrazin wird einige Zeit umgerührt und dann etwa 24 Stunden lang stehen gelassen. Das ausgeschiedene Phenylhydrazon kristallisiert aus Alkohol in farblosen, sich an der Luft nach einiger Zeit zersetzenden Nadeln, F. 141°.

Analyse: 0·0210 g Sbst., 1·85 ccm N (19°, 750 mm)
 $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{N}_2$. — Ber. N 10·22. — Gef. N 10·17.

1-Methyl-4-äthyl-naphthalin



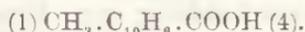
Man versetzt das Gemisch von 60 g amalgamiertem Zink und 15 g 1-Methyl-4-acetonaphthalin mit etwa 200 ccm Salzsäure (konz. Salzsäure verd. mit Wasser 1:1) und erhitzt es etwa 3 Stunden lang zum Sieden der Flüssigkeit. Die erhaltene Reaktionsmasse wird nun mit Benzol extrahiert und die Lösung am Wasserbad eingedampft. Hierauf destilliert man den Rückstand unter verm. Druck. Man erhält dabei ein bei 120—125° und 40 mm Druck übergehendes, öliges Destillat. Dieses liefert beim Versetzen seiner alkoholischen Lösung mit Pikrinsäure ein kristallinisches Pikrat (orangerote Nadeln, F. 98—99°), welches man durch Einwirkung von verd. Ammoniak wieder zersetzt. Das abgeschiedene, flüssige Produkt wird schließlich noch im Vacuum fraktioniert. Der reine Kohlenwasserstoff stellt ein farbloses Öl, Kp. 122°/40 mm, dar.

Analyse: 0·1716 g Sbst., 0·5758 g CO_2 , 0·1298 g H_2O .
 $\text{C}_{13}\text{H}_{14}$. — Ber. C 91·71, H 8·29. — Gef. C 91·51, H 8·46.

Pikrat, $\text{C}_{13}\text{H}_{14} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}$, bildet sich bei Einwirkung von gleichmolaren, heißgesättigten, alkoholischen Lösungen von Kohlenwasserstoff und Pikrinsäure. Orangerote Nadeln, F. 98—99°.

Analyse: 0·0203 g Sbst., 1·98 ccm N (27°, 747 mm).
 $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{O}_7\text{N}_3$. — Ber. N 10·53. — Gef. N 10·91.

1-Methyl-4-naphthoesäure



Man erhitzt das Gemisch von 10 g 1-Methyl-4-acetonaphthalin und 800 ccm 3%-ige Natriumhypochloritlösung einige Stun-

den lang zum Sieden. Das Oxydationsprodukt wird abfiltriert, mit Wasser durchgewaschen, durch Lösen in heißem Wasser, sowie Wiederausscheiden aus der Lösung mittels Salzsäure gereinigt und schließlich aus Wasser oder Ligroin umkristallisiert. Es stellt farblose Säulen, F. 175° dar¹⁾.

Analyse: 0·0215 g Sbst., 0·0610 g CO₂, 0·0098 g H₂O.

C₁₂H₁₀O₂. — Ber. C 77·39, H 5·42. — Gef. C 77·38, H 5·10.

(1'-Methylnaphthyl-4')-dimethyl-carbinol (VII)

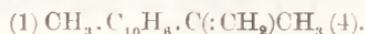


Die ätherische Lösung von Magnesium-methyljodid, welches man durch Einwirkung von 0·8 g Magnesiumspänen auf 4·6 g Jodmethyl, gelöst in 17 ccm absol. Äther, erhält, wird mit 6 g 1-Methyl-4-acetonaphthalin, gelöst in 40 ccm Äther, portionsweise versetzt. Hierauf wird das Gemisch eine Stunde lang zum Sieden erhitzt. Man fügt dann verd. Salzsäure hinzu, schüttelt das Gemisch durch, trennt die ätherische Schichte ab und dampft sie am Wasserbad ein. Der so erhaltene Rückstand besteht nun aus einem öligen und einem festen, kristallinischen Produkt. Das letztere wird auf der Pumpe abgesaugt und aus Ligroin umkristallisiert. Die Substanz stellt farblose Nadeln, F. 85—86°, dar. Sie löst sich in kalter, konz. Schwefelsäure leicht, und zwar mit grüner Farbe.

Analyse: 0·0222 g Sbst., 0·0685 g CO₂, 0·0159 g H₂O.

C₁₄H₁₆O. — Ber. C 83·95, H 8·06. — Gef. C 84·15, H 8·01.

1-Methyl-4-isopropenyl-naphthalin (VIII)



Das obengenannte, nach Abtrennung des festen Carbinols (VII) zurückgebliebene, flüssige Produkt wird der Destillation unter verm. Druck unterworfen. Man erhält so ein bei 140° und 16 mm Druck siedendes, farbloses Öl, welches den reinen Kohlenwasserstoff darstellt. Dieser weist ein ungesättigtes Verhalten auf, indem es Kaliumpermanganatlösung bereits in der Kälte reduziert und mit Brom ohne Ausscheidung von Bromwasserstoffdämpfen reagiert.

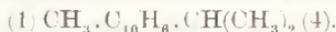
¹⁾ a. o. O.

Analyse: 0.0236 g Sbst., 0.0799 g CO₂, 0.0166 g H₂O.
 C₁₄H₁₄. — Ber. C 92.25, H 7.75. — Gef. C 92.34, H 7.87.

Pikrat, C₁₄H₁₄·C₆H₂(NO₂)₃OH, scheidet sich aus dem Gemisch von gleichmolaren, heißgesättigten Lösungen von Kohlenwasserstoff (VIII) und Pikrinsäure beim Erkalten desselben kristallinisch ab. Orangerote Nadeln (aus Alkohol), F. 89°.

Analyse: 0.0265 g Sbst., 2.35 ccm N (23°, 755 mm).
 C₂₀H₁₇O₇N₃. — Ber. N 10.22. — Gef. N 10.16.

1-Methyl-4-isopropyl-naphthalin (IX)



5 g 1'-Methylnaphthyl-4'-dimethylcarbinol und 20 g amalgamiertes Zink werden mit etwa 100 ccm Salzsäure (konz. HCl mit Wasser 1:1 verdünnt) übergossen und 3 Stunden lang zum Sieden erhitzt. Das Gemisch wird nach Erkalten mit Benzol extrahiert und die benzolische Lösung eingedampft. Das im Rückstand kristallinisch ausgeschiedene Produkt wird auf der Pumpe abgesaugt und aus Ligroin umkristallisiert. Farblose Blättchen, F. 196°.

Analyse: 0.0227 g Sbst., 0.0760 g CO₂, 0.0169 g H₂O.
 C₁₄H₁₆. — Ber. C 91.25, H 8.75. — Gef. C 91.31, H 8.33.

1,3,5-Tri-(1'-methylnaphthyl-4')-benzol (X)



Das Gemisch von 5 g 1-Methyl-4-acetonaphthalin, 5 g Anilin und 0.25 g Anilinchlorhydrat wird 2 Stunden lang in Kohlen säurestrom auf 170—175° erhitzt. Hierauf destilliert man Anilin mit Wasserdampf ab und kristallisiert das zurückgebliebene Produkt aus Eisessig oder Ligroin um. Farblose Blättchen, F. 185°.

Analyse: 0.0283 g Sbst., 0.0972 g CO₂, 0.0150 g H₂O.
 C₃₉H₃₀. — Ber. C 93.93, H 6.07. — Gef. C 93.67, H 5.93.

Bis-4-methyl-2,1-naphthothioindigo (XI)



16 g 1-Methyl-4-acetonaphthalin werden mit 10 g Schwefel 3 Stunden lang bei 230—260° verschmolzen. Die Reaktion erfolgt unter reichlicher Abscheidung von Schwefelwasserstoff. Die

Schmelze wird nach Erkalten mit sied. Alkohol, dann Benzol und Xylol ausgezogen. Man kristallisiert schließlich den Rückstand aus Nitrobenzol um. Rotbraune Nadeln, F. über 410° . Die Substanz löst sich in konz. kalter Schwefelsäure mit blauer Farbe und bildet einen braunroten Küpenfarbstoff.

Analyse: 0.1069 g Sbst., 0.1200 g BaSO_4 .

$\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}_2$. — Ber. S 15.11. — Gef. S 15.42.

Die Ausführung der in dieser Abhandlung beschriebenen Versuche wurde dank der uns von der S. A. Przemysł Chemiczny («Boruta» in Zgierz) erteilten Subvention ermöglicht.

Kraków. Organ.-chemisches Universitätsinstitut.

Studia nad ketonami pochodnymi 2,6-dwumetylnaftalenu.
Studien über Ketonderivate des 2,6-Dimethylnaphthalins.

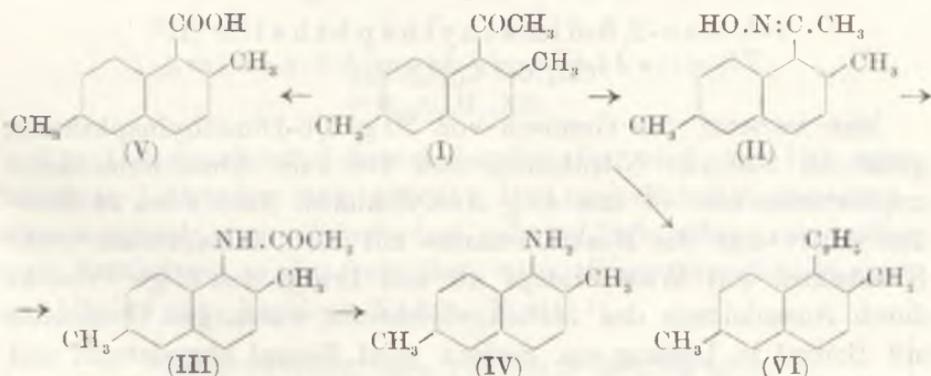
Note

de MM. **K. DZIEWOŃSKI** m. t., **K. STEC** et **P. ZAGAŁA**

présentée le 17 Juin 1938.

Läßt man Acetylchlorid auf das in Nitrobenzol gelöste 2,6-Dimethylnaphthalin in Gegenwart von sublimiertem Aluminiumchlorid und bei niedriger Temperatur einwirken, so bildet sich, und zwar sehr reichlich (etwa 80% der ber. Ausbeute), ein Mono-acetylderivat des Kohlenwasserstoffs¹⁾ (Nadeln, F. 71°). Wie dies von uns auf Grund der Umlagerung seines Oxims (II, F. 143°) in das 1-Acetamino-2,6-dimethylnaphthalin (III, F. 206°) und nachfolgender Verseifung desselben zum 1-Amino-2,6-dimethylnaphthalin²⁾ (IV, F. 91°) nachgewiesen wurde, nimmt die Acetylgruppe die Stellung 1 im Naphthalinkern des Ketons (I) ein.

1-Aceto-2,6-dimethylnaphthalin geht bei der Oxydation mittels Natriumhypochlorits in die 2,6-Dimethylnaphthoesäure³⁾ (V, F. 204°) über. Dagegen wird es durch Hydrierung mittels amalgam. Zink und Salzsäure in das 1-Äthyl-2,6-dimethylnaphthalin (VI, Kp. 162°/33 mm) umgewandelt.

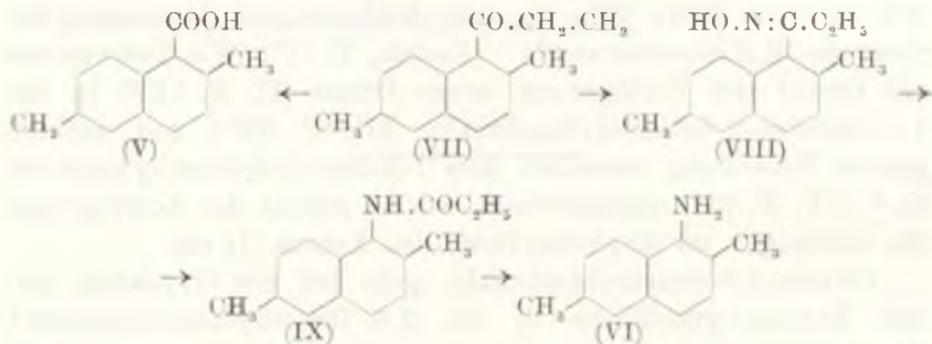


¹⁾ Über Bildung des Ketons sieh auch E. Clar, H. Wallenstein, R. Avenarius, Ber., **62**, 950 (1929).

²⁾ Ber., **55**, 2288 (1922).

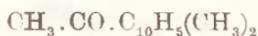
³⁾ Ber., **60**, 244 (1927).

Das 2,6-Dimethylnaphthalin tritt auch mit Propionylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid energisch in Reaktion ein. Als Reaktionsprodukt entsteht auch in diesem Fall ein Monoacylderivat des Kohlenwasserstoffs (Säulen, F. 49°). Die Umwandlung des so entstandenen Ketons (VII) in sein Oxim (VIII, F. 130°), Umlagerung desselben in das 1-Propionylamino-2,6-dimethylnaphthalin (IX, F. 206°) und Verseifung des letzteren in das obgenannte 1-Amino-2,6-dimethylnaphthalin (IV, F. 91°) gestatteten uns, in ihm das 1-Propionyl-2,6-dimethylnaphthalin oder das 2,6-Dimethylnaphthyl-äthyl-keton zu erkennen. Andererseits stellten wir fest, daß das Keton sich durch Natriumhypochlorit zu der bereits erwähnten 2,6-Dimethyl-1-naphthoesäure (V, F. 204°) oxydieren läßt, wodurch gleichfalls die Stellung 1 der in seinem Naphthalinkern enthaltenen Propionylgruppe erwiesen wurde.



Versuchsteil.

1-Aceto-2,6-dimethylnaphthalin (I)¹⁾



Man versetzt das Gemisch von 30 g 2,6-Dimethylnaphthalin, gelöst in 500 ccm Nitrobenzol und 100 subl. Aluminiumchlorid tropfenweise bei -4° mit 45 g Acetylchlorid. Nach etwa 24 Stunden säuert man die Reaktionsmasse mit verd. Salzsäure an, treibt Nitrobenzol mit Wasserdampf ab und bringt das ölige Produkt durch Ausschütteln des zurückgebliebenen, wässrigen Gemisches mit Benzol in Lösung ein. Sodann wird Benzol abgedampft und der Rückstand unter verm. Druck fraktioniert. Das bei $198^\circ/23$ mm

¹⁾ a. o. O.

übergehende Destillat erstarrt beim Stehen. Man kristallisiert es schließlich aus Alkohol um. Farblose Nadeln, F. 71°. Ausbeute: etwa 80% der berechneten.

1-Aceto-2,6-dimethylnaphthalin-oxim (II)

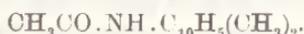


Die Lösung von 3 g Aceto-dimethylnaphthalin (I) in 50 ccm Alkohol wird mit 3 g Hydroxylaminchlorhydrat und 6 g Kaliumhydroxyd, gelöst in kleiner Menge Wasser, versetzt, und man erhitzt das Reaktionsgemisch 3 Stunden lang zum Sieden. Das abgeschiedene Oxim kristallisiert aus Alkohol oder Ligroin in farblosen Nadeln, F. 142—143°

Analyse: 0.0208 g Sbst., 1.2 ccm N (20°, 738 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{ON}$. — Ber. N 6.57. — Gef. N 6.52.

1-Acetamino-2,6-dimethylnaphthalin (III)

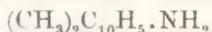


Durch die Lösung von 2 g Oxim (II) in 20 ccm Eisessig und 10 ccm Essigsäure-anhydrid wird trockenes Chlorwasserstoffgas eine Stunde lang geleitet. Das Umlagerungsprodukt scheidet sich kristallinisch ab. Man kristallisiert es aus Eisessig um. Farblose Nadeln, F. 205—206°.

Analyse: 0.0246 g Sbst., 1.42 ccm N (21°, 750 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{ON}$. — Ber. N 6.57. — Gef. N 6.62.

1-Amino-2,6-dimethylnaphthalin (IV)



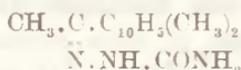
1 g 1-Acetamino-2,6-dimethylnaphthalin wird mit 10%-iger Salzsäure 2 Stunden lang gekocht. Das nach Erkalten des Gemisches ausgeschiedene Chlorhydrat geht bei Behandlung mit heißer verd. Sodalösung in die freie Base über. Diese kristallisiert man aus Alkohol um. Farblose Nadeln, F. 91°¹⁾.

Analyse: 0.0216 g Sbst., 1.55 ccm N (20°, 750 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}$. — Ber. N 8.19. — Gef. N 8.25.

¹⁾ a. o. O.

1-Aceto-2,6-dimethylnaphthalin-semicarbazon

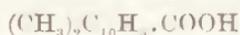


Man erhitzt das Gemisch von 2 g Aceto-dimethylnaphthalin (I), gelöst in 50 ccm Alkohol, 1·5 g Semicarbazidchlorhydrat und 1·5 g Kaliumacetat eine Stunde lang zum Sieden. Das nach längerem Stehen der Lösung ausgeschiedene Semicarbazon wird aus Benzol umkristallisiert. Farblose Nadeln, F. 193°.

Analyse: 0·0256 g Sbst., 3·75 ccm N (23·5°, 743 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{ON}_3$. — Ber. N 16·47. — Gef. N 16·49.

2,6-Dimethyl-1-naphthoesäure

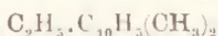


Das Gemisch von 5 g Aceto-dimethylnaphthalin (I) und 400 ccm 3%-iger Natriumhypo-chloritlösung wird 3 Stunden lang zum Kochen erhitzt. Man löst das abgeschiedene Natriumsalz der gebildeten Dimethylnaphthoesäure in heißem Wasser, filtriert die Lösung und scheidet aus dieser durch Ansäuern mit Salzsäure die freie Säure ab. Sie wird durch Umkristallisieren aus Eisessig gereinigt. Farblose Nadeln, F. 203–204°¹⁾.

Analyse: 0·0235 g Sbst., 0·0669 g CO_2 , 0·0123 g H_2O .

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_2$. — Ber. C 77·96, H 6·04. — Gef. C 77·64, H 5·86.

1-Äthyl-2,6-dimethylnaphthalin (VI)



Man erhitzt das Gemisch von 5 g Aceto-dimethylnaphthalin, 20 amalgam. Zink und 80 ccm Salzsäure (konz. HCl verd. 1:1 mit Wasser) 4 Stunden lang zum Sieden. Die Reaktionsflüssigkeit wird nach Erkalten mit Äther ausgeschüttelt und die ätherische Lösung eingedampft. Man destilliert hierauf den Rückstand unter verm. Druck. Der Kohlenwasserstoff stellt ein farbloses Öl, Kp. 162°/23 mm. dar.

Analyse: 0·0250 g Sbst., 0·0867 g CO_2 , 0·0205 g H_2O .

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}$. — Ber. C 91·25, H 8·76. — Gef. C 90·95, H 8·82.

¹⁾ Identisch mit der in der Literatur beschriebenen Verbindung (a. o. O).

noch einige Zeit stehen gelassen. Das abgeschiedene Produkt kristallisiert man aus Alkohol um. Farblose, längliche Blättchen, F. 188—189°.

Analyse: 0·0263 g Subst., 3·58 ccm N (20°, 742 mm).

$C_{10}H_{10}ON_3$. — Ber. N 15·55. — Gef. N 15·48.

1-Propionyl-2,6-dimethylnaphthalin-oxim (VIII)

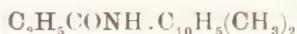


5 g Propionyldimethylnaphthalin (VII), gelöst in 75 ccm Alkohol, werden mit 5 g Hydroxylaminchlorhydrat und 10 g Kaliumhydroxyd versetzt. Das Oxim scheidet sich aus der Reaktionslösung kristallinisch ab. Man kristallisiert es aus Ligroin um. Farblose Nadeln oder Tafelchen, F. 130°.

Analyse: 0·0321 g Subst., 1·76 ccm N (23·5°, 753 mm).

$C_{15}H_{17}ON$. — Ber. N 6·17. — Gef. N 6·26.

1-Propionylamino-2,6-dimethylnaphthalin (IX)

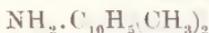


Man leitet durch die Lösung von 2 g Oxim (VIII) in 20 ccm Eisessig und 10 ccm Essigsäureanhydrid trockenes Chlorwasserstoffgas. Nachdem das Reaktionsprodukt sich abgeschieden hat, wird es filtriert und aus 50%₀-iger Essigsäure umkristallisiert. Farblose Nadeln, F. 199—200°.

Analyse: 0·0240 g Subst., 1·31 ccm N (24°, 753 mm).

$C_{15}H_{17}ON$. — Ber. N 6·17. — Gef. N 6·19.

1-Amino-2,6-dimethylnaphthalin (IV)¹⁾

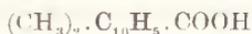


Das Gemisch von 1 g Propionylaminodimethylnaphthalin (IX), 10 ccm Alkohol und 50 ccm 10%₀-iger Salzsäure wird zum Sieden erhitzt. Das abgeschiedene Chlorhydrat geht bei der Einwirkung von 10%₀-iger, heißer Sodalösung in die Base über. Farblose Nadeln (aus Alkohol) F. 91°.

Analyse: 0·0259 g Subst., 1·91 ccm N (20°, 740 mm).

$C_{12}H_{13}N$. — Ber. N 8·19. — Gef. N 8·37.

¹⁾ a. o. O.

2,6-Dimethyl-1-naphthoesäure (V)¹⁾

3 g 1-Propionyl-2,6-dimethylnaphthalin werden mit 250 ccm 3%iger Natriumhypochloritlösung 4 Stunden lang gekocht. Das nach Erkalten des Gemisches abgeschiedene Natriumsalz der Dimethylnaphthoesäure wird in Wasser gelöst und die freie Säure durch Ansäuern der Lösung mit Salzsäure ausgeschieden. Farblose Nadeln (aus Essigsäure), F. 203—204°.

Analyse: 0.0225 g Subst., 0.0640 g CO_2 , 0.0116 g H_2O .

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_2$. — Ber. C 77.96, H 6.04. — Gef. C 77.58, H 5.77.

Die Ausführung der in dieser Abhandlung beschriebenen Versuche wurde dank der uns von der S. A. »Przemysł Chemiczny« (»Boruta« in Zgierz) erteilten Subvention ermöglicht.

Kraków, Organ. chemisches Universitätsinstitut.

¹⁾ a. o. O.

Studia nad połączeniami typu 2-naftylo-4-aryloaminochinolin. — Studien über Verbindungen vom Typus der 2-Naphthyl-4-arylaminochinoline.

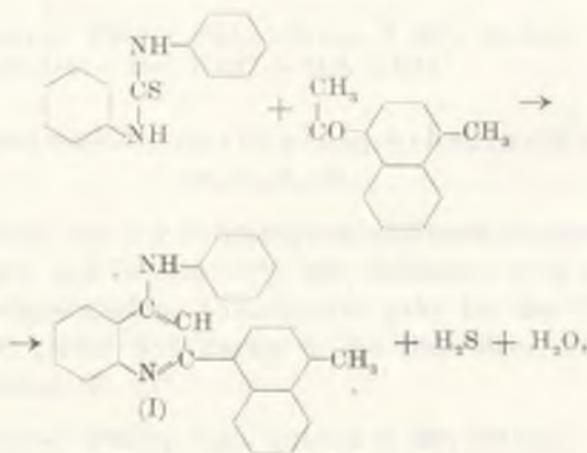
Note

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

présentée le 17 Juin 1938.

Wir teilen hier zuerst die Ergebnisse unserer Versuche über Reaktionen einiger Ketone der Naphthalingruppe mit Verbindungen vom Typus des Thiocarbanilids mit. Es wurden insbesondere nach der an dieser Stelle mehrmals von uns beschriebenen Methode¹⁾ folgende weitere Synthesen von 2-Naphthyl-4-arylaminochinolin²⁾ realisiert:

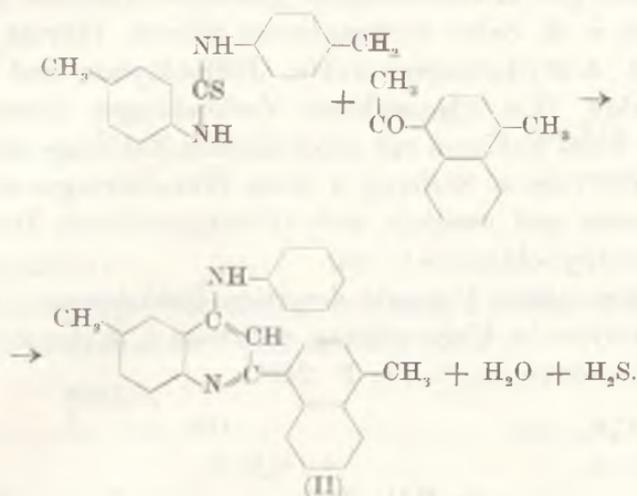
1) Kondensation vom 1-Methyl-4-acetonaphthalin mit Thiocarbanilid zum 2-(1'-Methylnaphthyl-4')-4-anilinochinolin (I, F. 215⁰):



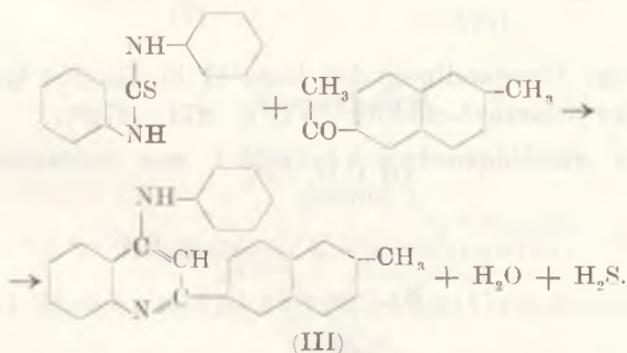
¹⁾ Dieses Bull. 1930—1938.

²⁾ Dieses Bull. 1933, 182—193.

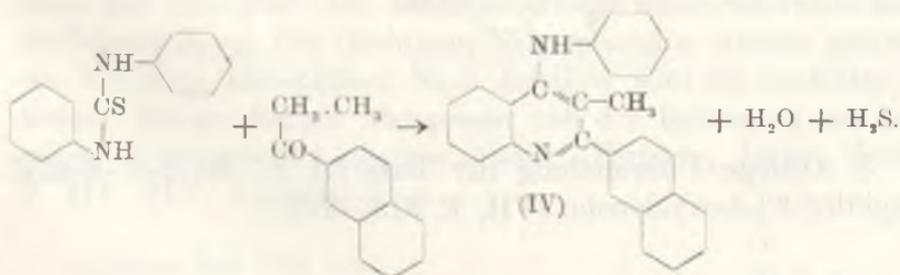
2) Kondensation vom 1-Methyl-4-acetonaphthalin mit Thiocarbo-p, p'-toluid zum 2-(1'-Methylnaphthyl-4')-4-toluidin-6-methylchinolin (II, F. 196°):



3) Kondensation vom 2-Methyl-6-acetonaphthalin mit Thiocarbonyl-piperidin zum 2-(2'-Methylnaphthyl-6')-4-anilinochinolin (III, F. 172°):



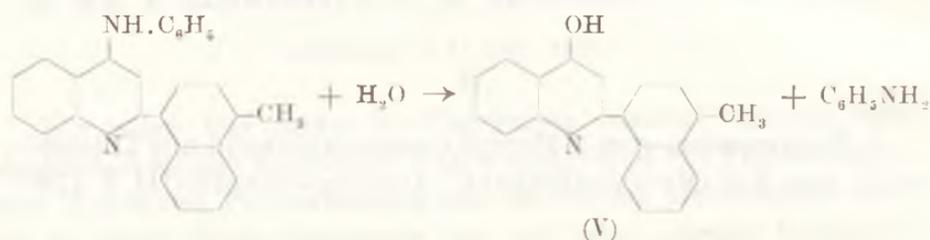
4) Kondensation vom 2-Propionyl-naphthalin mit Thiocarbonyl-piperidin zum 2-(Naphthyl-2')-3-methyl-4-anilinochinolin (IV, F. 179°)



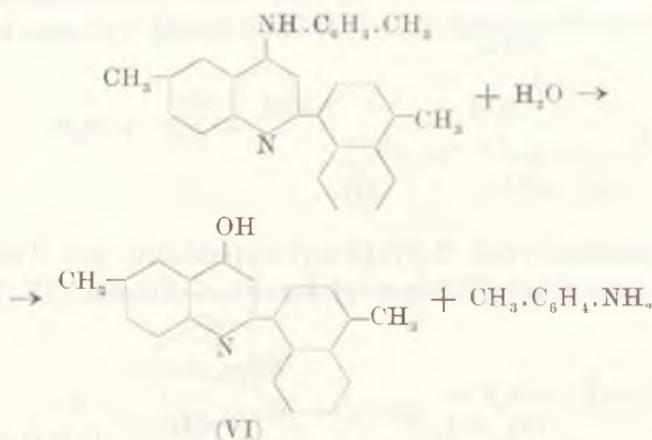
Ausgehend von den so erhaltenen Basen sind von uns weiterhin verschiedene Umwandlungen derselben studiert und mehrere, meistens sehr gut kristallisierende Derivate derselben dargestellt worden, wie z. B. Salze anorganischer Säuren, Pikrate, Nitrosierungs- und Acetylierungsprodukte, Jodmethylate und Methylierungsprodukte. Wie alle anderen Verbindungen dieser Gruppe spalten sie beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge unter Druck (auf 180—220°) die in Stellung 4 ihres Chinolinringes enthaltenen Arylaminoreste und wandeln sich in entsprechende Derivate des 4-Oxy-2-naphthyl-chinolin¹⁾ um.

Wir untersuchten folgende derartige Reaktionen:

1) Hydrolytische Umwandlung der Base I in das 2-(1'Methylnaphthyl-4')-4-oxychinolin (V, F. 240°):

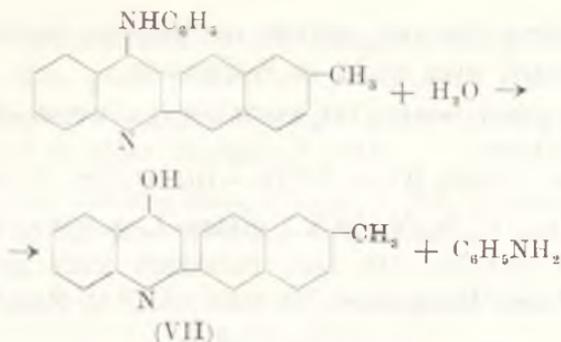


2) Analoge Umwandlung der Base II in das 2-(1'Methylnaphthyl-4')-4-oxy-6-methyl-chinolin (VI, F. 271—272°):



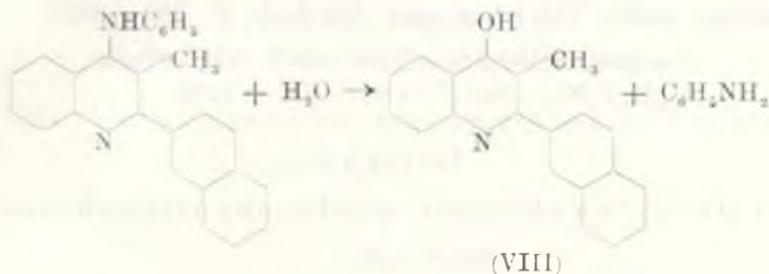
3) Analoge Umwandlung der Base III in das 2-(2'-Methylnaphthyl-6')-4-oxychinolin (VII, F. 318—319°):

¹⁾ a. o. O.



und schließlich:

4) Gleichartige Verseifung der Base IV zum 2-(Naphthyl-2')-3-methyl-4-oxychinolin (VIII, F. 323 – 324⁰)

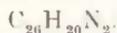


Versuchsteil.

I. Kondensation von 1-Methyl-4-acetonaphthalin mit Thiocarbanilid.

(Mitarbeiterin: K. Perchorowicz)

2-(1'-Methylnaphthyl-4')-4-anilin-chinolin (I)



Man erhitzt ein Gemisch von 12 g 1-Methyl-4-acetonaphthalin¹⁾ und 16 g Thiocarbanilid 8 Stunden lang zuerst auf 180⁰, dann auf 220—280⁰. Die Reaktion erfolgt unter Schwefelwasserstoffabscheidung. Die flüchtigen Nebenprodukte werden während des Erhitzens abdestilliert. Nach Erkalten wird die Schmelze mit kleiner Menge Benzol übergossen und der Rückstand aus demselben Lösungsmittel umkristallisiert. Farblose, lange Nadeln, F. 214—215⁰. Ausbeute 11 g.

¹⁾ Dieses Bull. 1938, 318.

Die Substanz löst sich schwer in Alkohol, Ligroin, leicht dagegen in Benzol, sehr leicht in Essigsäure.

Analyse: 0·0151 g Sbst., 0·0482 g CO₂, 0·0075 g H₂O. — 0·0210 g Sbst., 1·44 ccm N (23°, 751 mm).

C₂₆H₂₀N₂. — Ber. C 86·63, H 5·60, N 7·78. — Gef. C 87·06, H 5·56, N 7·81.

Chlorhydrat, C₂₆H₂₀N₂·HCl. 1 g Base I, gelöst in 10 ccm Eisessig wird mit 100 ccm 10⁰/₀-iger Salzsäure kurz gekocht. Gelbe Säulen (aus verd. Essigsäure), F. 240—241° u. Zers.

Analyse: 0·1266 g Sbst., 0·0450 g AgCl.

C₂₆H₂₁N₂Cl. — Ber. Cl 8·94. — Gef. Cl 8·79.

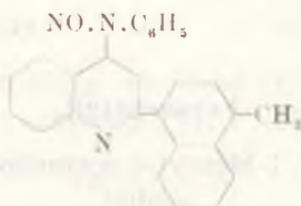
Pikrat, C₂₆H₂₀N₂·C₆H₂(NO₂)₃OH. 1 g Base I und 0·7 g Pikrinsäure werden in alkoholischer Lösung vereinigt und erwärmt. Viereckige, gelbe Täfelchen (aus Alkohol), F. 285—286°.

Analyse: 0·0190 g Sbst., 2·05 ccm N (21°, 727 mm).

C₃₂H₂₃O₇N₅. — Ber. N 11·89. — Gef. N 11·98.

Derivate.

2-(1'Methylnaphthyl-4')-4-nitrosoanilin-chinolin

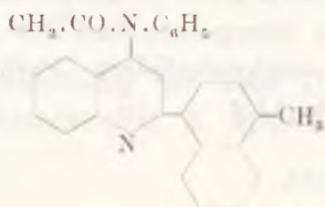


0·5 g Base I, gelöst in 5 ccm Eisessig, werden in der Kälte mit 0·2 g Natriumnitrit versetzt. Man verdünnt das Gemisch nach etwa 2 Stunden mit Wasser und kristallisiert das abgeschiedene Nitrosierungsprodukt aus Alkohol um. Gelbe Säulen, F. 165° u. Zers.

Analyse: 0·0235 g Sbst., 2·27 ccm N (19°, 750 mm).

C₂₈H₁₉ON₃. — Ber. N 10·80. — Gef. N 11·14.

2-(1'-Methylnaphthyl-4')-4-acetanilin-chinolin.



2 g Base I werden mit 10 ccm Essigsäureanhydrid 4 Stunden lang gekocht. Man gießt hierauf die Lösung ins Wasser. Der ausgeschiedene Niederschlag bildet nach Umkristallisieren aus Alkohol oder Benzol farblose Nadeln, F. 181°.

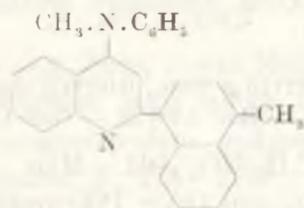
Analyse: 0·0186 g Sbst., 1·19 ccm N (22°, 726 mm).
 $C_{28}H_{22}ON_2$. — Ber. N 6·97. — Gef. N 7·07.

2-(1'-Methylnaphthyl-4')-4-anilin-chinolin-jodmethylat
 $C_{26}H_{20}N_2 \cdot CH_3J$.

5 g Base I, 2 ccm Methyljodid und 5 ccm Methylalkohol werden 4 Stunden lang auf 120° unter Druck erhitzt. Hellgelbe Blättchen, F. 291—292°.

Analyse: 0·1128 g Sbst., 0·0533 g AgJ.
 $C_{27}H_{23}N_2J$. — Ber. J 25·28. — Gef. J 25·54.

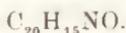
2-(1'-Methylnaphthyl-4')-4-methylanilin-chinolin.



2·5 g Jodmethylat der Base I, 50 ccm Alkohol und 6 g Kaliumhydroxyd werden 4 Stunden lang unter Rückfluß gekocht. Die abgeschiedene Base kristallisiert aus Alkohol in gelben Blättchen, F. 202°.

Analyse: 0·0215 g Sbst., 0·0680 g CO_2 , 0·0115 g H_2O . — 0·0242 g Sbst., 1·62 ccm N (21°, 751 mm).
 $C_{27}H_{22}N_2$. — Ber. C 86·59, H 5·93, N 7·49. — Gef. C 86·26, H 5·98, N 7·62.

2-(1'-Methylnaphthyl-4')-4-oxychinolin (V)

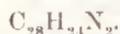


Man erhitzt 5 g Base I, 6 g Kaliumhydroxyd und 30 ccm Alkohol 4 Stunden lang unter Druck auf 200°, verdünnt hierauf das Gemisch mit Wasser und säuert es an. Das abgeschiedene Produkt kristallisiert aus Alkohol in farblosen Blättchen, F. 240°.

Analyse: 0·0263 g Sbst., 0·0811 g CO_2 , 0·0121 g H_2O . — 0·0237 g Sbst., 1·08 ccm N (18°, 750 mm).
 $C_{20}H_{15}NO$. — Ber. C 84·17, H 5·30, N 4·91. — Gef. C 84·10, H 5·15, N 5·27.

II. Kondensation vom 1-Methyl-4-acetonaphthalin mit Thiocarbanilid.

2-(1'-Methylnaphthyl-4')-4-p-toluidin-6-methyl-chinolin (II)



10 g 1-Methyl-4-acetonaphthalin und 14 g Thiocarbo-pp'-toluid werden 5 Stunden lang auf 180—230° und schließlich kurz auf 270° erhitzt. Man fängt die dabei abdestillierenden Nebenprodukte der Reaktion ab. Die dunkel gelb braune Reaktionsmasse wird hierauf mit kleiner Menge Benzol ausgezogen und der abgeschiedene Rückstand aus Ligroin mehrmals umkristallisiert. Farblose Säulen, F. 196°.

Analyse: 0·0214 g Sbst., 0·0678 g CO₂, 0·0125 g H₂O. — 0·0249 g Sbst., 1·59 ccm N (23°, 737 mm).

C₂₈H₂₄N₂. — Ber. C 86·55, H 6·23, N 7·22. — Gef. C 86·41, H 6·23, N 7·14.

Chlorhydrat, C₂₈H₂₄N₂·HCl. 1 g Base II, gelöst in 10 ccm Eisessig, wird mit 12 ccm konz. Salzsäure erhitzt. Gelbe Säulen (aus Alkohol), F. 316—317°.

Analyse: 0·1115 g Sbst., 0·0390 g AgCl.

C₂₈H₂₅N₂Cl. — Ber. Cl 8·35. — Gef. Cl 8·65.

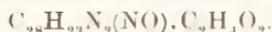
Pikrat, C₂₈H₂₄N₂·C₆H₃(NO₂)₃OH. Man vereint alkoholische, heißgesättigte Lösungen von 0·5 g Pikrinsäure und 0·8 g Base II und erhitzt das Gemisch zum Kochen. Flache Nadeln (aus Benzol), F. 271—273°.

Analyse: 0·0227 g Sbst., 2·16 ccm N (24°, 745 mm).

C₃₄H₂₇O₇N₅. — Ber. N 11·34. — Gef. N 10·77.

Derivate.

2-(1'-Methylnaphthyl-4')-4-nitroso-p-toluidin-6-methyl-chinolin (Acetat)

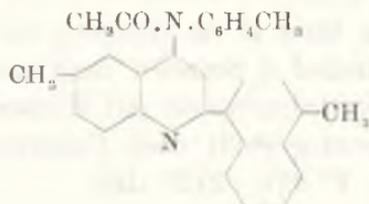


Die Lösung von 1·5 g Base II in 10 ccm Eisessig wird abgekühlt und mit 0·27 g Natriumnitrit versetzt. Das nach einiger Zeit abgeschiedene Produkt kristallisiert aus Alkohol in gelben Säulen, F. 233—235° u. Zers. Es ist nur in Form des Essigsäuresalzes beständig.

Analyse: 0·0243 g Sbst., 1·9 ccm N (24°, 745 mm).

C₃₀H₂₇N₃O₃. — Ber. N 8·81. — Gef. N 8·81.

2-(1'-Methylnaphthyl-4')-4-acet-p-toluidin-6-methylchinolin

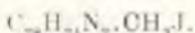


2 g Base werden mit 20 ccm Essigsäureanhydrid 3 Stunden lang zum Kochen erhitzt. Das nach Verdünnen der Lösung ausgeschiedene Öl erstarrt nach einiger Zeit. Farblose Säulen, F. 165—166°.

Analyse: 0·0281 g Sbst., 1·7 ccm N (19°, 741 mm).

$\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}$. — Ber. N 6·51. — Gef. N 6·90.

2-(1'-Methylnaphthyl-4')-4-p-toluidin-6-methylchinolin-jodmethylat



Das Gemisch von 5 g Base, 2 ccm Methyljodid und 5 ccm Methylalkohol wird 4 Stunden lang unter Druck auf 100° erhitzt. Das nach Erkalten ausgeschiedene Jodmethylat kristallisiert aus Alkohol in gelben Säulen, F. 275—276°.

Analyse: 0·1209 g Sbst., 0·0543 g AgJ.

$\text{C}_{29}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{J}$. — Ber. J 23·94. — Gef. J 24·28.

2'-(1'-Methylnaphthyl-4')-4-methyl-p-toluidin-6-methylchinolin.

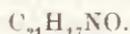


2 g Jodmethylat der Base II. 5 g Kaliumhydroxyd und 50 ccm Alkohol werden 3 Stunden lang zum Sieden unter Rückfluß erhitzt. Die nach Erkalten des Gemisches abgeschiedene Base kristallisiert aus Ligroin in gelben Säulen, F. 232—233°.

Analyse: 0·0259 g Sbst., 0·0820 g CO_2 , 0·0154 g H_2O . — 0·0304 g Sbst., 1·86 ccm N (24°, 757 mm).

$\text{C}_{29}\text{H}_{26}\text{N}_2$. — Ber. C 86·52, H 6·51, N 6·96. — Gef. C 86·35, H 6·65, N 7·00.

2-(1'-Methyl-naphthyl-4')-4-oxy-6-methyl-chinolin (VI)



Man erhitzt 10 g Base II im Gemisch mit 10 g Kaliumhydroxyd und 30 ccm Alkohol 4 Stunden lang unter Druck auf 210°, wonach man die Reaktionsmasse mit Wasser verdünnt. Der ausgeschiedene Niederschlag stellt nach Umkristallisieren aus Alkohol farblose Säulen, F. 271—272°, dar.

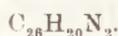
Analyse: 0·0263 g Sbst., 0·0809 g CO₂, 0·0136 g H₂O. — 0·0271 g Sbst., 1·13 ccm N (24°, 744 mm).

C₂₁H₁₇NO. — Ber. C 84·25, H 5·73, N 4·68. — Gef. C 83·89, H 5·78, N 4·69.

III. Kondensation vom 2-Methyl-6-acetonaphthalin mit Thiocarb-anilid.

(Mitarbeiterin: W. Krawczyk)

2-(2'-Methylnaphthyl-6')-4-anilin-chinolin (III)



20 g 2-Methyl-6-acetonaphthalin¹⁾ und 25 g Thiocarb-anilid werden 3 Stunden lang auf 180—210° und dann kurz auf 260° erhitzt. Die sich dabei bildenden, flüchtigen Nebenprodukte der Reaktion destilliert man ab. Das rohe, rotbraune Reaktionsprodukt wird nun mit Alkohol extrahiert und der zurückgebliebene Rückstand aus Ligroin umkristallisiert. Farblose Säulen, F. 172°. Die Substanz zeichnet sich durch eine sehr leichte Löslichkeit in verd. Essigsäure und Benzol, eine schwere dagegen in Alkohol und Ligroin aus.

Analyse: 0·0253 g Sbst., 0·0799 g CO₂, 0·0130 g H₂O. — 0·0211 g Sbst., 1·44 ccm N (25°, 740 mm).

C₂₆H₂₀N₂. — Ber. C 86·63, H 5·60, N 7·78. — Gef. C 86·19, H 5·75, N 7·55.

Pikrat, C₂₆H₂₀N₂·C₆H₂(NO₂)₃OH. 1 g Base III im Gemisch mit 0·7 g Pikrinsäure, gelöst in sied. Alkohol, werden einige Zeit zum Kochen der Lösung erhitzt. Orangegelbe Nadeln aus Eisessig, F. 278°.

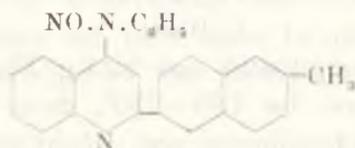
Analyse: 0·0211 g Sbst., 2·16 ccm N (24°, 740 mm).

C₃₂H₂₃O₇N₅. — Ber. N 11·89. — Gef. N 11·46.

¹⁾ Dieses Bulletin, 1932, 99.

Derivate.

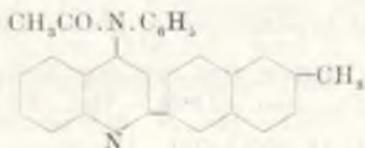
2-(2'-Methylnaphthyl-6')-4-nitroso-anilin-chinolin.



Man versetzt die auf 0° abgekühlte Lösung von 2 g Base III in 10 ccm Eisessig mit 1 g Natriumnitrit. Es scheidet sich nun nach einiger Zeit ein kristallinischer Niederschlag ab, den man aus Alkohol umkristallisiert. Gelbe Blättchen, F. 216°.

Analyse: 0·0221 g Sbst., 2·08 ccm N (F. 21°, 740 mm).
 $C_{26}H_{19}ON_3$. — Ber. N 10·80. — Gef. N 10·64.

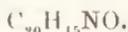
2-(2'-Methylnaphthyl-6')-4-acetanilin-chinolin.



2 g Base III werden mit 15 ccm Essigsäureanhydrid 3 Stunden lang gekocht. Das nach Erkalten und Verdünnen das Gemisches mit Wasser ausgeschiedene Acetylierungsprodukt wird als Alkohol umkristallisiert. Farblose Nadeln, F. 197°.

Analyse: 0·0260 g Sbst., 1·6 ccm N (21°, 740 mm).
 $C_{28}H_{22}N_2O$. — Ber. N 6·97. — Gef. N 6·96.

2-(2'-Methylnaphthyl-6')-4-oxy-chinolin (VII)



2 g Base, 8 g Kaliumhydroxyd und 20 ccm Alkohol werden 4 Stunden lang unter Druck auf 215° erhitzt. Das Gemisch wird hierauf mit Wasser verdünnt, angesäuert und das ausgeschiedene Produkt aus Alkohol umkristallisiert. Farblose, längliche Blättchen, F. 318—319°.

Analyse: 0·0242 g Sbst., 0·0747 g CO_2 , 0·0117 g H_2O . — 0·0418 g Sbst., 1·95 ccm N (27°, 747 mm).
 $C_{20}H_{15}ON$. — Ber. C 84·17, H 5·30, N 4·91. — Gef. C 84·18, H 5·41, N 5·24.

IV. Kondensation vom β -Propionylnaphthalin mit Thiocarbanilid.

(Mitarbeiter: St. Dziaczkowski).

2-(Naphthyl-2')-3-methyl-4-anilin-chinolin (IV).



10 g β -Propionylnaphthalin und 12.4 g Thiocarbanilid werden 5 Stunden lang zuerst bei 180—210°, dann kurz bei 260° verschmolzen. Nach Abdestillieren von flüchtigen Nebenprodukten der Reaktion und Erkalten der Reaktionsmasse wird sie mit kleiner Menge kaltem Benzol ausgezogen, wonach man das aus der Schmelze ausgeschiedene Produkt aus sied. Benzol umkristallisiert. Farblose Täfelchen, F. 178—179°.

Analyse: 0.0290 g Sbst., 0.0925 g CO₂, 0.0136 g H₂O. — 0.0295 g Sbst., 2.06 ccm N (23°, 743 mm).

$C_{26}H_{20}N_2$. — Ber. C 86.63, H 5.56, N 7.78. — Gef. C 86.99, H 5.25, N 7.87.

Chlorhydrat, $C_{26}H_{20}N_2 \cdot HCl$. 1 g Base wird mit 30 ccm verd. 10%-iger Salzsäure gekocht. Das nach Erkalten des Gemisches abgeschiedene Produkt kristallisiert in gelben Säulen, F. 253—254°.

Analyse: 0.2042 g Sbst., 0.0718 g AgCl.

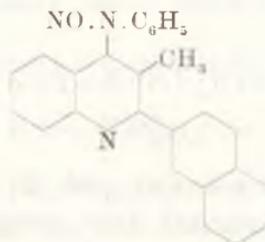
$C_{26}H_{21}N_2Cl$. — Ber. Cl 8.94. — Gef. Cl 8.70.

Pikrat, $C_{26}H_{20}N_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$. 1 g Base gelöst in Alkohol, versetzt man mit 0.7 g Pikrinsäure und erhitzt zum Sieden. Aus der Lösung fallen nach Erkalten gelbe Säulen, F. 261—262°, aus-

Analyse: 0.0203 g Sbst., 2.11 ccm N (23°, 741 mm).

$C_{32}H_{23}O_7N_5$. — Ber. N 11.89. — Gef. N 11.69.

2-(Naphthyl-2') 3-methyl-4-nitrosoanilin-chinolin.

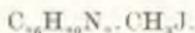


2 g Base IV, gelöst in 20 ccm Eisessig, versetzt man bei 0° mit 0.5 g Natriumnitrit. Das aus der Lösung ausgefallene Nitrosierungsprodukt wird aus Alkohol umkristallisiert. Hellgelbe Täfelchen, F. 153—154° u. Zers.

Analyse: 0.0189 g Sbst., 1.84 ccm N (24°, 746 mm).

$C_{26}H_{19}ON_3$. — Ber. N 10.80. — Gef. N 10.98.

2-(Naphthyl-2')-3-methyl-4-anilin-chinolin-jodmethylat

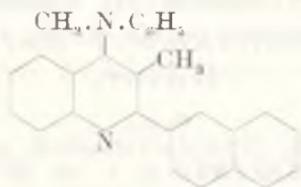


4 g Base IV, 1.6 g Methyljodid und 10 ccm Methylalkohol werden 4 Stunden lang auf 100° unter Druck erhitzt. Das erhaltene Jodmethylat kristallisiert aus Methylalkohol in gelben Säulen, F. 214—216°.

Analyse: 0.1209 g Sbst., 0.0557 g AgJ.

$\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{J}$. — Ber. J 25.28. — Gef. J 24.90.

2-(Naphthyl-2')-3-methyl-4-methylanilin-chinolin



Das Gemisch von 1.5 g Jodmethylat der Base IV, 3 g Kaliumhydroxyd und 30 ccm Alkohol wird 2 Stunden lang unter Rückfluß gekocht. Die ausgeschiedene Base kristallisiert aus Methylalkohol in gelben Säulen, F. 131—132°.

Analyse: 0.0226 g Sbst., 0.0717 g CO_2 , 0.0122 g H_2O . — 0.0176 g Sbst., 1.18 ccm N (25°, 747 mm).

$\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{N}_2$. — Ber. C 86.59, H 5.93, N 7.49. — Gef. C 86.52, H 6.04, N 7.58.

2-(Naphthyl-2')-3-methyl-4-oxychinolin (VIII)

3 g Base IV, 3 g Kaliumhydroxyd und 20 ccm Alkohol werden 4 Stunden lang unter Druck auf 200° erhitzt, wonach man das Gemisch mit Wasser verdünnt. Das Verseifungsprodukt scheidet sich aus. Man kristallisiert es aus Nitrobenzol. Es stellt farblose Nadeln, F. 323—324°, dar.

Analyse: 0.0333 g Sbst., 0.1032 g CO_2 , 0.0152 g H_2O . — 0.0238 g Sbst., 0.98 ccm N (24°, 743 mm).

$\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{ON}$. — Ber. C 84.17, H 5.30, N 4.91. — Gef. C 84.52, H 5.11, N 4.63.

Die Ausführung der in dieser Abhandlung beschriebenen Versuche wurde dank der uns von der S. A. »Przemysł Chemiczny« (»Boruta« in Zgierz) erteilten Subvention ermöglicht.

Obniżenie temperatur wrzenia przez substancje nielotne w układach trójskładnikowych (II). Zachowanie się stężonych roztworów chlorku kobaltowego i azotanu sodowego w wodzie. — Siedepunktserniedrigung durch nichtflüchtige Stoffe in ternären Systemen (II). Verhalten konzentrierter Lösungen von Kobalt(2)chlorid und Natriumnitrat in Wasser.

Note

de M. M. CENTNERSZWER m. t. et M^{lle} H. ŁADZIŃSKA,

présentée le 3 Octobre 1938.

1. Ziel der Arbeit.

In einer zusammen mit Frl. M. Swierczewska veröffentlichten Arbeit¹⁾ wurde gezeigt, daß einige Hydrate nach Zusatz nichtflüchtiger Substanzen eine Dampfdruckerhöhung erfahren, während auf Grund thermodynamischer Betrachtungen in derartigen Fällen eher eine Dampfdruckerniedrigung zu erwarten wäre. Die Messungen, deren Resultate in der genannten Arbeit mitgeteilt wurden, sind mit dem Hydrat des Calciumchlorids, $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ausgeführt worden. Wir haben weiter unsere Untersuchungen auf andere Hydrate ausgedehnt und beabsichtigen in der vorliegenden Arbeit die Ergebnisse unserer Versuche mit konzentrierten Lösungen von CoCl_2 , NaNO_3 und $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ mitzuteilen.

In unserer Untersuchung verwendeten wir die ausgezeichnete ebulliometrische Methode von W. Świątosławski²⁾, welche sich — nach unseren Erfahrungen — auch für das Studium konzentrierter Lösungen sehr gut eignet. Die Zusammenstellung der Apparatur war die gleiche, wie in der früheren Untersuchung. Zwei Ebulliometer wurden parallel geschaltet, beide wurden durch genau passende Schiffe mit einem Quecksilbermanometer und einem größeren Manostat verbunden. Das eine Ebulliometer enthielt die zu untersuchende Salzlösung, das andere reines Wasser. Letzteres

diente als Barometer, um die Schwankungen des Luftdrucks zu kompensieren. Die Röhren beider Ebulliometer waren durch Asbest gegen Wärmeverlust geschützt, damit die konzentrierten Lösungen in den Röhren nicht erstarren. Der Luftdruck im Manostat wurde so eingestellt, daß das Wasser im zweiten Ebulliometer während der ganzen Versuchsserie bei unveränderter Temperatur siedete.

Im allgemeinen wurden die Siedetemperaturen der Lösungen unter drei verschiedenen Drucken ermittelt, nämlich unter 400, 500 und 600 mm. Als »dritten« Stoff verwendeten wir teils Elektrolyte, welche mit dem in der Lösung vorhandenen Salz ein gemeinsames Ion hatten (damit keine chemischen Doppelumsetzungen stattfinden) — teils Nichtelektrolyte, wie z. B. Glukose.

2. Lösungen von Kobalt(2)chlorid als Lösungsmittel.

Zu diesen Versuchen wurde chemisch reines Hydrat des Kobaltochlorids von Kahlbaum verwendet. Die Analyse ergab 54.51% CoCl_2 , während die Theorie für das Hydrat $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 54.59% CoCl_2 verlangt. Aus diesem Präparat wurden vier Lösungen hergestellt, welche 44.5%, 46.4%, 47.2% und 57.7% CoCl_2 enthielten. Das Präparat, welches die Zusammensetzung $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ besaß, war unverdünnt für ebulliometrische Messungen nicht geeignet, weil es beim Sieden in den Röhren des Ebulliometers erstarrte.

In der Tabelle I sind die Siedepunktänderungen angegeben, welche durch Zusatz verschiedener Mengen von Kaliumchlorid zu konzentrierten Lösungen von Kobaltochlorid unter dem Druck von 600 mm hervorgerufen werden. dT bezeichnet die Siedepunkterhöhung in Grad C, welche am abgekürzten Beckmannthermometer abgelesen wurde. Negative Werte von dT bezeichnen Siedepunktserniedrigungen. E bezeichnet die »molekulare Siedepunktänderung«, d. h. die (positive oder negative) Änderung der Siedetemperatur, berechnet auf 1 Mol der zugesetzten Substanz (KCl) und auf 100 g des in Lösung vorhandenen Wassers:

$$E = \frac{dT \cdot M \cdot 100}{s \cdot L}$$

(M = Molekulargewicht der zugesetzten Substanz, s = Gewicht derselben, L = Gewicht des in Lösung vorhandenen Wassers).

TABELLE I.

Siedepunktänderungen konzentrierter Lösungen von CoCl_2 in H_2O durch Zusatz von KCl .

Druck p in mm	Zusammensetzung, d. ursprüngl. Lösung		Zugesetzte Menge KCl in % d. Menge $\text{CoCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	dT	E molekulare Siedepunktänderung	E (Mittel)
	in % CoCl_2	in Molen H_2O auf 1 Mol CoCl_2				
600	44.5	9.00	5	+ 0.14	202	
"	"	"	10	+ 0.24	173	
"	"	"	15	+ 0.35	168	
"	"	"	20	+ 0.44	158	175
600	46.4	8.33	5	+ 0.01	+ 14	
"	"	"	10	- 0.02	- 14	
"	"	"	15	- 0.04	- 19	
"	"	"	20	- 0.04	- 14	- 8
600	47.2	8.1	5	- 0.04	- 55	
"	"	"	10	- 0.08	- 55	
"	"	"	15	- 0.01	- 5	
"	"	"	20	- 0.01	- 3	- 29
600	50.7	7.0	5	- 0.26	- 333	
"	"	"	10	- 0.46	- 294	
"	"	"	15	- 0.67	- 286	
"	"	"	20	- 0.88	- 282	- 299

Die in der Tabelle I mitgeteilten Resultate führen zu folgenden Schlüssen. In den weniger konzentrierten Lösungen von Kobaltochlorid (z. B. 9 Mole H_2O auf 1 Mol CoCl_2) ruft ein Zusatz von Kaliumchlorid eine normale Siedepunkterhöhung hervor. Diese steigt annähernd proportional der zugesetzten Menge des Kaliumchlorids. Die s. g. »Siedepunkt-konstante« (d. h. die molekulare Siedepunkterhöhung: E) ist jedoch viel kleiner als in reinem Wasser (für Wasser ist $E = 519$). In sehr konzentrierten Kobaltochloridlösungen dagegen (z. B. 7 Mole H_2O auf 1 Mol

CoCl_2) wird durch den Zusatz von Kaliumchlorid die Siedetemperatur erniedrigt. Und auch die Siedepunktserniedrigung ist der zugesetzten Menge des Kaliumchlorids proportional. Zwischen diesen Extremen existiert eine »indifferente Lösung« von Kobaltochlorid in Wasser, welche dadurch ausgezeichnet ist, daß ihre Siedetemperatur durch Zusatz beliebiger Mengen von Kaliumchlorid nicht beeinflußt wird. Aus unseren Versuchen folgt, daß eine solche »indifferente Lösung« 8,33 Mole H_2O auf 1 Mol CoCl_2 enthält. Wir werden in folgenden solche Lösungen wel-

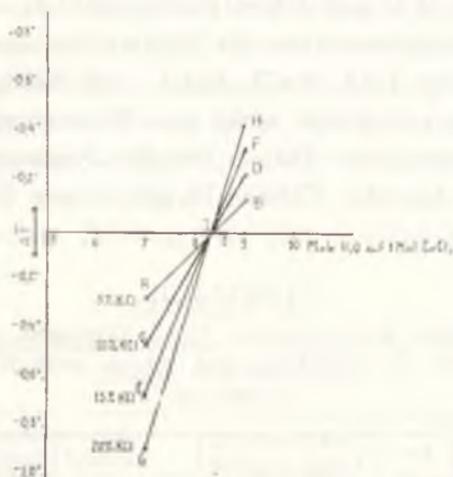


Fig. 1. Siedepunktänderungen konzentrierter Lösungen von CoCl_2 in H_2O , hervorgerufen durch Zusatz von KCl.

che — unabhängig von ihrer Zusammensetzung — gleiche Siedetemperaturen besitzen — als »isoezonische« Lösungen bezeichnen.

Die hier dargelegten Ergebnisse veranschaulicht uns das in Fig. 1 gezeichnete Diagramm, in welchem längs der Abszissenachse der Wassergehalt der untersuchten Lösungen (in Mol H_2O auf 1 Mol CoCl_2) und längs der Ordinatenachse die Siedepunktänderungen aufgetragen sind. Auf diese Weise erhalten wir oberhalb der Abszissenachse alle Siedepunktserhöhungen und unterhalb der Abszissenachse alle Siedepunktserniedrigungen. Die Gerade AB bezieht sich auf Lösungen von 5% KCl, die Gerade CD — auf 10% KCl, die Gerade EF — auf 15% KCl und die Gerade GH — auf 20% KCl. Wir sehen, daß sich alle vier geraden Linien im Punkt I schneiden, in welchem die Siedepunktänderung gleich Null ist. Der Schnittpunkt I

entspricht der »isoeonischen Lösung«. Aus dem Diagramm kann man leicht ablesen, daß der Gehalt dieser Lösung 8·33 Molen H_2O auf 1 Mol $CoCl_2$ entspricht.

Es drängt sich sofort die Frage auf, ob eine für KCl »isoeonische« Lösung von $CoCl_2$ in Wasser auch in Bezug auf andere zugesetzten Stoffe isoeonisch ist, d. h. ob ihre Siedetemperatur auch durch Zusatz anderer Elektrolyte und Nicht-elektrolyte unbeeinflußt bleibt. Wir suchten diese Frage zu beantworten, indem wir zu den für KCl isoeonischen Lösung von $CoCl_2$, welche 8·33 Mole H_2O auf 1 Mol $CoCl_2$ enthielt, andere Stoffe zusetzten. Zunächst untersuchten wir Elektrolyte, und zwar Chloride einiger Metalle, wie $LiCl$, $NaCl$, $BaCl_2$ und $NiCl_2$. Das Ergebnis dieser Versuche entsprach nicht den Erwartungen, denn in allen von uns untersuchten Fällen wurden Siedepunkterhöhungen beobachtet. Aus der Tabelle II geht diese Tatsache deutlich hervor.

TABELLE II.

Siedepunktänderungen konzentrierter $CoCl_2$ -Lösungen durch Zusatz von Elektrolyten, welche ein gleichnamiges Anion enthalten. Außendruck = 600 mm.

Zusammensetzung der ursprünglichen Lösung		Natur u. Menge des zugesetzten Elektrolyts	Siedepunktänderung dT	Molekulare Siedepunktänderung: E	E
in % $CoCl_2$	in Molen H_2O auf 1 Mol $CoCl_2$				
46·32	8·35	2·5% $LiCl$	+ 2·20	2003	2003
„	„	2·5% $NaCl$	+ 1·55	1946	1946
„	„	2·5% $BaCl_2$	+ 0·28	1252	
„	„	5·0% $BaCl_2$	+ 0·54	1207	1229
„	„	2·5% $NiCl_2$	+ 0·83	2310	
„	„	5·0% $NiCl_2$	+ 1·70	2365	
„	„	7·5% $NiCl_2$	+ 2·55	2365	2346

Die Resultate der in Tabelle II mitgeteilten Versuche beweisen, daß der Gehalt der »isoeonischen« Lösung an $CoCl_2$ von der Natur des zugesetzten dritten Bestandteils abhängt. So ist

für alle vier untersuchten Elektrolyte der Gehalt der »isoeonischen Lösung« an CoCl_2 sicherlich höher als für Kaliumchlorid. Da jedoch die stark konzentrierten Lösungen des Kobaltochlorids beim Sieden sehr leicht erstarren, so konnten wir die Konzentration der Lösungen der in Tab. II angeführten Elektrolyte nicht ermitteln, in denen keine Siedeerhöhung mehr auftritt, oder sogar eine Siedepunktserniedrigung beobachtet werden könnte. Dazu gesellt sich noch eine andere Schwierigkeit, welche durch die geringe Löslichkeit des Natriumchlorids und des Bariumchlorids in konzentrierten Kobaltochloridlösungen verursacht wird.

Als Beispiel eines Nichtelektrolyts haben wir Lösungen von Glukose untersucht. Unsere Versuche zeigen, daß eine »isoeonische« Lösung von Glukose 44·5% CoCl_2 enthält, entsprechend der Zusammensetzung $\text{CoCl}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Wir sehen also, daß eine »isoeonische« Lösung von Glukose in CoCl_2 stärker verdünnt ist als die »isoeonische« Lösung von Kaliumchlorid.

TABELLE IIa.

Siedepunktänderungen konzentrierter Lösungen von CoCl_2 in H_2O durch Zusatz von Glukose.

Druck p in mm	Zusammensetzung d. ursprüngl. Lösung		Zugesetzte Menge Glu- kose in % d. Menge $\text{CoCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	dT	E molekulare Siedepunkt- änderung
	in % CoCl_2	in Molen H_2O auf 1 Mol CoCl_2			
600	44·48	9·00	5	- 0·01	- 20
600	44·48	9·00	10	+ 0·02	+ 20
					E (mittel) = ± 0

3. Lösungen von Natriumnitrat in Wasser zeigen keine Siedepunktserniedrigungen.

In unserer ersten Abhandlung über die Siedepunktserniedrigungen der Lösungen durch Zusatz nichtflüchtiger Stoffe ¹⁾ gingen wir von der Annahme aus, daß die Siedepunktserniedrigung dadurch zustande kommt, daß ein Teil des mit dem Wasser chemisch gebundenen Salzes (z. B. CaCl_2) mit dem dritten Stoff (z. B. KCl) eine komplexe Verbindung bildet, wodurch ein Teil des gebundenen Wassers frei wird. Infolgedessen wird die tat-

TABELLE III.

Siedepunktänderungen konzentrierter Lösungen von NaNO_3 in H_2O , hervorgerufen durch Zusatz von KNO_3 .

Druck p in mm	Zusammensetzung der ursprünglichen Lösung		Zugesetzte Menge KNO_3 in % der urspr. Menge d. Lösung	Siede- punkts- änderung dT	Molekulare Siedepunkts- änderung E
	in % NaNO_3	in Molen H_2O auf 1 Mol NaNO_3			
400	46.2	5.49	5.0	+ 0.39	424
"	"	"	10.0	+ 0.80	435
"	"	"	15.0	+ 1.12	406
					422
"	60.4	3.09	5.0	+ 0.43	344
"	"	"	10.0	+ 0.90	360
"	"	"	15.0	+ 1.36	363
					355
500	46.2	5.49	5.0	+ 0.41	446
"	"	"	10.0	+ 0.75	408
"	"	"	15.0	+ 1.07	388
					414
"	60.4	3.09	5.0	+ 0.48	384
"	"	"	10.0	+ 0.92	368
"	"	"	15.0	+ 1.36	363
					372
600	46.2	5.49	5.0	+ 0.43	468
"	"	"	10.0	+ 0.79	430
"	"	"	15.0	+ 1.25	453
					450
"	53.5	4.10	5.0	+ 0.44	414
"	"	"	10.0	+ 0.92	432
"	"	"	15.0	+ 1.34	420
					422
"	60.4	3.09	5.0	+ 0.47	376
"	"	"	10.0	+ 0.97	388
"	"	"	15.0	+ 1.37	366
					377
"	64.3	2.62	5.0	+ 0.54	390
"	"	"	10.0	+ 0.01	364
"	"	"	15.0	+ 1.42	342
					365

sächliche Verdünnung der Lösung stärker und dadurch ihr Dampfdruck erhöht, bzw. die Siedetemperatur erniedrigt.

Ist diese Annahme richtig, so ist zu erwarten, daß nur Lösungen solcher Stoffe eine Siedepunktserniedrigung zeigen, welche mit dem Wasser Verbindungen, d. h. Hydrate bilden. Zur Prüfung dieser Annahme zogen wir in den Kreis unserer Untersuchungen ein solches Salz heran, von welchem keine Hydrate bekannt sind, nämlich Natriumnitrat. Wir haben demnach zu siedenden konzentrierten Lösungen von NaNO_3 in Wasser von

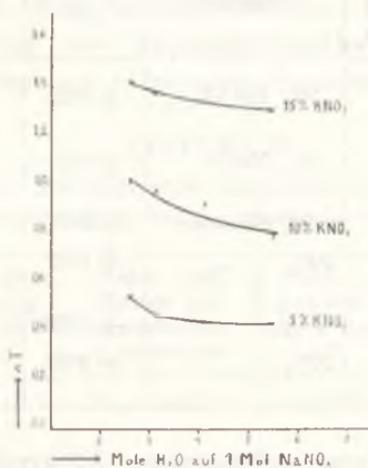


Fig. 2. Siedepunktserniedrigungen konzentrierter NaNO_3 -Lösungen, hervorgerufen durch Zusatz von KNO_3 .

bekanntem Gehalt bestimmte Mengen von Kaliumnitrat zugesetzt. In allen von uns untersuchten Fällen beobachteten wir nur Siedepunktserhöhungen. Sie sind in Tabelle III zusammengestellt.

Wir schließen aus unseren Versuchen (Tabelle III) und aus dem dazu gehörigen Diagramm (Fig. 2), daß die molekulare Siedepunktserhöhung des Wassers (521) durch die Gegenwart von Natriumnitrat stark erniedrigt wird: und zwar daß die »Siedepunktserhöhungskonstante« E umso mehr sinkt, je größer die Konzentration des Natriumnitrats in der Lösung ist. Die Siedepunktserhöhung dagegen, welche durch von KNO_3 hervorgerufen wird, sinkt mit steigendem Gehalt der Zusatzlösung an Natriumnitrat, während wir für Lösungen von Kobalt(2)chlorid und Calciumchlorid in Wasser ein umgekehrtes Verhalten festgestellt haben. Es ist daher nicht wahrscheinlich, daß bei Verwendung von noch stärker konzentrierten Lösungen des

NaNO_3 eine Siedepunktserniedrigung sich zeigen könnte. Versuche mit anderen Salzen und Nichtelektrolyten lieferten ähnliche Resultate (vgl. Tabelle IV).

TABELLE IV.

Siedepunktänderungen konzentrierter Lösungen von NaNO_3 in H_2O durch Zusatz eines dritten Stoffes. Außendruck = 600 mm.

Zusammensetzung der ursprünglichen Lösung		Natur u. Menge der zugesetzt. Substanz	Siedepunktänderung ΔT	Molekulare Siedepunktänderung: E	E (Mittel)
in % NaNO_3	in Molen H_2O auf 1 Mol NaNO_3				
60.4	3.09	5% $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	+ 0.25	517	517
64.3	2.62	5% NaCl	+ 2.51	1048	1048
60.4	3.09	5% Glukose	+ 0.27	385	
"	"	10% "	+ 0.62	442	413
64.3	2.62	5% "	+ 0.29	373	
"	"	10% "	+ 0.63	405	389

Sowohl die von uns untersuchten Elektrolyte, wie auch insbesondere Glukose ergaben Siedepunktserhöhungen, welche kleiner sind als in reinem Wasser und welche mit steigender Konzentration der Lösungen an Natriumnitrat ansteigen. Wir schließen daraus, daß Lösungen von Salzen, welche mit Wasser keine beständigen Hydrate bilden, durch Zusatz eines dritten Stoffes keine Siedepunktserniedrigungen erfahren und auch keine »isozeonischen« Lösungen bilden.

4. Auch Lösungen von Natriumthiosulfat ergeben negative Resultate.

Als drittes Beispiel wählten wir ein Salz, welches mit Wasser ein beständiges Hydrat bildet: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Wir fanden aber, daß das Natriumthiosulfat, besonders in höheren Konzentrationen, — sich zum Teil zersetzt, indem beim Kochen der Lösungen Schwefel ausgeschieden wird. Daher konnten wir in unseren Versuchen keine höhere Konzentration der Lösungen an Natriumthiosulfat verwenden, als 73.14% $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, welche der

Zusammensetzung des bekannten Hydrats entspricht. Wir haben zwar festgestellt, daß die molekulare Siedepunkterhöhung der Lösungen mit steigender Konzentration des Natriumthiosulfats fällt; es gelang uns aber nicht, »isoezonische« Lösungen zu erhalten oder gar in irgendeinem Fall eine Erniedrigung der Siedetemperatur zu beobachten. Wir kommen auf Grund dessen zu dem Schluß, daß eine Erniedrigung der Siedetemperatur, wenn eine solche überhaupt in Thiosulfatlösungen auftritt, nur im Gebiete sehr hoher Konzentrationen beobachtet werden kann, und zwar im Gebiete solcher Konzentrationen, bei welchen schon eine teilweise Zersetzung des Natriumthiosulfats eintritt. Tabelle V zeigt einige der von uns erhaltenen Resultate.

TABELLE V.

Siedepunktänderungen konzentrierter Lösungen von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ in H_2O durch Zusatz eines dritten Stoffes. Außendruck = 500 mm.

Zusammensetzung der ursprünglichen Lösung in Mol H_2O auf 1 Mol $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Natur und Menge des zugesetzten Elektrolyts	Siedepunktänderung dT	Molekulare Siedepunktänderung: E	E (Mittel)
5	5% NaCl ¹⁾	+ 1.69	717	717
8	5% NaNO_3	+ 1.04	843	816
"	7.5% "	+ 1.51	816	
"	10% "	+ 2.01	815	
"	15% "	+ 2.92	789	
5	5% NaNO_3	+ 0.96	592	597
"	7.5% "	+ 1.47	605	
"	10% "	+ 1.98	611	
"	15% "	+ 2.83	582	
8	5% Glukose	+ 0.20	344	337
"	10% "	+ 0.35	301	
"	15% "	+ 0.64	367	
5	5% "	+ 0.19	248	234
"	10% "	+ 0.32	209	
"	15% "	+ 0.56	244	

¹⁾ Größere Mengen NaCl sind nicht löslich.

5. Zusammenfassung.

Konzentrierte Lösungen mehrerer Salze wurden in Bezug auf die Änderung ihrer Siedetemperaturen durch Zusatz eines dritten Stoffes untersucht. Es wurde gezeigt, daß in den Lösungen derjenigen Salze, welche mit Wasser beständige Hydrate bilden (wie z. B. CaCl_2 und CoCl_2), die »molekulare Siedepunktserhöhung« mit steigender Konzentration des Salzes fällt. Oberhalb einer bestimmten Konzentration des Salzes beobachtet man, daß die Lösungen nach Zusatz eines dritten (nicht flüchtigen) Stoffes Erniedrigungen der Siedetemperatur zeigen, deren absoluter Wert mit steigender Konzentration des Salzes stetig wächst. An der Grenze zwischen denjenigen Lösungen, welche Siedepunktserhöhungen zeigen, und denjenigen Lösungen, welche Siedepunktserniedrigungen aufweisen, gibt es stets eine s. g. »isozeonische Lösung«, d. h. eine solche, deren Siedetemperatur durch Zusatz eines gegebenen dritten Stoffes nicht verändert wird. Die Konzentration dieser »isozeonischen« Lösung ist von der Natur des dritten Stoffes abhängig, z. B. ist sie kleiner für Glukose als für Kaliumchlorid.

Salze, welche mit Wasser keine beständigen Hydrate bilden (z. B. Natriumnitrat), zeigen ein anderes Verhalten. Die »molekulare Siedepunktserhöhung« steigt in diesen Lösungen mit steigender Konzentration des Salzes. In Lösungen solcher Salze treten auch bei hohen Konzentrationen keine Erniedrigungen der Siedetemperatur auf, und es scheinen in diesen Fällen auch keine »isozeonischen« Lösungen zu existieren.

Warszawa, Physikalisch-chemisches Institut der Józef Pilsudski-Universität.

Literatur.

- 1) M. Centnerszwer u. M. Swierczewska, Bull. Intern. de l'Acad. Pol. de Sc. A. 1935, 551.
- 2) W. Świętosławski, Ebulliometria, Warszawa, 1935, S. 9.

Obniżenie temperatur wrzenia przez substancje nietlotne w układach trójskładnikowych (III). Wodne roztwory azotanu wapniowego. — Siedepunktserniedrigung durch nichtflüchtige Stoffe in ternären Systemen (III). Konzentrierte Lösungen von Calciumnitrat in Wasser.

Note

de M. **M. CENTNERSZWER** m. t. et M^{lle} **K. ŻOŁĄTKOWSKA**,

présentée le 3 Octobre 1938

Calciumnitrat bildet mit Wasser, ähnlich wie Calciumchlorid, mehrere Hydrate, von denen das Tetrahydrat, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, bei gewöhnlicher Temperatur beständig ist und bei 44° glatt schmilzt. Wir verwendeten für unsere Versuche ein chemisches Präparat von Kahlbaum. Seine Analyse ergab 69.42% Ca, während der theoretische Gehalt des Tetrahydrats 69.48% Ca erfordert. Durch Hinzufügung verschiedener Mengen Wasser zu dieser Verbindung wurden stärker verdünnte Lösungen erhalten, deren Gehalt an $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ in jedem einzelnen Fall analytisch ermittelt wurde. Die Bestimmung des Calciums erfolgte durch Abrauchen der Lösungen mit Schwefelsäure und Wägung des erhaltenen Calciumsulfats nach leichtem Glühen.

Zur Messung der Siedetemperatur verwendeten wir, ebenso wie in den früheren Untersuchungen¹⁾, das Ebulliometer von Świątosławski. Als dritten Stoff untersuchten wir sowohl Elektrolyte wie auch Nichtelektrolyte. Von den ersteren verwendeten wir solche Salze, welche mit dem Calciumnitrat ein gleichnamiges Anion haben: Kaliumnitrat und Natriumnitrat. Bariumnitrat ist in konzentrierten Calciumnitratlösungen sehr schwer löslich und war daher für diese Untersuchungen nicht geeignet. Als Nichtelektrolyte wurden Glukose, Sacharose und Harnstoff gewählt. Leider erwiesen sich die Werte, welche für Lösungen von Sacharose und Harnstoff erhalten wurden, als nicht zuverlässig, weil die Lösungen beim Kochen teilweise zersetzt wurden.

I. Kaliumnitrat als dritter Stoff.

Die Versuche, welche mit Lösungen von Kaliumnitrat ausgeführt wurden, ergaben ein Resultat, welches mit dem Ergebnis früherer Beobachtungen vollständig übereinstimmte: bei hohen Konzentrationen des Calciumnitrats traten nach Zusatz von Kaliumnitrat merkliche Erniedrigungen der Siedetemperatur auf. Tabelle I enthält die erhaltenen Zahlen, welche durch das in Fig. 1 gezeichnete Diagramm veranschaulicht werden ¹⁾.

TABELLE I.

Siedepunktänderungen konzentrierter Lösungen von $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ in H_2O durch Zusatz von KNO_3 , Außendruck = 600 mm.

Zusammensetzung der ursprünglichen Lösung		Zugesetzte Menge KNO_3 in % der urspr. Lösung	dT	E : Molekulare Siedepunktänderung	E (Mittel)
in % $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	in Molen H_2O auf 1 Mol $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$				
37.90	14.92	5	+ 0.42	527	478.0
"	"	10	+ 0.73	458	
"	"	15	+ 1.07	448	
56.55	7.00	5	+ 0.10	87.9	83.0
"	"	10	+ 0.18	79.1	
"	"	15	+ 0.28	82.0	
60.28	6.00	5	+ 0.01	8.0	7.6
"	"	10	+ 0.01	5.0	
"	"	15	+ 0.04	10.7	
61.64	5.67	5	- 0.01	- 7.8	- 5.6
"	"	10	- 0.01	- 3.9	
"	"	15	- 0.02	- 5.2	
62.07	5.56	5	- 0.06	- 46.0	- 32.4
"	"	10	- 0.08	- 30.7	
"	"	15	- 0.08	- 20.4	
63.60	5.21	5	- 0.15	- 110.0	- 94.7
"	"	10	- 0.24	- 88.3	
"	"	15	- 0.35	- 85.9	
69.48	4.00	5	- 0.71	- 438.0	- 377.0
"	"	10	- 1.17	- 361.0	
"	"	15	- 1.61	- 331.0	

¹⁾ wegen der Bezeichnungen vgl. vorige Abhandlung, S. 438.

In Fig. 1 haben wir die Abhängigkeit der Siedepunktänderung von der Konzentration des $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ aufgetragen. Aus dem

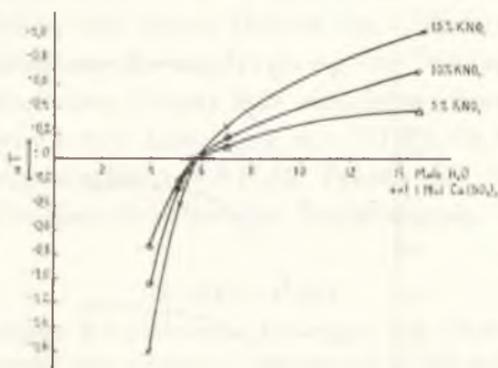


Fig. 1. Siedepunktänderungen konzentrierter Lösungen von $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ in H_2O , hervorgerufen durch Zusatz von KNO_3 .

Diagramm ersehen wir, daß eine gegen Zusatz von KNO_3 »isoezonische« Lösung 60·75% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ in 100 g Lösung enthält. Das entspricht der Zusammensetzung: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5 \cdot 88 \text{H}_2\text{O}$.

II. Natriumnitrat als dritter Stoff.

Etwas abweichende Ergebnisse erhielten wir in Lösungen von NaNO_3 in $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$. Die »molekulare Siedepunktserhöhung« ist — bei gleicher Konzentration an Calciumnitrat — für Natriumnitrat größer als für Kaliumnitrat. Bei steigender Konzentration des $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ sinkt die Siedepunktskonstante, erreicht aber nicht den Nullwert. Wollte man diesen Punkt erreichen, so müßte man Lösungen untersuchen, welche weniger Wasser enthalten, als der Zusammensetzung des Hydrats: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ entspricht. Solche Lösungen haben wir durch vorsichtige Entwässerung des Tetrahydrats in der Luftleere erhalten. Sie zeigten jedoch beim Kochen im Ebulliometer sehr starke Überhitzungen. Infolgedessen mußten wir auf ihre Verwendung verzichten. Auf Grund der Versuche, welche wir mit stärker verdünnten Lösungen von Calciumnitrat ausgeführt haben, halten wir es für wahrscheinlich, daß »isoezonische« Lösungen auch für Natriumnitrat existieren. Jedoch scheinen sie im Bereich derartig konzentrierter Lösungen zu liegen, daß sie für ebulliometrische Messungen nicht mehr geeignet sind. Dieses Beispiel beweist uns wieder die Tatsache, daß die Zusammensetzung der »isoezonischen Lösungen« von der

Natur des *dritten* Stoffes abhängig ist. Diese Tatsache steht im Einklang mit dem Ergebnis früherer Untersuchungen.

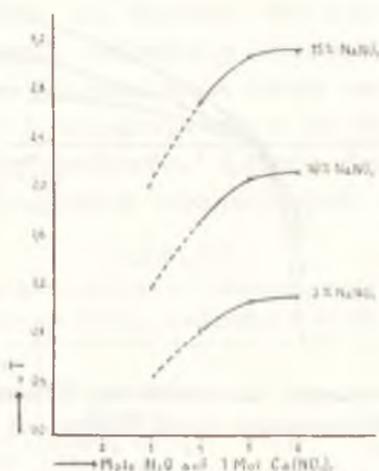


Fig. 2. Siedepunktsänderungen konzentrierter Lösungen von $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ in H_2O , hervorgerufen durch Zusatz von NaNO_3 .

Tabelle II und das in Fig. 2 gezeichnete Diagramm veranschaulichen uns das Verhalten der Calciumnitratlösungen gegen Zusatz von NaNO_3 .

TABELLE II.

Siedepunktsänderungen konzentrierter Lösungen von $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ in H_2O durch Zusatz von NaNO_3 . Außendruck = 600 mm.

Zusammensetzung der ursprünglichen Lösung		Zugesetzte Menge NaNO_3 in % der urspr. Lösung	dT	E : Molekulare Siedepunktänderung	E (Mittel)
in % $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	in Molen H_2O auf 1 Mol $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$				
60.28	6.00	5	+ 1.12	756	728
"	"	10	+ 2.14	723	
"	"	15	+ 3.13	705	
64.56	5.00	5	+ 1.09	657	639
"	"	10	+ 2.10	633	
"	"	15	+ 3.12	627	
69.48	4.00	5	+ 0.86	446	451
"	"	10	+ 1.74	451	
"	"	15	+ 2.63	455	

III. Glukose als dritter Stoff.

Ein Zusatz von Glukose zu den konzentrierten Lösungen von $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ruft schon bei einem Gehalt von 6 Molen H_2O auf 1 Mol $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ eine deutliche Erniedrigung der Siedetemperatur hervor. Der »isoezonische« Punkt läßt sich leicht feststellen. Er entspricht einem Gehalt der Lösungen von 57·2% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, bzw. der Zusammensetzung $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$. Tabelle III und Fig. 3 veranschaulichen die hier obwaltenden Beziehungen.

TABELLE III.

Siedepunktänderungen konzentrierter Lösungen von $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ in H_2O durch Zusatz von Glukose. Außendruck = 600 mm.

Zusammensetzung der ursprünglichen Lösung		Zugesetzte Menge Glukose in % der urspr. Lösung	dT	E : Molekulare Siedepunktänderung	E (Mittel)
in % $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	in Molen H_2O auf 1 Mol $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$				
53·25	8·00	5	+ 0·10	168	160
„	„	10	+ 0·17	143	
„	„	15	+ 0·30	168	
57·17	6·82	5	— 0·01	— 15·4	— 3·4
„	„	10	± 0·00	± 0·0	
„	„	15	+ 0·01	+ 5·1	
62·07	5·56	5	— 0·12	— 164	— 214
„	„	10	— 0·34	— 232	
„	„	15	— 0·54	— 246	
64·56	5·00	5	— 0·62	— 792	— 909
„	„	10	— 1·62	— 1034	
„	„	15	— 2·12	— 902	

In noch stärker konzentrierten Lösungen wurde die Glukose langsam zersetzt, und die Lösungen färbten sich nach längerem Kochen braun. Die Schwankungen der Konstante E in der Tabelle III können vielleicht auf diese langsame Zersetzung zurückgeführt werden.

Lösungen von Saccharose und von Harnstoff in konzentrierten Calciumnitratlösungen werden gleichfalls beim Kochen allmählich zersetzt: die Lösungen der Saccharose werden braun, die Lösun-

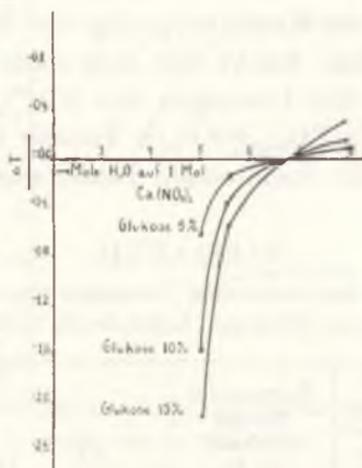


Fig. 4. Siedepunktänderungen konzentrierter Lösungen von $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ in H_2O , hervorgerufen durch Zusatz von Glukose.

gen des Harnstoffs werden zunächst trübe und scheiden später einen weißen Niederschlag aus. Nichtdestoweniger konnten wir auch in diesen Fällen deutliche Erniedrigungen der Siedetemperatur feststellen (vgl. Tabelle IV).

TABELLE IV.

Siedepunktänderungen konzentrierter Lösungen von $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ in H_2O durch Zusatz von Nichtelektrolyten. Außendruck = 600 mm.

Zusammensetzung der ursprünglichen Lösung		Natur und Menge des zugesetzten Nichtelektrolyts	Siedepunktänderung dT	Molekulare Siedepunktänderung E	
in % $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	in Molen H_2O auf 1 Mol $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$				
64·56	5·00	5% Saccharose	— 0·52	— 1262	
„	„	10% „	— 0·73	— 886	
„	„	15% „	— 1·16	— 938	— 1029
60·28	6·00	5% Harnstoff	— 1·42	— 678	
„	„	10% „	— 2·05	— 489	
„	„	15% „	— 2·35	— 374	— 514

IV. Zusammenfassung.

Durch die Auflösung von nichtflüchtigen Stoffen (sowohl von Elektrolyten wie auch Nichtelektrolyten) in stark konzentrierten wäßrigen Lösungen des Calciumnitrats werden die Siedetemperaturen der Lösungen erniedrigt. Bedeutendere Siedepunktserniedrigungen wurden insbesondere bei der Auflösung des Kaliumnitrats und einiger organischer Stoffe beobachtet. Es lassen sich Lösungen des Calciumnitrats von einer bestimmten Konzentration herstellen, welche gegen den Zusatz eines bestimmten dritten Stoffes »indifferent« sind: in solchen Lösungen wird durch einen Zusatz dieses dritten Stoffes die Siedetemperatur nicht verändert. Die Konzentration solcher Lösungen, welche wir als »isozeonisch« bezeichnen, ist sowohl vom Druck, wie auch von der Konzentration des dritten Stoffes unabhängig, sie hängt dagegen von der *Natur* des hinzugefügten »dritten« Stoffes ab. Eine für Kaliumnitrat »isozeonische« Lösung enthält auf 1 Mol $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 5·88 Mole Wasser. Eine für Glukose »isozeonische« Lösung enthält auf 1 Mol $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 6·8 Mole Wasser. Beim Zusatz von Natriumnitrat ist es nicht gelungen, *Erniedrigungen* der Siedetemperatur zu beobachten, und zwar weil die Konzentration der »isozeonischen« Lösung von Calciumnitrat in diesem Fall so hoch ist, daß man sie im Ebulliometer von Świątosławski nicht mehr beobachten kann.

Warszawa, Physikalisch-chemisches Institut der Józef Pilsudski Universität.

Literatur:

1) M. Centnerszwer u. M. Swierczewska, Bull. Intern. de l'Acad. Pol. de Sc. A. 1935, 551; vgl. auch die vorhergehende Abhandlung.

Obniżenie temperatur wrzenia przez substancje nietlotne w układach trójskładnikowych (IV). O pewnych własnościach roztworów izozeonicznych. — Siedepunktserniedrigung durch nichtflüchtige Stoffe in ternären Systemen (IV). Über einige Eigenschaften der isozeonischen Lösungen.

Note

de M. M. CENTNERSZWER m. t.,

présentée le 3 Octobre 1938.

1. Graphische Darstellung der »isoeonischen« Lösungen im Raume nach der Methode von Schreinemakers.

Wir wählen nach Schreinemakers ¹⁾ die drei Bestandteile unseres ternären Systems als Eckpunkte eines gleichseitigen Dreiecks und tragen längs der Seiten die Gehalte binärer Lösungen, wie in Fig. 1 dargestellt ist. Wir wählen als Beispiel eine gegen KNO_3 »isoeonische« Lösung von $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, welche 60·75% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ und 39·25% H_2O enthält. Der Punkt *D* auf der Seite *AB* entspricht dieser binären Lösung. Durch Auflösung von KNO_3 in diesem binären System vermindern wir den Gehalt der Lösung sowohl an Calciumnitrat, wie auch an Wasser. Wir geben in Tabelle I den von uns berechneten Gehalt an allen drei Bestandteilen für mehrere »isoeonische« Calciumnitratlösungen an, unter der Voraussetzung, daß das Verhältnis von Calciumnitrat zu Wasser in allen diesen Lösungen konstant, d. h. von der Menge des zugesetzten Kaliumnitrats unabhängig ist. Diese Voraussetzung ist zwar von uns nur in engen Grenzen geprüft worden. Für die Zwecke der graphischen Darstellung können wir jedoch diese Annahme auf ein weiteres Gebiet ausdehnen.

In dem in Fig. 1 dargestellten Dreieck entsprechen die Punkte *D*, *E*, *F*, *G* und *I* der »isoezonischen« Linie. Alle auf der Linie *DI* befindlichen Lösungen besitzen bei konstantem Druck gleiche Siedetemperaturen, bzw. gleiche Dampfdrucke bei konstanter

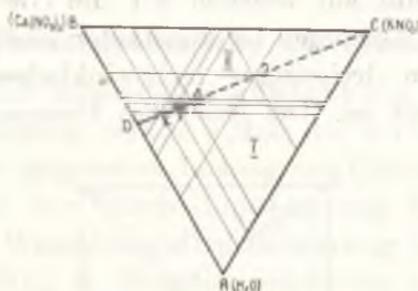


Fig. 1. Darstellung »isoezonischer« Lösungen im gleichseitigen Dreieck nach Schreinemakers.

Temperatur. Verlängern wir die Linie *DI* bis zum Punkt *C* (welcher reinem KNO_3 entspricht), so wird das Dreieck durch die

TABELLE I.

Zusammensetzung einiger »isoezonischer« Lösungen von Calciumnitrat und Kaliumnitrat in Wasser.

Gehalt der ursprünglichen Lösung an		Zusatz von KNO_3	Gehalt der »isoezonischen« Lösung an		
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	H_2O		$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	H_2O	KNO_3
60·75%	39·25%	0%	60·75%	39·25%	0%
„	„	10	55·23	35·68	9·09%
„	„	20	50·62	32·71	16·67
„	„	30	46·73	30·19	23·08
„	„	40	43·39	28·04	28·57
„	„	50	40·50	26·17	33·33

so gebildete Linie *DC* in zwei Teile geteilt. In dem Gebiet *I* (Dreieck *ACD*) befinden sich alle Lösungen, deren Siedetemperatur durch den Zusatz des »dritten« Stoffes (KNO_3) erhöht wird (bzw. deren Dampfdruck durch Zusatz von KNO_3 erniedrigt wird). Im Gebiet *II* dagegen (Dreieck *BCD*) befinden sich alle Lösungen,

welche die Eigenschaft haben, daß ihre Siedetemperatur durch Zusatz von KNO_3 erniedrigt (ihr Dampfdruck also durch denselben Zusatz erhöht wird).

Errichten wir in den Ecken des in Fig. 1 abgebildeten Dreiecks drei Senkrechte, auf welchen wir die Gleichgewichtsdrucke (Dampfdrucke) der Lösungen bei konstanter Temperatur auftragen, so erhalten wir ein dreiseitiges rechtwinkliches Prisma, wie es in Fig. 2 dargestellt ist. Die Basis des Prismas entspricht dem

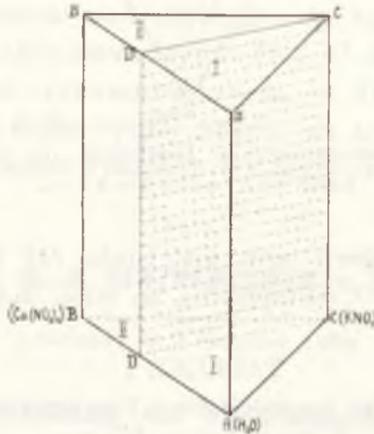


Fig. 2. Darstellung der Gleichgewichte der ternären Lösungen aus $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ im Raume.

in Fig. 1 dargestellten Dreieck ABC . Die Linie DD_1 ist dann der geometrische Ort aller binären Lösungen, deren Siedetemperatur durch Zusatz von KNO_3 nicht verändert wird. Halten wir an der Annahme fest, daß die Zusammensetzung der »isozeonischen« Lösungen von der Temperatur, bzw. vom Druck unabhängig ist, so dürfen wir schließen, daß die Linie DD_1 eine Senkrechte zur Basis des Prismas und eine Parallele zu den Kanten des Prismas sein muß. Wir erhalten dann innerhalb des Prismas die rechtwinklige Fläche DD_1C_1C , welche in unserem System den geometrischen Ort aller »isozeonischen« Lösungen darstellt. Durch die Fläche DD_1C_1C wird das Prisma in zwei Raumteile geschieden. Im Raume I befinden sich alle Lösungen, deren Siedetemperatur durch Zusatz des dritten Stoffes erhöht wird, im Raume II dagegen solche Lösungen, deren Siedetemperatur durch Zusatz des dritten Stoffes (KNO_3) erniedrigt wird.

Ein ähnliches Bild erhalten wir, wenn wir in unserem dreiseitigen Prisma längs der vertikalen Achse anstatt der Dampfdrucke die Siedetemperaturen der Lösungen unter konstantem Druck auftragen.

2. Thermodynamische Betrachtungen.

Wir denken uns folgenden umkehrbaren Prozeß. Aus einer »isozeonischen« Lösung, welche n Mole des dritten Stoffes (KNO_3) auf 100 Mole einer gegebenen Lösung von Calciumnitrat in Wasser enthält, entfernen wir durch Verdampfung 1 Mol Wasser und verflüssigen den Wasserdampf in Berührung mit einer binären Lösung von $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ in Wasser, welche die beiden Bestandteile in demselben Verhältnis enthält, wie die »isozeonische« Lösung. Die Mengen beider Lösungen seien so groß, daß ihre Konzentrationen durch den Verdampfungsprozeß nicht wesentlich verändert werden. Da die beiden Lösungen nach unserer Voraussetzung denselben Dampfdruck besitzen, so wird bei diesem Prozeß keine Arbeit geleistet. Denken wir uns nun, daß wir die verflüssigte Wassermenge mittels eines halbdurchlässigen Kolbens wieder in die erste Lösung zurückführen, so muß auch die osmotische Arbeit gleich Null sein. Daraus folgt, daß die »isozeonischen« Lösungen des Calciumnitrats, unabhängig von der zugesetzten Menge des dritten Stoffes, nicht allein denselben Dampfdruck, sondern auch denselben osmotischen Druck haben müssen. Denken wir uns andererseits, daß wir denselben Prozeß, welcher in der Entfernung eines Mols des Lösungsmittels beruht, auch durch Ausfrieren des Lösungsmittels bewirken können und daß auch die bei diesem letzten Prozeß geleistete Arbeit gleich Null sein muß, so dürfen wir schließen, daß die »isozeonischen« Lösungen gleicher Stoffe gleiche Gefriertemperaturen haben müssen.

Kehren wir jetzt zu dem von uns beschriebenen thermodynamischen Prozeß zurück, so dürfen wir auf denselben den ersten Hauptsatz der Thermodynamik anwenden, nach welchem die Abnahme der Energie durch die einfache Gleichung (1) dargestellt wird ²⁾:

$$U = A + Q. \quad (1)$$

Der zweite Hauptsatz besagt dann, daß

$$Q = T \cdot \frac{dA}{dT}; \quad (2)$$

da $A = 0$, so schreiben wir vereinfacht:

$$U = A \cdot \frac{dA}{dT}. \quad (3)$$

Im allgemeinen ist die bei der Verdampfung eines Mols Lösungsmittel geleistete Arbeit

$$A_v = pv = RT, \quad (4)$$

woraus folgt:

$$\frac{dA}{dT} = v \frac{dp}{dT} = \frac{RT}{p} \cdot \frac{dp}{dT}. \quad (5)$$

Bezeichnen wir die molekulare Verdampfungswärme für 1 Mol Lösungsmittel mit λ und setzen diese gleich U , so erhalten wir

$$\lambda = \frac{RT^2}{p} \cdot \frac{dp}{dT}. \quad (6)$$

Für R setzen wir 1.986 cal. Wir erhalten dann, unabhängig von den gewählten Druckeinheiten, folgenden Ausdruck für die molare Verdampfungswärme

$$\lambda = 1.986 \cdot T^2 \frac{1}{p} \cdot \frac{dp}{dT}. \quad (6a)$$

Herrn Prof. Cz. Grabowski verdanke ich folgende Darstellung eines Kreisprozesses zur Berechnung der Verdampfungswärme des Lösungsmittels aus einer »isozeonischen« Lösung eines Salzes (z. B. CaCl_2 in Wasser).

Ein beliebig großer Behälter A (Fig. 3) enthält eine »isozeonische« Lösung von CaCl_2 in Wasser von der molaren Konzentration n . Der Behälter B enthält reines Wasser. Die Temperatur beider Behälter beträgt T^0 K. Analog haben wir in den Behältern C und D dieselbe Lösung und Wasser bei der Temperatur $(T+dT)$. Der Dampfdruck des Wassers über der Lösung in den Behältern A und C ist gleich p , bzw. $(p + \frac{\partial p}{\partial T} dT)$. In den Behältern C und D haben wir den Dampfdruck des reinen Wassers; f , bzw. $(f + df)$.

Mit dem Behälter *A* sind zwei Kolben verbunden, welche mit dem Druck p belastet sind: der linke Kolben dient zur Druckregulierung und der rechte Kolben führt zur Pumpe. Wir destillieren zunächst aus dem Behälter *A*, bei unbeweglichem linkem Kolben, ein Mol Wasser, wozu die Verdampfungswärme der Lösung λ_L verbraucht wird. Der rechte Kolben steigt in die Höhe um so viel, als der Volumunterschied $(v_D - v_L)$ beträgt, wo v_D das

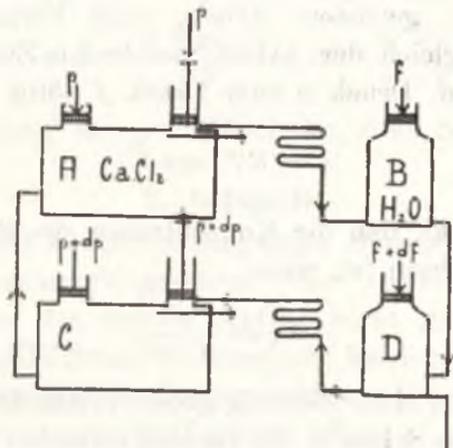


Fig. 3. Der Kreisprozeß zur Berechnung der Verdampfungswärme des Wassers aus einer »isoeonischen« CaCl_2 -Lösung.

Volumen der Lösung bedeutet. Die gewonnene Arbeit beträgt also:

$$p(v_D - v_L) = \sim v_D p = RT.$$

Wir trennen dann die Pumpe vom Behälter *A* und komprimieren den Dampf isotherm bis zum Druck f . Wir verbrauchen dazu eine äußere Arbeit, welche gleich ist:

$$A_1 = -RT \ln \frac{p}{f}.$$

Damit der Prozeß isotherm verläuft, müssen wir die beim Zusammendrücken des Dampfes gewonnene Wärme abführen. Diese ist gleich:

$$Q = RT \ln \frac{f}{p}.$$

Wir verbinden dann die Pumpe mit dem Kühler, indem wir gleichzeitig den Dampf isotherm verflüssigen. Die hierbei verbrauchte äußere Arbeit beträgt:

$$A_2 = -(v_D - v_L)f = -RT.$$

Im ganzen hat unser System eine Wärmemenge Q empfangen:

$$Q = \lambda_L - \lambda_W - RT \log_n \frac{f}{p}$$

und hat eine Arbeit A geleistet, welche gleich ist:

$$A = - RT \log_n \frac{f}{p} + (v_W f - v_L p).$$

M. a. W. ist die geleistete Arbeit, nach Vernachlässigung der kleinen Werte, gleich der Arbeit, welche zur Zusammendrückung des Dampfes vom Druck p zum Druck f nötig ist:

$$A = RT \log_n \frac{p}{f}.$$

Es sei bemerkt, daß die Konzentration des Salzes im Behälter A um dn gewachsen ist, wenn

$$dn = \frac{n}{N-1},$$

wo N die Summe einer (beliebig großen) Zahl der Mole Wasser + Zahl der Mole des Salzes in der Lösung bedeutet. Der Dampfdruck auf den Kolben muß daher um $\left(\frac{\partial p}{\partial n}\right)_T dn$ vergrößert worden.

Nun entfernen wir 1 Mol Wasser aus dem Behälter B , erwärmen es isochorisch (ohne Leistung einer äußeren Arbeit) um dT , führen es in den Behälter D über und dann auf dem umgekehrten Weg nach C zurück. Dadurch wird die Konzentration des Salzes in C um dn vermindert, wo

$$dn = \frac{n}{N+1}.$$

Zum Schluß führen wir 1 Mol des Salzes aus dem Behälter C in den Behälter A über, indem wir es gleichzeitig um dT abkühlen. Dann ist:

$$dA = - d\left(RT \log_n \frac{f}{p}\right) + d(v_W f - v_L p) = d\left(RT \log_n \frac{p}{f}\right),$$

$$dA = RT d \log_n \frac{p}{f} - R \log_n \frac{f}{p} dT.$$

$$\frac{dA}{dT} = RT \frac{d \log_n \frac{p}{f}}{dT} - R \log_n \frac{f}{p}.$$

Wenden wir nun auf den beschriebenen Kreisprozeß die Gleichung von Carnot für vollkommene Gase und den zweiten Hauptsatz der Thermodynamik an, so erhalten wir:

$$\frac{Q}{T} = \frac{dA}{dT} = \frac{\lambda_L - \lambda_W}{T} + R \log_n \frac{p}{f} = RT \frac{d \log_n \frac{p}{f}}{dT} + R \log_n \frac{p}{f}.$$

Daraus berechnen wir die »Verdampfungswärme«:

$$\lambda_L = RT^2 \frac{d \log_n p}{dT} = RT^2 \frac{1}{p} \cdot \frac{dp}{dT},$$

in Übereinstimmung mit der Gleichung (6 a), S. 460.

3. Beispiele.

Die im vorigen Abschnitt dargelegte Beweisführung zeigt also klar, daß die Verdampfungswärme einer »isoezonischen« Lösung durch den Zusatz des dritten Stoffes nicht geändert wird und daß sie nach der Gleichung (6) berechnet werden kann. Wir führen als Beispiel Lösungen von Calciumnitrat in Wasser an, in welchen wir KNO_3 als dritten Stoff gelöst haben³⁾. Die »isoezonische« Lösung enthält in diesem Fall 60·75% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Da eine Lösung von dieser Zusammensetzung in Bezug auf die Abhängigkeit von der Siedetemperatur vom Druck von uns nicht untersucht worden ist, so führen wir diese Rechnung für zwei Lösungen durch, welche eine ähnliche Zusammensetzung besitzen. Daraus erhalten wir die Verdampfungswärme der »isoezonischen« Lösungen von $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ und KNO_3 .

TABELLE II.

Berechnung der molaren Verdampfungswärme der »isoezonischen« Lösungen von $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ und KNO_3 in H_2O .

Gehalt der Lösung in % $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	Druck p in mm	Siedetemperatur T in °K	$\frac{dp}{dt}$	Verdampfungswärme λ , ber. nach Gleichung (6 a)
37·90	400	361·6	—	—
„	500	366·5	20·4	11 928 (9869)
„	600	370·6	24·4	11 963 (9811)
63·60	400	376·8	—	—
„	500	382·8	16·7	10 630 (9869)
„	600	388·3	18·2	9 781 (9811)
			Mittel	11 075 (9840)

Ein anderes Beispiel wurde der Arbeit von Centnerszwer u. Swierczewska entnommen ⁴⁾.

TABELLE III.

Berechnung der molaren Verdampfungswärmen der »isozeonischen« Lösungen des CaCl_2 und KCl in H_2O .

Gehalt der Lösung an CaCl_2	Druck p in mm	Siedetemperatur T in $^\circ\text{K}$	$\frac{dp}{dt}$	Verdampfungswärme, ber. nach Gleichung (6 a)
50·19	400	383·90	—	—
„	500	389·94	16·55	10 935 (9869) cal.
„	600	394·70	21·00	11 670 (9811) „
„	700	399·20	22·22	10 697 (9766) „
			Mittel	11 101 (9815) cal.

Die in der letzten Spalte in Klammern angegebenen Werte zeigen die Verdampfungswärmen des reinen Wassers unter den in der zweiten Spalte bezeichneten Drucken. Der Unterschied ($\lambda_L - \lambda_W$) liefert uns also die Lösungswärme der betr. Salzes in der »isozeonischen« Lösung. Wir erhalten auf diese Weise:

für die Lösung des $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ in H_2O : $\lambda_L - \lambda_W = 1235$ cal.

„ „ „ „ CaCl_2 „ „ $\lambda_L - \lambda_W = 1286$ cal.

4. Zusammenfassung.

Zeichnet man die auf ihre Siedetemperaturen untersuchten ternären Lösungen, nach Schreinemakers, in einem gleichseitigen Dreieck ein, dessen Ecken die drei Komponenten (Wasser, Salz A und Salz B) bezeichnen, so kommen die »isozeonischen« Lösungen auf eine fast gerade Linie zu liegen, welche eine der Ecken mit dem auf der gegenüberliegenden Seite des Dreiecks liegenden »isozeonischen« Punkt verbindet. Führt man die vierte Veränderliche (Druck, bzw. Temperatur) senkrecht zur Dreiecksfläche, so erhält man innerhalb des dreieckigen Prismas eine »isozeonische« Fläche als geometrischen Ort aller »isozeonischen« Lösungen der drei Komponenten. Die isozeonische Fläche verbindet die beiden »isozeonischen« Linien, welche in den Grundflächen des dreieckigen Prismas liegen, und teilt das Prisma in zwei Teile: in dem einen Teil befinden sich alle Lösungen, deren

Siedetemperaturen durch Zusatz der Komponente B erhöht werden, im zweiten Teil dagegen alle diejenigen Lösungen, deren Siedetemperaturen durch den Zusatz die Komponente B erniedrigt werden (vgl. Fig. 2).

Die Anwendung des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik führt uns zu der Schlußfolgerung, daß ternäre Lösungen, welche gleiche Siedetemperaturen (d. h. »isoezonische« Lösungen) besitzen, auch gleiche Gefriertemperaturen aufweisen müssen. Die Durchführung eines umkehrbaren Kreisprozesses, nach Carnot, bietet uns die Möglichkeit, die Verdampfungswärme der »isoezonischen« Lösungen nach einer Formel zu berechnen, welche der Formel für die Verdampfungswärme reiner Flüssigkeiten ähnlich ist:

$$\lambda_L = 1.986 \cdot T^2 \frac{1}{\rho} \cdot \frac{dp}{dT}$$

Durch Abzug der Verdampfungswärme des Wassers von der Verdampfungswärme der »isoezonischen« Lösung erhalten wir die Lösungswärme q_L :

$$q_L = \lambda_L - \lambda_W.$$

Warszawa. Physikalisch-chemisches Institut der J. Pilsudski-Universität.

Literatur.

- 1) H. W. Bakhuis Roozeboom, Die heterogenen Gleichgewichte. III. Band, bearbeitet von F. A. H. Schreinemarkers.
 - 2) K. Fajans und J. Wüst, Physikalisch-chemisches Praktikum, Leipzig, 1935. S. 224.
 - 3) M. Centnerszwer und K. Żołątkowska, Bull. de l'Acad. Polonaise des Sciences et des Lettres. Classe des Sc. Mathem. A. 1938.
 - 4) M. Centnerszwer und M. Swierczewska, Bull. de l'Acad. Polonaise des Sciences et des Lettres. Classe des Sc. Mathem. A. 1935. 555.
-

Działanie pary wodnej na glin amalgamowany. — Action de la vapeur d'eau sur l'aluminium amalgamé.

Note

de M. M. **BLUMENTHAL**,

présentée le 7 Novembre 1938 par M. M. Centnerszwer m. t.

(Planche 7).

Les observations de l'action de la vapeur d'eau sur l'aluminium amalgamé ont été jusqu'à présent fort superficielles ¹⁾. C'est pourquoi j'ai entrepris d'élucider le mécanisme de cette réaction. J'ai rendu compte des premiers résultats que j'ai obtenus au X-e Congrès de Chimie Pure et Appliquée à Rome en 1938 ²⁾; dans cette note je présente la suite de mes expériences.

La réaction est topochimique, c'est-à-dire qu'elle se passe d'une façon hétérogène et donne diverses modifications morphologiques des produits, selon les conditions de l'expérience ³⁾.

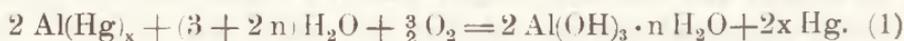
Une plaque d'aluminium amalgamée au moyen du sublimé se recouvre à l'air de petits poils qui croissent rapidement: c'est pour ainsi dire »la modification à petits poils« qui est le principal de mon travail.

I. Méthode de mesure.

On a mis une plaque amalgamée (a) dans un tube à essais (b) relié à un manomètre (c) ou à un eudiomètre (d) qui indiquaient les variations de pression ou du volume du système. (Fig. 1). Le tube à essais était relié à un récipient spécial contenant de l'eau (e). L'eau du récipient maintenait une pression constante de la vapeur d'eau pendant toute la durée de la réaction.

II. Action de l'air humide sur l'aluminium amalgamé.

L'équation de la réaction est la suivante:



Comme produit de la réaction on obtient l'hydroxyde hydraté d'aluminium, formé aux dépens de l'oxygène et de la vapeur d'eau. Mais, comme la pression de la vapeur d'eau dans l'appareil pendant la durée de la réaction était constante, ce fut la pression de l'oxygène qui diminuait. On s'est borné au cours de l'expérience à étudier l'absorption de l'oxygène.

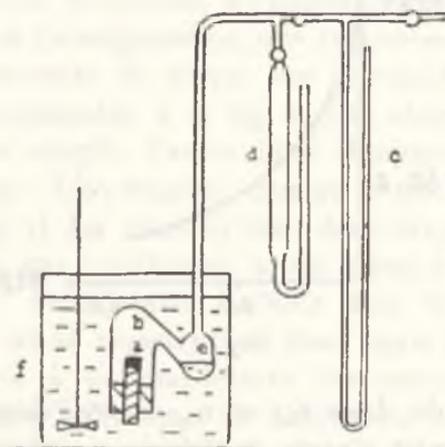


Fig. 1.

La surface de la plaque ne subit pas de changements pendant la mesure. Je classe ce système parmi les systèmes hétérogènes à surface de réaction constante.

Parmi les différentes classifications des réactions de ce type il faut noter celle de Fischbeck⁴⁾. Il distingue 3 cas:

1°. La vitesse de la réaction est constante. Le produit de la réaction n'exerce aucune influence inhibitrice ($Zn + O_2$).

2°. La vitesse de la réaction diminue pendant la mesure, ce qui prouve l'influence inhibitrice des produits de la réaction ($Cu + O_2$).

3°. La vitesse de la réaction croît; nous avons alors un exemple d'autocatalyse positive du produit ($Fe + O_2$).

La réaction de l'amalgame à l'air présente le deuxième cas de la classification de Fischbeck. Un tel cas est représenté à la fig. 2. Les pressions du système sont portées en ordonnées et le temps en abscisses.

La forme du graphique prouve que la vitesse de la réaction diminue pendant la mesure. Par suite de l'action indirecte de l'oxygène sur l'aluminium amalgamé il y a probablement eu for-

mation d' Al_2O_3 anhydre (outre l'hydroxyde hydraté) qui retarde la marche de la réaction.

Selon l'équation de la réaction (1) un choc de la molécule O_2 contre l'élément de la surface de l'amalgame est lié aux deux chocs des molécules H_2O .

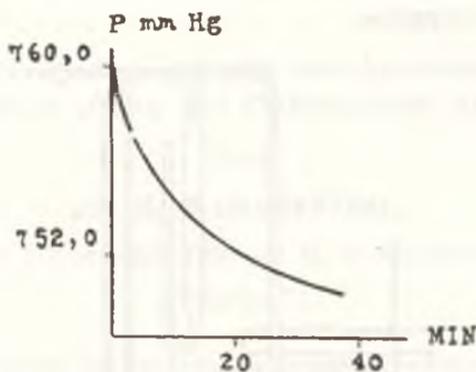
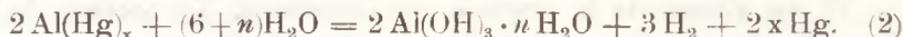


Fig. 2.

Les nombres de chocs n_{aq} et n_{O_2} contre l'élément de la surface peuvent être calculés d'après la théorie cinétique des gaz ⁵⁾.

$$\frac{n_{\text{O}_2}}{n_{\text{aq}}} = \frac{p_{\text{O}_2} \cdot \sqrt{M_{\text{aq}}}}{p_{\text{aq}} \cdot \sqrt{M_{\text{O}_2}}} = \frac{3 p_{\text{O}_2}}{4 p_{\text{aq}}} \quad (1)$$

Il résulte de mes expériences antérieures ²⁾ qu'il est indispensable pour la réaction (1) que le quotient $n_{\text{O}_2}/n_{\text{aq}}$ soit beaucoup plus grand que 2. Dans le cas contraire la réaction aurait une marche tout à fait différente:



La vapeur d'eau agit alors sur l'amalgame en dégageant de l'hydrogène. Le manomètre (eudiomètre) marque les accroissements de la pression (du volume). La réaction (2) a lieu sous une pression diminuée de l'air. C'est la réaction (2) qui a formé le sujet principal de mon travail.

III. Action de la vapeur d'eau sur l'aluminium amalgamé. Résultats des mesures.

Pour examiner la réaction (2) j'ai appliqué les méthodes tensimétrique et volumétrique, basées sur les mesures des accroissements de la pression ou du volume par suite du dégagement de l'hydro-

gène. Je présente maintenant les résultats des mesures d'après la méthode volumétrique obtenus au laboratoire de Chimie Physique de l'Université J. P. à Varsovie par M. E. Górecki.

On a découpé dans une tôle d'Aluminium Français d'un millimètre d'épaisseur des disques de 2 centimètres de diamètre et on les a collés sur un tube métallique (*a*, fig. 1). La surface des disques fut exposée pendant 3 minutes à l'action d'une solution de sublimé à 5‰; après l'amalgamation elle fut rincée avec de l'alcool, séchée à l'air et ensuite le disque fut introduit dans l'appareil de la manière représentée à la fig. 1. On obtint le vide dans l'appareil et on le remplit d'azote libre d'oxygène, sous la pression atmosphérique. L'hydrogène dégagé a été mesuré dans un eudiomètre (*d*, fig. 1). La réaction était donc isochorique, sous une pression fixe d'un gaz indifférent (azote) égale à une atmosphère. La température *T* était réglée à l'aide d'un thermostat (*f*). La pression partielle de la vapeur d'eau était égale à la pression de la vapeur saturante à la température des mesures. En utilisant des solutions d'acide sulfurique de différentes concentrations au lieu de l'eau on obtient dans l'appareil des pressions de vapeur diminuées.

On a exécuté des séries de mesures isothermiques à une température fixe sous diverses pressions de vapeur d'eau et des séries isobariques sous une pression constante, à des températures différentes.

Les résultats sont réunis dans les tableaux suivants:

TABLEAU I.

$T = 25^{\circ}$, eau pure, $p_{aq} = 23$ mm Hg.

<i>t</i> min	0	10	20	30	40	60	70	90
<i>v</i> cm ³	0	1.9	2.8	3.5	4.0	5.0	5.5	6.5
<i>J</i> cm ³ /min.	0	(0.19)	(0.09)	(0.070)	0.050	0.050	0.050	0.050

t désigne le temps en minutes, *v* le volume d'hydrogène dégagé en cm³, *J* la vitesse de la réaction en cm³/min.

La vitesse diminue d'abord, puis elle atteint la valeur de 0.050 cm³/min. et reste longtemps invariable.

Le trait caractéristique de la réaction (2) est la constance de sa vitesse, due au manque d'oxygène qui pourrait produire de l'Al₂O₃ anhydre en freinant la réaction.

De là résulte l'équation pour la vitesse de la réaction:

$$J = \text{const} = k.$$

TABLEAU II.

$T = 50^\circ$, solution de H_2SO_4 , $p_{aq} = 23$ mm.

t	0	10	20	30	40	60	80	110
v	0	1.6	2.4	3.0	3.4	4.2	4.8	6.0
J	0	(0.16)	(0.08)	(0.06)	0.040	0.040	0.040	0.040

J reste constant à partir de la valeur 0.040.

TABLEAU III.

$T = 50^\circ$, eau pure, $p_{aq} = 92.5$ mm.

A	t	0	10	20	30	40	50	60	70	120
	v	0	3.6	5.0	6.8	8.0	10.0	11.6	12.0	18.4
	J	0	(0.36)	0.14	0.18	0.12	0.10	0.16	0.14	0.13
B	v	0	3.8	5.2	7.0	8.0	9.8	11.4	12.0	18
	J	0	(0.38)	0.14	0.18	0.10	0.10	0.16	0.14	0.13

Je rapporte deux mesures A et B pour qu'on puisse se faire une idée au sujet de la reproductibilité des résultats. Dans les deux mesures on a trouvé en moyenne $J = 0.134$.

TABLEAU IV.

$T = 75^\circ$, eau pure, $p_{aq} = 289$ mm.

t	0	10	20	30	40	50	60	70	80	140
v	0	16.4	22.0	25.0	27.4	30.0	32.6	35.0	41.0	54.5
J	0	(0.56)	1.64	0.30	0.24	0.26	0.26	0.24	0.30	0.27

Moyenne: $J = 0.271$.

TABLEAU V.

$T = 100^\circ$, eau pure, $p_{aq} = 760$ mm.

t	0	10	20	30	40	50	60	70	80	140
v	0	29.1	49.0	65.3	81.2	96.8	112.2	126.8	140.4	255.5
J	0	(2.91)	1.99	1.54	1.59	1.56	1.46	1.46	1.36	1.40

Moyenne: $J = 1.49$.

La fig. 3 présente les graphiques des résultats obtenus.

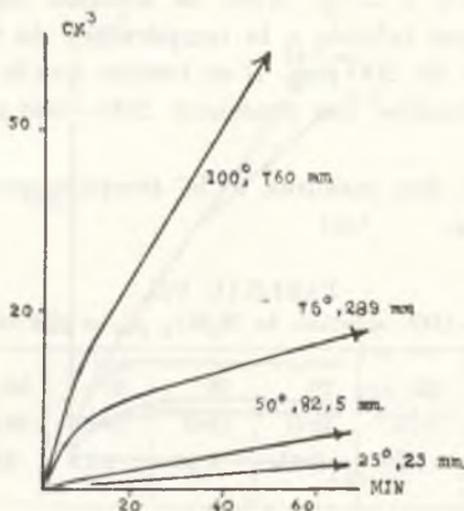


Fig. 3.

TABLEAU VI.

$T = 75^\circ$, solution de H_2SO_4 , $p_{aq} = 92.6$ mm.

t	0	10	20	30	40	50	60	70	80	100	—
v	0	10.9	14.1	15.5	15.95	16.5	17.2	17.9	17.9	17.9	17.9
J	0	(1.08)	0.33	0.14	0.045	0.055	0.070	0.070	0	0	0

Moyenne: $J = 0.70$.

Dans la dernière mesure nous rencontrons un nouveau phénomène. Précédemment la réaction durait même plus de 12 heures sans que la vitesse ait changé. A présent elle cesse au bout de 70 minutes. La réaction a lieu sans ralentissement aux températures inférieures à 75° , ainsi qu'à 75° et 100° sous la pression de la vapeur saturée (289 mm et 760 mm), tandis qu'à la température de 75° sous la pression de 92 mm elle s'arrête après quelque temps.

Cette expérience montre que des éléments inhibiteurs apparaissent aux températures plus élevées et sous de petites pressions. J'ai essayé d'établir la limite entre les deux régions de réactions normale et freinée. J'ai rempli le récipient de l'appareil de H_2SO_4 à 25%. J'ai effectué les mesures à partir de la température de 70° et quand il n'y avait pas de freinage j'élevais toutes les heures la température de 5° . L'influence inhibitrice a lieu à la température

de 85°, ce qui correspond à 363 mm Hg de pression de la vapeur d'eau sur le H₂SO₄ à 25%. Avec la solution H₂SO₄ à 41% la réaction a été aussi inhibée à la température de 85°. La pression de la vapeur était de 200 mm. Il en résulte que la réaction s'interrompt dans les limites des pressions 200—360 mm à la température de 85°.

J'ai fait aussi des mesures à la température de 100° sous diverses pressions.

TABLEAU VII.

$T = 100^\circ$, solution de H₂SO₄, $p_{aq} = 92.6$ mm.

<i>t</i>	0	10	20	30	40	50	—
<i>v</i>	0	16.5	18.0	19.0	20.0	20.9	20.9
<i>J</i>	0	(1.65)	0.15	0.10	0.10	0.090	0

Moyenne: $J = 0.119$.

TABLEAU VIII.

$T = 100^\circ$, solution de H₂SO₄, $p_{aq} = 289$ mm

<i>t</i>	0	20	30	40	50	80	90	100	—
<i>v</i>	0	18.0	20.2	25.4	29.8	32.6	38.9	44.7	44.7
<i>J</i>	0	(0.09)	0.31	0.52	0.44	0.28	0.31	0.29	0

Moyenne: $J = 0.34$.

TABLEAU IX.

$T = 100^\circ$, solution de H₂SO₄, $p_{aq} = 500$ mm.

<i>t</i>	0	10	20	30	40	—
<i>v</i>	0	29.0	37.2	39.5	41.5	41.5
<i>J</i>	0	(0.9)	0.82	0.23	0.20	0

Moyenne: $J = 0.61$.

TABLEAU X.

$T = 100^\circ$, solution de H₂SO₄, $p_{aq} = 700$ mm.

<i>t</i>	0	20	40	50	60	80	100	—
<i>v</i>	0	53.2	81.9	95.1	105.4	124.8	145.0	—
<i>J</i>	0	(2.6)	1.45	1.32	1.03	1.00	1.00	1.00

Moyenne: $J = 100$.

Les graphiques des résultats sont donnés à la fig. 4.

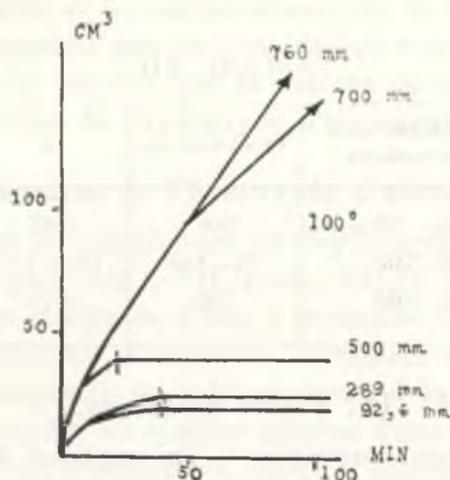


Fig. 4.

A la température de 100° la réaction s'éteint dans les limites des pressions de 500 à 700 mm.

Le tableau XI contient les valeurs de la vitesse de la réaction aux températures et aux pressions citées plus haut.

TABTEAU XI.
Vitesses moyennes.

T° p mm	25	50	75	100
23	0.050	0.040	—	—
93	—	0.134	0.070	0.119
289	—	—	0.271	0.34
500	—	—	—	0.61
700	—	—	—	1.00
760	—	—	—	1.49

La ligne épaisse dans le tableau divise les deux régions des réactions normale et freinée. La vitesse de la réaction en fonction de la température et de la pression peut être représentée de la manière suivante:

$$J = k \cdot p^n. \quad (4 a)$$

Les valeurs calculées de l'exposant n sont données au tableau XII.

TABLEAU XII.

Limites des pressions	Température	n
23—92 mm	50°	0.87
92—700	75—100	1.01—1.46
700—760	100	4.75

IV. Partie théorique.

Dans mon travail précédent²⁾ j'ai expliqué le mécanisme du phénomène par la théorie de l'adsorption⁶⁾. La vapeur d'eau est adsorbée par la surface de la plaque et agit très rapidement sur l'amalgame, bien que le phénomène de l'adsorption soit très lent. Les quantités de vapeur adsorbée sont déterminées par l'isotherme de Freundlich:

$$x = k_1 \cdot p^n. \quad (4 b)$$

On en déduit pour J comme fonction analogue de la pression p :

$$J = k \cdot p^n.$$

L'exposant n dans l'équation cinétique est supérieur à 1, de même que l'exposant de l'adsorption des vapeurs sur les substances peu humectables de Freundlich⁶⁾.

J'ai expliqué aussi l'influence de la température par la théorie de l'adsorption. L'adsorption diminue avec l'accroissement de la température, ce qui fait aussi diminuer la vitesse dans la région d'une réaction normale. L'équation d'Arrhenius: $k = A \cdot \exp. -E/(RT)$ pour l'énergie de l'activation E en fonction de la vitesse k donne dans ce cas la valeur de la chaleur d'adsorption Q . Comme la chaleur d'adsorption est approximativement égale à la chaleur de vaporisation, il en résulte que les nombres obtenus doivent être de l'ordre de grandeur de la chaleur de vaporisation de l'eau, c'est-à-dire de 10.000 cal.

Cependant les mesures, dans les limites de température: 25° à 50° ont donné $Q = 1860$ cal, dans celles de 50° à 75° $Q = 3970$ cal.

En outre dans une région supérieure à 75° on note des phénomènes de passivité et un accroissement de la vitesse avec la température. En supposant que ces phénomènes soient dus à l'influence des produits de la réaction sur la marche de celle-ci, j'ai exécuté une série d'analyses de l'hydroxyde d'aluminium formé.

V. Analyse de l'hydroxyde d'aluminium.

Généralement la composition de l'hydroxyde d'aluminium hydraté s'exprime par: $(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}) \cdot (n-3)\text{H}_2\text{O}$, où n est le nombre général brut des molécules d'eau, 3 molécules font l'eau constitutionnelle, et $(n-3)$ l'eau d'adsorption librement liée.

Une tôle amalgamée de sublimé forme à la température ordinaire des hydroxydes au nombre général d'eau n de 4.4 à 6.0 dont 1.4 à 3.0 font l'eau d'adsorption. Je les ai séchés à différentes températures jusqu'au poids fixe. En voici un exemple (Tableau XIII).

TABLEAU XIII.
Composition de l'hydroxyde formé.

T°	20°	40°	80°	100°	200°	300°
n_{aq}	4.57	4.10	2.96	2.46	0.98	0.76

A des températures supérieures à 80° le contenu d'eau dans les hydroxydes descend au-dessous de celui de l'orthotrihydrate. ($n=3$). Après le séchage à 80° l'orthotrihydrate pur reste, non encore décomposé, et dépourvu de l'eau d'adsorption, ce qui fait que son contenu d'eau est à peu près égal à 3. On peut donc déterminer l'eau constitutionnelle par le séchage à 80°.

L'un des hydroxydes préparé à la température de 50° et de 90 mm de pression avait $n=3.64$; après le séchage jusqu'à 80° le contenu d'eau est descendu à $n=2.76$. Ce fut donc un orthotrihydrate. L'analyse de la préparation obtenue à la température de 100° et sous 760 mm de pression a donné $n=2.89$; après séchage à 80° on a trouvé $n=1.45$. La quantité d'eau constitutionnelle était donc 1.5; le reste était de l'eau d'adsorption. A une température supérieure à 80° il y a eu formation d'hydroxydes moins hydratés que les ortho.

Les données présentées ci-dessus confirment la justesse de mon hypothèse au sujet de la relation entre la composition des

hydroxydes et la marche de la réaction. La quantité brute d'eau n est le facteur décisif dans la cinétique du phénomène. Pour $n > 3$ la réaction a une marche normale; pour $n < 3$ on a le phénomène de passivité et de freinage.

Les analyses donnent le contenu d'eau moyen. Ce contenu subit certainement au cours de la mesure des changements en rapport avec l'état de la surface de la plaque amalgamée et avec le vieillissement de l'hydroxyde.

D'abord il y a formation de gels à l'eau très faiblement liée ⁷⁾. (On peut en éliminer déjà à la température de 100°). Ils perdent pendant la réaction une partie de l'eau en vieillissant, tandis que le reste se lie plus fortement avec l'oxyde d'aluminium. Ensuite il y a cristallisation avec formation d'orthotrihydrate-hydrargyrite, où l'on a des cristaux mêlés avec le métamouhydrate-böhmite, appelés bayerite ⁷⁾.

Les résultats des analyses présentés ci-dessus sont en accord avec les conditions de la stabilité de la bayerite selon Fricke et Hüttig ^{8, 9)}. La bayerite fut donc le produit final. Le freinage avait lieu dès que le contenu brut d'eau était inférieur à 3.

M. le Professeur T. Woyno (Institut de Minéralogie de l'École Polytechnique à Varsovie) a bien voulu étudier au microscope de polarisation dans le baume du Canada une série de préparations obtenues aux températures de 50°, 75°, 100°. Dans tous ces cas il a constaté les mêmes propriétés. L'indice de réfraction était proche de celui du baume (1.545) et correspondait à l'hydrargyrite (1.534). La teinte grise d'interférence du premier ordre changeait vers le prolongement de l'axe, positivement sur quelques fragments de cristaux, négativement sur d'autres. La disparition de la lumière était droite sur quelques-uns des fragments et oblique sur d'autres, ce qui témoignait de la structure hétérogène des préparations rapprochées de la bayerite. (Fig. 5).

M^{me} M. Kołaczkowska a eu la bonté de faire des radiogrammes de la préparation obtenue à la température de 100°. (Fig. 6).

Le caractère des lignes indiquait également la bayerite ^{9, 10)}. Je remercie M. le Professeur T. Woyno pour la détermination polarimétrique et je tiens également à remercier M^{me} M. Kołaczkowska pour les radiogrammes qu'elle a exécutés pour mon travail.



Fig. 5.

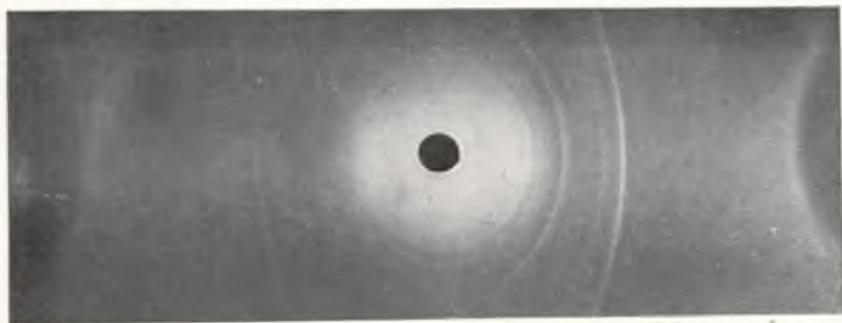


Fig. 6.

VI. Conclusions.

La surface de la plaque amalgamée n'est pas homogène. On peut décrire l'état de cette surface par la théorie des centres actifs ¹¹). La réaction entre la vapeur d'eau et l'aluminium amalgamé a lieu sur un grand nombre de centres actifs dont l'activité dépend de la structure et de la composition de la phase solide naissante. Le produit dont la quantité brute d'eau est inférieure à $n = 3$ contribue à la passivité du centre. Le nombre de centres diminue dans ce cas et la réaction peut être complètement arrêtée. Il reste à expliquer la question du coefficient de température. Aux températures inférieures à 75° le coefficient est négatif, parce que le phénomène plus lent est celui de l'adsorption de la vapeur d'eau, lequel décide du nombre des centres actifs. Aux températures plus élevées il y a formation de produits moins hydratés et le besoin d'eau diminue; l'influence de la couche d'adsorption diminue et l'importance de l'énergie moyenne des centres actifs augmente. Le coefficient de température devient alors positif.

J'exprime mes remerciements à M. le Professeur M. Centnerszwer pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail. Je remercie également M. E. Górecki pour l'exécution des mesures cinétiques.

Laboratoire de Chimie Physique de l'Université J. Pilsudski à Varsovie.

Renvois bibliographiques.

- 1) Gmelin's Handbuch der anorganischen Chemie. **35** A (2), 336; B (1), 100.
- 2) Blumenthal M., X^e Congrès International de Chimie. Roma 1938.
- 3) Hedvall J. A., Reaktionsfähigkeit fester Stoffe. Leipzig, 1938, 65.
- 4) Fischbeck K., Z. Elektroch., **39** (1933) 327.
- 5) Blumenthal M., Bull. Intern. Acad. Pol. A (1935) 287.
- 6) Freundlich H., Kapillarchemie, I (1930) 209, 233.
- 7) Gmelin's, Handbuch der anorganischen Chemie. **35**. B (2) 98, 102 ff. 125 ff.
- 8) Fricke R. et Severin, Z. anorg. Chem., **187** (1932) 293; Fricke R., Z. anorg. Chem., **175** (1928) 250; **179** (1929) 287.
- 9) Hüttig G. et Kostelitz, Z. anorg. Chem., **187** (1930) 7, 10, 41.
- 10) Rinne, Z. Krystalogr., **60** (1924) 61.
- 11) Kohlschütter V., Z. Elektroch. **38** (1932), 345; **39** (1933) 617; Centnerszwer M. u. Heller W., Journ. Ch. Phys., **34** (1937) 221.

Dysocjacja termiczna węglanu cerawego. — Dissociation thermique du carbonate cérique.

Note

de M. M. **BLUMENTHAL** et de M^{lle} **Z. SOTIROW**,

présentée le 7 Novembre 1938 par M. M. Centnerszwer m. t.

La question de la dissociation thermique des carbonates a déjà formé le sujet de différents travaux. On a étudié surtout la dissociation thermique des carbonates alcalino-terreux ¹⁾.

Dans le problème de la dissociation du carbonate cérique se pose une question nouvelle, notamment: la facilité d'oxyder des composés cériques lorsqu'ils se transforment en composés cériques.

Préparation du carbonate cérique. Nous avons obtenu le carbonate cérique par l'action d'une solution froide de NaHCO_3 saturée par CO_2 sur une solution de nitrate cérique ²⁾. Le précipité qui s'est formé a été séché d'abord à l'air, puis pendant une semaine dans un four électrique dans une atmosphère de CO_2 , à une température qui a monté graduellement de 60° jusqu'à 200° . Retiré du four, le produit avait une couleur jaune sable. Le tableau I donne les résultats de l'analyse du produit étudié.

TABLEAU I.
Analyse du carbonate cérique.

Ce_2O_3	71·32 ⁰ / ₁₀₀	69·20 ⁰ / ₁₀₀
Ce_2O_4	—	2·23 ⁰ / ₁₀₀
CO_2	28·68 ⁰ / ₁₀₀	28·43 ⁰ / ₁₀₀
total	100·00 ⁰ / ₁₀₀	99·86 ⁰ / ₁₀₀

la préparation contenait 97·03⁰/₁₀₀ de carbonate cérique et 2·23⁰/₁₀₀ de Ce^{IV} calculé comme Ce_2O_4 .

Méthode de travail. Nos mesures ont été exécutées en utilisant la méthode de compensation de Centnerszwer ³⁾.

I. Partie expérimentale.

Mesures dans l'atmosphère de l'air.

Nous avons chauffé les échantillons de carbonate cérique vierge sous des pressions de: 2, 248, 452, 746 mm de Hg. La figure 1 représente les graphiques des résultats obtenus.

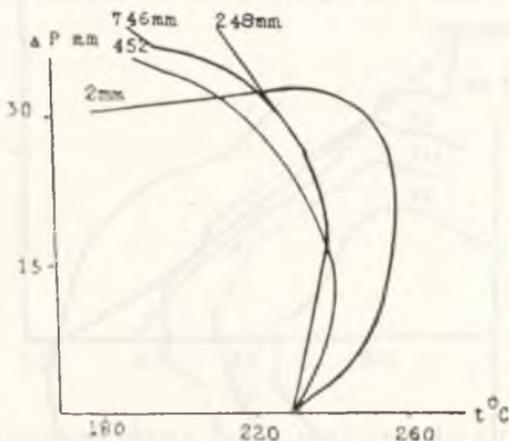


Fig. 1.

Pendant le chauffage nous avons constaté une brusque augmentation de la pression à la température de 230°. C'est la température constante du commencement de la dissociation indépendante de la pression.

Pendant l'expérience effectuée sous la pression de 2 mm on a chauffé la préparation jusqu'à 260°, puis on a commencé à la refroidir. La pression a cessé de croître à une température supérieure à 235° et baissait très lentement pendant que la préparation se refroidissait ensuite. Le fin de la dissociation a donc eu lieu à 235°.

Sous des pressions plus élevées, quand la décomposition avait commencé, on pouvait refroidir la substance jusqu'à une température beaucoup plus basse que 235° et la décomposition continuait toujours. Au tableau II se trouvent réunis les résultats de 4 expériences.

TABLEAU II
Mesures dans l'air.

ν	t_c	t_f	$\Delta m\%$
2 mm	229°	235°	0.9
248	230	—	1.0
452	230	—	0.9
746	228	—	1.1

p désigne la pression sous laquelle la mesure a été effectuée, t la température du commencement de la dissociation, t_f la température de la fin de celle-ci, $\Delta m\%$ la perte de masse de la substance soumise à la dissociation en $\%$.

On a chauffé plusieurs fois la préparation étudiée sous la pression de 452 mm. La figure 2 et le tableau III illustrent la marche des mesures.

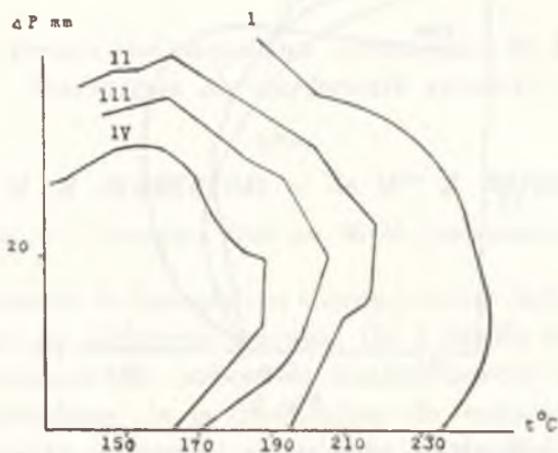


Fig. 2.

TABLEAU III
Chauffage répété.

N	p	t_c	$m\%$
1	452 mm	229°	0.9
2	452	194	0.7
3	451	170	0.5
4	450	160	0.2

N indique combien de fois la substance a été soumise à une dissociation.

La température du commencement de la dissociation baisse au cours du 2-me chauffage de 230° à 184°, au 4-me chauffage jusqu'à 160°. A la figure 2 on s'aperçoit que les parties des courbes qui correspondent au refroidissement du système sont plusieurs fois brisées; les pressions diminuent.

Pour nos recherches suivantes nous avons employé la substance décomposée en 18%; on l'avait obtenue en chauffant le carbonate céreux pendant 2 heures à la température de 300°. La figure 3 représente la mesure faite sous la pression de 746 mm.

Le produit commençait déjà à se dissocier à 23°; il retenait pourtant pendant le refroidissement tout le gaz entier qui se dégageait alors. L'allure du chauffage et du refroidissement présentait de nombreuses courbures.

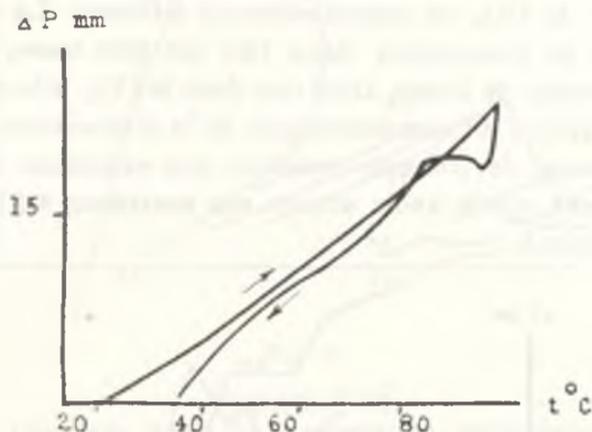


Fig. 3.

Mesures dans l'atmosphère de CO_2 .

Nous avons chauffé des échantillons du carbonate vierge sous des pressions de 2, 205, 452, 758 mm. La figure 4 et le tableau IV présentent les résultats obtenus.

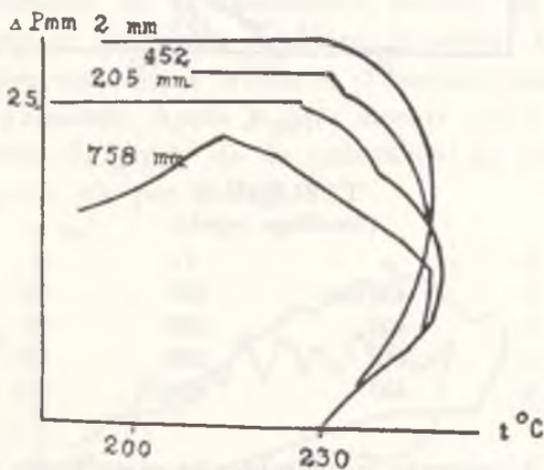


Fig. 4.

TABLEAU IV
Chauffage dans le CO_2 .

N	p	t_c	m %
4 mm	230°	230°	0.8
205	230	225	0.9
452	230	232	0.9
758	230	215	0.9.

La température du commencement de la dissociation est constante, indépendante de la pression et de la nature du gaz; elle s'élève, de même que dans l'atmosphère de l'air, à 230°.

Le caractère des courbes du refroidissement dans l'air et dans l'atmosphère de CO₂ est essentiellement différent. La température de la fin de la dissociation dans l'air est très basse, tandis que sous une pression de 2 mm, ainsi que dans le CO₂, elle se rapproche de la température du commencement de la dissociation. La mesure sous la pression de 758 mm constitue une exception; la courbe du refroidissement, après avoir atteint son maximum à 215°, s'abaisse assez rapidement.

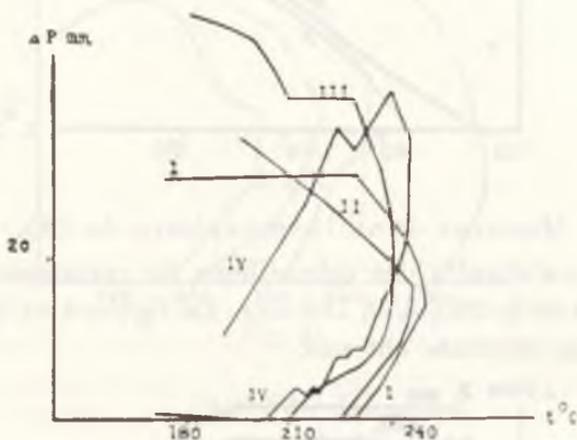


Fig. 5.

TABLEAU V
Chauffage répété.

N	p	t_c	$m\%$
1	452 mm	230	0.9
2	450	230	0.8
3	445	208	0.6
4	452	204	0.3

La figure 5 présente la marche des chauffages répétés de la préparation sous la pression de 452 mm. Les tensions du système qui croissaient encore au cours du refroidissement pendant les premières mesures, diminuaient déjà au 4-me chauffage.

On a ainsi effectué une série de mesures avec la préparation décomposée en 23.3% obtenue par un chauffage de 2 heures à la 482

température de 320°. La fig. 6 et le tableau VI présentent la marche des mesures.

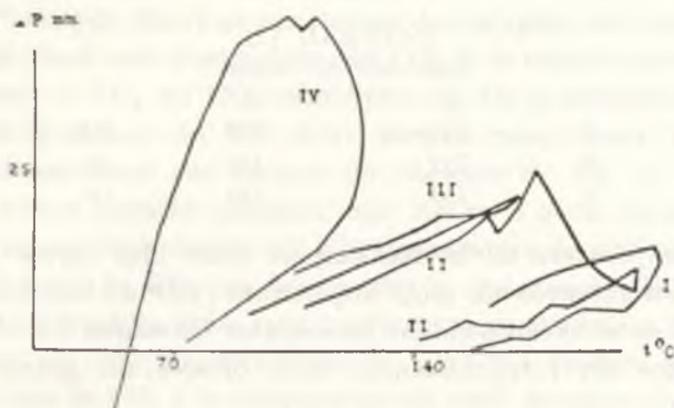


Fig. 6.

TABLEAU VI

Chauffage répété de la préparation décomposée.

N	p	t_c	m%
1	748 mm	147	-2.3
2	762	143	0
3	753	73	0
4	754	63	0

La température de la dissociation baisse; les courbes sont brisées, surtout au cours des premières mesures; les courbes des mesures finales sont moins brisées et présentent une tendance plus accentuée à s'abaisser. Après la 1-re mesure on a obtenu 2.3% d'accroissement du poids de la substance; au cours des autres mesures le poids n'a pas changé.

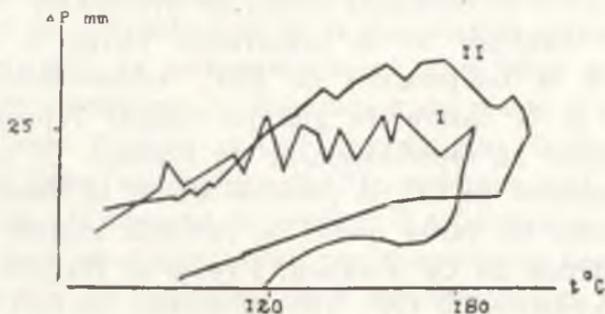


Fig. 7.

Après les expériences qui viennent d'être décrites on a abandonné l'étude pour un mois, en laissant la préparation dans l'appareil

sous la pression de 1 atmosphère de CO_2 . Après cet intervalle de temps on a eu les mesures (Fig. 7 et tab. VII).

TABLEAU VII

Influence du «repos».

N	p	t_c	
1	757 mm	120	0.4
2	752	111	0
3	753	101	0

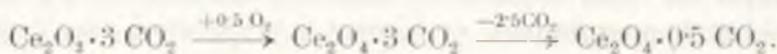
La température de la dissociation était plus élevée que celle qu'on avait mesurée un mois auparavant (120° au lieu de 63°); elle diminuait de nouveau pendant les mesures suivantes. En s'abaissant les courbes du refroidissement sont brisées un grand nombre de fois.

II. Partie théorique ⁴⁾.

Les conclusions que nous tirons des expériences que nous avons effectuées concernent: l'irréversibilité de la réaction, l'oxydation du cérium pendant la dissociation (partiellement aux dépens du CO_2), l'influence des produits de l'oxydation sur la température de la décomposition, la relaxation du réseau cristallin pendant la dissociation, la capacité de la préparation étudiée de fixer les gaz pendant le refroidissement, enfin la recristallisation du carbonate pendant le «repos».

A. Irréversibilité de la réaction. Le caractère des courbes de refroidissement de la substance soumise à la dissociation, aussi bien dans l'atmosphère du CO_2 que dans l'air, prouve que la réaction de la dissociation du carbonate cérique est irréversible. Notamment: pendant le chauffage de la préparation vierge la dissociation commence à la température de 230° , indépendamment de la pression et de la nature du gaz qui remplit l'appareil. Si l'on procède ensuite au refroidissement du système, on constate que dans l'atmosphère du CO_2 la pression atteint sa valeur constante à 230° et cesse de varier quand on refroidit ensuite le système.

B. Oxydation du Ce trivalent. Preiss et Rainer ⁵⁾ ont déjà constaté l'oxydation du Ce^{III} avec formation de Ce^{IV} pendant la dissociation. Ils ont établi le schéma suivant de la décomposition du carbonate cérique:



On obtient un produit de couleur jaune citron: $Ce_2O_4(Ce_2O_4 \cdot CO_2)$ comme produit stable de la dissociation.

Le Ce^{III} s'oxyde dans l'air aux dépens de l'oxygène de l'atmosphère tandis que dans une atmosphère de CO_2 il se transforme en Ce^{IV} , en réduisant le CO_2 en CO comme produit. On peut facilement démontrer la présence du CO dans le gaz remplissant l'appareil après la dissociation par l'action du chlorure de Pd .

Nous avons chauffé pendant une heure 1 g. de la substance vierge dans un four électrique à la température de 250^0 en faisant passer 100 cm^3 de CO_2 au-dessus de la substance placée dans une nacelle. L'analyse faite dans une burette de *Bunte* a démontré la présence de 1.0% de CO dans le gaz. En faisant passer le même volume de CO_2 à la température de 340^0 pendant $2\frac{1}{2}$ heures nous avons obtenu 10.2% de CO . Les résultats de l'analyse correspondent dans le 1-er cas à une oxydation de 2.5% de la substance, dans le 2-ème cas à une oxydation de 25.3% . La vitesse de l'oxydation augmente donc avec l'accroissement de la température. Cette réaction a lieu, bien que très lentement, au-dessous de 230^0 , puisque les préparations desséchées à 200^0 dans une atmosphère de CO_2 , libre d'oxygène contenaient de 2 à 5% de Ce_2O_4 .

C. Influence des produits de l'oxydation. Preiss et Rainer ont déjà signalé l'influence des produits de l'oxydation sur la décomposition postérieure du carbonate cérique, puisque le carbonate cérique qui se forme alors se décompose plus facilement en raison du caractère plus acide du Ce^{IV} .

En outre nous sommes d'avis que la présence du cérium quadrivalent facilite la décomposition du carbonate cérique non oxydé. Les produits de l'oxydation et de la dissociation partielle rendent le réseau cristallin du carbonate cérique plus labile en facilitant d'une manière mécanique la dissociation du résidu à une température plus basse. Comme le Ce^{III} s'oxyde plus facilement dans l'oxygène que dans l'atmosphère du CO_2 , et donc quand la réaction a lieu dans l'air, la dissociation pendant le refroidissement ne cesse pas à 230^0 , mais continue jusqu'à une température beaucoup plus basse (v. fig. 1). Au contraire, dans une atmosphère de CO_2 les produits de l'oxydation se forment plus difficilement; leur action est presque nulle; c'est pourquoi la dissociation cesse à une température peu différente de la température initiale (v. fig. 4). Comme la vitesse de formation des produits de l'oxydation dans l'air

sous la pression de 2 mm est très petite, la dissociation cesse exactement à la même température à laquelle elle a commencé, c'est-à-dire à 230°.

On peut expliquer d'une manière analogue le comportement des préparations après un chauffage répété.

Dans l'air la température initiale s'abaisse de 230° à 184°; pendant les mesures suivantes elle diminue toujours.

Dans une atmosphère de CO₂ après des chauffages répétés il y a formation de produits d'oxydation qui facilitent la dissociation à des températures plus basses. Pourtant l'action de ces produits dans l'atmosphère de CO₂ est plus faible, car la quantité des composés du Ce^{IV} formés pendant la réaction est plus petite.

D. Capacité de fixer les gaz pendant le refroidissement et la recristallisation du carbonate. Pendant les chauffages répétés on a observé une série de maximums sur les courbes de refroidissement. La différence des masses avant et après le chauffage diminue. La raison en est que les produits de la réaction lient le gaz naissant: CO₂ ou CO. Les brisures des courbes et les maximums prouvent que les composants sont, dans une grande mesure, capables de provoquer ce phénomène. Il y a donc prépondérance des phénomènes de dissociation ou de ceux d'association. A des températures différentes on obtient des maximums et des brisures. Ce phénomène a lieu dans les préparations partiellement oxydées; il résulte donc de la présence du Ce quadrivalent (v. tab. V, VI).

Pendant une mesure effectuée dans l'air avec une préparation dont les 18% étaient préalablement décomposés, nous avons obtenu la température du commencement de la dissociation à 23°, car le réseau cristallin était devenu très labile. Les brisures étaient aiguës, la courbe de refroidissement baissait rapidement, ce qui indiquait que le réseau cristallin était capable de fixer énergiquement le gaz. Nous avons fait des expériences analogues dans une atmosphère de CO₂ avec une préparation dont les 23.3% étaient décomposés. Les premières mesures ont donné des courbes avec des brisures extrêmement aiguës; les courbes des mesures finales avaient une allure beaucoup plus douce, ce qui prouve que la phase solide devient toujours plus homogène. Ce phénomène est accompagné d'une très forte fixation de gaz (v. fig. 6).

Au bout d'un mois nous avons effectué des mesures avec une préparation dont la température de dissociation avant cet inter-

valle de temps s'élevait à 63°. Après cet intervalle la température s'accrut jusqu'à 120°. Pendant le »repos« une recristallisation du carbonate s'est produite. Probablement, outre les cristaux de carbonate cérique, des cristaux composés des produits particuliers de la dissociation se sont formés; l'influence des composés cériques sur la température de la dissociation a diminué parce que les cristaux du corps qui se dissociait en avaient une plus petite teneur. C'est pourquoi la température de la dissociation a monté. Probablement c'est le carbonate cérique qui s'est recristallisé.

Il faut noter qu'à cause du »repos« la capacité de lier le gaz par la phase solide s'est accrue; ce fait résulte de nombreuses courbures extrêmement aiguës. Pendant les mesures suivantes elles étaient tantôt plus grandes, tantôt plus petites; probablement on avait une reconstruction continue de la phase solide; la température de dissociation baissait. Par suite de la recristallisation on a pu remarquer à la surface des cristaux des couches de carbonate cérique vierge, tandis que pendant les mesures suivantes ce carbonate à la surface de réaction a disparu. En même temps la perte causée par la dissociation fut compensée par une fixation plus vive des gaz.

La série des conclusions cristallographiques que nous présentons d'après les mesures cinétiques décrites ci-dessus devra être vérifiée par la méthode roentgenographique. C'est alors seulement qu'on pourra dire quelle est la nature de cette fixation des gaz pendant le refroidissement.

On doit aussi étendre l'étude du caractère chimique de la réaction.

Quoique la dissociation du carbonate cérique pur soit irréversible, on prétend que le Ce^{IV} exerce une influence catalytique sur la marche suivante de la réaction. On pourrait donc appeler le phénomène étudié »réaction d'induction«, sous réserve qu'il faut élucider la question du mécanisme du phénomène.

Résumé.

Les résultats de nos études sont les suivants:

- 1) Une forte affinité du cérium^{III} avec l'oxygène se révèle dans le fait que les composés du Ce^{III} réduisent à des températures élevées le CO_2 en donnant du CO .

2) Les produits de la dissociation partielle et de l'oxydation rendent possible la réaction de la dissociation à des températures plus basses que celle de la dissociation initiale. Ils avèrent une forte capacité à fixer le CO_2 .

Qu'il nous soit permis d'exprimer notre reconnaissance à M. le Professeur M. Centnerszwer pour le vif intérêt qu'il a bien voulu témoigner à notre travail.

Laboratoire de Chimie Physique de l'Université J. Pilsudski à Varsovie.

Renvois bibliographiques.

1) Centnerszwer M. et ses élèves, *Z. p. Ch.*, **111**, 79 (1924), **114**, 238 (1925), **115**, 30, 273 (1925), **116**, 81 (1925), **124**, 225 (1926); Zawadzki J., *C. r.*, **194**, 1160 (1932), *Bull. Intern. Acad. Pol. A.*, 271 (1932), 62 (1938); Hüttig G. F., *Mon.*, **72**, 31 (1938).

2) Mellor J. W., *Compr. treat. of inorg. chem.*, V, 664; Pascal P., *Traité de chim. miner.*, VIII, 154 (1933); Preiss J. et Dusik A., *Z. anorg. Ch.*, **131**, 275 (1923).

3) Centnerszwer M., *Journ. Chim. Phys.*, **27**, 9 (1930); Blumenthal M., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, IV, **53**, 1418 (1933).

4) Blumenthal M., *Bull. Intern. Acad. Pol. A.*, 287 (1933); Zawadzki J. et Bretsznajder S., *Z. Elektroch.*, **41**, 215 (1935); Hüttig G. F., *Uspiechi chimji*, IV, **3**, 396 (1935), *Priroda*, **5**, 9 (1935); Balarew D., *Drei Warschauer Vorträge*. Sofia. 1937; Hedvall A., *Reaktionsfähigkeit fester Stoffe*. Leipzig. 1938.

5) Preiss J. et Rainer N., *Z. anorg. Ch.* **131**, 287 (1923).

O zmianie oporu elektrycznego w niskich temperaturach stopów cyny i cynku. — Über die Änderung des elektrischen Widerstandes der Zinn-Zink-Legierungen bei niedrigen Temperaturen.

Note

de M. E. KURZYNIEC,

présentée le 7 Novembre 1938, par M. M. Centnerszwer m. t.

Das System Sn-Zn wurde mittels thermischer Analyse genauer zuerst von Heycock und Neville (1), dann von Lorenz und Plumbridge (2) erforscht. Da die eutektischen Haltepunkte schon bei Legierungen mit einerseits 2 Atomproz. Zn, als auch andererseits mit 1 Atomproz. Sn beobachtet wurden, bezeichneten die letztgenannten Forscher das Vorhandensein von Mischkristallen als sehr unwahrscheinlich, umso mehr da eine Legierung mit 1 Atomproz. Zn im Schmelzbild große Zinnkristallite mit dazwischen gelagertem Eutektikum zeigte, obwohl bei dieser Legierung noch kein eutektischer Haltepunkt beobachtet wurde. Lorenz und Plumbridge kamen nun zu dem Schluß, daß das System Sn-Zn zu denjenigen gehört, in denen sich die metallischen Bestandteile in praktisch reinem Zustande ausscheiden.

Dieser Schluß steht nur hinsichtlich der Zinkseite des Systems mit den Beobachtungen anderer Forscher im Einklang. So fand Curry (3), daß sich keine zinkreichen Mischkristalle in diesem System bilden. Arnemann (4) beobachtete ein deutliches Auftreten des Eutektikums bei Legierungen mit einem Gehalt von 0.1% Sn; seine Beobachtungen wurden von Peirce (5), von Rosbald und Schmid (6), von Tamman und Crone (7) und von Tamman und Rocha (8) bestätigt. Peirce erkannte sogar eine Legierung mit 0.05% Sn als zweiphasig an, dagegen

konnten Tammann und Crone bei einer Legierung dieser Zusammensetzung das Auftreten von freiem Zinn nicht mehr feststellen. Nach Tammann und Rocha liegt die Löslichkeitsgrenze von Zinn in festem Zink bei eutektischer Temperatur zwischen 0·05 und 0·1% Sn, etwa bei 0·07% Sn.

Dagegen nimmt festes Zinn nach Curry (3) bei 180° bis 7% Zn auf. Auch die von Herschkowitsch (9) und von Fuchs (10) ausgeführten Messungen der elektromotorischen Kräfte der Zinn-Zinklegierungen gegen reines Zink in einer 1/1-norm. Zinksulfatlösung deuten auf ein Gebiet von Mischkristallen auf der Zinnseite des Systems hin. Nach Herschkowitsch, der die Messungen an nicht getemperten Legierungen ausführte, liegt der Beginn der Spannungsabnahme der in obenerwähnter Weise zusammengesetzten Ketten zwischen 7·0 und 3·5 Atomproz. Zn; in diesem Konzentrationsgebiete würde also die Löslichkeitsgrenze des Zinks in festem Zinn liegen. Nach Fuchs ist dieser Wert sicher nicht richtig. Fuchs fand für Legierungen, die etwa 20 Stunden lang bei einer Temperatur von ungefähr 20—30° unterhalb ihres Schmelzpunktes getempert wurden, eine plötzliche Spannungsänderung zwischen 2 und 3 Atomproz. Zn und nahm an, daß die Konzentration des gesättigten Mischkristalls innerhalb dieser Grenzen liegt. Diese Ergebnisse stimmen mit den Beobachtungen von Saldau (11), der die zinnreichen Legierungen nach sechswöchigem Tempern bei 185° der mikroskopischen Analyse unterzog, wobei die 1·0 Atomproz. Zn enthaltende Legierung als feste Lösung von Zn in Sn, die 3·0 Atomproz. Zn enthaltende Legierung als heterogenes Gemisch erkannt wurde. Dagegen kamen Blondel und Laffitte (12) auf Grund der Untersuchung des Systems Sb-Sn-Zn zu dem Schluß, daß die Löslichkeit von Zink in festem Zinn 2·5 Gewichtsproz. (= 4·4 Atomproz.) Zn beträgt.

Demnach gehört das System Sn-Zn zu den Systemen mit praktisch einseitiger, begrenzter Löslichkeit der Bestandteile in festem Zustande. Zinkarme Legierungen bilden eine Reihe von Mischkristallen, wobei der Gehalt des Grenzmischkristalls an Zink 4·5 Atomproz. nicht übersteigt. Die Legierungen mit höherem Zn-Gehalt sind heterogene Gemenge; im Konzentrationsbereiche bis zur eutektischen Zusammensetzung (15·8 Atomproz. Zn nach Heycock und Neville (1), 13·5 Atomproz. Zn nach Lorenz und Plumbridge (2), 14·5 Atomproz. Zn nach Saldau (11))

bestehen sie aus gesättigten Mischkristallen und Eutektikum, welches ebenfalls aus denselben gesättigten Mischkristallen und praktisch reinem Zink gebildet ist. Die Legierungen mit einem Zn-Gehalt, der die eutektische Zusammensetzung übersteigt, bestehen aus praktisch reinem Zink und Eutektikum.

Die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes im Gebiete niedriger Temperaturen wurde von de Haas, van Aubel und Voogd (13) nur für die Legierung mit 10·0% Zn (= 16·8 Atomproz. Zn), bei 20·40° K und noch niedrigeren Temperaturen gemessen. Darum unterwarf ich das System Sn-Zn einem genaueren Studium in dieser Hinsicht, an Hand der Messung des Widerstandsverhältnisses $R_t/R_0 = r$ im flüssigen Wasserstoff und flüssigen Stickstoff, für eine größere Anzahl von Legierungen verschiedener Zusammensetzung, um den Verlauf der r -Kurven für niedrige Temperaturen in Abhängigkeit von der Konzentration beider Bestandteile des erwähnten Systems, das zu den wenigen Systemen gehört, für welche die einseitige, sehr begrenzte Löslichkeit der Bestandteile im festen Zustande festgestellt wurde, zu verfolgen.

Zur Herstellung der Legierungen wurden Zinn »Kahlbaum« und Zink »Kahlbaum« verwendet. Die Legierungen von bestimmter Zusammensetzung wurden durch genaues Abwägen berechneter Mengen beider Bestandteile und Zusammenschmelzen im Probierröhr aus schwerschmelzbarem Jenaer Glas in Kohlendioxidatmosphäre hergestellt, wofür die Mündung des Probierröhres mittels eines Stückes Kautschukrohr mit einem Glasansatz verbunden war. Der Glasansatz, der denselben Durchmesser wie das Probierröhr hatte, und ein Nebenröhr zum Einleiten des CO₂-Stroms besaß, war oben bis zur Öffnung von 6 mm lichter Weite verengt. In diese Öffnung wurde ein nicht dicht schließender Stöpsel aus Glas eingeführt. Nachdem die Luft aus dem Apparat verdrängt worden war, wurde der untere Teil des Probierröhres mit den zu schmelzenden Metallen im elektrischen Ofen untergebracht und erhitzt. Stieg die Temperatur ein wenig über den Schmelzpunkt des Zinks, so verstärkte man den CO₂-Strom, entfernte den Stöpsel und brachte sogleich einen Handrührer aus Quarzglas, der einen nur etwas kleineren Durchmesser als die Öffnung hatte. Nach kräftigem Umrühren der geschmolzenen Metalle entfernte man den Rührer und führte eine, aus einem ungefähr 6 mm weitem Glasröhr, welches unten zu einer entsprechend langen Kapillare von 1—2 mm

innerer Weite ausgezogen war, hergestellte Glaspipette ein. Die Pipette war mittels eines Gummirohres mit einer Einrichtung, welche ähnlich der von Stepanow (14) beschriebenen, jedoch in kleinerem Ausmaße ausgefertigt war, verbunden. Sie erlaubte die Luft aus der Pipette vor deren Einführung in das Probierröhrchen mittels CO_2 -Stromes zu verdrängen, und nach dem Eintauchen derselben in die Schmelze konnte man eine Flüssigkeitssäule entsprechender Höhe, welche durch die Niveaudifferenz des Quecksilbers in den dazu dienenden Gefäßen eingestellt werden konnte, ansaugen. Wenn die Pipette herausgeholt wurde, erstarrte die Flüssigkeitssäule binnen einiger Sekunden. Nun konnte der kapillare Teil der Röhre mit der Legierung abgebrochen, und das Metallstäbchen durch vorsichtiges Zerschlagen von Glas befreit werden.

Der elektrische Widerstand der auf diese Weise hergestellten Stäbchen wurde mittels Kompensationsmethode gemessen, und es wurden zu diesem Zwecke an dieselben vier Leitungen mittels einer möglichst kleinen Menge Woodscher Legierung unter Zuhilfenahme eines sehr kleinen elektrisch geheizten Lötkolbens angelötet. Als Stromleitungen dienten 0.4 mm und als Spannungsleitungen 0.2 mm starke Kupferdrähte: die ersteren waren an den Enden, die letzteren quer in entsprechender Entfernung von den Enden des Stäbchens angelötet. Alle Leitungen waren ca. 60 cm lang und doppelt mit Seide umspunnen, die außerdem mit Amylacetat-Aceton-Zelluloidlösung getränkt war, um der Verminderung der Isolation auch bei eventueller Kondensation der Luftfeuchtigkeit auf den Leitungen während der Messung in Kältebädern vorzubeugen.

Zur Verhinderung dieser Kondensation diente jedoch vor allem ein enges, 25 cm langes Glasröhrchen, welches der Weisung von Meißner und Voigt (15) gemäß auf die Leitungen überschoben war; seine obere Öffnung war mittels erstarrten Paraffintropfens dicht verschlossen, und ihre untere Öffnung befand sich in der Nähe des Stäbchens, so daß sie nach Eintauchen in das Kältebad immer unter der Flüssigkeitsoberfläche blieb. Sowohl das obere Ende des Röhrchens, als auch die aus demselben heraustretenden Leitungen hatten sogar bei den Messungen in flüssigem Wasserstoff Zimmer- oder eine nur ein wenig niedrigere Temperatur; jedenfalls konnte man keine Feuchtigkeitskondensation sowie auch keine Störungen der Messungen aus diesem Grunde beobachten.

Während der Messungen bei niedrigen Temperaturen war das zu messende Stäbchen direkt ins Kältebad eingetaucht, bei Messungen in schmelzendem Eisen dagegen war es geschützt mittels eines dünnwandigen, 4—5 mm weiten, 35 cm langen Glasröhrchens; dieses war oben mit einem weichen Korkstopfen, welcher das Ausführen der Leitungen zwischen ihm und der Glaswand gestattete, verschlossen. Die Ausführungsstelle der Leitungen war noch mit Paraffin abgedichtet.

Der Widerstand jeder Probe wurde bei 0° C vor und nach jeder Messung bei niedriger Temperatur gemessen. Wenn man eine Erniedrigung oder Erhöhung des Widerstandes R_0 nach der Messung bei niedriger Temperatur feststellte, wurde bei weiteren Berechnungen der Mittelwert benützt; die beobachteten Änderungen des Widerstandes R_0 überschritten kaum einige Zehntel Prozent des gemessenen Wertes.

Um die Gleichmäßigkeit des Zustandes aller Proben, besonders in Rücksicht auf die Bildung von Sn-reichen Mischkristallen, zu erreichen, wurden die Stäbchen nach Anfertigung in evakuierten Glasröhren bei 190°, d. h. bei einer um einige Grade niedrigeren Temperatur als die Schmelztemperatur des Eutektikums (198—199°), getempert. Die getemperten Proben wurden abgeschreckt und die Leitungen nachher zugelötet. Die 240 bzw. 360 Stunden lang getemperten Proben von gleicher Zusammensetzung ergaben gleiche r_H -Werte.

Die Messungsergebnisse bei 77·3° K und 20·3° K sind in Tabelle I, Spalte 3 und 4, zusammengestellt; die dort angegebenen r -Werte sind Mittelwerte von mindestens zwei übereinstimmenden Messungen. In der graphischen Darstellung im Diagramm 1 ist auch der in Leiden (13) für die Legierung mit 16·8 Atomproz. Zn gefundene r_H -Wert (0·0238 bei 20·40° K) mittels Dreieckes eingetragen.

Die angeführten Zahlen zeigen, daß schon sehr kleine Zusätze von Zn zu Sn einen großen Zuwachs des r_H -Wertes bewirken; den höchsten gemessenen r_H -Wert besitzt die Legierung mit 2·0 Atomproz. Zn. Dann nehmen die r_H -Werte mit steigendem Zn-Gehalt (wenn dieser in Atomproz. ausgedrückt ist) fast linear bis zu reinem Zink ab; gewisse Abweichungen vom linearen Verlauf in der Richtung kleinerer r_H -Werte treten im Bereiche der dem Eutektikum nahe stehenden Legierungen auf.

Der Verlauf der r_N -Werte ist im allgemeinen denjenigen der r_H -Werte ähnlich.

TABELLE I.

At.- $\%$ Zn	Gew.- $\%$ Zn	$r = R/R_0$ gemessen nach		
		4 Tagen		50 Tagen
		77 \cdot 3 $^\circ$ K	20 \cdot 3 $^\circ$ K	20 \cdot 3 $^\circ$ K
1	2	3	4	5
0 (Sn)	0	0.201	0.0116	
0.25	0.138	206	0176	
0.50	0.276	218	0374	
1.0	0.553	222	0393	0.0235
2.0	1.11	224	0402	0237
3.0	1.675	224	0399	0242
4.0	2.24	224	0396	
5.0	2.82	223	0390	0235
10.0	5.77	222	0372	0232
13.5	7.92	221	0349	0224
14.5	8.54	220	0339	0215
16.0	9.50	219	0330	
20.0	12.10	217	0322	0216
30.0	19.10	217	0303	0218
40.0	26.86	214	0283	0214
50.0	35.52	211	0247	0201
60.0	45.24	208	0224	0193
64.5	50.00	206	0201	0178
70.0	56.24	206	0180	0170
80.0	68.78	203	0147	0147
90.0	83.21	200	0120	0120
95.0	91.28	198	0104	0105
96.0	92.97	198	0097	
97.0	94.68	198	0097	0097
98.0	96.43	197	0094	
99.0	98.20	197	0087	0087
100 (Zn)	100	197	0082	

Wie aus dem Diagramm 1 ersichtlich ist, steigen die r -Kurven im Gebiete der Legierungen mit sehr kleinem Zn-Gehalt steil auf, d. h. im Bereiche, in welchem die Legierungen ausschließlich aus Mischkristallen bestehen. Da die r -Werte dann bei wachsendem Zn-Gehalt langsam abnehmen, kann man graphisch ermitteln, daß

das Maximum der r -Kurven zwischen 1 und 2 Atomproz. Zn liegt. Die Lage des Maximums soll der Zusammensetzung des Grenz-mischkristalls entsprechen, und darum wäre die Löslichkeit des Zinks in festem Zinn, welche auf diese Weise gefunden wurde, kleiner, als die mit anderen, vorher angeführten Methoden ermittelte.

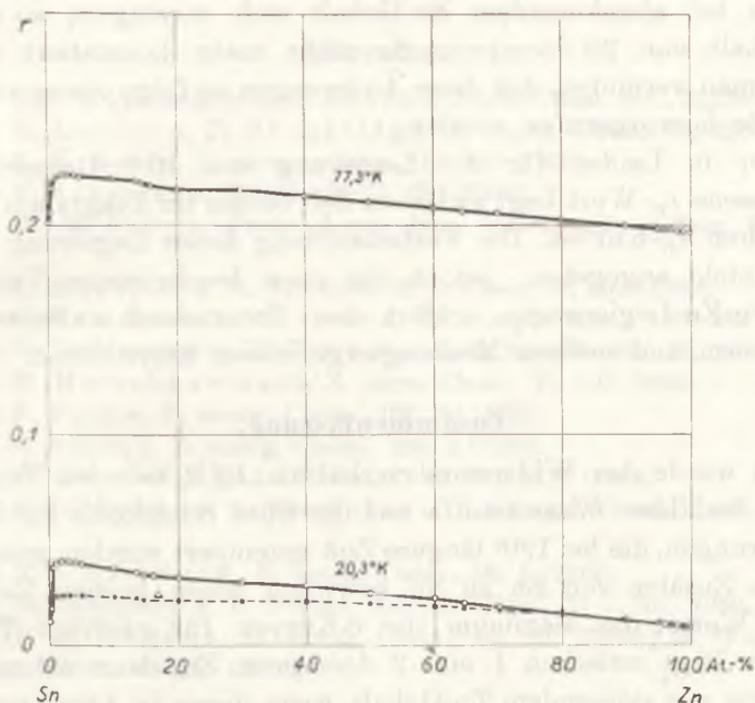


Diagramm 1.

Infolge des Temperns bei 190° entstand in den Proben das dieser Temperatur entsprechende Gleichgewicht; nach dem Abschrecken befinden sich also die Legierungen bei gewöhnlicher Temperatur in metastabilem Zustande, sowohl wegen der Umwandlung des rhombischen Zinns in tetragonales (Umwandlungstemperatur 161° (16)), als auch im Falle eventueller Löslichkeitsänderung des Zinks in festem Zinn je nach der Temperatur. Die r_N - und r_H -Werte, welche in Tabelle I, Spalte 3 und 4, und im Diagramm 1 als Kreise wiedergegeben sind, wurden nach vier-tägigem Verbleiben der Proben bei gewöhnlicher Temperatur gemessen. Nach 50-tägigem Verweilen der Legierungen bei Zimmertemperatur wurden die r_H -Werte nochmals gemessen und

es wurde in einem gewissen Konzentrationsbereiche eine beträchtliche Verminderung derselben gefunden. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in der 5. Spalte der Tabelle I und im Diagramm als Punkte wiedergegeben. Da die größten Änderungen der r_H -Werte für Sn-reiche Legierungen gefunden wurden, und der Unterschied zwischen den Werten der beiden Messungsreihen bei abnehmendem Sn-Gehalt sich verringert, so daß er unterhalb von 20 Atomproz. Sn nicht mehr konstatiert wurde, kann man vermuten, daß diese Änderungen zu folge obengenannter Gründe hervorgerufen werden.

Der in Leiden für die Legierung von 16·8 Atomproz. Zn gemessene r_H -Wert liegt zwischen den beiden im Diagramm 1 dargestellten r_H -Kurven. Die Vorbehandlung dieser Legierung wurde zwar nicht angegeben, jedoch das oben beschriebene Verhalten der Sn-Zn-Legierungen erklärt den Unterschied zwischen den Leidenern und meinen Messungsergebnissen hinreichend.

Zusammenfassung.

Es wurde das Widerstandsverhältnis $R_t/R_0 = r$ bei Temperaturen des flüss. Wasserstoffs und des flüss. Stickstoffs für Sn-Zn-Legierungen, die bei 190° längere Zeit getempert wurden, gemessen. Kleine Zusätze von Zn zu Sn bewirken einen großen Zuwachs der r -Werte; das Maximum der r -Kurven für niedrige Temperaturen liegt zwischen 1 und 2 Atomproz. Zn, dann nehmen die r -Werte mit steigendem Zn-Gehalt, wenn dieser in Atomprozenten ausgedrückt ist, fast linear bis zu reinem Zink ab. Die Lage des Maximums soll der Zusammensetzung des Grenzmischkristalls entsprechen, und darum ist die auf diese Weise gefundene Löslichkeit des Zn in festem Sn kleiner, als die mit anderen Methoden ermittelte.

Den Unterschied zwischen dem in Leiden bei 20·40° K für 16·8 Atomproz. Zn enthaltende Legierung gemessenen r -Wert und meinen Messungsergebnissen erklären die Änderungen der r -Werte der Sn-Zn-Legierungen, welche bei längerem Verbleiben bei Zimmertemperatur der vorerst getemperten Proben hervortreten.

Herrn Prof. Dr. T. Estreicher, Leiter des I. Chem. Institutes der Jag. Universität, danke ich innigst für sein weitgehendes Entgegenkommen bei der Ausführung dieser Arbeit. — Flüssiger

Wasserstoff und flüssiger Stickstoff wurde mittels einer Anlage, die teilweise durch Unterstützung der Poln. Akademie der Wissenschaften, und zwar aus dem Karol Olszewski-Fond gebaut wurde, gewonnen.

Kraków, I. Chem. Institut der Jagellonischen Universität.

Literatur.

- 1) C. T. Heycock u. F. H. Neville, Journ. Chem. Soc., 71, 392 (1897).
 - 2) R. Lorenz u. D. Plumbridge, Z. anorg. Chem., 83, 228 (1913).
 - 3) B. E. Curry, J. physic. Chem., 13, 589 (1909).
 - 4) P. Arnemann, Metallurgie, 7, 201 (1910).
 - 5) W. M. Peirce, Trans. Amer. Inst. min. metallurg. Eng., 68, 781 (1923).
 - 6) P. Rosbaud u. E. Schmid, Z. f. Phys., 32, 197 (1925).
 - 7) G. Tammann u. W. Crone, Z. anorg. Chem., 187, 289 (1930).
 - 8) G. Tammann u. H. J. Rocha, Z. f. Metallkunde, 25, 133 (1933).
 - 9) M. Herschkowitsch, Z. phys. Chem., 27, 123 (1898).
 - 10) P. Fuchs, Z. anorg. Chem., 109, 80 (1920).
 - 11) P. Saldau, Z. anorg. Chem., 194, 1 (1930).
 - 12) R. Blondel u. P. Laffitte, C. r., 200, 1472 (1935).
 - 13) J. W. de Haas, E. van Aubel u. J. Voogd, Comm. Leid., 197 b, (1929).
 - 14) N. J. Stepanow, Z. anorg. Chem., 78, 1 (1912).
 - 15) W. Meißner u. B. Voigt, Ann. d. Phys., (5) 7, 761 (1930).
 - 16) P. N. Degens, Z. anorg. Chem., 63, 207 (1909); M. Werner, Z. anorg. Chem., 83, 275 (1913).
-

O zmianie oporu elektrycznego w niskich temperaturach stopów ołowiu i antymonu. — Über die Änderung des elektrischen Widerstandes von Blei-Antimon-Legierungen bei niedrigen Temperaturen.

Note

de M. **E. KURZYNIEC**,

présenté le 7 Novembre 1938, par M. M. Centnerszwer, m. t.

(Planche 8).

Auf Grund thermischer Analyse (Gontermann (1), Loebe (2)), mikroskopischer und chemischer Untersuchungen (Stead (3), Charpy (4)), Messungen der elektrischen Leitfähigkeit (Dean, Hudson und Fogler (5), Schumacher und Bouton (6)) und röntgenographischer Untersuchungen (Solomon und Morris (7), Obinata und Schmid (8), Ageew und Krotov (9)), erscheint das Pb-Sb-System als wenig verwickelt. Sb-arme Legierungen bilden eine Mischkristallreihe bis zu 0.45—0.85 Atomproz. Sb bei gewöhnlicher Temperatur, und 4.1—4.9 Atomproz. Sb beim Schmelzpunkt des Eutektikums (247°). Die Sb-reicheren Legierungen sind heterogene Systeme: im Bereiche bis zu 20.3 Atomproz. Sb (die eutektische Zusammensetzung) bestehen sie aus gesättigten Mischkristallen und aus Eutektikum, das seinerseits aus gesättigten Mischkristallen und reinem, bzw. fast reinem Sb besteht; mehr als 20.3 Atomproz. Sb enthaltende Legierungen bestehen aus reinem oder fast reinem Sb und Eutektikum.

Einige Eigenschaften ändern sich jedoch je nach der Zusammensetzung der Legierungen, besonders im Bereiche der Sb-reichen, mehr verwickelt, als man aus dem Zustandsdiagramm erwarten sollte, so z. B. die magnetischen Eigenschaften (Leroux (10)), thermoelektrische Kräfte (Rudolfi (11), Broniewski und Śliwowski (12), Stephens (13)), Potentiale (Puschin (14), Broniewski und Śliwowski (12)), elektrische Leitfähigkeit (Le Blanc und Schöpel (15)).

Diesen Eigenschaften reiht sich auch die Änderung des elektrischen Widerstandes je nach der Temperatur an, wie dies aus den Messungen des Temperaturkoeffizienten des elektr. Widerstandes von Broniewski und Śliwowski (12) im Temperaturbereiche von 0° bis 100° ersichtlich ist. Dagegen sind die elektrischen Eigenschaften dieses Systems bei niedrigen Temperaturen, und besonders die Änderung des elektr. Widerstandes in Abhängigkeit von der Temperatur bisher systematisch nicht bearbeitet worden. De Haas, van Aubel und Voogd (26) maßen das Widerstandsverhältnis $R_t/R_0 = r$ für das eutektische Gemisch bei Temperaturen von 20.42° K bis 14.08° K, und fanden Werte von 0.0081 bei 20.42° K bis 0.0059 bei 14.08° K; McLennan, Allen und Wilhelm (31) fanden für die Legierung mit 17% Sb (= 26 Atomproz.) $r = 0.497$ bei 85° K, $r = 0.2735$ bei 13° K, $r = 0.2642$ bei 9.0° K, $r = 0.2485$ bei 8.0° K und $r = 0.2255$ bei 6.7° K.

Diese Daten genügen nicht, um den Verlauf der r -Kurven bei niedrigen Temperaturen zu bestimmen. Deshalb habe ich es als nötig gefunden, die r -Werte bei Temperaturen des flüss. Wasserstoffs und flüss. Stickstoffs für eine größere Anzahl verschieden zusammengesetzter Legierungen zu messen, und zwar sowohl zwecks einer genaueren Erforschung des außerdem schon vielseitig untersuchten Systems Pb-Sb, als auch deshalb, weil von Systemen dieses Typus, d. h. von praktisch einseitiger, begrenzter Löslichkeit der Bestandteile im festen Zustande, systematisch nur ein System bisher, nämlich Sn-Zn (45), erforscht wurde.

Zur Herstellung der Legierungen dienten Blei »Kahlbaum« und Antimon »Kahlbaum«. Legierungen von gegebener Zusammensetzung wurden durch Zusammenschmelzen in CO_2 -Atmosphäre der genau eingewogenen Mengen beider Bestandteile hergestellt: auf vorher beschriebene Weise (45), und zwar durch Einsaugung der Schmelze in ein enges Glasröhrchen und nachfolgende Abkühlung, wurden Stäbchen von 1–2 mm Durchmesser und 3–7 cm Länge geformt. Nach der Abkühlung schnitt man den Teil der Röhre samt der Legierung ab und befreite das metallische Stäbchen durch vorsichtiges Zerschlagen von Glas; bei Pb-reichen Legierungen bereitete dies keine Schwierigkeiten, jedoch sind über 85 Atomproz. Sb enthaltende Legierungen sehr spröde und erfordern sehr vorsichtige Behandlung. — Den elektri-

schen Widerstand so hergestellter Stäbchen maß ich nach der Kompensationsmethode, wobei der Meßvorgang in schmelzendem Eise und in Bädern aus verflüssigten Gasen, als auch die Befestigungsart der Proben und Leitungen die gleiche war, wie die vorher beschriebene.

Da die Legierung bei der Herstellung der Stäbchen in wenigen Sekunden erstarrte und sich bis auf die Zimmertemperatur abkühlte, konnten verschiedene Proben einer und derselben Legierung bei so rascher Abkühlung, besonders infolge des Auftretens von Mischkristallen, verschiedene Struktur haben. Um gleichen Zustand der Proben zu erhalten, wurden diese in evakuierten Glasröhren zugeschmolzen und bei 225° entsprechend lang getempert, damit sie das dieser Temperatur entsprechende Gleichgewicht erreichen. Nach dem Tempern wurden die Proben schnell bis zur Zimmertemperatur abgekühlt und die Widerstände bei 0° und bei der betreffenden niedrigen Temperatur, nach Zulötung der Leitungen gemessen. Wenn die gegebenen Proben wiederholt getempert werden mußten, beschnitt ich die Enden mit den angelöteten Leitungen, um eine Verunreinigung der Legierung durch jene kleinen Lotmengen infolge der Diffusion bei höherer Temperatur zu vermeiden. Nach dem wiederholten Tempern wurden die Leitungen angelötet und neuerliche Widerstandsmessungen bei 0° , als auch in der tiefen Temperatur ausgeführt.

Die Meßergebnisse der Werte $r_H = R_t/R_0$, d. h. des Widerstandsverhältnisses der gegebenen Proben bei 20.3° K und 0° C, je nach der Temperzeit, sind in Tabelle I und Diagramm 1 wiedergegeben.

Wie aus diesen Zahlen ersichtlich ist, wächst der r_H -Wert der Pb-Sb-Legierungen infolge Temporns zunächst stark und stellt sich meistens erst nach 150—200-stündigem Tempern, dagegen bei Pb- oder Sb-armen Legierungen schon nach verhältnismäßig kurzer Zeit (50—100 Stunden) ein: die für ungetemperte oder kurz getemperte Proben gefundenen r_H -Werte sind in manchen Fällen sogar um 25% niedriger als die Endwerte. Diese Erscheinungen weisen auf den schwer definierbaren Zustand und somit auf die Zufälligkeit der Eigenschaften frisch hergestellter Legierungen, sogar in einem so wenig komplizierten System, wie das Pb-Sb-System, hin. Einzelne, entsprechend lang getemperte Proben einer und derselben Legierung zeigen dagegen gleiche r_H -

TABELLE I.

At.-% Sb	r_H der bei 225° getemperten Legierungen									
	Temperaturzeit in Stunden									
	0	50	100	150	170	270	370	450	520	590
1·0	0·0709	0·0864				0·0862			0·0863	
2·0 (1) (2)						0·129 0·130				
3·0				0·173		0·173				
4·0					0·181			0·181		
5·0 (1) (2) (3)	0·144	0·176 0·168					0·181			
7·0 (1) (2)			0·179			0·181			0·181	
			0·181			0·182			0·180	
10·0		0·153				0·181			0·181	
15·0					0·179			0·179		
(E) 20·3 (1) (2)	0·159					0·178				
		0·135		0·179			0·180			0·179
25·0					0·185			0·185		
30·0 (1) (2)		0·148 0·172		0·196				0·196		
							0·199			
40·0 (1) (2)		0·176 0·186					0·225			
						0·223			0·222	
50·0 (1) (2)		0·183 0·193					0·223		0·244 0·238	
						0·240				
60·0 (1) (2)			0·259				0·264 0·263			
70·0 (1) (2)			0·281				0·290			
80·0 (1) (2)		0·283	0·303				0·314			
						0·315			0·313	
84·0 (1) (2)						0·313 0·317		0·318 0·319		
86·0 (1) (2)					0·310			0·313 0·315		0·315
						0·312				
87·0 (1) (2)					0·310			0·309 0·316		0·311
						0·318				
88·0					0·307			0·307		0·308
90·0 (1) (2)			0·295				0·294 0·292			
95·0			0·230				0·231			
99·0			0·0917				0·0920			

Werte, oder der Unterschied zwischen ihnen entspricht der Ordnung des Messungsfehlers; man erhält demnach reproduzierbare Größen. Le Blanc und Schöpel (15) fanden, daß schon nach 20-stündigem Tempern der Legierungen bei 220° keine Änderung des Widerstandes bei dieser Temperatur erfolgt, meine Ergebnisse zeigen jedoch, daß zur Einstellung des Gleichgewichtes eine viel längere Zeit sogar bei etwas höherer Temperatur (225°) benötigt wird, mit Ausnahme der Pb- oder Sb-armen Legierungen, was mit den Beobachtungen Dean's (16) im Einklang steht.

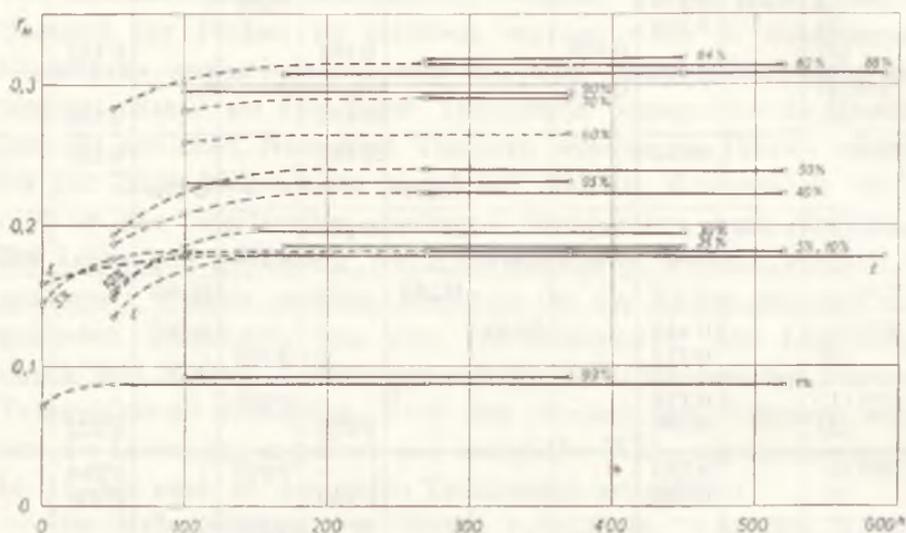


Diagramm 1.

Der Widerstand jeder Probe wurde bei 0° vor und nach jeder Messung bei niedriger Temperatur bestimmt. In vielen Fällen konnte sogar nach der Abkühlung mit flüssigem Wasserstoff keine Änderung des Widerstandes R_0 beobachtet werden, in anderen Fällen sank oder stieg derselbe um $0,1$ — $0,2\%$ der gemessenen Größe; nur in sehr wenigen Fällen erreichte der Unterschied $0,4\%$. Auch nach mehrmaliger Abkühlung einer und derselben Probe bis zur Temperatur des flüssigen Wasserstoffs, unterlag ihr Widerstand bei 0° weder einer stetigen Erniedrigung noch einer Erhöhung sondern blieb unverändert, bzw. zeigte jene geringen Abweichungen in der einen oder der anderen Richtung, die jedoch über den Widerstandsmeßfehler hinausgingen. Wenn ein Unterschied des Wertes R_0 vor und nach der Messung bei niedriger Temperatur beob-

achtet wurde, diente der Mittelwert als Grundlage für weitere Berechnungen.

Infolge langdauernden Temperns der Legierungen bei 225° stellt sich in ihnen ein dieser Temperatur entsprechender Gleichgewichtszustand ein, so daß die getemperten Proben bei gewöhnlicher Temperatur sich in metastabilem Zustande befinden. Da vom Abkühlen der Proben bis zur Ausführung der Messungen bei niedriger Temperatur 4—5 Tage nötig waren, um die Leitungen zuzulöten und den Widerstand bei 0° zu messen, so konnte man etwaige Änderungen der Proben befürchten, die in größerem Maßstabe den r -Wert beeinflussen würden. Es wurden deshalb r_H -Werte einiger Proben nach 30 Tagen und für 3 Proben nach 123 Tagen, vom Abkühlen zur gewöhnlichen Temperatur an gerechnet, gemessen; die Ergebnisse der Messungen für die letztgenannten Proben sind in Tabelle II beispielsweise wiedergegeben.

TABELLE II.

At.- Sb	r_H gemessen nach		
	5 Tagen	30 Tagen	123 Tagen
5.0	0.181	0.179	0.158
20.3	0.179	0.177	0.139
80.0	0.314	0.313	0.264

Aus dem ganz geringen Unterschied zwischen den nach 5 und nach 30 Tagen gemessenen r_H -Werten ersieht man, daß in diesen Legierungen auch während der ersten 4—5 Tage nach dem Abkühlen bis zur Zimmertemperatur keine beträchtlichen Änderungen stattgefunden haben; die nach 123-tägigem Verbleiben der Legierungen bei Zimmertemperatur gefundenen r_H -Werte sind jedoch beträchtlich niedriger als die vorher ermittelten. Die zu verschiedenen Zeiten gemessenen r -Werte einer und derselben Probe können somit voneinander stark abweichen. Da also die r -Werte der Legierungen durch verschiedene Bedingungen stark beeinflußt werden, so muß die Vorbehandlung der Legierungen sehr genau berücksichtigt werden, und zwar um den Zustand der Legierung eindeutig zu definieren und reproduzierbar zu machen.

Die Messungsergebnisse bei 20·3° K und 77·3° K geben die Tabelle III und das Diagramm 2 wieder. Sie gelten für die bei 225° während zumindest 270 Stunden getemperten Pb-Sb-Legierungen, wobei die Messung bei niedriger Temperatur nach 4—5-tägigem Verbleiben der Proben in gewöhnlicher Temperatur aus-

TABELLE III.

At.-% Sb	Gew.-% Sb	$r = R/R_0$	
		20·3° K	77·3° K
0 (Pb)	0	0·0301	0·250
1·0	0·590	0·0863	0·291
2·0	1·185	0·130	0·326
3·0	1·785	0·173	0·361
4·0	2·39	0·181	0·370
5·0	3·00	0·181	0·372
7·0	4·24	0·181	0·371
10·0	6·13	0·181	0·374
15·0	9·40	0·179	0·378
20·3 (E)	13·00	0·179	0·383
25·0	16·38	0·185	0·389
30·0	20·12	0·198	0·400
40·0	28·15	0·223	0·420
50·0	37·01	0·241	0·436
60·0	46·85	0·264	0·455
70·0	57·82	0·290	0·473
80·0	70·15	0·314	0·479
84·0	75·53	0·319	0·470
86·0	78·31	0·315	0·461
87·0	79·73	0·313	0·456
88·0	81·16	0·308	0·451
90·0	84·10	0·293	0·433
95·0	91·78	0·231	0·367
99·0	98·310	0·0920	0·254
100 (Sb)	100	0·0116	0·177

geführt wurde. Im Diagramm wurde auch der in Leiden für die eutektische Legierung bei 20·42° K gefundene r_H -Wert in Form eines Dreiecks eingezeichnet; dieser Wert weicht von dem bei vorliegender Untersuchung erhaltenen sehr stark ab.

Wenn man den Verlauf des r_H -Wertes betrachtet, so sieht man (Diagramm 2), daß der für reines Pb 0·0301 betragende r_H -Wert schon bei geringem Sb-Zusatz rasch wächst, so daß er bei 3·2 Atomproz. Sb den Wert 0·181 erreicht und nachher bis zur eutektischen Zusammensetzung (20·3 Atomproz. Sb) fast unverändert bleibt, indem er sich nur sehr wenig bis 0·179 für 20·3 Atom-

proz. Sb verringert. Bei weiterer Steigerung des Sb-Gehaltes, wenn die eutektische Zusammensetzung überschritten ist, wächst er wieder bis zum Maximum bei 84 Atomproz. Sb und sinkt

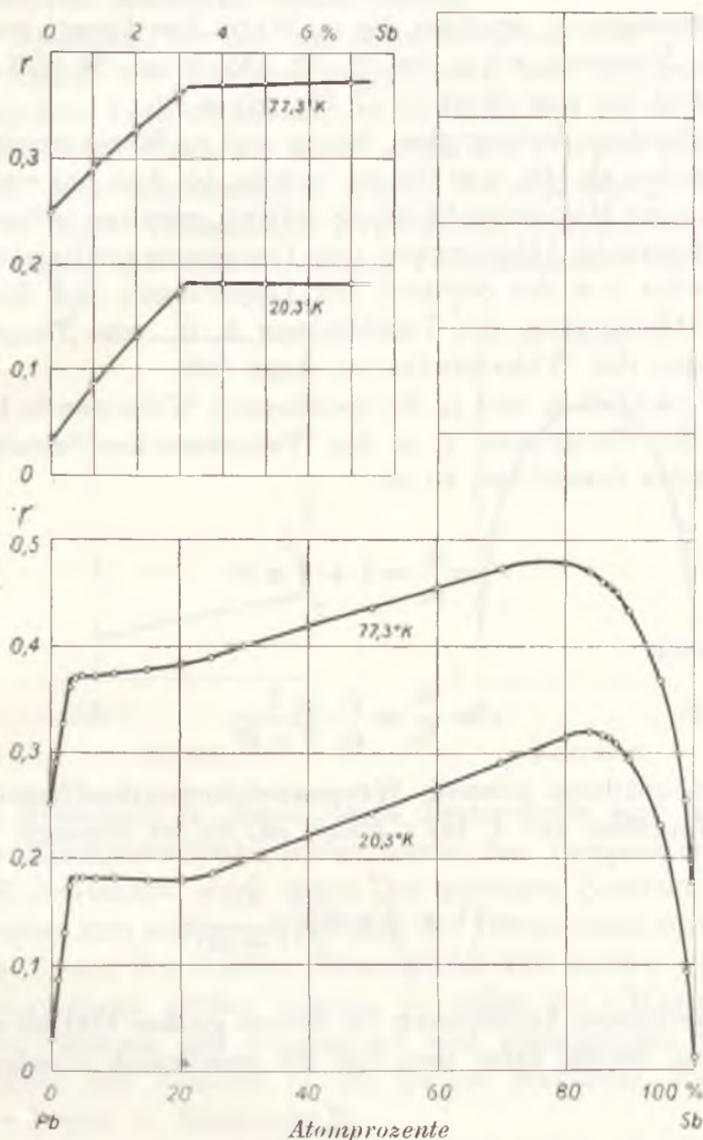


Diagramm 2.

nachher, wenn der Sb-Gehalt weiter steigt, immer schneller, aber ohne Knick im Maximum, bis zum Werte $r_H = 0,0116$ für reines Sb. — Die r_N -Werte zeigen im allgemeinen einen den

r_H -Werten sehr ähnlichen Verlauf: so wächst r_N in Legierungen mit geringem Sb-Gehalt schnell bis zum Knickpunkt der Kurve bei 3·2 Atomproz. Sb und $r_N = 0·369$, und nachher nur noch sehr wenig bis auf 0·383 für das eutektische Gemisch. Bei weiterer Sb-Gehaltsteigerung wachsen die r_N -Werte fast linear, erreichen jedoch ihr Maximum schon bei ca. 78 Atomproz. Sb und sinken dann schnell bis zum Wert 0·177 für reines Sb.

Die gefundene Abhängigkeit der r_H - und r_N -Werte weicht stark von derjenigen ab, die man für ein System, bei dem nur einseitige, sehr begrenzte Mischkristallbildung auftritt, erwarten sollte, wenn man die bekannte Abhängigkeit des Temperaturkoeffizienten des Widerstandes von der Struktur der Legierungen und die funktionelle Abhängigkeit des Verhältnisses R_t/R_0 vom Temperaturkoeffizienten des Widerstandes ins Auge faßt.

Wenn nämlich q_0 und q_t die spezifischen Widerstände bei 0° C und bei der Temperatur t , α den Temperaturkoeffizienten des Widerstandes bezeichnen, so ist

$$r = \frac{q_t}{q_0} = 1 + \int_{t_0}^t \alpha dt$$

und zugleich

$$r = \frac{R_t}{R_0} = \frac{q_t}{q_0} \cdot \frac{1}{1 + \beta t}$$

wo β dem mittleren linearen Wärmeausdehnungskoeffizienten im Temperaturgebiet von t_0 bis t gleich ist. Es ist demnach

$$r = \left(1 + \int_{t_0}^t \alpha dt\right) \left(\frac{1}{1 + \beta t}\right)$$

Die thermische Ausdehnung übt keinen großen Einfluß auf den r -Wert aus, darum kann man von ihr gewöhnlich absehen und

$$r \cong 1 + \int_{t_0}^t \alpha dt$$

als genügend annehmen.

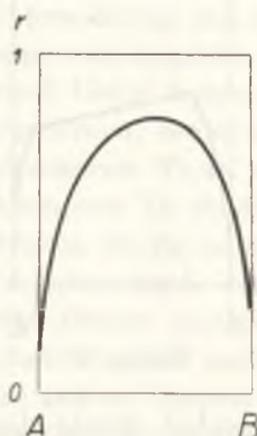
Da nun, wie bereits erwähnt wurde, der Temperaturkoeffizient des Widerstandes in metallischen Zweistoffsystemen nicht nur

durch das Mengenverhältnis beider Bestandteile, sondern auch durch die Struktur der Legierungen bedingt ist, wird das Diagramm der r -Werte für niedrige Temperaturen verschiedene, vom Systemtypus abhängige Gestalt haben.

In Systemen, die frei von Mischkristallen und Verbindungen sind, nimmt der Temperaturkoeffizient des Widerstandes für verschiedene Konzentrationen die zwischen den für reine Bestandteile liegenden Werte an; daher sollen die r -Werte auf einer maximum- oder minimumlosen Kurve, die sich wenig von der die r -Werte beider Bestandteile verbindenden Geraden unterscheiden sollte, liegen, wie dies Zeichnung 1¹⁾ schematisch darstellt.



Zeichn. 1.



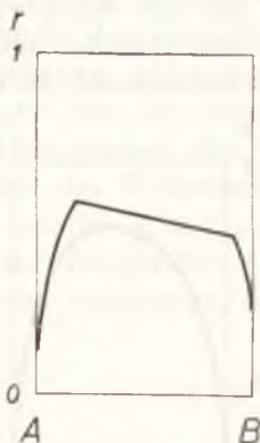
Zeichn. 2.

In Systemen, in denen beide Bestandteile eine ununterbrochene Mischkristallreihe bilden, nimmt der Temperaturkoeffizient des Widerstandes stark schon bei geringen Zusätzen eines Bestandteiles zum anderen ab; da aber der Temperaturkoeffizient beim ersten Zusatz des anderen Bestandteiles viel stärker sinkt als bei nächster, gleich großer Zugabe, so sollen die r -Werte auf einer an den Grenzen des Diagramms steil ansteigenden und gegen die Mitte des Systems in ein flaches Maximum übergehenden Kurve liegen (s. Zeichnung 2).

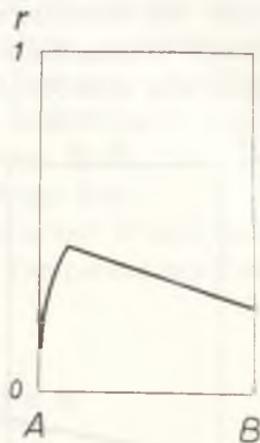
Wenn die gegenseitige Löslichkeit beider Bestandteile im festen Zustande begrenzt ist, so kommen die r -Werte bei den extremen, dem Auftreten von Mischkristallen entsprechenden

¹⁾ Die maximum- bzw. minimumlosen Kurven wurden in Zeichnung 1—4 einfachheitshalber als Gerade dargestellt.

Konzentrationen auf steil ansteigenden Kurven bis zu den Knickpunkten bei den Löslichkeitsgrenzen zu liegen (Zeichnung 3): eine Kurve ohne ein Maximum oder ein Minimum wird diese beiden Punkte verbinden (ähnlich wie bei den Gemischen reiner Bestandteile). Wenn nur ein Bestandteil, z. B. *B*, sich im festen Zustande im Bestandteile *A* in größerer Menge auflöst und *A* sich praktisch in *B* nicht löst, soll die *r*-Kurve die in Zeichnung 4 dargestellte Form annehmen¹⁾.



Zeichn. 3.



Zeichn. 4.

Experimentell wurde die Abhängigkeit der *r*-Werte von der Zusammensetzung bei niedrigen Temperaturen genauer für eine verhältnismäßig kleine Anzahl von Systemen erforscht. Es wurden nun von Systemen, in denen beide reinen Bestandteile nebeneinander kristallisieren, das System As-Pb (37) teilweise untersucht. Von Systemen mit ununterbrochener Mischkristallreihe wurde teilweise das System Ag-Au (20), und gänzlich In-Pb (34), Au-Cu (38) und Cu-Ni (24) erforscht. Die Systeme In-Tl (34) und Bi-Pb (26, 35) sind Vertreter derjenigen, bei denen begrenzte gegenseitige Löslichkeit beider Bestandteile auftritt; diesen Systemen kann man auch das mehr verwickelte System Pb-Tl (29, 35) anreihen, nur kommen die in demselben auftretenden, nicht zu großen Zweiphasenbereiche auf den *r*-Kurven nicht zum Ausdruck.

Endlich wurden von den Systemen mit einseitig begrenzter Löslichkeit Hg-Pb und Sn-Tl von Meißner und Mitarbeitern

¹⁾ Es wurden nur die Beispiele für die wichtigsten Systemtypen besprochen.

(34) und Sn-Zn vom Verfasser (45) untersucht. Im System Hg-Pb wurde r nur für 7 Legierungen von verschiedener Zusammensetzung gemessen, so daß der Verlauf der Kurve sich nicht genau bestimmen läßt; dabei schließt Meißner das Vorhandensein einer Verbindung in diesem System nicht aus. Im System Sn-Tl, das von Meißner in diesem Systemtypus eingereiht wurde, scheint das durch kleine Zusätze von Tl hervorgerufene Anwachsen der r -Werte auf der Sn-Seite eher von der Mischkristallbildung in einem kleinen Gebiete auf dieser Seite des Systems zu sprechen; außerdem wurden im Bereiche von 13—73 Atomproz. Tl r -Werte nur für zwei Zusammensetzungen (30 und 46·5 Atomproz. Tl) gemessen, und die genaue Untersuchung des ganzen Systems vom Verfasser (46) ergab im Konzentrationsgebiet von 8—73 Atomproz. Tl einen von dem auf Grund bisher bekannter Daten erwarteten stark abweichenden r -Kurvenverlauf, der sich aber dem theoretischen mehr näherte: von 0·4 Atomproz. Tl an steigen die r -Kurven ununterbrochen bis zu 70 Atomproz. Tl, wo die r -Werte ihr Maximum erreichen. — Nur im System Sn-Zn entspricht der r -Kurvenverlauf dem in Zeichnung 4 schematisch dargestellten.

Das System Pb-Sb sollte man auf Grund der thermischen Analyse, der Messungen elektrischer Leitfähigkeit und der röntgenographischen Untersuchungen den zuletzt besprochenen Systemen anreihen, d. h. Systemen mit praktisch einseitiger, begrenzter Löslichkeit im festen Zustande, jedoch entspricht der r -Kurvenverlauf nur in einem kleinen Gebiete dem in Zeichnung 4 dargestellten.

Antimon löst sich in nicht zu großen Mengen in festem Pb auf; damit übereinstimmend steigen die r -Kurven in diesem Konzentrationsbereiche bis zu 3·2 Atomproz. Sb (= 1·88 Gewichtsproz. Sb) in der Legierung steil empor, und bei dieser Konzentration tritt ein scharfer Knick auf, der der Löslichkeitsgrenze des Sb in festem Pb entsprechen soll. Nach den Angaben Dean's, Hudson's und Fogler's (5) sollen der letztgenannten bei 225° 2·95 Atomproz. Sb (= 1·65 Gew.-%), dagegen nach der Bestimmung von Obinata und Schmid (8) 3·70 Atomproz. (= 2·21 Gew.-%) Sb entsprechen: da die Knicke der r -Kurven zwischen den beiden eben angegebenen Sb-Gehalten liegen, ist die Übereinstimmung ganz befriedigend.

Außer diesen kleinen Bereiche entspricht der r -Kurvenverlauf dem für diesen Systemtypus charakteristischen nicht. Besonders auf der Sb-Seite, wo kleine Pb-Zusätze einen starken r -Wertzuwachs hervorrufen, ist der Kurvenverlauf auffallend; es sollen dagegen beim Fehlen von Sb-reichen Mischkristallen sogar größere Pb-Mengen keine beträchtliche Vergrößerung von r , ähnlich wie im System Sn-Zn, bedingen. Der Kurvenverlauf stimmt mit den Angaben von Broniewski und Śliwowski (12) über die Abhängigkeit des Temperaturkoeffizienten des Widerstandes von der Zusammensetzung bei Temperaturen von 0° bis 100° gut überein, jedoch weniger mit den Daten von Stephens (13).

Solomon und Morris (7) erforschten röntgenographisch das System Pb-Sb und stellten fest, daß die Löslichkeit des Pb in festem Sb, insofern sie überhaupt auftritt, 0,5% nicht übersteigt: es konnten nämlich keine Raumgitteränderungen beobachtet werden. Diese Forscher bedienten sich der von Stephens (13) hergestellten und von ihm bei 232° während einer nicht angegebenen Zeit getemperten Legierungen. Auch die Zeit zwischen der von Stephens vorgenommenen Temperung und der Ausführung der Aufnahmen von Solomon und Morris ist unbekannt, jedenfalls gelten ihrer Meinung nach ihre Ergebnisse für den Gleichgewichtszustand bei gewöhnlicher Temperatur. Obinata und Schmid (8) stellten Raumgitterkontraktion in Legierungen, die bei 235° während 2—7 Tagen getempert wurden, fest; sie befaßten sich jedoch mit Pb-reichen Legierungen. Bei der Dürftigkeit dieser Daten kann man bezweifeln, ob die bei gewöhnlicher Temperatur kaum beweisbare Löslichkeit von Pb in festem Sb bei höheren Temperaturen nicht beträchtlich steigt, und ob der steile r -Kurvenverlauf für niedrige Temperaturen auf der Sb-Seite des Systems nicht etwa durch die Bildung Sb-reicher Mischkristalle bedingt wird. Um diesen Zweifel zu entscheiden, wurde eine von den zu R_H/R_0 -Messungen verwendeten Proben röntgenographisch untersucht, und zwar jene mit 90,0 Atomproz. Sb (in Tabelle I als (2) bezeichnete), somit eine Legierung, die im vermutlichen Homogenitätsgebiet liegt und bei 225° 370 Stunden lang getempert worden war. Diese Probe verblieb vor der Ausführung der Aufnahme 10 Tage in gewöhnlicher Temperatur.

Die röntgenographischen Aufnahmen wurden von Doz. Dr. L. Chrobak im Mineralogischen Institut der Jag. Universität

nach der Debye-Scherrer-Methode mit Cu-K α -Strahlen ausgeführt. Die aus 90 Atomproz. Sb und 10 Atomproz. Pb bestehende Legierung ist sehr spröde und läßt sich noch leichter als Sb pulverisieren. Die Aufnahme 1 gilt für die 90 Atomproz. Sb enthaltende Legierung, die Aufnahme 2 für reines Sb. Aus dem Vergleich beider Aufnahmen ersehen wir, daß in der Aufnahme 1 neben Sb-Linien ein zweites Liniensystem auftritt, welches auf das Vorhandensein einer zweiten festen Phase in dieser Legierung neben Sb hinweist; außerdem wurde keine Sb-Linienverschiebung bemerkt, und somit erfuhr das Sb-Raumgitter weder eine feststellbare Vergrößerung, noch eine Kontraktion. Da infolge großer Atomradiusdifferenzen zwischen Sb ($r_A = 1.440 \text{ \AA}$) und Pb ($r_A = 1.746 \text{ \AA}$) (17) die Vergrößerung der Sb-Raumgitterabstände beim Eintritt von Pb-Atomen in das Sb-Raumgitter groß wäre, zeigt die unveränderte Lage der Sb-Linien, daß festes Sb in der untersuchten Legierung keine merklichen Mengen Pb auflöste, daß daher sogar 370-stündiges Tempern bei 225° keine Mischkristallbildung auf der Sb-Seite des Pb-Sb-Systems bewirkte.

Zusammenfassend kann man feststellen, daß im Pb-Sb-System die r -Kurven im Bereiche Pb-armer Legierungen steil verlaufen, obwohl sich in diesem Gebiete keine Sb-reichen Mischkristalle bilden und die Legierungen heterogen sind, daß somit der steile r -Kurvenverlauf kein Zeugnis für Mischkristallbildung gibt.

Wie schon erwähnt, wurden die Änderungen des elektrischen Widerstandes bisher nur in wenigen Systemen bei niedrigen Temperaturen systematisch erforscht. Außerdem findet man freilich in Arbeiten mehrerer Verfasser Angaben über die einzelnen Legierungen verschiedener Zweistoffsysteme, aber in den einzelnen Systemen wurde diese Eigenschaft für eine oder höchstens einige Konzentrationen der Bestandteile, meistens für eutektische Gemische, Grenzmischkristalle oder Verbindungen gemessen, was gewöhnlich für eine genauere Wiedergabe des r -Kurvenverlaufs nicht genügt. Von diesen, am Ende dieser Abhandlung zusammengestellten Arbeiten (20—44), verdient besondere Beachtung die von Meißner, Franz und Westerhoff (37), die das Verhältnis R/R_0 für einige verschiedenen Systemen angehörende Legierungen, welche Grenzmischkristalle waren, gemessen hatten. Da die für diese Legierungen gemessenen r -Werte im allgemeinen sogar

bei 420°K recht groß (in manchen Fällen $r_{He} > 0.9$) und die Konzentrationen eines Bestandteiles nicht zu groß sind (einige Atomproz.), so müssen die r -Kurven dieser Systeme im Gebiete der Mischkristallbildung steil verlaufen. Die bisherigen experimentellen Daten erlauben also folgende Schlüsse zu ziehen:

1) Wenn Mischkristallbindung stattfindet, bedingen schon geringe Zusätze des zweiten Bestandteiles immer eine beträchtliche Vergrößerung des r -Wertes (zahlreiche Angaben).

2) Umgekehrt wieder beweist eine beträchtliche Vergrößerung des r -Wertes bei geringem Zusätze des anderen Bestandteiles noch nicht unbedingt eine Mischkristallbildung (Pb-Sb auf der Sb-Seite).

3) Eine nur unbedeutende Zunahme des r -Wertes sogar bei beträchtlichem Zusätze des anderen Bestandteiles scheint dagegen für Nichtbildung von Mischkristallen zu sprechen (Pb-As; Sn-Zn auf der Zn-Seite),

Die elektrische Leitfähigkeit der Pb-Sb-Legierungen bei 0° oder bei höheren Temperaturen wurde schon von Matthiessen (18), und neuerdings von Broniewski und Śliwowski (12) (bei 0°), Stephens (13) (bei 0°), als auch von Le Blanc und Schöpel (15) (von 20° bis 240°) gemessen.

Broniewski und Śliwowski temperten die Proben 48 Stunden lang bei 200° und maßen nachher die Leitfähigkeit bei 0°, Stephens wiederum temperte die Proben bei 232° in Zeitabschnitten von 15 Stunden bis zur Einstellung des Widerstandes bei 0°. Broniewski und Śliwowski maßen auch den linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Pb-Sb-Legierungen im Gebiete von -186° bis +218°.

In Anlehnung an die Daten Broniewski's und Śliwowski's und an die gemessenen r -Werte berechnete ich die spezifischen Leitfähigkeiten der Pb-Sb-Legierungen bei Temperaturen von -252.9° und -195.9° nach der Formel:

$$\alpha_t = \frac{\alpha_0}{r(1 + \beta t)}$$

in der α_t die spez. Leitfähigkeit bei Temp. t , α_0 die spez. Leitfähigkeit bei 0°, $r = R_t/R_0$, β den linearen Ausdehnungskoeffizienten bedeuten. Die Tabelle IV enthält Rechnungsergebnisse.

Das Diagramm 3 stellt die für -252.9° und -195.9° berechneten Leitfähigkeitsisothermen, die Leitfähigkeitsisotherme für 0° nach Broniewski und Śliwowski und außerdem die Leitfähigkeitsisothermen für höhere Temperaturen nach Messungen Le Blanc's und Schöpel's dar. Infolge des bedeutenden Größenunterschiedes der α -Werte für verschiedene Temperaturen wurden sie in logarithmischer Skala eingezeichnet.

TABELLE IV.

At.-% Sb	$\alpha_0 \cdot 10^{-4}$	$\beta \cdot 10^6$	$r_{-252.9}$	$\alpha_{-252.9} \cdot 10^{-4}$	$r_{-195.9}$	$\alpha_{-195.9} \cdot 10^{-4}$
0 (Pb)	5.19	28.92	0.0301	173	0.250	20.9
1.7	4.69	28.82	117 ¹⁾	40.4	316 ¹⁾	14.9
3.0	4.55 ¹⁾	28.7 ¹⁾	173	26.5	361	12.7
4.0	4.47 ¹⁾	28.6 ¹⁾	181	24.9	370	12.1
5.0	4.42	28.59	181	24.6	372	11.9
7.0	4.32 ¹⁾	28.2 ¹⁾	181	24.0	371	11.7
10.0	4.22	27.58	181	23.5	374	11.3
15.0	4.05 ¹⁾	26.7 ¹⁾	179	22.8	378	10.8
19.1	3.98	25.98	179 ¹⁾	22.4	382 ¹⁾	10.5
20.0	3.93	25.65	179 ¹⁾	22.1	383 ¹⁾	10.3
20.3	3.92 ¹⁾	25.62 ¹⁾	179	22.0	388	10.3
20.5	3.91	25.61	180 ¹⁾	21.9	383 ¹⁾	10.3
20.9	3.80	24.94	180 ¹⁾	21.2	385 ¹⁾	9.92
25.0	3.61 ¹⁾	24.7 ¹⁾	185	19.6	389	9.33
30.0	3.40	23.72	198	17.3	400	8.54
40.0	3.15	21.73	223	14.2	420	7.53
50.0	2.83	20.13	241	11.8	436	6.52
60.0	2.63	18.47	264	10.01	455	5.80
70.0	2.47	16.69	290	8.55	473	5.24
80.0	2.38	14.80	314	7.61	479	4.98
84.0	2.38 ¹⁾	14.0 ¹⁾	319	7.49	470	5.08
86.0	2.40 ¹⁾	13.6 ¹⁾	315	7.65	461	5.22
87.0	2.41 ¹⁾	13.4 ¹⁾	313	7.73	456	5.30
88.0	2.42 ¹⁾	13.2 ¹⁾	308	7.88	451	5.38
90.0	2.46	12.85	293	8.42	433	5.70
95.0	2.60	11.48	231	11.3	367	7.10
99.4	2.67	10.55	060 ¹⁾	44.6	223 ¹⁾	12.0
100 (Sb)	2.73	10.25	0116	236	177	15.5

¹⁾ interpoliert.

Aus dem Diagramm 3 ersieht man, daß bei -252.9° und -195.9° schon ein kleiner Zusatz eines Bestandteiles zum anderen die Leitfähigkeit stark herabmindert, was bekanntlich für die Bereiche der Systeme, in denen sie infolge der Mischkristallbildung homogen sind, charakteristisch ist. Im betrachteten System sinkt die Leitfähigkeit nicht nur bei der Hinzufügung von Sb zu Pb, d. h. im Gebiete homogener Legierungen, sondern es

verursacht auch im Bereiche Sb-reicher Legierungen ein Zusatz von Pb eine starke Erniedrigung der Leitfähigkeit bei tiefen

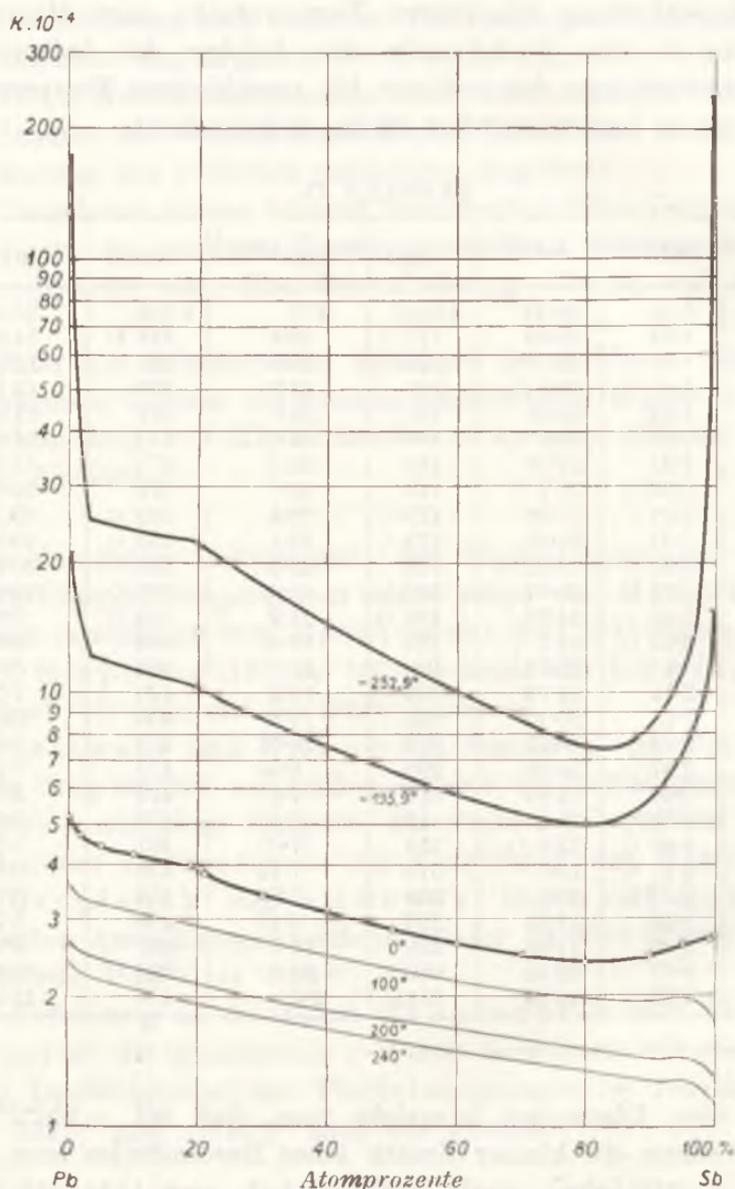


Diagramm 3.

Temperaturen. Dagegen ist die Erniedrigung der Leitfähigkeit bei 0° beträchtlicher nur auf der Pb-Seite, kommt auf der Sb-Seite

weniger klar zur Geltung, und Le Blanc und Schöpel fanden sogar eine gewisse Erhöhung der Leitfähigkeit zwischen 20° und 240° bei kleinen Pb-Zusätzen.

Diese Erscheinung läßt sich qualitativ bis zu einem gewissen Grade auf Grund der Frey'schen Anschauungen (19) über die Abhängigkeit des Leitfähigkeitsisothermenverlaufs vom Bau des Zweistoffaggregats erklären. Nach Frey hat man folgende drei Aggregatsstrukturtypen zu unterscheiden: 1. Typus: Die beiden Komponenten bilden jede für sich ein zusammenhängendes Ganzes, ähnlich zwei zusammengeflochtenen Netzwerken; 2. Typus: der besser leitende Bestandteil bildet ein zusammenhängendes Ganzes, welches die Teilchen des anderen Bestandteiles umhüllt und sie voneinander trennt; 3. Typus ist das Gegenteil des 2. Typus.

Im Falle eines Aggregats vom 3. Typus ist die Erniedrigung der Leitfähigkeit auf der Seite des besser leitenden Bestandteiles, welche durch denselben Zusatz des anderen Bestandteiles verursacht wurde, größer, als in beiden anderen Fällen; wenn der Leitfähigkeitsunterschied beider Bestandteile groß ist, kann die Leitfähigkeitsabnahme so stark sein, daß man leicht zu der falschen Annahme gebracht werden kann, daß in den Legierungen Mischkristallbildung vorliegt.

Nach Le Blanc und Schöpel (15) kann man bei Pb-Sb-Legierungen im Bereiche von 30 bis 98 Atomproz. Sb heterogenes Gefüge mikroskopisch nachweisen, und zwar schneiden sich vom feinkörnigen, dunklen Eutektikum scharf begrenzte, helle Sb-Kristalle ab. Mit zunehmendem Sb-Gehalt werden die Sb-Kristalle immer größer, und das Eutektikum lagert sich in dünner Schicht zwischen die einzelnen Sb-Kristalle ein. Dieses Gefüge ließ sich noch bei Legierungen mit 2 Atomproz. Pb deutlich erkennen, und es ändert sich nach 20-stündigem Tempern bei 240° und Abschrecken nicht.

Die sich aus Pb-Sb-Schmelzen beim Abkühlen primär auscheidenden Sb-Kristalle bilden somit kein zusammenhängendes Ganzes, sondern sind voneinander durch Eutektikumschichten getrennt und besitzen darum die Struktur des 2. bzw. 3. Typus. Bei 0° und höheren Temperaturen besitzt Sb eine geringere Leitfähigkeit als das Eutektikum — das System gehört also dem 2. Typus an, und damit übereinstimmend bewirkt der Zusatz des anderen Bestandteiles zu Antimon keine beträchtliche Leitfähigkeits-

änderung. Bei Temperaturen -195.9° und -252.9° ist dagegen Sb ein besserer Leiter, als das ihn umgebende Entektikum und unter diesen Bedingungen haben wir es mit einem System vom 3. Typus zu tun, in welchem schon ein kleiner Zusatz des anderen Bestandteiles zu Antimon eine sehr große Erniedrigung der Leitfähigkeit bewirkt.

Der Verlauf der Leitfähigkeitsisothermen für niedrige Temperaturen fügt sich dagegen den von Frey angegebenen Formeln, welche übrigens nur Annäherungsformeln sind, nicht.

Zusammenfassung.

An Hand des gemessenen Widerstandsverhältnisses $R_t/R_0 = r$ bei Temperaturen des flüssigen Wasserstoffs und flüssigen Stickstoffs, für Pb-Sb-Legierungen, die bei 225° längere Zeit getempert und dann abgeschreckt wurden, wurde der r -Kurvenverlauf für 77.3° K und 20.3° K in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Legierungen festgesetzt, und festgestellt, daß geringe Pb-Zusätze zu Antimon einen starken Zuwachs der r -Werte bewirken, was mit den theoretischen Voraussetzungen für ein System dieses Typus nicht im Einklang steht. Auf Grund dieser Ergebnisse und Angaben anderer Verfasser kann man schließen, daß im Falle, wenn Mischkristallbildung stattfindet, schon geringe Zusätze des anderen Bestandteiles immer eine beträchtliche Vergrößerung des r -Wertes bedingen, daß aber umgekehrt eine beträchtliche Vergrößerung des r -Wertes bei geringem Zusätze des anderen Bestandteiles eine Mischkristallbildung noch nicht beweist; eine nur unbedeutende Zunahme des r -Wertes, sogar bei beträchtlichem Zusätze des anderen Bestandteiles, scheint dagegen für die Nichtbildung von Mischkristallen zu sprechen.

Außerdem wurden die Isothermen der spezifischen Leitfähigkeit der Pb-Sb-Legierungen für -252.9° und -195.9° berechnet; der Verlauf dieser Isothermen kann in gewissem Grade an Hand jetziger Anschauungen über die Abhängigkeit des Leitfähigkeitsisothermenverlaufs von der Struktur des Zweistoffaggregats erklärt werden.

Herrn Prof. Dr. T. Estreicher bin ich für sein weitgehendes Entgegenkommen bei Ausführung vorliegender Untersuchungen, als auch Herrn Doz. Dr. L. Chrobak für die Anfertigung

der Röntgenogramme zu besonderem Dank verpflichtet. — Flüssiger Wasserstoff und flüssiger Stickstoff wurde mittels einer Anlage, die teilweise durch Unterstützung der Poln. Akademie der Wissenschaften, und zwar aus dem Karol Olszewski-Fond erbaut wurde, gewonnen.

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

Literatur.

- 1) W. Gontermann, Z. anorg. Chem., 55, 419 (1907).
- 2) R. Loebe, Metallurgie, 8, 7 (1911).
- 3) J. E. Stead, Jour. Soc. Chem. Ind., 16, 200; 506 (1897).
- 4) G. Charpy, Bull. Soc. Encour., (5) 2, 384 (1897).
- 5) R. S. Dean, W. E. Hudson u. M. F. Fogler, Ind. and Engin. Chem., 17, 1246 (1925).
- 6) E. E. Schumacher u. G. M. Bouton, Journ. Am. Chem. Soc., 49, 1667 (1927).
- 7) D. Solomon u. W. Morris, Phil. Mag., (7) 10, 470 (1930).
- 8) I. Obinata u. E. Schmid, Metallwirt., Metallwiss, Metalltechn. 12, 101 (1933).
- 9) N. W. Ageew u. I. W. Krotov, J. Inst. Metals, 59, 301 (1936).
- 10) P. Leroux, C. r., 156, 1764 (1912).
- 11) E. Rudolfi, Z. anorg. Chem., 67, 65 (1910).
- 12) W. Broniewski u. L. Śliwowski, Rev. de Métallurgie, 25, 397 (1928).
- 13) E. Stephens, Phil. Mag., (7) 9, 547 (1930).
- 14) N. Puschin, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges., 39, 869 (1907).
- 15) M. Le Blanc u. H. Schöpel, Z. Elektrochem., 39, 695 (1933).
- 16) R. S. Dean, Journ. Am. Chem. Soc., 45, 1683 (1923).
- 17) M. C. Neuburger, Z. f. Kristallogr., 93, 1 (1936).
- 18) Matthiessen, Pogg. Ann., 110, 190 (1860).
- 19) Guy S. Son Frey, Z. Elektrochem., 38, 260 (1932).
- 20) J. Clay, Comm. Leid., 107 d (1908).
- 21) W. Tuyn u. H. Kammerlingh Onnes. Comm. Leid., 181 (1926).
- 22) A. L. Norbury u. K. Kuwada, Phil. Mag., (7) 4, 1338 (1927)
- 23) E. van Aubel, W. J. de Haas u. J. Voogd, Comm. Leid., 193 c (1928).
- 24) A. Krupkowski u. W. J. de Haas. Comm. Leid., 194 a; 194 b (1928).
- 25) J. C. McLennan, C. D. Niven u. J. O. Wilhelm, Phil. Mag., (7) 6, 678 (1928).
- 26) W. J. de Haas, E. van Aubel u. J. Voogd, Comm. Leid., 197 b (1929).
- 27) W. J. de Haas, E. van Aubel u. J. Voogd. Comm. Leid., 197 c; 197 d (1929).
- 28) J. C. McLennan, L. E. Howlett u. J. O. Wilhelm, Trans. Roy. Soc. Canada, (3) 23, III, 287 (1929).

- 29) W. J. de Haas, E. van Aubel u. J. Voogd, *Comm. Leid.*, 208 a (1930).
 - 30) J. C. Mc Lennan, J. F. Allen u. J. O. Wilhelm, *Phil. Mag.*, (7) 10, 500 (1930).
 - 31) J. C. Mc Lennan, J. F. Allen u. J. O. Wilhelm, *Trans. Roy. Soc. Canada*, (3) 24, III, 25 u. 53 (1930).
 - 32) H. J. Seemann, *Z. f. Phys.*, 62, 824 (1930).
 - 33) W. Meißner, *Z. f. Phys.*, 64, 581 (1930).
 - 34) W. Meißner, H. Franz u. H. Westerhoff, *Ann. d. Phys.*, (5) 13, 505 (1932).
 - 35) W. Meißner, H. Franz u. H. Westerhoff, *Ann. d. Phys.*, (5) 13, 967 (1932).
 - 36) J. C. Mc Lennan, J. F. Allen u. J. O. Wilhelm, *Phil. Mag.*, (7) 13, 1196 (1932).
 - 37) W. Meißner, H. Franz u. H. Westerhoff, *Ann. d. Phys.*, (5) 17, 593 (1933).
 - 38) V. Pospíšil, *Ann. d. Phys.*, (5) 18, 497 (1933).
 - 39) J. F. Allen, *Phil. Mag.*, (7) 16, 1005 (1933).
 - 40) H. J. Seemann, *Z. f. Phys.*, 84, 557 (1933).
 - 41) E. Grüneisen u. H. Reddemann, *Ann. d. Phys.*, (5) 20, 843 (1934).
 - 42) H. J. Seemann, *Z. f. Phys.*, 88, 14 (1934).
 - 43) H. Masumoto u. Y. Shirakawa, *Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ.*, Ser. I, 25, 104 (1935).
 - 44) H. J. Seemann, *Z. f. Phys.*, 95, 97 (1935).
 - 45) E. Kurzyniec, *Dieses Bulletin*, 1938, 489.
 - 46) E. Kurzyniec, *Roczniki Chemii*, 18, 535 (1938).
-

Aufnahme 1.



Aufnahme 2.



Pochłanianie światła nadfioletowego przez niektóre substancje organiczne (XLVIII) indygotyna i indyryrubina. — Absorption of Ultraviolet Light by Some Organic Substances (XLVIII). Indigotin and Indirubin.

Note

de MM. **J. CHOLEWIŃSKI** et **L. MARCHLEWSKI** m. t.,

présentée le 17 Juin 1938.

The absorption of short wave light by indirubin and indigotin was, so far, not examined by quantitative methods. We filled up this gap in the knowledge of the properties of these two important colouring matters, which also play some role in the metabolism of plants and animals, by examining the absorptions by the Spekker-Hilger method, the source of light being a spark between steel-tungsten electrodes.

Indirubin

We used a synthetical commercial preparation, which we purified by crystallizing it three times in boiling aniline and subliming the final product in vacuum (diffusion pump, Gaed es).

The alcoholic solution contained 0.00001 mol per litre. Two different thicknesses of layers were applied.

TABLE I. $d = 0.5$ cm.

α	λ	$\log \varepsilon$
0.1		
0.2		
0.3	2539, 2674	3.77
0.4	2221, 2348, 2483, 2740	3.90
0.5	2191, 2377, 2435, 2771, 3001	4.00
0.6	2175	2804, 2972 4.08
0.7	2843, 2945	4.14

TABLE II. $d = 2$ cm.

α	λ	$\log \epsilon$
0.3	4060, 4520	3.17
0.4	3980, 4660	3.30
0.5	3930, 4750	3.39
0.6	3905	3.47
0.7	3281, 3458, 3849	3.54
0.8	3239, 3538, 3708	3.60
0.9	3218	3.65
1.0	3186	3.69
1.1	3168	3.74
1.2	3158	3.77
1.3	3125	3.81
1.4	3110	3.84

By means of the above values the molar extinction curve was drawn, represented in fig. 1 by curve I. The curve shows three maxima and four minima:

Band	I,	maximum	at	2415 Å,	$\log \epsilon = 4.05$
"	II,	"	"	2900 Å,	$\log \epsilon = 4.21$
"	III,	"	"	3635 Å,	$\log \epsilon = 3.64$
Minimum	I,	"	"	2290 Å	
"	II,	"	"	2609 Å	
"	III,	"	"	3380 Å	
"	IV,	"	"	4250 Å.	

Indirubin dissolves in ethanol very sparingly and we prepared solutions of known concentration by suspending the colouring matter in ethanol, filtering the solution, estimating the concentration by evaporating a measured volume and diluting the original solution as required.

It was however advisable to control the results obtained by studying the solution of indirubin in another solvent. We chose chloroform, which dissolves the colouring matter better than ethanol. The concentration was also 0.00001 mol per litre, and the thicknesses of layers 0.5 and 2 cm respectively.

TABLE III. $d = 0.5$ cm.

α	λ	$\log \epsilon$
0.4	2579, 2695	3.90
0.5	2545, 2738, 3087	4.00
0.6	2501, 2769, 3060	4.08
0.7	2430, 2792, 3023	4.14
0.8	2819, 3002	4.20
0.9	2856, 2980	4.25

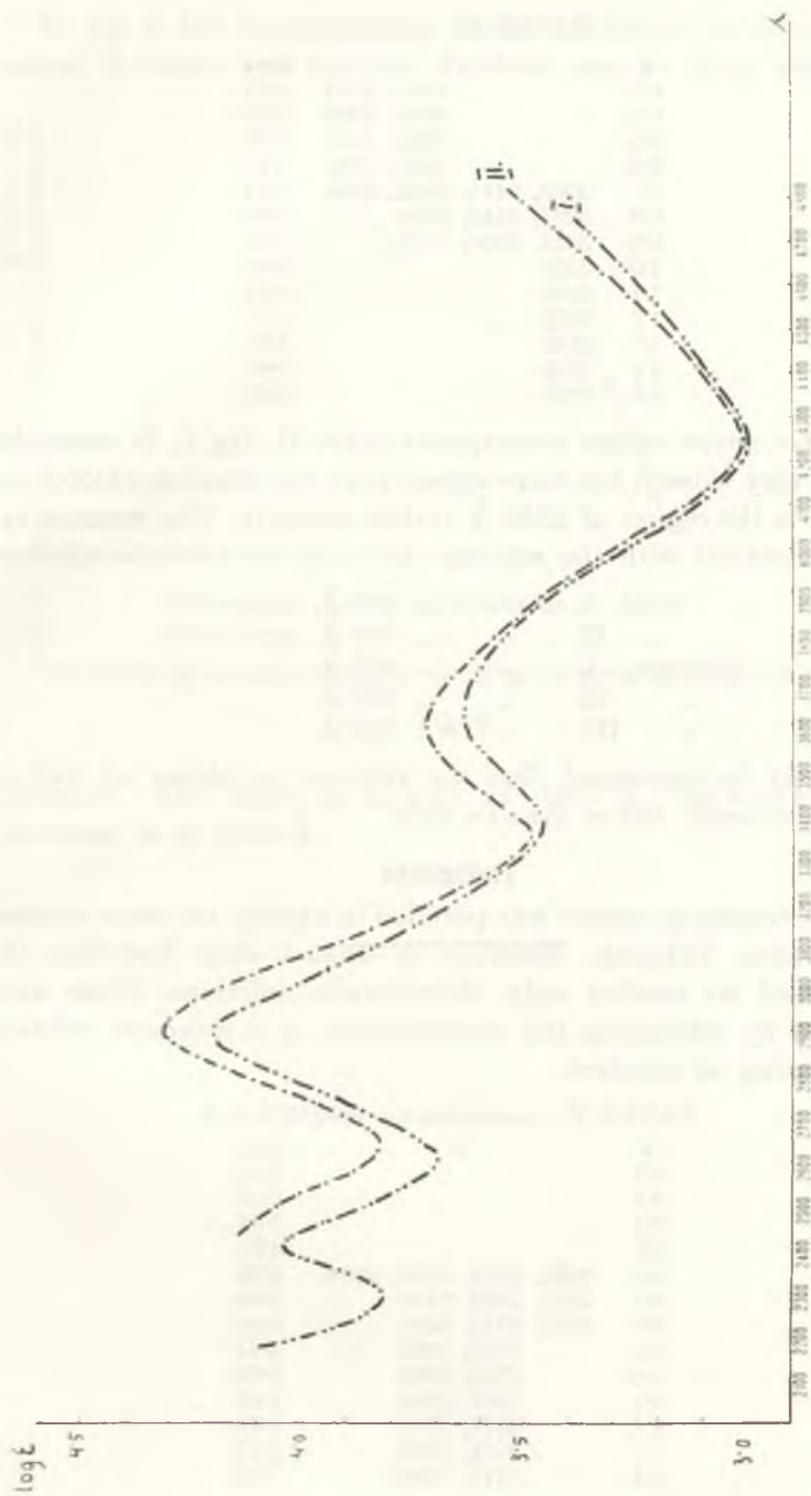


Fig. 1.

TABLE IV. $d = 2$ cm.

α	λ	$\log \epsilon$
0.3	4070, 4480	3.17
0.4	3980, 4600	3.30
0.5	3928, 4710	3.39
0.6	3885, 4790	3.47
0.7	3268, 3414, 3815, 4830	3.54
0.8	3237, 3448, 3748	3.60
0.9	3214, 3500, 3701	3.65
1.0	3195	3.69
1.1	3186	3.74
1.2	3170	3.77
1.3	3149	3.81
1.4	3140	3.84
1.5	3120	3.87

To the above values corresponds curve II, fig. 1. It resembles curve I very closely, but there appear only two maxima, chloroform absorbs in the region of 2500 Å rather strongly. The maxima are nearly identical with the maxima shown by the alcoholic solution:

Band	I,	maximum at	2895 Å,	$\log \epsilon = 4.32$
	II,	"	"	3600 Å, $\log \epsilon = 3.23$
Minimum	I,	"	"	2635 Å
	II,	"	"	3345 Å
	III,	"	"	4250 Å.

It may be mentioned that the alcoholic solutions as well as the chloroformic follow Beer's rule.

Indigotin

This colouring matter was purified in exactly the same manner as indirubin. Indigotin dissolves in ethanol even less than the isomer and we studied only chloroformic solutions. These were prepared by estimating the concentration of a saturated solution and diluting as required.

TABLE V. concentration 0.0000218 mol.

α	λ	$\log \epsilon$
0.2		3.35
0.3		3.53
0.4		3.66
0.5		3.75
0.6	2591, 2672, 3238, 3438	3.83
0.7	2572, 2720, 3120	3.90
0.8	2543, 2742, 3055	3.96
0.9	2757, 3002	4.01
1.0	2762, 2962	4.05
1.1	2767, 2926	4.09
1.2	2776, 2915	4.13
1.3	2791, 2907	4.17
1.4	2710, 2890	4.20

In fig. 2 the corresponding molar extinction curve is represented. It shows two maxima of which one, at about 3400 Å, is



Fig. 2.

indistinct. The other is located at 2885 Å, $\log \epsilon = 4.25$, the minimum is at 2630 Å.

Pochłanianie światła nadfioletowego przez niektóre substancje organiczne (XLIX). — Absorption of Ultraviolet Light by Some Organic Substances (XLIX).

Note

de MM. **WŁ. BEDNARCZYK** et **L. MARCHLEWSKI** m. t.,

présentée le 17 Juin 1938.

In former papers one of us and coworkers described the absorption of ultraviolet light by carbohydrates¹⁾. It was found that aldoses do not cause selective absorption in accordance with the view that these substances do not contain aldehyde groups. The one ketose hitherto examined, laevulose, on the contrary did cause selective absorption, but in view of the great difficulty in preparing absolutely pure laevulose there still remained the possibility that the absorption noticed was caused by impurities. We therefore turned our attention to a ketose which may be purified easier than the laevulose, namely to sorbose. We started with a commercial product (Hoffmann La-Roche) and purified it by crystallisations.

The original product (melting point 164·5—165·9° C) gave, examined by using the Spekker-Hilger spectrophotometer and a spark between steel-tungsten electrodes as the source of light:

Concentration $c = 0.5$ mol. $d = 2$ cm.

α	λ	ε	$\log \varepsilon$	
0.1	3395	0.2	-0.70	
0.3	3097	0.3	-0.52	
0.4	3025	0.4	-0.40	
0.5	2975	0.5	-0.30	
0.6	2937	0.6	-0.22	
0.7	2904, 2468, 2354	0.7	-0.16	
0.8	2876, 2548, 2307	0.8	-0.10	
0.9	2811, 2620, 2288	0.9	-0.05	
1.0		2278	1.0	0.00
1.1		2269	1.1	0.04
1.2		2260	1.2	0.08
1.3		2250	1.3	0.11
1.4		2235	1.4	0.15
1.5		2227	1.5	0.18

¹⁾ This Bull. 1926—1937.

By means of the above values the molecular extinction curve I, fig. 1, was drawn. It shows a maximum at 2725 Å, $\log \epsilon = -0.2$.

The original product was then purified by the following method. Sorbose was dissolved in methanol using a Soxhlet apparatus, and the crystals obtained crystallized in water, using as

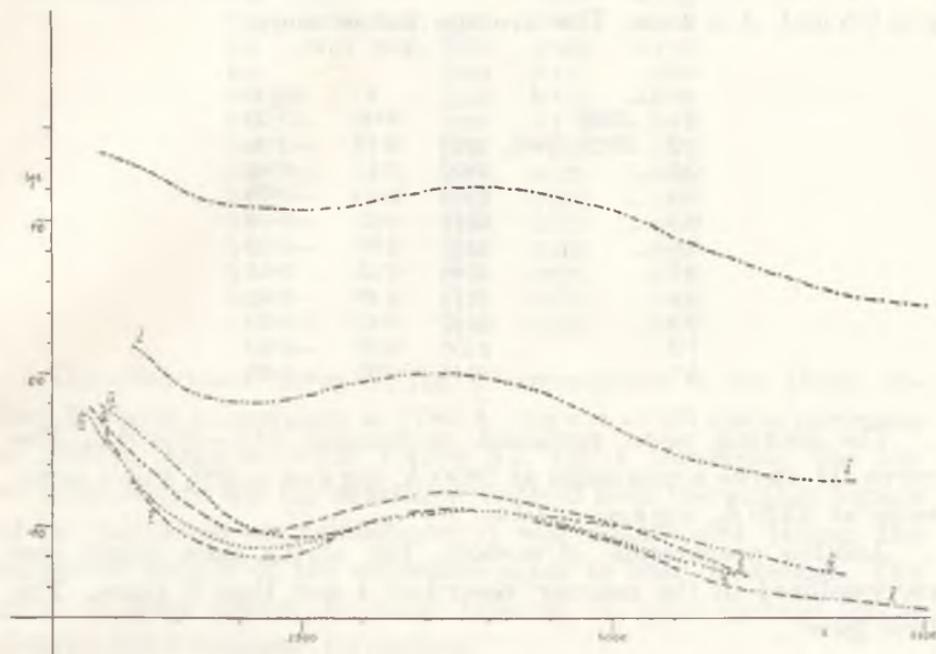


Fig. 1.

little as possible of it and adding methanol. The following values were ascertained for a preparation crystallized solely in methanol: Melt. point 164--165° C.

Concentration $c = 0.5$ mol. $d = 2$ cm.

α	λ	ϵ	$\log \epsilon$
0.2	3395	0.2	-0.70
0.3	3097	0.3	-0.52
0.4	3025	0.4	-0.40
0.5	2975	0.5	-0.30
0.6	2937	0.6	-0.22
0.7	2904, 2468, 2354	0.7	-0.16
0.8	2876, 2548, 2307	0.8	-0.10
0.9	2811, 2620, 2288	0.9	-0.05
1.0	2278	1.0	0.00
1.1	2269	1.1	0.04
1.2	2260	1.2	0.08
1.3	2250	1.3	0.11
1.4	2235	1.4	0.15
1.5	2227	1.5	0.18

The corresponding absorption curve is represented by curve II, fig. 1. It shows a maximum at 2750 Å, $\log \epsilon = -0.78$, and a minimum at 2420 Å, $\log \epsilon = -1.04$. The above preparation was next crystallized, as stated, from a mixture of methanol and water. The crystallisation was repeated three times. Two solutions were prepared, one of the conc. = 1 mol. $d = 2$ cm, and another $c = 0.5$ mol, $d = 4$ cm. The average values were:

α	λ	ϵ	$\log \epsilon$
0.1	3229	0.05	-1.30
0.2	2929, 2604, 2323	0.10	-1.00
0.3	2257	0.15	-0.82
0.4	2230	0.20	-0.70
0.5	2211	0.25	-0.60
0.6	2199	0.30	-0.52
0.7	2188	0.35	-0.46
0.8	2175	0.40	-0.40
0.9	2167	0.45	-0.35
1.0	2158	0.50	-0.30
1.1	2146	0.55	-0.26

The melting point remained unchanged, 164—164.5° C. The curve III shows a maximum at 2800 Å, $\log \epsilon = -0.9$, and a minimum at 2425 Å, $\log \epsilon = -1.14$.

Another preparation of sorbose, but of the same origin was recrystallized in the manner described 4 and then 6 times. The first gave:

α	λ	ϵ	$\log \epsilon$
0.1	3365	0.05	-1.30
0.2	3025, 2604, 2323	0.10	-1.00
0.3	2350	0.15	-0.82
0.4	2320	0.20	-0.70
0.5	2294	0.25	-0.60
0.6	2276	0.30	-0.52
0.7	2253	0.35	-0.46
0.8	2238	0.40	-0.40
0.8	2225	0.45	-0.35
1.0	2205	0.50	-0.30
1.1	2194	0.55	-0.26
1.2	2182	0.60	-0.22
1.3	2173	0.65	-0.19

The corresponding molecular extinction curve IV, fig. 1 shows a maximum at 2800 Å, $\log \epsilon = -0.9$, and a minimum at 2490 Å, $\log \epsilon = -1.08$.

The melting point of this preparation remained unchanged at 164° C. Finally, examined was a preparation of sorbose which

was recrystallized in the described manner 6 times. Melting point 164° C.

Concentration $c = 1$ mol, $d = 4$ cm.

α	λ	ϵ	$\log \epsilon$
0.1	3810	0.025	-1.60
0.2	3115	0.050	-1.30
0.3	3020, 2531, 2323	0.075	-1.12
0.4	2910, 2600	0.100	-1.00
0.5	2264	0.125	-0.90
0.6	2250	0.150	-0.82
0.7	2238	0.175	-0.75
0.8	2228	0.200	-0.70
0.9	2218	0.225	-0.65
1.0	2212	0.250	-0.60
1.1	2208	0.275	-0.56
1.2	2202	0.300	-0.52
1.3	2198	0.325	-0.49
1.4	2192	0.350	-0.46
1.5	2180	0.375	-0.43

The absorption curve V, fig. 1 corresponds to the above values. It shows a maximum at 2780 \AA , $\log \epsilon = -0.9$ and a minimum at 2430 \AA , $\log \epsilon = -1.2$. Curve VI, fig. 1 represents the absorption shown by the substance isolated from the mother liquors of the numerous crystallisations; it was constructed taking the molecular weight of the substance equal to that of sorbose. The curve is quite similar to those relating to pure sorbose but it absorbs light stronger throughout.

The conclusion from the present study is that sorbose, a ketose, shows selective absorption, with a maximum at $2780 \text{ \AA} - 2800 \text{ \AA}$. A similar absorption is shown by the purest preparations of laevulose¹⁾ and it may be taken for granted that in aqueous solution at least a part of the ketoses has a ketonic structure.

Amongst derivatives of glucose a definitive aldehyde and ketonic structure is ascribed to glucosone. This view may be supported by the study of the absorption of light by this substance. The difficulty lies however in the fact that it is so far impossible to get glucosone in a pure state. Nevertheless it was interesting to get approximate results. We prepared glucosone by the original method of E. Fischer in the form of a nearly pure white substance. It was dried to constant weight in a desiccator and examined in aqueous solution:

¹⁾ This Bull. 1937, 142.

Concentration $c = 0.1$ mol, $d = 0.5$ cm. Concentration $c = 0.1$ mol, $d = 1$ cm
(Average values)

α	λ	ϵ	$\log \epsilon$
0.1	3920	2	0.30
0.2	3595	4	0.60
0.3	3445	6	0.78
0.4	3382	8	0.90
0.5	3325	10	1.00
0.6	3297, 2565, 2452	12	1.09
0.7	3260, 2623, 2411	14	1.15
0.8	3225, 2666, 2383	16	1.20
0.9	3197, 2687, 2364	18	1.25
1.0	3166, 2708, 2345	20	1.30
1.1	3150, 2732, 2331	22	1.34
1.2	3118, 2765, 2321	24	1.38
1.3	3092, 2800, 2309	26	1.41
1.4	3064, 2835, 2297	28	1.45
1.5	3034, 2971, 2286	30	1.48
1.6	3007, 2916, 2276	32	1.50
1.7		34	1.53
1.8		36	1.56

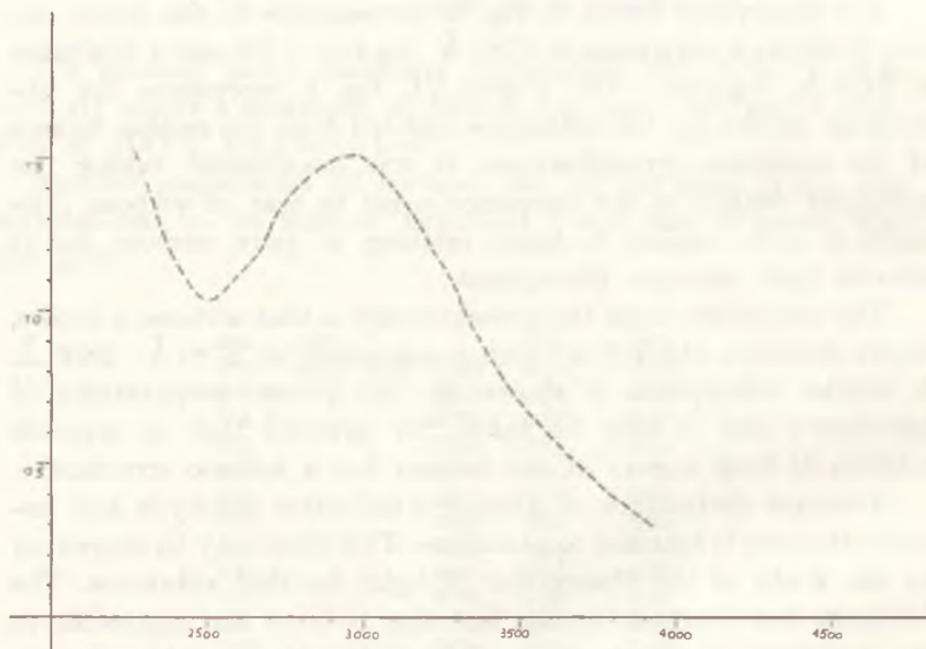


Fig. 2.

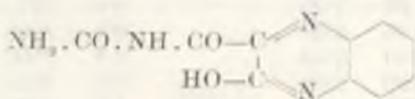
These values were used for the construction of the curve represented in fig. 2. It shows a maximum at 2975 Å, $\log \epsilon = 1.52$ and a minimum at 2510 Å, $\log \epsilon = 1.04$. In agreement with the usually accepted formula of glucosone it causes a strong absorption of a selective character of ultraviolet rays.

Pochłanianie światła nadfioletowego przez niektóre substancje organiczne (L). Niktóre aziny. — Absorption of Ultraviolet Light by Some Organic Substances (L). Some Azines.

Note

de MM. **WŁ. BEDNARCZYK** and **L. MARCHLEWSKI** m. t.,
présentée le 17 Juin 1938.

The study of vitamin B₂ increased the interest of scientists in the chemistry of azines. Amongst substances which produce with o-diamines, azines alloxane is of special importance. The combination of this substance with the diamines must be, however, carried out under special conditions in order to get approximately quantitative results. If alloxane is allowed to react in acid solution with o-phenylene-diamine or with its hydrochloride the reaction product is nearly pure alloxazine. In the absence of strong acids a ureid is formed. Heating for instance a solution of 1.32 g alloxane in 25 ccm of water with the equivalent quantity of o-phenylene diamine hydrochloride to which a large excess of sodium acetate was added there is formed on cooling a yellow precipitate which is easily soluble in boiling water and which crystallizes in this medium in the form of long yellow needles. M. P. 238—239° C. This substance possesses acid properties, is soluble in alkalies in the cold and is undoubtedly built up according to the formula:



in accordance with ureids studied years ago by Hinsberg¹⁾.

¹⁾ Ber. **18**. 1228 (1885).

The formation of an ureid under the conditions stated may be explained in two ways. One may suppose that alloxane reacts either in the form of a heterocyclic body or in the form of an acyclic substance. The former constitution would correspond to an acid solution and the latter to a neutral one. The decision may be reached by the study of the optical properties of acid and neutral solutions of alloxane. Consequently we prepared both kinds of solutions and examined their ability to absorb ultra-violet light by means of the Spekker-Hilger apparatus. The source of light was a spark between steel-tungsten electrodes.

Solution 1. Neutral
Concentration $c = 0.002$ mol.
 $d = 0.5$ cm.

α	λ	ϵ	$\log \epsilon$
0.6	2389	600	2.77
0.7	2377	700	2.84
0.8	2364	800	2.90
0.9	2360	900	2.95
1.0	2353	1000	3.00
1.1	2351	1100	3.04
1.2	2348	1200	3.08
1.3	2345	1300	3.11
1.4	2339	1400	3.15
1.5	2337	1500	3.18

Solution 2. Neutral
Concentration $c = 0.002$ mol.
 $d = 2$ cm.

α	λ	ϵ	$\log \epsilon$
0.3	2530	75	1.87
0.4	2512	100	2.00
0.5	2492	125	2.10
0.6	2485	150	2.18
0.7	2474	175	2.24
0.8	2467	200	2.30
0.9	2458	225	2.35
1.0	2455	250	2.40
1.1	2448	275	2.44
1.2	2445	300	2.48
1.3	2439	325	2.51
1.4	2434	350	2.54
1.5	2424	375	2.57

Solution 3. Neutral
Concentration $c = 0.02$ mol.
 $d = 0.5$ cm.

α	λ	ϵ	$\log \epsilon$
0.4	2797	40	1.60
0.5	2724	50	1.70
0.6	2687	60	1.78
0.7	2538	70	1.84
0.8	2529	80	1.90
0.9	2520	90	1.95
1.0	2512	100	2.00
1.1	2507	110	2.04
1.2	2503	120	2.08
1.3	2498	130	2.11
1.4	2496	140	2.15
1.5	2493	150	2.18

Solution 4. Neutral
Concentration $c = 0.02$ mol.
 $d = 4$ cm.

α	λ	ϵ	$\log \epsilon$
0.1	3046	1.25	0.10
0.2	2980	2.50	0.40
0.3	2950	3.75	0.57
0.4	2930	5.00	0.70
0.5	2927	6.25	0.80
0.6	2915	7.50	0.87
0.7	2909	8.75	0.94
0.8	2902	10.00	1.00
0.9	2895	11.25	1.05
1.0	2890	12.50	1.10
1.1	2885	13.75	1.14
1.2	2878	15.00	1.18
1.3	2876	16.25	1.21
1.4	2872	17.50	1.24
1.5	2865	18.75	1.27

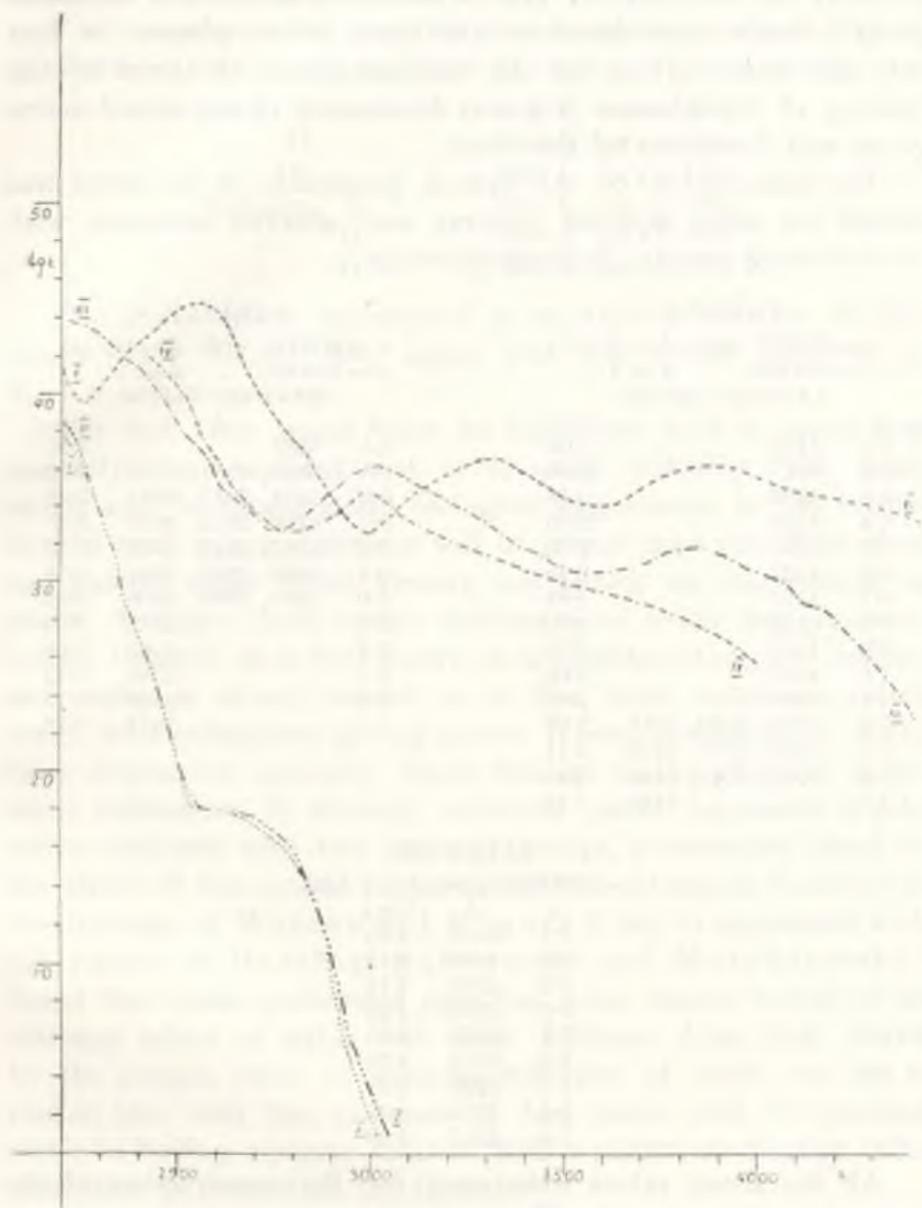


Fig. 1.

Quite similar results were obtained for solutions containing 5% HCl. The corresponding curve II is almost identical with the one representing the absorption of a neutral solution.

The conclusion from the above experiments is that alloxane possesses the same constitution in acid and in neutral solutions, probably the heterocyclic. The formation of an ureid of the above given formula must therefore take place in two phases. At first only one amino group of the diamine reacts, followed by the opening of the alloxane ring and the reaction of the second amine group and formation of the ureid.

The examination of the optical properties of the ureid was carried out using aqueous (neutral) and alkaline solutions, with the following results. Aqueous solutions.

TABLE I

$c = 0.0005$ mol. $d = 2$ cm.		
$c = 0.00025$ „ $d = 4$ „		
(Average values)		
α	λ	$\log \epsilon$
0.1	4482	2.00
0.2	4417	2.30
0.3	4362	2.48
0.4	4310	2.60
0.5	4265	2.70
0.6	4227	2.78
0.7	4185	2.84
0.8	4142	2.90
0.9	4107	2.95
1.0	4085	3.00
1.1	4050	3.04
1.2	3995, 3640, 3510	3.08
1.3	3970, 3707, 3470	3.11
1.4	3920, 3745, 3445	3.15
1.5	3415	3.18

TABLE II

$c = 0.0005$ mol. $d = 0.5$ cm.		
$c = 0.00025$ „ $d = 1$ „		
(Average values)		
α	λ	$\log \epsilon$
0.4	3385	3.20
0.5	3317, 2781, 2730	3.30
0.6	3254, 2842, 2685	3.38
0.7	3190, 2873, 2632	3.45
0.8	3137, 2911, 2612	3.50
0.9	3096, 2941, 2596	3.56
1.0	3054, 2988, 2590	3.60
1.1	2581	3.64
1.2	2569	3.68
1.3	2546	3.72
1.4	2528	3.75
1.5	2511	3.78

TABLE III

$c = 0.000125$ mol. $d = 0.5$ cm.		
α	λ	$\log \epsilon$
0.7	2436	4.05
0.8	2408	4.11
0.9	2383	4.16
1.0	2353	4.20
1.1	2335	4.25
1.2	2312	4.28
1.3	2296	4.32
1.4	2265	4.35
1.5	2213	4.38

All the above values were used for the construction of the molecular extinction curve III (fig. 1). Two maxima are in evidence:

Band I,	maximum at	3010 Å,	$\log \epsilon = 3.62$
„ II,	„ „	3875 Å,	$\log \epsilon = 3.20$
Minimum I,	„ „	2760 Å,	$\log \epsilon = 3.28$
„ II,	„ „	3570 Å,	$\log \epsilon = 3.06$

The alkaline solution of the ureid shows a similar spectrum, as shown by the curve IV (fig. 1), but in this case only one maximum and one minimum is clearly visible.

For comparison we give also the extinction curve V (fig. 1) of alloxazine, which shows three maxima and three minima:

Band	I,	maximum	at	2545 Å,	log ϵ = 4.63
	„	II,	„	3310 Å,	log ϵ = 3.66
	„	III,	„	3880 Å,	log ϵ = 3.59
Minimum	I,	„	„	2255 Å,	log ϵ = 3.96
	„	II,	„	2990 Å,	log ϵ = 3.29
	„	III,	„	3580 Å,	log ϵ = 3.41

The above values correspond to an alkaline solution of alloxazine (0.1 n NaOH), they agree with the results obtained by K u h n and co-workers.

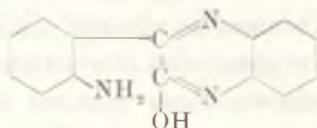
The fact that azines play an important role in nature was certainly not expected and it is quite probable that other azines may in future attain biological importance. In the formation of such azines diketones will of course take part first of all and notably those which already are known as constituents of plants. Amongst these certain derivatives of indole may be mentioned. Indoxyl, as is well known, is a constituent of plant indican and isatin is closely related to it. The latter substance reacts easily with *o*-diamines giving azines. It was interesting to study these substances optically. Isatin belongs to the group of tautomeric substances. In alcoholic solutions isatin represents a substance endowed with two carbonyl groups, a statement based on the study of the optical properties of this substance. Contrary to the findings of Morton and Rogers ¹⁾ but in agreement with old results of Hartley, Dąbrowski and Marchlewski ²⁾ found that isatin possesses a spectrum quite similar to that of the nitrogen ethers of isatin, but quite different from that shown by the oxygen ether. In aqueous solutions of isatin one has to reckon also with the presence of free isatic acid. Condensing isatin in boiling aqueous solution with *o*-phenylene diamine indo-phenazine is formed of the formula:



¹⁾ J. Chem. Soc. London 2698 (1925).

²⁾ This Bull. 381 (1933).

and o-amino-phenyl-hydroxy-quinoxaline:



We undertook the study of the optical properties of both these substances. Indophenazine was prepared by the method described years ago¹). The m. p. of the substance was found somewhat higher than formerly, namely 295—297° C (heating quickly). It crystallizes either in long yellow needles or in short broad prisms. The optical absorption was studied for alcoholic solutions:

TABLE I

Concentration $c = 0.0001$ mol., $d = 2$ cm. and $c = 0.00005$ mol., $d = 4$ cm.
(Average values)

α	λ	$\log \varepsilon$
0.0	4565	
0.1	4442	2.70
0.2	4372	3.00
0.3	4280	3.18
0.4	4210	3.30
0.5	4150	3.40
0.6	4070, 3870, 3757	3.48
0.7	3710	3.54
0.8	3692	3.60
0.9	3685	3.65
1.0	3677	3.70
1.1	3672	3.74
1.2	3667	3.78
1.3	3663	3.81
1.4	3659	3.84
1.5	3655	3.87

TABLE II

$c = 0.0001$ mol., $d = 0.5$ cm. $c = 0.00005$ mol., $d = 1$ cm.
(Averages)

α	λ	$\log \varepsilon$
0.0	2991, 2865	
0.1	3105, 2814	3.30
0.2	3682, 3192, 2792	3.60
0.3	3660, 3252	3.78
0.4	3636, 3317	3.90
0.5	3617, 3385	4.00
0.6	3600, 3484	4.08
0.7	3587, 3520	4.15

¹) Ber. 1869 (1899) 1113 (1901).

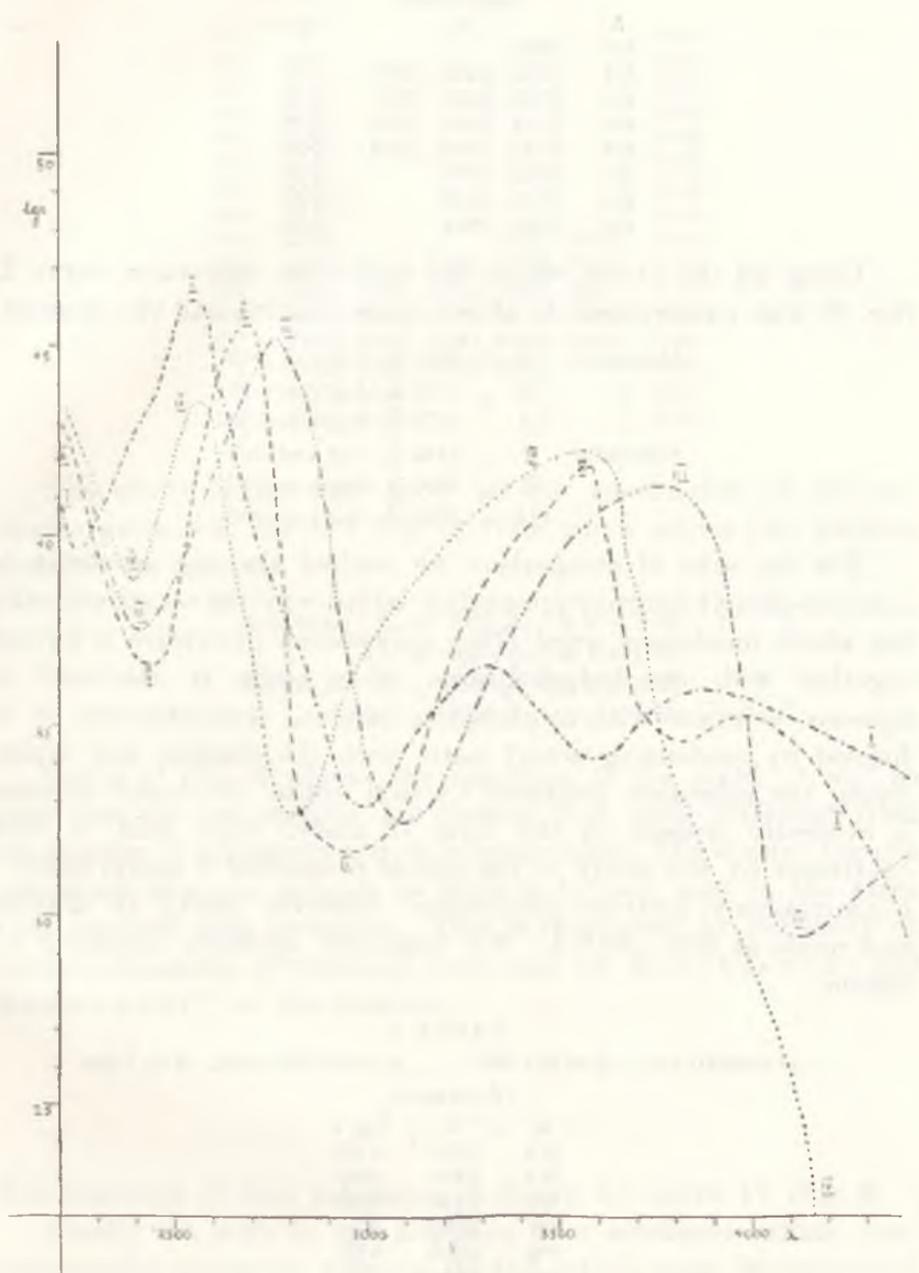


Fig. 2.

TABLE III

 $c = 0.00002$ mol., $d = 1$ cm. $c = 0.00001$ mol., $d = 2$ cm.

(Averages)

α	λ	$\log \epsilon$
0.0	2805	
0.1	2785, 2485, 2386	3.70
0.2	2765, 2525, 2287	4.00
0.3	2754, 2560, 2249	4.18
0.4	2742, 2584, 2204	4.30
0.5	2732, 2605	4.40
0.6	2723, 2626	4.48
0.7	2707, 2661	4.54

Using all the above values the molecular extinction curve II (fig. 2) was constructed. It shows three maxima and two minima:

Maximum	I, at 2685 Å,	$\log \epsilon = 4.55$
"	II, ,, 3570 Å,	$\log \epsilon = 4.18$
"	III, ,, 3970 Å,	$\log \epsilon = 3.53$
Minimum	I, ,, 2440 Å,	$\log \epsilon = 3.66$
"	II, ,, 2950 Å,	$\log \epsilon = 3.17$
"	III, ,, 3810 Å,	$\log \epsilon = 3.45$

For the sake of comparison we studied also the spectrum of *o*-amino-phenyl-hydroxyquinoxaline which reminds constitutionally the above mentioned ureid. This quinoxaline derivative is formed together with the indophenazine when isatin is combined in aqueous solution with *o*-phenylen-diamine. Quantitatively it is formed by condensing acetyl isatin with the diamine and saponifying the substance produced. Acetyl isatin in alcohol solution is evidently present in the form of acetyl isatic acid, a view confirmed by the study of the optical properties of acetyl isatin¹). *o*-Aminophenyl-hydroxy-quinoxaline dissolves easily in alkalis and melts at 258–260° Å. We examined optically alcoholic solutions.

TABLE I

 $c = 0.00001$ mol., $d = 0.5$ cm. $c = 0.00005$ mol., $d = 1$ cm.

(Averages)

α	λ	$\log \epsilon$
0.4	2535	3.90
0.5	2481	4.00
0.6	2436	4.08
0.7	2392	4.15
0.8	2353	4.20
0.9	2314	4.25
1.0	2273	4.30
1.1	2259	4.34

¹) This Bull. 357 (1925).

TABLE II

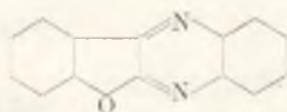
 $c = 0.0001$ mol., $d = 2$ cm. $c = 0.00005$ mol., $d = 4$ cm.

(Averages)		
α	λ	$\log \epsilon$
0.2	4932	3.00
0.3	4787	3.18
0.4	4687	3.30
0.5	4600	3.40
0.6	4537	3.48
0.7	4475	3.54
0.8	4412	3.60
0.9	4312	3.65
1.0	4207, 3253, 3190, 2778, 2635	3.70
1.1	3985, 3297, 3156, 2823, 2615	3.74
1.2	3860, 3352, 3129, 2876, 2602	3.78
1.3	3780, 3398, 3100, 2933, 2593	3.81
1.4	3745, 3439, 3065, 2998	3.84
1.5	3727, 3465	3.87
1.6	3702, 3530	3.90

The above values were used for the construction of the molecular extinction curve I (fig. 3). The curve shows two maxima and two minima:

Maximum	I,	at	3035 Å,	$\log \epsilon = 3.85$
"	II,	"	3635 Å,	$\log \epsilon = 3.93$
Minimum	I,	"	2700 Å,	$\log \epsilon = 3.63$
"	II,	"	3220 Å,	$\log \epsilon = 3.68$

Curve II (fig. 3) shows the spectrum of the ureid. It will be seen that the two spectra are similar, but quite different from the spectra of alloxazine and of indophenazine. The spectra become analogous however as soon as there is formed, next to the azine ring, another ring formation. This is illustrated by the study of cumarophenazine, synthesized years ago by Marchlewski and Sosnowski¹⁾ of the formula:



The spectrum of this substance is shown by curve IV (fig. 2).

Finally we wish to call attention to a substance which constitutionally resembles vitamin B₂ and which must be considered to be a derivative of indole. Some years ago one of us had shown

¹⁾ This Bull. 1108 (1901).

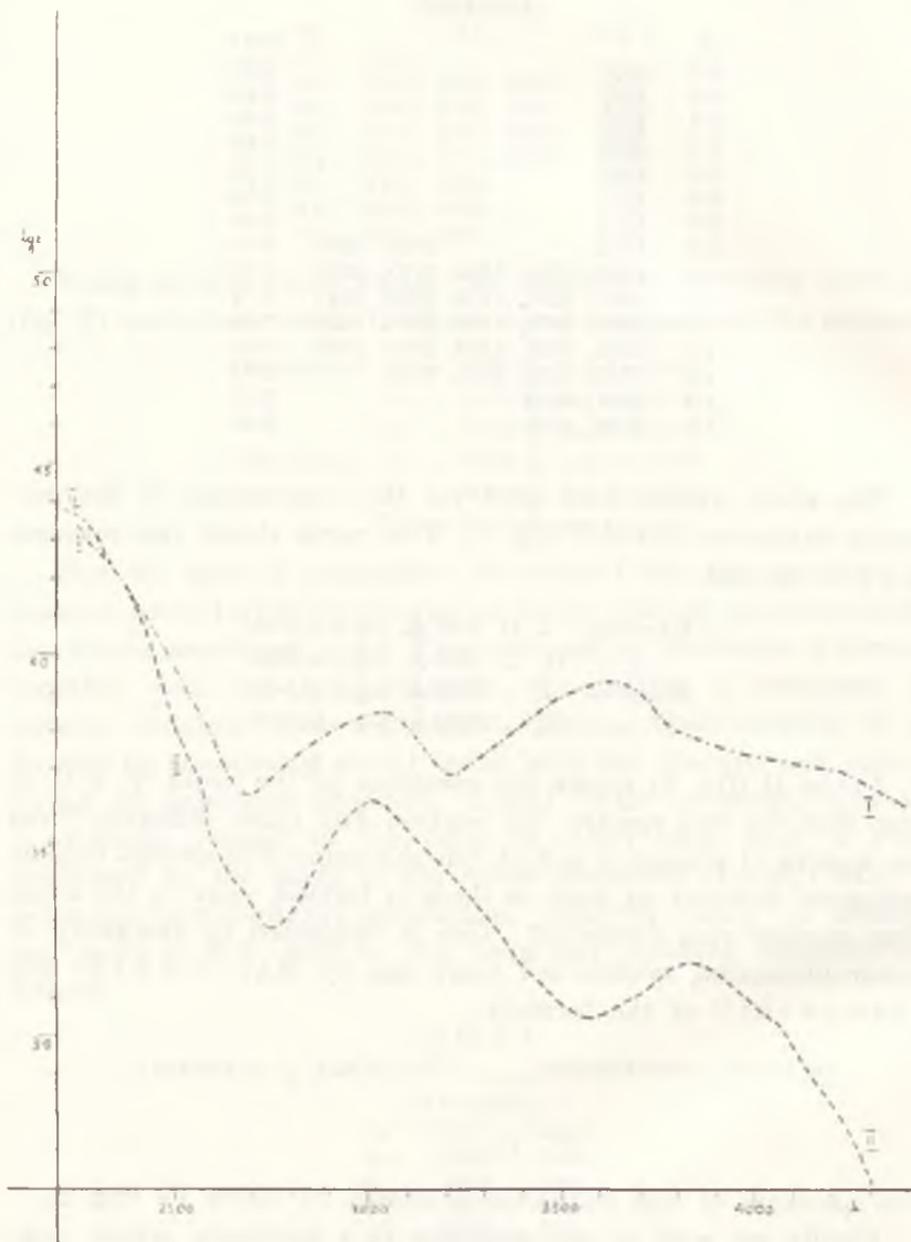
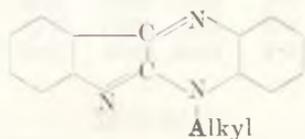
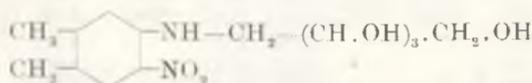


Fig. 3.

that isatin may be condensed with alkyl-diamines, which are isomeric with the products obtained by alkylation of indophenazine. Their constitution correspond to the formula:



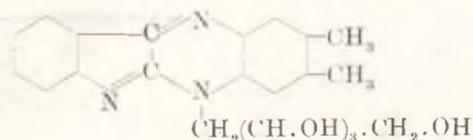
and in their formation isatin takes part in the form of a hydroxycarbonyl compound. Similar substances might have been expected applying the synthesis of vitamin B₂, to isatin. We realized this conception by using the reduction product of the nitro-derivative:



which we owe to the kindness of the firm Hoffman-La Roche in Bâle. The nitro-derivative was dissolved in acetic acid and reduced with zinc dust. The excess of zinc was next filtered off and the filtrate mixed with an equi-molecular solution of isatin, dissolved in glacial acetic acid. The mixture was heated for three hours on a water bath and then diluted with water and made alkaline by adding NaOH. A gelatinous precipitate was formed which was filtered off, washed with water and dissolved in 1/20 n HCl. The yellow solution of the hydrochloride was filtered (a small quantity of brown resins remained on the filter) the colouring matter again precipitated with NaOH, and after washing with water, dried in a desiccator. Attempts to crystallize the new azine have failed so far. Nevertheless the product dried to constant weight showed the expected composition:

N found 10.90%

11.02% N calculated for:



The spectrum of this substance was examined in alcoholic solution:

TABLE I

 $c = 0.0001$ mol., $d = 2$ cm.

α	λ	$\log \epsilon$
0.2	4200, 4040	3.00
0.3	4445, 4025	3.18
0.4	4650, 3995	3.30

TABLE II

 $c = 0.00001$ mol., $d = 0.5$ cm. $c = 0.00005$ mol., $d = 1$ cm.

(Averages)

α	λ	$\log \epsilon$
0.1	4000, 3163, 3027	3.30
0.2	3972, 3297, 2961	3.60
0.3	3937, 3386, 2924, 2440, 2374	3.78
0.4	3922, 3455, 2907, 2543, 2336	3.90
0.5	3892, 3535, 2897, 2544, 2305	4.00
0.6	3852, 3607, 2885, 2567, 2296	4.08
0.7	2880, 2595	4.15
0.8	2867, 2613	4.20
0.9	2858, 2629	4.25
1.0	2850, 2648	4.30
1.1	2842, 2662	4.34
1.2	2832, 2678	4.38
1.3	2817, 2695	4.41
1.4	2801, 2711	4.45
1.5	2781, 2729	4.48
1.6	2772, 2735	4.50

Curve III (fig. 2) represents the above values. It shows two maxima and three minima:

Maximum	I, at 2760 Å, $\log \epsilon = 4.52$
"	II, " 3770 Å, $\log \epsilon = 4.14$
Minimum	I, " 2410 Å, $\log \epsilon = 3.75$
"	II, " 3100 Å, $\log \epsilon = 3.24$
"	III, " 4120 Å, $\log \epsilon = 2.94$

The physiological properties of this vitamin like substance are being investigated.

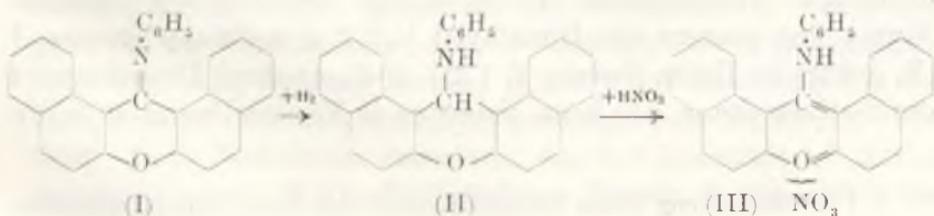
Dalsze badania nad połączeniami typu α, β -dwunasto- γ -pyronu. — Weitere Studien über Verbindungen vom α, β -Dinaphtho- γ -pyron-Typus.

Note

de MM. **K. DZIEWOŃSKI** in t. et **T. CHOMIK**,

présentée le 3 Octobre 1938.

Es ist aus den früheren, an dieser Stelle beschriebenen Mitteilungen ¹⁾ bekannt, daß, wenn man β -Naphthol mit Thiocarbanilid bei höherer Temperatur reagieren läßt, als Kondensationsprodukt das α, β -Dinaphtho- γ -pyron-anil (I, F. 263—266°) erhalten wird. Bei weiterer Untersuchung der Verbindung (I) stellten wir fest, daß sie sich leicht, ohne Aufspaltung, mittels Natriumamalgam in alkoholischer Lösung zu dem α, β -Dinaphtho- γ -pyranolanilid oder dem α, β -Dinaphtho- γ -anilino-pyran (II, farblose Säulen, F. 189—190°) reduzieren läßt. Das letztere stellt einen im Vergleich mit dem Ausgangsanil gegen Säuren viel beständigeren Körper von basischen Eigenschaften dar. So liefert es z. B. mit verd. Salpetersäure das rote α, β -Dinaphtho- γ -anilin-pyrylium-nitrat (III, lange, rote, metallglänzende Nadeln, F. 175—176°).



¹⁾ Dieses Bulletin 1931, 406; 1933, 116; 1934, 566.

Ähnlich wie das β -Naphthol reagieren mit sym. Diaryl-harnstoffen bzw. Thioharnstoffen seine Methylderivate. Durch Kondensation z. B. des 1-Methyl-6-oxynaphthalins¹⁾ mit dem Thiocarbanilid bei 250—260° erhielten wir als Hauptprodukt der Reaktion das 5,5'-Dimethyl-1,1',2,2'-dinaphtho- γ -pyronanil (IV, goldgelbe Nadeln, F. 234—235°). Die Reaktion erfolgt hier wahrscheinlich, ähnlich wie die analoge Kondensation des β -Naphthols²⁾, unter intermediärer Bildung des 1-Methyl-6-naphthyl-phenylthiocarbamats und durch die weitere Kondensation desselben mit 1-Methyl-6-naphthol.

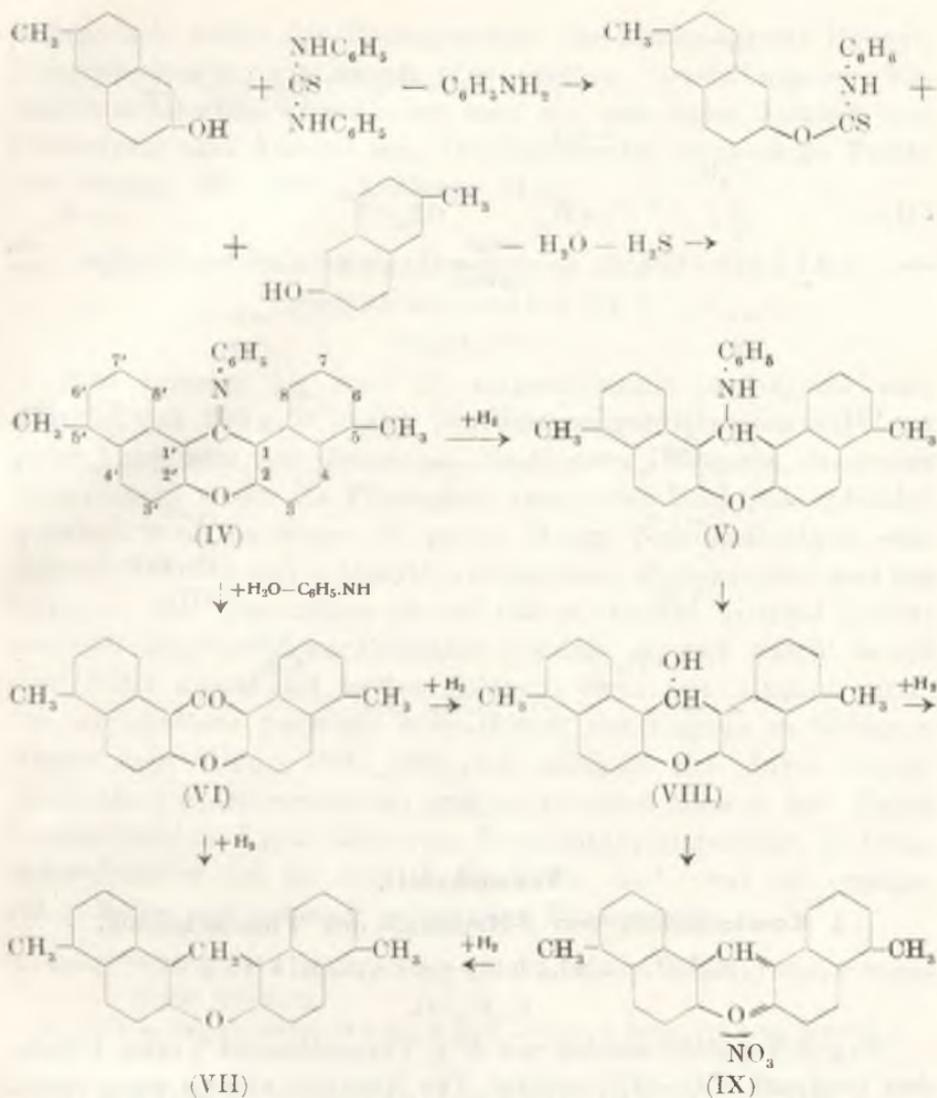
Das 5,5'-Dimethyl-1,1',2,2'-dinaphtho- γ -pyronanil verhält sich in chemischer Hinsicht ganz ähnlich wie seine Mutterverbindung (I). Durch Einwirkung von Natriumamalgam in alkoholischer Lösung wird es zum 5,5'-Dimethyl-1,1',2,2'-dinaphtho-anilin- γ -pyran (V, farblose Blättchen, F. 219°) reduziert. Mit Salzsäure in Eisessiglösung erhitzt, spaltet es Anilin ab und liefert als Verseifungsprodukt das 5,5'-Dimethyl-1,1',2,2'-dinaphtho- γ -pyron (VI, farblose Nadeln, F. 232°). Aus diesem letzteren ausgehend wurden durch Reduktion mittels Natriumamalgams zwei Produkte: das 5,5'-Dimethyl-1,1',2,2'-dinaphtho- γ -pyran (VII, farblose Nadeln, F. 266°) und das 5,5'-Dimethyl-1,1',2,2'-dinaphtho- γ -pyranol (VIII, Blättchen, F. 196·5°) erhalten. Die letztgenannte Verbindung (VIII) bildet bei Behandlung mit verd. Salpetersäure ein rotes Salz vom Pyryliumtypus, das 5,5'-Dimethyl-1,1',2,2'-dinaphtho- γ -pyryliumnitrat (IX, rote, metallglänzende Nadeln, F. 176—177°).

Reduziert man das genannte Pyranolderivat (VIII) mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung oder das aus ihm erhältliche Pyryliumnitrat (IX) mit Äthanol, so wandeln sich beide Verbindungen in das erwähnte Pyraninderivat (VII) um.

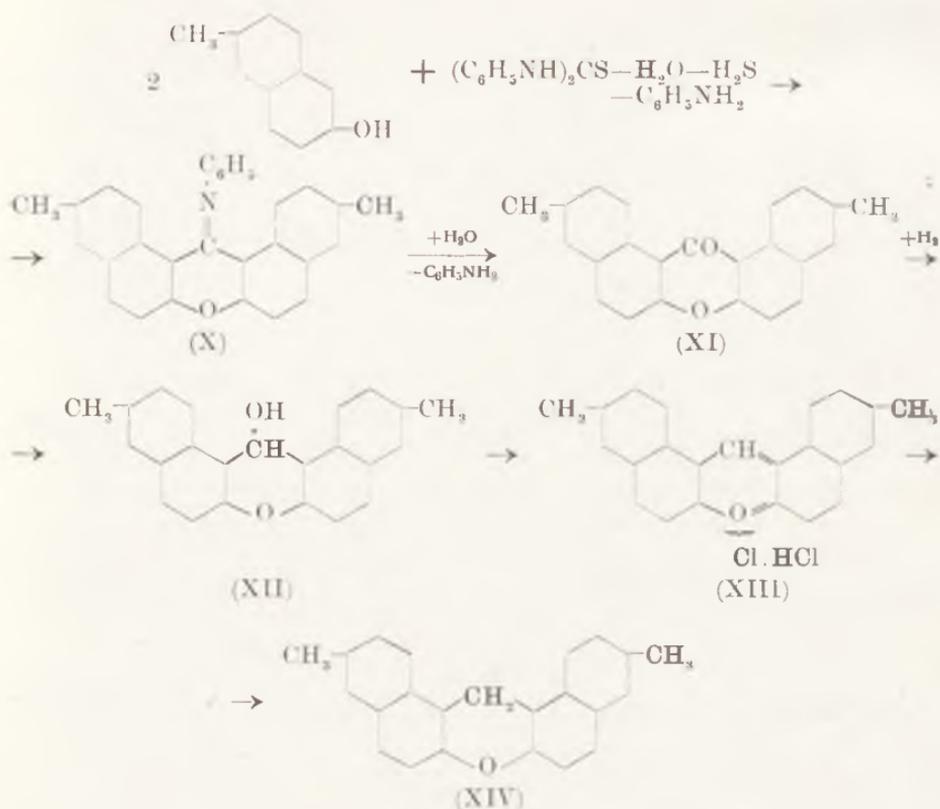
Wir studierten weiterhin die Reaktion von 2-Methyl-6-oxynaphthalin³⁾ mit dem Thiocarbanilid. Als Produkt der bei 260—270° erfolgenden Kondensation wurde das mit der oben beschriebenen Verbindung isomere 6,6'-Dimethyl-1,1',2,2'-dinaphtho- γ -pyronanil (X, goldgelbe, flache Nadeln, F. 192—194°) erhalten. Dasselbe wird durch Einwirkung von konz. Salzsäure in Eisessiglösung in Anilin

¹⁾ Über Darstellung dieses Methylnaphthols siehe dieses Bulletin 1929, 605; 1935, 201. ²⁾ a. o. O.

³⁾ Über Darstellung dieser Verbindung siehe dieses Bull. 1925, 55.



und das 6,6'-Dimethyl-1,1',2,2'-dinaphtho- γ -pyron (XI, farblose Nadeln, F. 241—242°) gespalten. Die letztgenannte Verbindung geht bei der Reduktion in das 6,6'-Dimethyl-1,1',2,2'-dinaphtho- γ -pyranol (XII, farblose Nadeln, F. 294°), aus dem weiterhin über sein Dichlorid, ein Salz vom Pyryliumtypus (rote Nadeln, F. 197—199°), durch Reduktion desselben, das 6,6'-Dimethyl-1,1',2,2'-dinaphtho- γ -pyran (XIII→XIV, farblose Nadeln, F. 234—235°) dargestellt wurde.



Versuchsteil.

I. Kondensation von β -Naphthol mit Thiocarbanilid.

α, β -Dinaphtho- γ -pyron-anil¹⁾ (I)



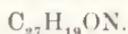
25 g β -Naphthol werden mit 40 g Thiocarbanilid²⁾ etwa 4 Stunden lang auf 250—265° erhitzt. Die Reaktion erfolgt unter reichlicher Ausscheidung von flüchtigen Produkten wie Schwefelwasserstoff, Wasser, Anilin, die man ebenso wie das teilweise unverändert abdestillierende β -Naphthol aus dem Reaktionsgefäß durch ein Abflußrohr abgehen läßt. Die Reaktionsmasse wird hierauf mit siedendem Alkohol ausgezogen. Dabei gehen die teilweise unverändert gebliebenen Ausgangsprodukte (ziemlich viel

¹⁾ Wir geben hier einige Einzelheiten über die bereits an dieser Stelle (Bull. 1931, 401) beschriebene Darstellung der Verbindung an.

²⁾ Anstatt Carbanilid und Thiocarbanilid kann zu dieser Reaktion auch das Carbodiphenylimid gut angewendet werden.

β -Naphthol), sowie das Nebenprodukt der Reaktion, das Phenyl- β -naphthylamin, in Lösung. Den gelben, kristallinischen Extraktionsrückstand kristallisiert man nun aus einem Gemisch von Chloroform und Alkohol um. Goldglänzende, sechseckige Tafeln von Schmp. 263—265°. Ausbeute 14 g.

α,β -Dinaphtho- γ -anilin-pyran (α,β -Dinaphtho- γ -pyranol-anilid, II)¹⁾

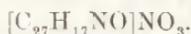


Man versetzt 5 g Anil (I), aufgeschlemmt in 300 ccm sied. Alkohol, mit 150 g 3%-igem Natriumamalgam portionsweise und unter Umrühren des Gemisches. Nach etwa 7 Stunden dauernder Einwirkung, wobei die Flüssigkeit stets unter Rückfluß im Sieden gehalten wird, nachdem die ganze Menge Natriumamalgam eingebracht worden und in Reaktion eingetreten ist, dekantiert man das Gemisch vom Quecksilber ab und läßt es erkalten. Hierauf filtriert man das abgeschiedene Reduktionsprodukt ab und wäscht es auf dem Filter zuerst mit heißem Wasser, dann mit Alkohol durch. Die so erhaltene Substanz kristallisiert aus Ligroin in farblosen Säulen vom Schmp. 189—190°. Sie zeichnet sich durch leichte Löslichkeit in Mineralsäuren und organischen Säuren aus. Dabei werden leuchtend rote Salze vom Pyryliumtypus gebildet. In konz. Schwefelsäure löst sie sich in der Kälte, und zwar mit orangefarbener Farbe und intensiv gelbgrüner Fluoreszenz.

Analyse: 0.0260 g Sbst. 0.0826 g CO₂, 0.0111 g H₂O. — 0.0240 g Sbst. 0.79 ccm N (20°, 745 mm).

C₂₇H₁₉NO. — Ber. C 86.84, H 5.13, N 3.75. — Gef. C 86.65, H 4.78, N 3.76.

α,β -Dinaphtho- γ -anilinpyryliumnitrat (III)



1 g Dinaphtho- γ -anilinpyran (II) wird in 10 g verd. Salpetersäure unter Erwärmen gelöst. Aus der filtrierten, intensiv roten Lösung scheidet sich beim Erkalten das gebildete Pyryliumsalz

¹⁾ Als ein Nebenprodukt der hier beschriebenen Reduktion bildet sich noch, und zwar unter Anilinrestabspaltung, das früher von uns auf einem anderen Weg erhaltene 1,2,1',2'-Dinaphtho- γ -pyran (F. 202^o, dieses Bulletin 1934, 566). Es löst sich beim Ausziehen des Rohproduktes mit siedendem Alkohol in demselben und kristallisiert aus der so erhaltenen Lösung beim Erkalten oder Eindampfen derselben aus.

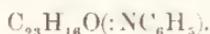
in Form von langen, roten, metallglänzenden Nadeln von Schmp. 175—176° (u. Zers.) aus. Zur Analyse trocknet man es im Vakuum über festem Kaliumhydroxyd (bei gew. Temperatur).

Analyse: 0·0256 g Subst. 1·46 ccm N (26°, 743 mm).

$C_{27}H_{19}O_4N_2$. — Ber. N 6·44. — Gef. N 6·36.

II. Kondensation von 1-Methyl-6-oxynaphthalin mit Thiocarbanilid.

5,5'-Dimethyl-1,1',2,2'-dinaphtho- γ -pyron-anil (IV)



Man erhitzt das Gemisch von 15 g 1-Methyl-6-oxynaphthalin und 11 g Thiocarbanilid 3 Stunden lang, und zwar zuerst auf 250°, dann auf 265°. Die sich während des Erhitzens der Reaktionsmasse entwickelnden, flüchtigen Produkte, wie Schwefelwasserstoff, Wasser, Anilin und das unveränderte Methylnaphthol werden abgeführt. Hierauf zieht man die erhaltene Schmelze zuerst mit kleinen Mengen sied. Alkohol aus und kristallisiert den gelben, kristallinischen Rückstand aus Chloroform im Gemisch mit geringer Menge Alkohol um. Goldgelbe, linsenartige Nadeln vom Schmp. 234—235°. Die Substanz löst sich leicht in Chloroform, Benzol, schwer dagegen in Alkohol und Eisessig. Durch Einwirkung von Mineralsäuren, besonders in der Wärme, wird es in Anilin und das entsprechende Dimethyldinaphthopyron (VI) gespalten.

Analyse: 0·0218 g Subst. 0·66 ccm N (22°, 744 mm).

$C_{29}H_{21}ON$. — Ber. N 3·51. — Gef. N 3·43.

5,5'-Dimethyl-1,1',2,2'-dinaphtho- γ -anilin-pyran (V)



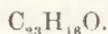
Kochendes Gemisch von 3 g Dimethyldinaphthopyron-anil (IV) und 50 ccm Alkohol wird portionsweise im Laufe von etwa 6 Stunden, mit 30 g 3/0-igem Natriumamalgam versetzt. Man dekantiert das Gemisch vom Quecksilber, filtriert das gebildete Reaktionsprodukt ab, wäscht es mit Wasser und Alkohol durch und kristallisiert es aus Benzol um. Farblose Blättchen vom Schmp. 219°.

Die Substanz löst sich mit roter Farbe in Säuren unter Bildung von gut kristallisierenden Salzen von Pyryliumtypus.

Analyse: 0·0222 g Subst. 0·0706 g CO_2 , 0·0113 g H_2O . — 0·0262 g Subst. 0·89 ccm N (23°, 738).

$C_{29}H_{23}ON$. — Ber. C 86·74, H 5·79, N 3·49. — Gef. C 86·73, H 5·70, N 3·80.

5,5'-Dimethyl-1,1,2,2'-dinaphtho-γ-pyron (VI)



Die gelbbraune Lösung von 10 g Anil IV in 100 cm Eisessig und 3–5 cm konz. Salzsäure wird etwa $\frac{1}{4}$ Stunde lang bis fast zum Entfärben derselben gekocht. Hierauf wäscht man das nach Erkalten des Reaktionsgemisches kristallinisch ausgeschiedene Produkt zuerst mit heißer, verd. Salzsäure, dann mit sied. Wasser durch und reinigt es durch Umkristallisieren aus einem Gemisch von Chloroform und ein wenig Alkohol um. Farblose Nadeln vom Schmp. 232°. Seine Lösungen in kalter, konz. Schwefelsäure zeichnen sich durch gelbe Farbe und sehr intensive, gelbgrüne Fluoreszenz aus.

Analyse. 0.0204 g Sbst. 0.0638 g CO_2 , 0.009 g H_2O .

$C_{23}H_{18}O_2$. — Ber. C 85.15, H 4.97. — Gef. C 85.29, H 4.94.

5,5'-Dimethyl-1',1,2,2'-dinaphtho-γ-pyran (VII)



I) Darstellung aus 5,5'-Dimethyl-1,1',2,2'-dinaphtho-γ-pyron.

Siedende Lösung von 15 g Dimethyldinaphthopyron (VI) in 200 cm Alkohol versetzt man portionsweise, im Laufe von etwa 4 Stunden, mit 150 g 3 $\frac{0}{10}$ -igem Natriumamalgam unter gutem Umrühren des Gemisches. Nach der Reaktion wird das abgeschiedene Produkt abfiltriert, mit heißem Alkohol durchgewaschen und aus Toluol umkristallisiert. Farblose, seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 266°.

II) Darstellung aus 5,5'-Dimethyl-1,1',2,2'-dinaphtho-γ-pyryliumnitrat.

3 g Dimethyl-dinaphtho-pyrylium-nitrat (IX) werden mit 150 cm Äthanol bis zur Entfärbung der Lösung unter Rückfluß gekocht. Das nach Erkalten des Gemisches kristallinisch abgeschiedene Reduktionsprodukt wird aus Toluol umkristallisiert. Farblose, glänzende Nadeln vom Schmp. 266°. Die so erhaltene Substanz erwies sich als mit der voranstehend beschriebenen identisch.

Analyse: 0.0204 g Sbst. 0.0664 g CO_2 , 0.01 g H_2O . — 0.02 g Sbst. 0.065 g CO_2 , 0.0106 g H_2O .

$C_{23}H_{18}O$. — Ber. C 88.99, H 5.85. — Gef. C 88.77, 88.64, H 5.49, 5.93.

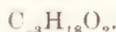
Pikrat, $C_{23}H_{18}O \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, wird durch Vereinigung und Kochen der heißgesättigten Lösungen von 1 g Dimethyldinaphtho-γ-pyran (VII) und 1.5 g Pikrinsäure in Toluol erhalten.

Es scheidet sich beim Erkalten des Reaktionsgemisches in orangegelben Nadeln vom Schmp. 170—172° aus.

Analyse: 0·0296 g Sbst. 2·88 ccm N (21°, 748 mm).

$C_{34}H_{24}O_{15}N_6$. — Ber. N 10·94. — Gef. N 11·12.

5,5'-Dimethyl-1,1',2,2'-dinaphtho- γ -pyranol (VIII)

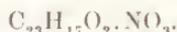


Diese Verbindung wird als ein Nebenprodukt der voranstehend beschriebenen Reduktion des Dimethyl-dinaphtho-pyrans (VI \rightarrow VII) mittels Natriumamalgams und Alkohol, und zwar aus der alkoholischen Mutterlauge nach Abscheidung des Dimethyl-dinaphtho-pyrans (VII) gewonnen. Nach Eindampfen derselben scheidet sich das obgenannte Produkt ab. Es stellt nach Umkristallisieren aus wässrigem, verd. Alkohol farblose Täfelchen, F. 196·5° dar. Es ist leicht löslich in Alkohol, Benzol und in Säuren, mit denen es intensiv rote, schön kristallisierende Salze vom Piryliumtypus bildet.

Analyse: 0·0256 g Sbst. 0·0791 g CO_2 , 0·0132 g H_2O .

$C_{23}H_{18}O_2$. — Ber. C 84·63, H 5·56. — Gef. C 84·27, H 5·77.

5,5'-Dimethyl-1,1',2,2'-dinaphtho- γ -pyrylium-nitrat (IX)



1 g Pyranolverbindung (VIII) wird mit 10 ccm verd. Salpetersäure bis zur Auflösung erwärmt, was unter intensiver Rotfärbung der Reaktionsflüssigkeit erfolgt. Nach Erkalten derselben scheidet sich das gebildete Piryliumsalz aus. Man wäscht es mit verd. Salpetersäure durch und trocknet im Vakuum über festem Kaliumhydroxyd bei gew. Temperatur. Lange, rote, metallglänzende Nadeln, F. 176—177° u. Zers.

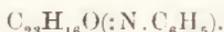
Analyse: 0·0255 g Sbst. 1·4 ccm N (20°, 741 mm).

$C_{23}H_{17}O_7N_2$. — Ber. N 6·47. — Gef. N 6·24.

III. Kondensation von 2-Methyl-6-oxynaphthalin mit Thiocarbanilid.

(Mitarbeiter: M. Książek).

6,6'-Dimethyl-1,1',2,2'-dinaphtho- γ -pyron-anil (X)



Das Gemisch von 50 g 2-Methyl-6-oxynaphthalin und 80 g Thiocarbanilid wird 1 Stunde lang 150°, dann noch während 2 Stunden auf 265° erhitzt. Die nach Abdestillieren von Anilin

zurückgebliebene, dunkelbraune Schmelze zieht man nach Erkalten mit kleiner Menge sied. Alkohol aus und kristallisiert den Rückstand aus einem Gemisch von Chloroform und Alkohol um. Gelbe flache Nadeln, vom Schmp. 192—194°; sehr leicht löslich in Benzol, Chloroform, schwer dagegen in Alkohol.

Analyse: 0·0228 g Subst. 0·075 ccm N (27°, 738 mm).

$C_{29}H_{21}NO$. — Ber. N 3·51. — Gef. N 3·63.

6,6'-Dimethyl-1,1',2,2'-dinaphtho- γ -anilin-pyran

$C_{29}H_{21}O(NHC_6H_5)$.

Die siedende Aufschlemmung von 5 g Dimethyl-dinaphtho-pyran-anil (X) in 100 ccm Alkohol wird mit 50 g 30/-igem Natriumamalgam in kleinen Portionen, im Laufe von etwa 5 Stunden, unter Kochen des Gemisches, versetzt. Das nach Erkalten der Lösung ausgeschiedene Reduktionsprodukt kristallisiert aus Benzol in farblosen, prismatischen Täfelchen vom Schmp. 212°. Die Substanz löst sich leicht in Säuren, und zwar mit tieferer Farbe unter Bildung von gut kristallisierenden Salzen vom Pyryliumtypus.

Analyse: 0·0232 g Subst. 0·76 ccm N (19°, 737 mm).

$C_{29}H_{23}NO$. — Ber. N 3·49. — Gef. N 3·71.

6,6'-Dimethyl-1,1',2,2'-dinaphtho- γ -pyron (XI)

$C_{23}H_{16}O_2$.

10 g Dimethyl-dinaphtho-pyrananil (X) werden in 10 ccm Eisessig und 6 ccm konz. Salzsäure gelöst und die anfangs gelbbraune Lösung wird fast bis zur Entfärbung, etwa 3 Stunden lang, gekocht. Das Verseifungsprodukt scheidet sich nach Erkalten des Gemisches kristallinisch ab. Es wird mit heißer verd. Salzsäure und Wasser durchgewaschen und aus Toluol unkristallisiert. Farblose Nadeln vom Schmp. 241—242°. Seine Lösungen in kalter konz. Schwefelsäure zeichnen sich durch gelbe Farbe und intensiv olivengrüne Fluoreszenz aus.

Analyse: 0·1208 g Subst. 0·3780 g CO_2 , 0·0554 g H_2O .

$C_{23}H_{16}O_2$. — Ber. C 85·15, H 4·94. — Gef. C 85·34, H 5·13.

6,6'-Dimethyl-1,1',2,2'-dinaphtho- γ -pyranol (XII)

$C_{23}H_{18}O_2$.

Man bringt in die kochende Aufschlemmung von 15 g Dimethyl-dinaphtho-pyron (XI) in 200 ccm siedenden Alkohol, 100 g 30/-iges Natriumamalgam portionsweise und unter Umrühren des

Gemisches ein. Nach etwa 3 Stunden dauernder Reaktion filtriert man den gebildeten Niederschlag ab, wäscht ihn mit Alkohol durch und kristallisiert aus Benzol um. Lange, farblose Nadeln vom Schmp. 294° , löslich in Säuren mit roter Farbe unter Bildung von Salzen vom Pyryliumtypus.

Analyse: 0.0289 g Subst. 0.0894 g CO_2 , 0.0141 g H_2O .

$\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{O}_2$. — Ber. C 84.63, H 5.56. — Gef. C 84.37, H 5.46.

6,6'-Dimethyl-1,1',2,2'-dinaphtho- γ -pyrylium-dichlorid (XIII)

$[\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{O}]\text{Cl}_2\cdot\text{HCl}$.

5 g Dimethyl-dinaphtho-pyranol (XII) werden mit 100 ccm verd. Salzsäure versetzt und bis zur Auflösung erwärmt. Die intensiv rote Lösung wird hierauf filtriert und erkalten gelassen. Das gebildete Pyryliumsalz kristallisiert aus derselben in langen, roten Nadeln vom Schmp. 197 — 199° . Man trocknet es zur Analyse über Kaliumhydroxyd im Vakuum (bei gew. Temperatur).

Analyse: 0.1243 g Subst. 0.0923 g AgCl .

$\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{OCl}_2$. — Ber. Cl 18.66. — Gef. Cl 18.37.

6,6'-Dimethyl-1,1',2,2'-dinaphtho- γ -pyran (XIV)

$\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{O}$.

4 g Pyryliumdoppelsalz (XIII) werden mit 150 ccm Äthylalkohol 3 Stunden lang unter Rückfluß bis zur Entfärbung der Lösung gekocht. Der nach Erkalten abgeschiedene Niederschlag wird filtriert, am Filter mit Alkohol und Wasser durchgewaschen und aus Benzol umkristallisiert. Die Substanz stellt lange, farblose, sich beim Aufbewahren an der Luft rosa färbenden Nadeln vom Schmp. 234 — 235° dar.

Analyse: 0.0212 g Subst. 0.0691 g CO_2 , 0.0112 g H_2O .

$\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{O}$. — Ber. C 88.99, H 5.85. — Gef. C 88.89, H 5.91.

Kraków, Organ.-chemisches Universitätsinstitut.

Syntezy połączeń typu 2'-fenylo-3', 4', 2, 3-chinolino-chinoliny.
Synthesen von Verbindungen vom 2'-Phenyl-3', 4', 2, 3-chino-
lino-chinolin-Typus.

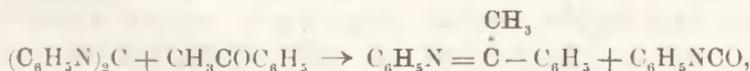
Note

de MM. **K. DZIEWONSKI** m. t. et **E. CHOLEWA**,

présentée le 3 Octobre 1938.

Acetophenon und Thiocarbanilid reagieren bekanntlich¹⁾ bei 180–260° unter Bildung von 2-Phenyl-4-anilin-chinolin (I, farblose Säulen, F. 190°). Als ein Nebenprodukt der Reaktion entsteht noch dabei in kleiner Menge, wie es unlängst hier von J. M o s z e w²⁾ festgestellt wurde, das 2'-Phenyl-3', 4', 2, 3-chinolino-chinolon-4-anil (II, gelbe Säulen, F. 246–247°). Unsere weiteren Versuche über die Bildungsweise der letztgenannten Verbindung haben nun erwiesen, daß sie sich auch auf eine andere Weise, und zwar als Hauptprodukt der Reaktion zwischen Carbodiphenylimid und Acetophenon bei 250–260° darstellen läßt. In diesem Fall haben wir wohl mit einem aus folgenden Phasen bestehenden Kondensationsprodukt zu tun:

1) einer Reaktion von einem Molekül Carbodiphenylimid mit einem Molekül Acetophenon, wobei Acetophenon-anil und Phenylisocyanat gebildet werden:

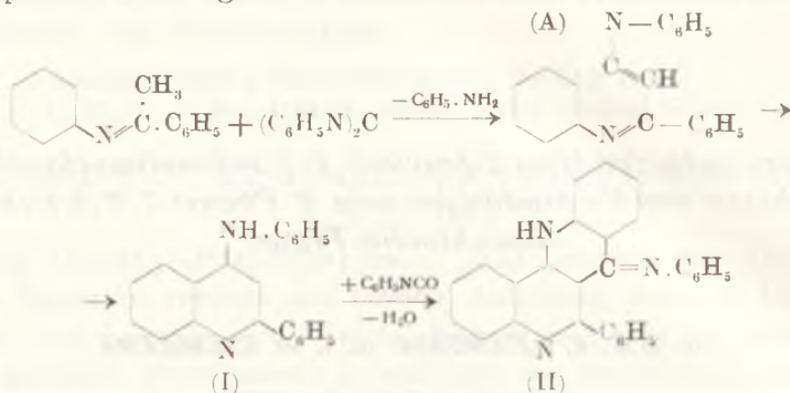


2) so wie einer weiteren Reaktion von beiden genannten Kondensationszwischenprodukten mit einem anderen Molekül Carbodiphenylimid, bei der 2'-Phenyl-3', 4', 2, 3-chinolino-chinolon-4-anil (II) und

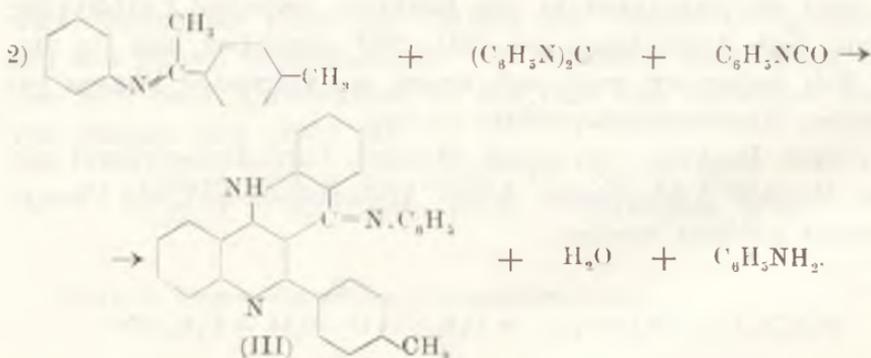
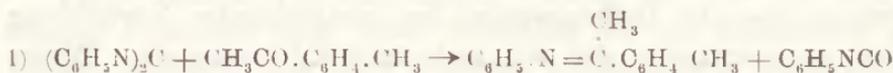
¹⁾ Dieses Bulletin, 1932, 383.

²⁾ Dieses Bulletin, 1938, 98.

Anilin entstehen. Diese letztere Kondensationsphase dürfte wohl noch unter Bildung des 2-Phenyl-4-anilinchinolins (I) bzw. seiner acyclischen isomeren Form (A) als eines intermediären Reaktionsproduktes erfolgen



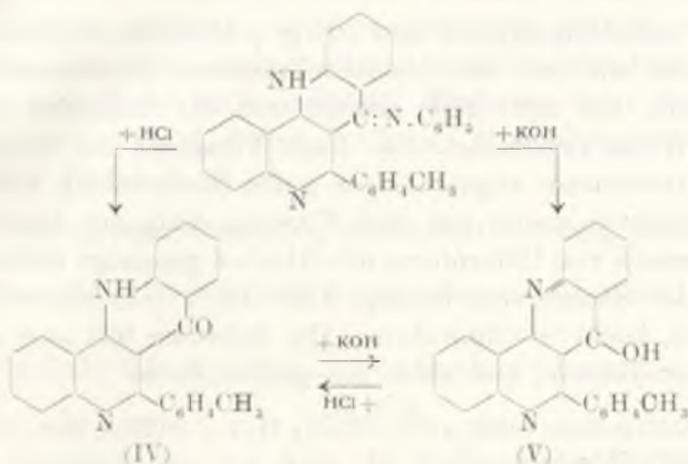
Unsere weiteren Versuche ergaben, daß die letztgenannte Methode sich auch zur Darstellung anderer Verbindungen, Derivate des oberwähnten Anils (II), gut eignet. So z. B. erhielten wir durch Einwirkung von Carbodiphenylimid auf p-Methylacetophenon bei 250—270° ein Produkt von der Molekularformel $\text{C}_{29}\text{H}_{21}\text{N}_3$ (gelbe Nadeln, F. 222—223°), welches sich als das 2'-p-Tolyl-3',4',2,3-chinolono-chinolou-4-anil (III) erwies:



Dasselbe verhält sich in chemischer Hinsicht vollkommen ähnlich wie seine früher beschriebene Mutterverbindung (II)¹⁾. So liefert es durch Verseifung unter Anilinabsplattung zwei isomere,

¹⁾ a. o. O.

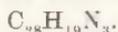
Verbindungen, und zwar wandelt es sich durch Erhitzen mit konz. Salzsäure in Eisessiglösungen in das 2'-p-Tolyl-3', 4', 2, 3-chinolinochinolon-4 (IV, farblose Nadeln, F. 364°) um, dagegen geht es, mit alkoholischer Kalilauge, unter Druck auf 200° erhitzt, in das 2'-p-Tolyl-4-oxy-3', 4', 2, 3-chinolino-chinolin (V, farblose Tafelchen, F. 330—332°) über. Diese beiden Verseifungsprodukte lassen sich durch Erhitzen mit Salzsäure oder mit Kalilauge unter Druck ineinander überführen



Versuchsteil.

I. Kondensation von Acetophenon mit Carbodiphenylimid

2'-Phenyl-3', 4', 2, 3-chinolino-chinolon-4-anil (II)



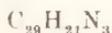
Man erhitzt das Gemisch von 30 g Carbodiphenylimid und 10 g Acetophenon 4 Stunden lang auf 200—250°. Die während des Erhitzens entweichenden, flüchtigen Nebenprodukte der Reaktion, so wie Dämpfe des teilweise in Reaktion nicht eingetretenen Acetophenons werden abgefangen. Zuletzt erhitzt man noch die Schmelze auf 250—300°, läßt den Rückstand erkalten und versetzt ihn mit Alkohol. Dabei scheidet sich das Reaktionsprodukt als ein gelber, kristallinischer Niederschlag ab. Man kristallisiert es aus sied. Eisessig oder aus einem Gemisch von Chloroform und Alkohol um. Es stellt gelbe Säulen (mit sechseckigen Wänden) vom Schmp. 247—248° dar. Ausbeute 6 g.

Die Substanz erwies sich als mit der bereits beschriebenen Verbindung¹⁾ von der voranstehend angegebenen Konstitutionsformel identisch.

Analyse: 0·0307 g Subst., 2·88 ccm N (23°, 746 mm).

$C_{28}H_{19}N_3$. — Ber. N 10·58. — Gef. N 10·62.

2'-p-Tolyl-3', 4', 2, 3-chinolino-chinolon-4-anil (III)



30 g Carbodiphenylimid und 10·5 g p-Methylacetophenon werden ähnlich wie bei der obenbeschriebenen Kondensation von Acetophenon auf 250—270° erhitzt und die Schmelze wird auf ähnliche Weise verarbeitet. Der nach Versetzen der dunkelbraunen Reaktionsmasse abgeschiedene gelbe Niederschlag wird durch Umkristallisieren zuerst aus sied. Eisessig, dann aus Benzol oder einem Gemisch von Chloroform mit Alkohol gereinigt. Gelbe, dicke, Nadeln oder Säulen vom Schmp. 222—223°; sehr schwer löslich in Alkohol, leicht in Chloroform. Die Substanz löst sich auch in konz. Mineralsäuren, und zwar mit gelber Farbe.

Analyse: 0·0222 g Subst., 0·0691 g CO_2 , 0·0101 g H_2O . — 0·0226 g Subst., 2·02 ccm N (23°, 743 mm).

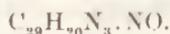
$C_{29}H_{21}N_3$. — Ber. C 84·63, H 5·15, N 10·22. — Gef. C 84·89, H 5·09, N 10·08.

Pikrat, $C_{29}H_{21}N_3 \cdot C_6H_5(NO_2)_3OH$. 0·5 g Anil II, gelöst in 400 ccm Alkohol, werden mit der Lösung von 0·29 g Pikrinsäure in 10 ccm Alkohol versetzt. Das Gemisch wird hierauf gekocht und eingedampft. Das Pikrat scheidet sich in Form von gelben Blättchen vom Schmp. 238—239° u. Zers. aus.

Analyse: 0·0275 g Subst., 3·06 ccm N (19°, 743 mm).

$C_{35}H_{24}O_7N_6$. — Ber. N 13·13. — Gef. 12·72.

2'-p-Tolyl-3', 4', 2, 3-nitroso-chinolino-chinolon-anil-4



Die Lösung von 0·5 g Anil in 20 ccm Eisessig wird unter Eiskühlung mit 0·2 g Natriumnitrit versetzt und mehrere Stunden lang stehen gelassen. Man filtriert hierauf das abgeschiedene Produkt, wäscht es mit Wasser durch und trocknet im Vakuum-

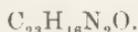
¹⁾ a. o. O.

exsikkator bei gew. Temp. Farblose Nadeln vom Schmp. 143—144° unt. Zers.

Analyse: 0·0267 g Subst., 2·84 ccm N (20°, 754 mm).

$C_{23}H_{20}ON_4$. — Ber. N 12·73. — Gef. N 12·29.

2'-p-Tolyl-3',4',2,3-chinolino-chinolon-4 (IV)

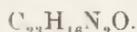


0·5 g Anil II werden, in 30 ccm Eisessig gelöst, mit 30 ccm konz. Salzsäure versetzt und 4 Stunden lang gekocht. Das nach vollendeter Reaktion abgeschiedene Verseifungsprodukt wird aus Eisessig oder Xylol umkristallisiert. Farblose, feine Nadeln vom Schmp. 364°; schwer löslich in konz. Mineralsäuren, und zwar mit gelber Farbe.

Analyse: 0·0231 g Subst., 0·0695 g CO_2 , 0·0095 g H_2O . — 0·0225 g Subst., 1·69 ccm N (21°, 735 mm).

$C_{23}H_{16}ON_2$. — Ber. C 82·11, H 4·80, N 8·33. — Gef. C 82·05, H 4·60, N 8·43.

2'-p-Tolyl-4-oxy-3',4',2,3-chinolin-chinolin (V)



Das Gemisch von 5 g Anil, 10 Kaliumhydroxyd und 50 ccm Alkohol wird 4 Stunden lang unter Druck auf 190—200° erhitzt. Die Reaktionsmasse verdünnt man hierauf mit Wasser, filtriert den gebildeten Niederschlag ab und kristallisiert ihn aus Alkohol um. Farblose, rhombische Täfelchen vom Schmp. 331—333°; löslich in organischen Mitteln mit violettblauer Fluoreszenz. Die Substanz geht beim Erhitzen mit konz. Salzsäure unter Druck auf 200° in die mit ihr isomere Verbindung (IV) über.

Analyse: 0·0303 g Subst., 0·0915 g CO_2 , 0·0126 g H_2O . — 0·0331 g Subst., 2·30 ccm N (17°, 759 mm).

$C_{23}H_{16}ON_2$. — Ber. C 82·11, H 4·80, N 8·33. — Gef. C 82·36, H 4·65, N 8·17.

Kraków, Organ. chemisches Universitätsinstitut.

TABLE DES MATIÈRES

	Page
J. ZAWADZKI und A. ULIŃSKA. Über die Zersetzung von $ZnCO_3$ und die Einwirkung von CO_2 auf ZnO . Ein Beitrag zur Kenntnis des Mechanismus der Reaktionen vom Typus $A_{fest.} = B_{fest.} + C_{Gas.}$	1
J. MOSZEW. Synthesen von Verbindungen vom 2'-Phenyl-3',4',2,3-chinolinochinolintypus	37
B. TWAROWSKA. Sur les spectres d'absorption du biacène ($C_{24}H_{16}$) et du fluorocyclène ($C_{48}H_{28}$)	55
W. NOWATKE. Bestimmung der Molekulargröße aus der Dialysenkonstante	65
L. MARCHLEWSKI and B. SKARZYŃSKI. Absorption of Ultraviolet Light by Some Organic Substances (XLVII)	79
K. DZIEWOŃSKI und W. DYMEK. Synthesen von 2,4-Diarylaminochinolinen und Derivaten derselben	83
W. ŚWIĘTOSŁAWSKI. Contributions à l'étude des phénomènes critiques (Planche 6)	99
K. DZIEWOŃSKI und M. MARUSIŃSKA. Studien über das 1-Methyl-4-acetonaphthalin	111
K. DZIEWOŃSKI, K. STEC und P. ZAGAŁA. Studien über Keton-derivate des 2,6-Dimethylnaphthalins	119
K. DZIEWOŃSKI, M. MARUSIŃSKA und J. MOSZEW. Studien über Verbindungen vom Typus der 2-Naphthyl-4-arylaminochinoline	126
M. CENTNERSZWER und H. ŁADZIŃSKA. Siedepunktserniedrigung durch nichtflüchtige Stoffe in ternären Systemen (II). Verhalten konzentrierter Lösungen von Kobalt(2)-chlorid und Natriumnitrat in Wasser	138
M. CENTNERSZWER und K. ŻOŁĄTKOWSKA. Siedepunktserniedrigung durch nichtflüchtige Stoffe in ternären Systemen (III). Konzentrierte Lösungen von Calciumnitrat in Wasser	149

Table des matières (continuation)

	Page
M. CENTNERSZWER. Siedepunktserniedrigung durch nichtflüchtige Stoffe in ternären Systemen (IV). Über einige Eigenschaften der isozeonischen Lösungen	156
M. BLUMENTHAL. Action de la vapeur d'eau sur l'aluminium amalgamé (Planche 7)	166
M. BLUMENTHAL et Z. SOTIROW. Dissociation thermique du carbonate céreux	178
E. KURZYNIC. Über die Änderung des elektrischen Widerstandes der Zinn-Zink-Legierungen bei niedrigen Temperaturen	189
E. KURZYNIC. Über die Änderung des elektrischen Widerstandes von Blei-Antimon-Legierungen bei niedrigen Temperaturen (Tafel 8)	198
J. CHOLEWINSKI and L. MARCHLEWSKI. Absorption of Ultraviolet Light by Some Organic Substances (XLVIII). Indigotin and Indirubin	219
WL. BEDNARCZYK and L. MARCHLEWSKI. Absorption of Ultraviolet Light by Some Organic Substances (XLIX)	224
WL. BEDNARCZYK and L. MARCHLEWSKI. Absorption of Ultraviolet Light by Some Organic Substances (L). Some Azines	229
K. DZIEWOŃSKI und T. CHOMIK. Weitere Studien über Verbindungen vom α, β -Dinaphtho- γ -pyron-Typus	241
K. DZIEWOŃSKI und E. CHOLEWA. Synthesen von Verbindungen vom 2'-Phenyl-3',4',2,3-chinolino-chinolin-Typus	251

