

heißen alkoholischen Lösung mit einer Spur blättchenförmigen Trijodids fiel indessen die ganze Masse in Form brauner Blättchen aus.

Im Kondensat befand sich neben einer öligen, nach Brom benzol riechenden Substanz nur wäßrige Bromwasserstoffsäure. Phenol war weder im Destillat, noch im Kondensat nachzuweisen.

### 313. Hans Heinrich Schlubach und Fritz Ballauf: Über das Tetraäthylammonium (II.) (2. Mitteilung über Ammonium-Radikale).

[Aus dem Chem. Labor. der Bayr. Akademie d. Wissensch in München.]

(Eingegangen am 27. August 1921.)

Von dem einen von uns<sup>1)</sup> sind einige Beobachtungen beschrieben worden, die es wahrscheinlich machten, daß bei der Elektrolyse von Tetraäthylammoniumchlorid in flüssigem Ammoniak das freie Tetraäthylammonium an der Kathode abgeschieden wird und mit blauer Farbe in Lösung geht.

Zur weiteren Untersuchung dieser blauen Lösung wurde zunächst der zur Elektrolyse dienende Apparat verbessert. Ferner wurde anstatt des Chlorids das Tetraäthylammoniumjodid als Ausgangsmaterial gewählt, da das an der Anode entwickelte Chlor bereits bei  $-70^{\circ}$  mit dem Lösungsmittel reagiert<sup>2)</sup> und durch Bildung von Ammoniumchlorid zu unerwünschten Nebenreaktionen Anlaß gibt, während nach H. Moissan<sup>3)</sup> das Jod bei der gleichen Temperatur noch nicht mit Ammoniak reagiert. Durch spektroskopische Prüfung wurde die Abwesenheit von Salzen der Alkali- und Erdalkalimetalle in dem Jodid festgestellt.

#### A. Gewinnung der blauen Form des Tetraäthylammoniums durch Elektrolyse.

Bei der Elektrolyse des Jodids treten genau die gleichen Erscheinungen an der Kathode auf, wie sie beim Chlorid bereits beschrieben wurden. Die erhaltene tiefblaue Lösung wurde in ihrem Verhalten gegen folgende Reagenzien untersucht.

Mit Jod<sup>4)</sup> tritt augenblickliche Entfärbung ein. Beim Verdampfen des Ammoniaks scheiden sich Krystalle aus, die nach dem Reinigen durch Analyse als Tetraäthylammoniumjodid identifiziert wurden.

<sup>1)</sup> B. 53, 1689 [1920].    <sup>2)</sup> a. a. O., 1692.    <sup>3)</sup> C. r. 133, 713 [1901].

<sup>4)</sup> Zu diesem Versuch wurde Tetraäthylammoniumchlorid elektrolysiert.

Läßt man die blaue Lösung zu Schwefel fließen, so geht die Farbe über blaugrün rasch in reines Gelb über. Es hinterbleibt schließlich ein fester brauner Körper, der alle Reaktionen eines wasserlöslichen Sulfides zeigt. Da man nach V. Hugot<sup>1)</sup> unter den gleichen Bedingungen aus Kaliumlösung und Schwefel glatt das Kaliumsulfid erhält, nehmen wir an, daß sich durch Addition des Schwefels an das Tetraäthylammonium das Tetraäthylammoniumsulfid,  $[(C_2H_5)_4N]_2S$ , gebildet hat. Sulfide von diesem Typ sind unseres Wissens bisher nicht bekannt geworden, wenn man von den sehr labilen Produkten absieht, die durch Addition von Schwefelwasserstoff an Alkylamine entstehen<sup>2)</sup>.

Nach diesem Verhalten gegen Schwefel erwarteten wir, daß das Tetraäthylammonium ebenfalls mit Sauerstoff reagieren würde. Wir leiteten deshalb während der Elektrolyse an der Kathode trocknen Sauerstoff ein. Die blauen Schlieren wurden zwar langsam entfärbt, aber diese Entfärbung ist, wie weiter unten auseinandergesetzt werden wird, einer anderen Ursache zuzuschreiben. Der nach Verdampfen des Ammoniaks erhaltene Rückstand hätte, wenn ein Peroxyd vorlag, mit Wasser Sauerstoff entwickeln müssen. Wir beobachteten aber keine Gasentwicklung, während ein unter den gleichen Bedingungen durchgeführter Versuch mit Kalium glatt das Kaliumsuperoxyd lieferte, das mit Wasser die berechnete Menge Sauerstoff entwickelte. In dieser Indifferenz gegen Sauerstoff erinnert das Tetraäthylammonium an die Diarylstickstoffe, die nach H. Wieland ebenfalls nicht mit Sauerstoff reagieren.

W. Schlenk<sup>3)</sup> hat gefunden, daß sich beim Zusammenbringen einer ätherischen Lösung von Phenyl-biphenyl-ke-ton-Kalium mit Dimethyl-pyron eine schöne rote Verbindung, das Dimethyl-pyron-Kalium bildet, und der eine von uns<sup>4)</sup> hat gezeigt, daß sich diese Verbindung auch in flüssigem Ammoniak glatt erhalten läßt.

Als wir nun die blaue Lösung zu 2.6-Dimethyl-pyron-(1.4) fließen ließen, fand sogleich ein Farbenumschlag in gelb statt. Nach dem Eindampfen hinterblieb ein schöner roter Körper, der in der Farbe ganz dem Dimethyl-pyron-Kalium gleicht. Unter trockenem Stickstoff aufbewahrt, ist er bei Zimmertemperatur ganz beständig; an die Luft gebracht, verschmiert er jedoch rasch zu einer bräunlichen Masse. Entsprechend der Indifferenz des Tetraäthylammoniums gegen Sauerstoff erwärmt er sich jedoch hierbei

<sup>1)</sup> C. r. 129, 388 [1899].

<sup>2)</sup> W. Peters, B. 40, 1478 [1907].

<sup>3)</sup> B. 46, 2848 [1913].

<sup>4)</sup> B. 48, 12 [1915].

nicht wie das Dimethyl-pyron-Kalium bis zur Selbstentzündung. Den gleichen Unterschied konnte W. Schlenk<sup>1)</sup> zwischen dem Triphenyl-methyl-Natrium und dem auf anderem Wege hergestellten Triphenylmethyl-tetramethylammonium beobachten.

In analoger Weise wurde mit Benzophenon ein schwach violetter Körper erhalten.

Wir haben versucht, das dem Triphenylmethyl-tetramethylammonium W. Schlenks entsprechende Triphenylmethyl-Tetraäthylammonium aus seinen beiden Komponenten in flüssigem Ammoniak zu erhalten. Wir ließen deshalb die blaue Lösung zu Triphenylmethyl, das nach der Vorschrift von H. Wieland<sup>2)</sup> hergestellt war, fließen, weiter elektrolysierten wie Tetraäthylammoniumchlorid und Triphenyl-methylchlorid gemeinsam. In keinem Falle konnten wir, auch nach Übergießen der Rückstände mit Pyridin, in dem sich nach W. Schlenk das Triphenylmethyl-Tetramethylammonium mit roter Farbe löst, irgend eine Färbung bemerken. Es ist denkbar, daß das Ammoniak mit dem Triphenylmethyl-Tetraäthylammonium in ähnlicher Weise reagiert, wie W. Schlenk<sup>3)</sup> es beim Triphenyl-methyl-Natrium beobachtet hat.

#### B. Gewinnung der farblosen Form durch Elektrolyse.

Bei der Umsetzung des Tetraäthylammoniums mit Jod war es uns aufgefallen, daß die Ausbeuten an Jodid ziemlich unabhängig davon waren, ob die Lösung tiefblau oder aber nur schwach blau gefärbt war, was bei länger durchgeführter Elektrolyse der Fall zu sein pflegte.

Da mit größter Vorsicht gearbeitet wurde, konnte eine Entfärbung durch Feuchtigkeit nicht in Betracht kommen. Wir ließen daher nach Beendigung der Elektrolyse die blaue Lösung einige Stunden bei guter Kühlung stehen, bis sie vollständig entfärbt war, und prüften nun mit Jod. Auch hier erhielten wir Jodid in guter Ausbeute.

Wir prüften nun die so hergestellte farblose Lösung mit den oben beschriebenen Reagenzien und fanden, daß sie genau die gleichen Reaktionen gibt wie die blaue Lösung.

Als ganz besonders charakteristisch möge die Reaktion mit Schwefel und 2,6-Dimethyl-pyron-(1,4) beschrieben werden.

Läßt man bei  $-70^{\circ}$  die farblose Lösung zu Schwefel fließen, der bei dieser Temperatur farblos ist, so wird die Lösung sofort hellgelb. Beim Erwärmen und Eindampfen wird sie dunkelbraun

<sup>1)</sup> B. 49, 605 [1916].

<sup>2)</sup> B. 48, 1096 [1915].

<sup>3)</sup> B. 49, 614 [1916].

und scheidet einen Körper aus, der ganz die oben beschriebenen Eigenschaften besitzt.

Mit Dimethyl-pyron wird die Lösung sofort gelbrot und scheidet den gleichen zinnroten Körper aus.

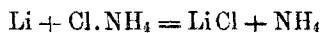
Um die Möglichkeit auszuschließen, daß die Bildung dieser Verbindungen einer anderen Ursache als der Reaktion mit dem Tetraäthylammonium zuzuschreiben ist, haben wir uns durch besondere Versuche überzeugt, daß weder das Tetraäthyl-ammonium-jodid noch Triäthylamin, das als Spaltprodukt des Tetraäthylammoniums in Betracht kam, mit Dimethyl-pyron irgendwelche Färbungen in Ammoniak geben.

Die blaue Form des Tetraäthylammoniums hat sich also in eine farblose Form umgewandelt, die ihrerseits die gleichen Reaktionen gibt.

#### C. Gewinnung der farblosen Form durch Verdrängung.

Die Entdeckung dieser farblosen Form veranlaßte uns, den von H. Moissan<sup>1)</sup> vorgeschlagenen Weg zur Gewinnung von Ammoniumradikalen erneut zu betreten.

H. Moissan hatte Lithium und Calcium in Ammoniak gelöst und mit Ammoniumchlorid umgesetzt, um so nach der Gleichung.



zum Ammonium zu gelangen.

In Übertragung dieser Methode auf das Tetraäthylammonium sollten wir zunächst die blaue Form erhalten. Da diese aber in der Farbe von der angewandten Metallammoniumlösung durchaus nicht zu unterscheiden ist, so mußte abgewartet werden, bis die Lösung sich entfärbt hatte, und diese farblose Lösung mit den gefundenen Reagenzien auf Anwesenheit von Tetraäthylammonium geprüft werden.

Als wir daher in einem besonders konstruierten Apparat bei  $-70^{\circ}$  zu einer gewogenen Menge Kalium in Ammoniak etwas mehr als die berechnete Menge scharf getrocknetes Tetraäthylammoniumchlorid zugaben und unter häufigem Umschütteln bei dieser Temperatur stehen ließen, fand nach 20—24 Stdn. Entfärbung statt. Es wurde von dem gebildeten Niederschlag abfiltriert und die Lösung mit den beschriebenen Reagenzien geprüft. Es wurden genau die gleichen Reaktionen wie mit der durch Elektrolyse erhaltenen farblosen Lösung erzielt.

<sup>1)</sup> C. r. 133. 715 [1901].

Der Beweis, daß die Lösung diese Reaktionen ihrem Gehalt an Tetraäthylammonium und nicht etwa an Kalium verdankt, war leicht zu führen. Einmal ist keine in Ammoniak farblos lösliche Form des Kaliums bekannt, was in dem Versuch seine Bestätigung fand, daß bei überschüssigem Kalium sich die Lösung auch bei sehr langem Stehen bei  $-70^{\circ}$  nicht entfärbt, und ferner konnte die eingetragene Menge Kalium im oberen Gefäß und auf dem Filter quantitativ in Form von Kaliumchlorid, vermengt mit wenig Kaliumhydroxyd, wiedergefunden werden.

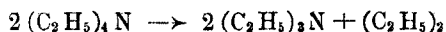
Diese Methode der Verdrängung des Tetraäthylammoniums aus seinen Salzen durch die Alkalimetalle weist vor der Methode der Gewinnung durch Elektrolyse manche Vorzüge auf. Einmal lassen sich so weit größere Mengen erhalten. Während bei der Elektrolyse nur 20—50 mg gewonnen werden konnten, gab dieses Verfahren leicht 0.5 g. Weiter wird bei dieser Methode die Zersetzung durch die Joulesche Wärme vermieden, die, wie sich gezeigt hat, schon beim Tetraäthylammonium in erheblichem Maße eintritt und bei noch empfindlicheren Ammonium-Radikalen zum vollständigen Zerfall derselben führen kann.

Wir haben versucht, ganz reines Tetraäthylammonium zu gewinnen, indem wir zu der Kaliumlösung nach und nach nur soviel Chlorid zugaben, daß gerade Entfärbung eintrat. Es hat sich aber gezeigt, daß trotzdem ein geringer Überschuß an Chlorid nicht zu vermeiden war, der bei seiner verhältnismäßig großen Löslichkeit in Ammoniak mit durch das Filter geht und so die erhaltenen Produkte verunreinigt.

Eine Trennung von diesem überschüssigen Chlorid war im Falle des Jodids leicht möglich durch einfache Umkrystallisation aus Wasser. Bei dem Sulfid hingegen fehlte uns ein Lösungsmittel, das das Chlorid ausgewaschen, das Sulfid aber unverändert gelassen hätte. Ebensowenig konnten wir bisher die Verbindung mit Dimethyl-pyron von dem anhaftenden Chlorid reinigen.

Die Beständigkeit der farblosen Form des Tetraäthylammoniums findet ihre Grenze bei der Temperatur des siedenden Ammoniaks, denn sie zersetzt sich beim Eindampfen vollständig.

Der Zerfall der blauen Form erfolgt nach der Annahme des einen von uns<sup>1)</sup> nach folgender Gleichung:



da das eine Spaltstück, das Triäthylamin, bei der Elektrolyse, leicht erhalten werden konnte.

Die durch Verdrängung hergestellte farblose Form des Tetraäthylammoniums unterliegt anscheinend einem anderen Zerfall,

<sup>1)</sup> B. 53, 1691 [1920].

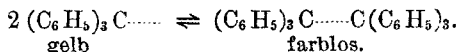
denn es konnte nach Verdampfung des Ammoniaks im Rückstand kein Triäthylamin gefunden werden. Bei einem Versuch, bei dem vorher etwas Triäthylamin zugegeben war, konnte es nach Verdampfen des Ammoniaks leicht wiedergefunden werden. Ferner wurde das Gas aufgefangen, das sich bei der Zersetzung entwickelt und eine weit größere Menge gefunden als nach obiger Gleichung zu erwarten war.

#### D. Über die Natur der farblosen Form.

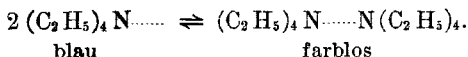
Das verschiedene Verhalten der beiden Formen bei der Zersetzung legt die Frage nahe, worin denn der Unterschied der beiden Formen besteht?

Eine Lösung von Kalium in Ammoniak entfärbt sich bei  $-33.7^{\circ}$  langsam, indem sich Kaliumamid bildet und die äquivalente Menge Wasserstoff entwickelt wird. Die analoge Amidbildung kann für die Umwandlung der blauen Form des Tetraäthylammoniums in die farblose nicht in Betracht kommen, da bei guter Kühlung während der Entfärbung kein Wasserstoff entwickelt wird.

Wir wissen, daß die Triaryl-methyle und die Diaryl-stickstoffe sich in Lösung im Gleichgewicht befinden mit ihren dimolekularen Formen, den Hexaaryl-äthanen und den Tetraaryl-hydrazinen.

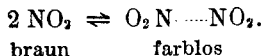


Es ist denkbar, daß ein ähnliches Verhältnis zwischen der blauen und farblosen Form des Tetraäthylammoniums besteht, das durch folgende Gleichung ausgedrückt wird:



Das Tetraäthylammonium wird bei der Elektrolyse monomolekular abgeschieden und geht ebenso wie die monomolekularen Alkalimetalle mit blauer Farbe in Lösung. Die monomolekulare Form polymerisiert sich dann allmählich zur dimolekularen Form, die infolge Verschwindens der freien Valenz nicht mehr gefärbt ist.

Einen ähnlichen Farbenunterschied finden wir bei vierwertigem Stickstoff im Stickstoffdioxid, bei dem das Gleichgewicht bei  $-50^{\circ}$  ganz nach rechts verschoben ist:



Freilich sollte es dann, wie in letzterem Falle, auch beim Tetraäthylammonium möglich sein, durch Temperatur-Erhöhung das Gleichgewicht nach links zu verschieben und also die blaue Form

wieder zu erhalten. Dies ist uns nicht gelungen, denn der Versuch endete mit dem völligen Zerfall des Tetraäthylammoniums bei der Temperatur des siedenden Ammoniaks.

Folgende Beobachtungen sind aber doch vielleicht geeignet, unsere Annahme zu stützen:

Läßt man die obere Hälfte der hellgelben Lösung, die man aus farblosem Tetraäthylammonium und Schwefel erhalten hat, sich langsam erwärmen, so färbt sie sich rasch braun, während die untere, gekühlte Hälfte, scharf abgesetzt gegen die obere, unverändert hellgelb bleibt. Ebenso färbt sich mit Dimethyl-pyron die obere, erwärmte Hälfte, rasch tiefrot, während die untere Hälfte hellrot bleibt.

Das farblose Hexaphenyl-äthan reagiert nicht z. B. mit Sauerstoff, sondern muß dazu erst in die reaktionsfähige, monomolekulare Form dissoziieren. Ebenso ist das farblose Tetraäthylammonium bei  $-70^{\circ}$  nur sehr wenig dissoziiert, bei steigender Temperatur aber, z. B.  $-40^{\circ}$ , tritt eine weitergehende Dissoziation und damit ein größerer Umsatz der monomolekularen Form mit Dimethyl-pyron ein.

Wir geben zum Schluß eine Übersicht der Reaktionen, in denen das Tetraäthylammonium in flüssigem Ammoniak dem Kalium gleicht und derjenigen, in denen es sich von ihm unterscheidet:

Reagens	Kalium	Tetraäthylammonium
Lösung in Ammoniak	blau	blau und farblos
Jod	Jodid	Jodid
Schwefel	Sulfid, rotbraun	Sulfid, braun
Sauerstoff	Peroxyd	—
Dimethyl-pyron	rote Verbindung	rote Verbindung
Acetylen	Acetylenid	—
Triphenyl-methyl	rote Verbindung <sup>1)</sup>	rote Verbindung <sup>2)</sup>

### Versuche.

A. Gewinnung der farblosen Form des Tetraäthylammoniums durch Elektrolyse.

E. C. Franklin und Ch. A. Kraus<sup>3)</sup> haben gezeigt, daß das verflüssigte Ammoniak des Handels durch einmalige Destillation

<sup>1)</sup> Nach der Methode von W. Schlenk aus Triphenyl-methylchlorid und Kalium-amalgam hergestellt.

<sup>2)</sup> Nur die analoge Verbindung mit Tetramethylammonium in Ather von W. Schlenk hergestellt.

<sup>3)</sup> Am. 23, 284 [1900].

über metallischem Natrium den Reinheitsgrad von Leitfähigkeitswasser erhält.

Wir haben daher zu unseren Versuchen das Ammoniak aus der Bombe zunächst einen mit Paraffinöl gefüllten Blasenähler und zur Vortrocknung ein 1 m langes, mit Natronkalk gefülltes U-Rohr passieren lassen, dann in dem nebenstehenden Apparat (Fig. 1) über einigen Gramm Natrium kondensiert. Von hier aus wird das Ammoniak durch Erwärmen des Gefäßes an der Luft in das eigentliche Reaktionsgefäß hinüberdestilliert, wobei ein Wattepfropf dafür Sorge trägt, daß kein Metall überspritzt.

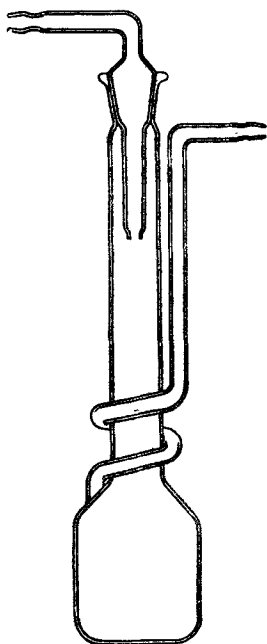


Fig. 1.

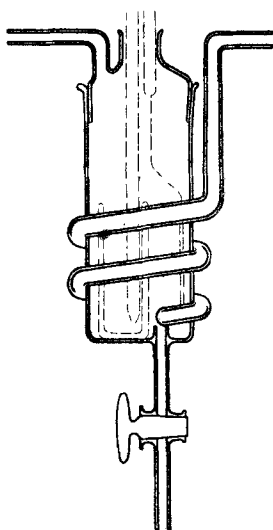


Fig. 2.

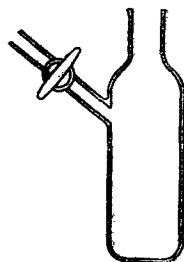


Fig. 3.

Zur Elektrolyse bedienen wir uns des nebenstehenden Apparates (Fig. 2). In dem eingeschlifften Deckel befindet sich eine Öffnung, in die mittels eines Gummistopfens die vorher gut ausgeglühte Kohleanode, sowie die in ein Glasrohr eingeschmolzene Platinkathode eingesetzt werden. Die Oberfläche der letzteren beträgt 8 qcm. Die Anode umgaben wir mit einer kleinen Tonzelle, die nach der Vorschrift von J. Tafel<sup>1)</sup> gereinigt und im Trockenschrank bei 120° gewichtskonstant getrocknet worden war. Am Boden befindet sich, 5 mm hervorstehend, ein mit Hahn versehenes Ablaufrohr.

<sup>1)</sup> B. 33, 2216 [1900].



Die Zusammensetzung des Apparates geschieht folgendermaßen: Die Tonzelle wird aus dem Exsiccator genommen und in das Gefäß eingesetzt, die Mündung des Ablaufrohres lose mit einem Stopfen verschlossen. Nun wird rasch 0.5 g gewichtskonstantes und alkalifreies Tetraäthyl-ammonium-jodid auf den Boden des Gefäßes gegeben, der Deckel eingesetzt, so daß die Anode in die Tonzelle hineinpaßt, und das Ganze mittels eines Hahnsystems bei angeschlossenem Manometer mehrfach ausgepumpt. Schließlich wurde zur Prüfung auf dichten Schluß 12 Stdn. evakuiert stehen gelassen. Es darf in dieser Zeit kein wesentliches Fallen des Manometers eintreten.

Nun wird der Apparat bis zum Deckel in eine Aceton-Kohlensäure-Mischung eingetaucht und durch die Schlange Ammoniak bis zum oberen Rand der Tonzelle verdichtet. Es wurde mit einer Stromstärke von 0.05 bis 0.1 A einige Stunden elektrolysiert. Dann wurde die Flüssigkeit durch den Hahn und einen kleinen Glaswoll-Bausch in das mittels eines Gummistopfens angesetzte Auffanggefäß (Fig. 3) fließen gelassen, das vorher ebenfalls evakuiert und gut gekühlt worden war und auf dessen Boden sich feingepulvert das Reagens befindet. In der Tonzelle bleibt etwas Ammoniak zurück, das sich beim Erwärmen durch das ausgeschiedene Jod braun färbt. Beim Ausglühen der Anode entwickeln sich lebhaft Joddämpfe, ein Zeichen, daß das Jod sich tatsächlich an der Anode abgeschieden hat.

### 1. Einwirkung auf Jod.

Die aus dem Chlorid hergestellte Lösung wurde beim Zufließen zu dem feingepulverten Jod augenblicklich entfärbt, das Jod verschwand. Nach dem Abdampfen wurde der ein wenig bräunlich gefärbte Rückstand durch Umkrystallisation aus Wasser gereinigt.

0.1152 g Sbst.: 0.1038 AgJ.

$(C_2H_5)_4N.J.$  Ber. J. 49.36. Gef. J 48.71.

### 2. Einwirkung auf Schwefel.

Da sich nach H. Moissan<sup>1)</sup> die amorphe Form des Schwefels am leichtesten in Ammoniak löst, wurde eben erhärteter, plastischer Schwefel angewandt. Beim Zufließen der Lösung findet sogleich ein Farbenumschlag statt, und schließlich wird sie rein gelb: Beim Erwärmen und Verdampfen färbt sie sich rasch dunkelbraun und hinterläßt einen Körper von der gleichen Farbe. Er wurde zur Entfernung überschüssigen Schwefels mehrmals mit trockenem Schwefelkohlenstoff gewaschen, bis nichts mehr in Lösung ging. Der braune Rückstand ist unter Feuchtigkeits-Ausschluß ganz beständig, an der Luft riecht er nach Schwefelwasserstoff. Er löst sich klar in Wasser mit gelber Farbe auf und diese Lösung zeigt alle Reaktionen eines Alkalisulfides.

<sup>1)</sup> C. r. 132, 510 [1901].

## 3. Einwirkung auf Sauerstoff.

Während der Elektrolyse wurde durch das Zuleitungsrohr ein langsamer Strom trocknen Sauerstoffs an der Kathode durchperlen gelassen. Es fand eine langsame Entfärbung der gebildeten blauen Schlieren statt. Die Lösung wurde in das Auffanggefäß fließen gelassen, das Ammoniak verdampft und der Rückstand gewogen. Das Gefäß wurde dann an eine Gasbürette angeschlossen und durch Zutropfen von Wasser durch einen Tropftrichter der Inhalt zersetzt. Es trat keine Gasentwicklung ein.

Zum Vergleich wurde unter genau den gleichen Bedingungen Kaliumjodid unter Einleiten von Sauerstoff elektrolysiert. Jede Blase entfärbte blitzartig die blaue Lösung.

0.1384 g Sbst.: 17.5 ccm  $O_2$  (17°, 760 mm, über Wasser).

$K_2O_2$ . Ber. O 14.25. Gef. O 16.70.

Der Mehrgehalt an Sauerstoff rührt, wie A. Joannis<sup>1)</sup> schon angibt, daher, daß sich unter diesen Bedingungen etwas rötliches  $K_2O_4$  bildet.

## 4. Einwirkung auf 2.6-Dimethyl-pyron-(1.4).

Beim Zufließen der Lösung zu Dimethyl-pyron geht die Farbe über Schmutziggrün in ein reines Gelbrot über. Beim Erwärmen wird die Lösung dunkelrot, und beim Verdampfen des Ammoniaks scheidet sich ein schön zinnober-roter Körper ab, der ganz dem Dimethyl-pyron-Kalium gleicht. Er wurde mit trockenem Äther ausgewaschen und unter Stickstoff aufbewahrt. Unter diesen Bedingungen ist er auch bei Zimmertemperatur ganz beständig. An der Luft verschmiert er rasch zu einer braunen Masse, ohne sich jedoch dabei wie das Dimethyl-pyron-Kalium merklich zu erwärmen. Die wäßrige Lösung reagiert stark basisch, und es konnte aus ihr durch Zusatz von Jodkalium Tetraäthyl-ammoniumjodid gewonnen werden — ein sicheres Zeichen der Anwesenheit des Tetraäthylammonium-Restes in der Verbindung.

## 5. Einwirkung auf Benzophenon.

Die Lösung wurde langsam entfärbt und blieb schließlich schwach violett gefärbt. Beim Eindampfen hinterblieben violette Krystalle. Benzophenon-Natrium ist blau, Benzophenon-Dinatrium rotviolett gefärbt.

## B. Gewinnung der farblosen Form durch Elektrolyse.

Die durch Elektrolyse erhaltene blaue Lösung wurde einige Stunden bei  $-70^0$  bis  $-50^0$  stehen gelassen, bis sie entfärbt

<sup>1)</sup> C. r. 116, 1370 [1893].

war. Die farblose Lösung wurde in ihrem Verhalten gegen Jod, Schwefel und Dimethyl-pyron geprüft.

Das Jod verschwindet augenblicklich, und die Lösung hinterläßt krystallinisches Jodid. Mit Schwefel färbt sich die Lösung augenblicklich hellgelb. Nach dem Eindampfen hinterblieb ein brauner Körper, der alle oben beschriebenen Eigenschaften zeigte.

Durch Dimethyl-pyron wird die Lösung augenblicklich gelbroth gefärbt, es hinterbleibt ein zinnoberroter Körper.

C. Gewinnung der farblosen Form durch Verdrängung.

Zur Umsetzung wurden Tetraäthyl-ammoniumchlorid und Kalium gewählt, da Kaliumchlorid in Ammoniak sehr schwer löslich ist.

Das angewandte Chlorid war nicht ganz rein, wie folgende Bestimmungen zeigen:

0.2110 g Sbst.: 0.1680 g AgCl. — 0.2026 g Sbst.: 0.1606 g AgCl. —  
0.2050 g Sbst.: 0.1608 g AgCl.

$(C_2H_5)_4N.Cl.$  Ber. Cl 21.40. Gef. Cl 19.7, 19.6, 19.4.

Es ist äußerst hygroskopisch und wurde stets im Vakuum zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Der Apparat, dessen wir uns zur Umsetzung bedienten, wird durch umstehende Skizze wiedergegeben (Fig. 4).

Das Ammoniak wird durch das Schlangenrohr eingeleitet und im oberen Gefäß bis zur Einmündungsstelle des Rohres kondensiert. Das Gefäß enthält dann etwa 55 ccm Ammoniak. Es ist nach unten durch einen eingeschliffenen Stempel abgeschlossen, der von oben bewegt werden kann. Er ist hohl, enthält im oberen Teil ein Loch und dient so zugleich als Abdampfleitung. Nachdem das Ammoniak, das in der üblichen Weise vorgereinigt ist, kondensiert war, wurde es zum Sieden erwärmt und durch den Gasstrom jeder im Apparat und angeschlossenen Manometer noch befindliche Stickstoff vertrieben. Nun wurde wieder abgekühlt und erwärmt, bis das Manometer einen schwachen Überdruck zeigte, die obere Öffnung, die vorher durch einen Gummistopfen verschlossen war, geöffnet, rasch die unter Xylol gewogene Menge Kalium eingeworfen und die Öffnung durch Einsetzen des Hornes verschlossen. Dieses Horn war vorher mit der berechneten Menge Tetraäthyl-ammoniumchlorid zur Gewichtskonstanz getrocknet, mit Stickstoff gefüllt und durch eine Gummikappe verschlossen. Nun wird der ganze Apparat durch Einsenken in ein großes, mit Aceton-Kohlensäure gefülltes Dewar-Gefäß ( $8 \times 30$  cm innen) auf  $-70^\circ$  abgekühlt und durch Vergleich des gefundenen Ammoniak-Dampfdrucks bei der abgelesenen Temperatur mit den in der Tabelle von A. Stock<sup>1)</sup> angegebenen Werten festgestellt, daß außer dem durch das Horn eingeführten Stickstoff keine wesentlichen Mengen fremder Gase zugegen sind.

<sup>1)</sup> B. 54, 1119 [1921].

Das Salz wird durch Drehen des Hornes und Klopfen in die tiefblaue Lösung eingetragen und die Lösung unter häufigem Umschütteln bei  $-70^{\circ}$  stehen gelassen. Nach 20–24 Stdn. war sie entfärbt. Nun wird mit den Fingern die Stelle, an der der Stempel in das Ablaufrohr eingeschliffen ist, solange schwach erwärmt, bis sich der Stempel von oben drehen läßt, wieder abgekühlt und vorsichtig gelüftet. Die Lösung fließt sogleich durch das Filter in das untere Gefäß ab, das vor Beginn des Versuches evakuiert war.

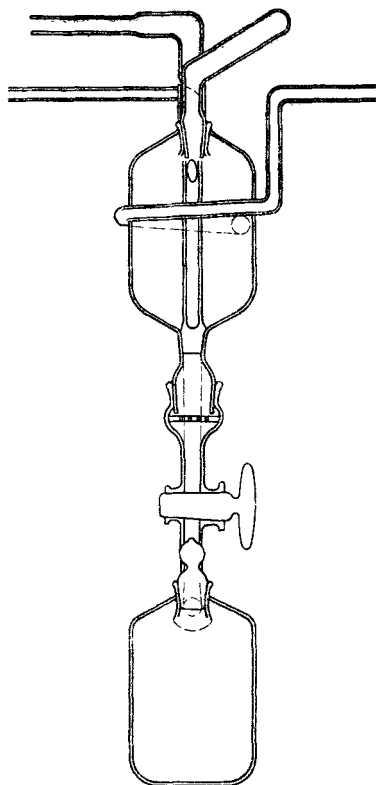


Fig. 4.

Besondere Vorsicht erheischt die Zusammensetzung des Filters. Die untere Schliff-Fläche des oberen Einsatzes ist gerade so bemessen, daß zwischen ihr und der kleinen Filterplatte aus Porzellan noch ein über der Flamme getrocknetes Filtrierpapier-Blättchen fest eingeklemmt werden kann, wenn der seitliche Schliff fest schließt. Die ganze Vorrichtung wird ebenso wie das Horn und der unten befindliche Glasstöpsel durch übergeschobene und festgebundene Gummihülsen sowohl gegen Aufspringen infolge inneren Überdruckes als auch gegen Eindringen von Aceton bei innerem Unterdruck gesichert.

In das untere Gefäß ist vor dem Versuch die fein gepulverte Substanz gegeben, mit der die Lösung reagieren soll, und das Gefäß evakuiert.

Während der ganzen Operation darf der Druck am Manometer nicht wesentlich unter den Dampfdruck des Ammoniaks bei der entsprechenden Temperatur fallen. Andernfalls hat eine Wasserstoff-Entwicklung stattgefunden — ein Zeichen, daß nicht genügend gekühlt worden war.

### 1. Einwirkung auf Jod.

Beim Einfließen der Lösung verschwand das Jod rasch. Der etwas braune Rückstand wurde durch Umkrystallisation aus Wasser gereinigt.

0.1982 g Sbst.: 0.1846 g AgJ. — 0.2185 g Sbst.: 0.2941 g  $\text{CO}_2$ , 0.1523 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}\cdot\text{J}$ . Ber. J 49.36, C 37.35, H 7.84.  
 Gef. „ 50.34, „ 36.72, „ 7.80.

Das auf dem Boden des oberen Gefäßes und auf dem Filter befindliche Kaliumchlorid wurde bestimmt:

0.7349 g  $K_2SO_4$ , 0.4907 g  $K_2SO_4$ , 0.7896 g  $K_2SO_4$ .

Angewandt K 0.3330 g, 0.2222 g, 0.3560 g. Gef. 0.3297 g, 0.2202 g, 0.3543 g.

Zur Kontrolle wurde auch im unteren Gefäß der Kaliumgehalt bestimmt: 0.0020 g  $K_2SO_4$ .

Angewandt K 0.2576 g. Gef. K 0.0009 g.

Diese Spur Kalium ist darauf zurückzuführen, daß das Kaliumchlorid doch nicht ganz unlöslich in Ammoniak ist. Man könnte vielleicht einwenden, daß die Reaktionen dieser Spur Kalium zuzuschreiben sind. Dem widerspricht das Ergebnis der Versuche mit dem durch Elektrolyse gewonnenen Tetraäthylammonium, bei dem überhaupt kein Alkalimetall zugegen ist; weiter ist keine in Ammoniak farblos lösliche Form des Kaliums bekannt; endlich liegen die Ausbeuten an Jodid und Sulfid, die bei diesen Versuchen erhalten wurden, in einer ganz anderen Größenordnung, als es die Spuren Kalium erlauben würden.

## 2. Einwirkung auf Schwefel.

Der Schwefel ist bei  $-70^{\circ}$  farblos. Trotzdem färbt sich die Lösung sogleich hellgelb. Bei vorsichtigem Erwärmen wird sie rasch dunkelbraun, und es hinterbleibt beim Abdampfen ein brauner Körper. Er wurde mit trockenem Schwefelkohlenstoff solange gewaschen, bis kein Schwefel mehr in Lösung ging, im Stickstoff-Strom getrocknet, auf eine Filtriervorrichtung und in ein Wäggläschen nach W. Schlenk<sup>1)</sup> gebracht und analysiert.

0.1250 g Sbst.: 0.0300 g  $BaSO_4$ . — 0.3694 g Sbst.: 0.1184 g  $BaSO_4$ . — 0.2188 g Sbst.: 0.0592 g  $BaSO_4$ .

Hieraus berechnet sich ein Gehalt von 3.3, 4.4, 3.7 % Schwefel, während die Formel  $[(C_2H_5)_4.N]_2S$  10.96 % Schwefel verlangt.

Die Substanz war stark mit dem Chlorid verunreinigt, wie eine qualitative Prüfung zeigte.

## 3. Einwirkung auf 2.6-Dimethyl-pyron-(1.4).

Die Lösung färbt sich sogleich gelbrot. Beim Erwärmen geht sie über rosa in dunkelrot über. Beim Abdampfen hinterbleibt ein schön zinnoberröter Körper. Er wird durch mehrmaliges Waschen von überschüssigem Dimethyl-pyron befreit und in der beim Schwefel angegebenen Weise zur Analyse gebracht. Auch hier ergab sich eine starke Verunreinigung mit Chlorid, die mangels eines geeigneten Lösungsmittels nicht entfernt werden konnte.

<sup>1)</sup> B. 46, 2844 [1913].

Um die Möglichkeit auszuschließen, daß die rote Substanz durch Einwirkung des Tetraäthyl-ammoniumsalzes oder des Triäthylamins, das als Spaltprodukt in Betracht kommt, sich bildet, wurden folgende Versuche gemacht. Es wurde in das obere Gefäß Tetraäthyl-ammoniumjodid gegeben, in gewöhnlicher Weise Ammoniak darüber kondensiert und die Lösung zu Dimethyl-pyron fließen gelassen. Es konnte keinerlei Färbung bemerkt werden. Das Amin löst sich erst in der Wärme in Ammoniak, bei  $-70^{\circ}$  ist es sehr schwer löslich. Auch diese Lösung gab mit Dimethyl-pyron keine Färbung. Nach Verdampfen des Ammoniaks konnte ein großer Teil des angewandten Amins im unteren Gefäß leicht wiedergefunden werden.

#### 4. Einwirkung auf Triphenyl-methyl.

Triphenyl-methyl, nach der Vorschrift von H. Wieland<sup>1)</sup> dargestellt, wurde unter Stickstoff in das untere Gefäß gegeben. Beim Zufließen und Verdampfen der Lösung konnte keinerlei Veränderung bemerkt werden. Der Rückstand wurde mit Pyridin übergossen, in dem sich nach W. Schlenk<sup>2)</sup> das Triphenylmethyl-Tetramethylammonium mit roter Farbe löst. Auch hierbei trat keine Färbung auf. Als wir darauf nach Verdampfen des Pyridins im Vakuum den Rückstand in Benzol lösten, erhielten wir die bekannte gelbe Lösung des Triphenyl-methyls, die sich beim Schütteln entfärbte.

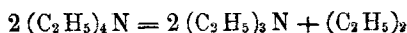
#### 5. Die Zersetzung des Tetraäthylammoniums.

Um zunächst festzustellen, ob sich die farblose Form des Tetraäthylammoniums nicht in fester Form erhalten ließe, wurde der im unteren Gefäß nach Abdampfen des Ammoniaks erhaltene feste Rückstand untersucht. Eine Analyse ergab, daß unverändertes Tetraäthyl-ammoniumchlorid, wahrscheinlich in Verbindung mit Ammoniak, vorlag:

0.2862 g Sbst.: 0.5776 g CO<sub>2</sub>, 0.3038 g H<sub>2</sub>O. — 0.1600 g Sbst.: 15.6 ccm N (20°, 757 mm).

(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> N.Cl.	Ber. C 57.97, H 12.16, N 8.46.
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> N.Cl + 1/2 NH <sub>3</sub> .	„ „ 55.13, „ 12.44, „ 12.06.
	Gef. „ 55.06, „ 11.88, „ 11.31.

Das Tetraäthylammonium war demnach bei der Temperatur des siedenden Ammoniaks bereits vollständig in gasförmige Produkte zerfallen. Es war daher ein größeres Gasvolumen zu erwarten, als es nach der Gleichung:



<sup>1)</sup> B. 48, 1096 [1915].    <sup>2)</sup> B. 49, 604 [1916].

möglich ist. Orientierende Versuche bestätigten die Richtigkeit dieser Folgerung.

Um die Gase aufzufangen, wurde an das Manometer ein in ein kleines Gefäß mit Quecksilber endendes Rohr angeschlossen. Das Gefäß selbst stand am Boden einer mit ausgekochtem und angesäuertem Wasser gefüllten Wanne. In einer übergestülpten Bürette wurden die Gase aufgefangen. Vor jedem Versuch wurde der ganze Apparat durch Ammoniak vollständig von anderen Gasen entleert, was an der Gasbürette kontrolliert wurde.

Es wurden so gefunden:

I. Angewandt Kalium: 0.3360 g.

Durch Titration im oberen Gefäß gefunden Hydroxyd:

24.8 ccm  $\frac{1}{5}$ -H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 0.1939 g K.

Also umgesetzt Kalium: 0.1421 g, entspr. 0.4732 g Tetraäthylammonium.

Erhalten Gas: 168.2 ccm bei 15° und 760 mm, Wassersäule 140 mm; reduziert: 154.6 ccm. 0.4732 g Tetraäthylammonium müßten bei Zerfall nach obiger Gleichung 40.8 ccm geben; gef. 154.6 ccm.

II. Angewandt: 0.3560 g K.

Gefunden oben: 0.7896 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, entspr.: 0.3543 g K.

Davon Chlorid: 0.6816 g AgCl, entspr.: 0.1686 g Cl, entspr.: 0.1860 g K.

„ Hydroxyd: 19.6 ccm  $\frac{1}{5}$ -H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, entspr.: 0.1533 g K.

0.1860 g K entspr. 0.6192 g Tetraäthylammonium, entspr.: 53.3 ccm

Butan.

Erhalten Gas: 195.6 ccm bei 754 mm und 22° über Wasser; reduziert: 175.3 ccm. Ber. 53.3 ccm. Gef. 175.3 ccm.

### 314. Hans Heinrich Schlubach und Fritz Ballauf: Über das Ammonium (3. Mitteilung über Ammonium-Radikale).

[Aus d. Chem. Labor. d. Bayr. Akademie d. Wissensch. in München.]

(Eingegangen am 27. August 1921.)

Das Problem, freies Ammonium zu gewinnen, ist ebenso alt wie die Entdeckung der Alkalimetalle. Als es H. Davy<sup>1)</sup> im Jahre 1808 gelungen war, die Metalle Kalium und Natrium herzustellen, hat er sogleich versucht, auf ähnlichem Wege zum Ammonium zu gelangen. Gleichzeitig mit ihm arbeitete J. J. Berzelius in derselben Richtung<sup>2)</sup>; aber nach zwei Jahren faßt er das Resultat seiner und H. Davys Bemühungen in den Worten zusammen<sup>3)</sup>: »Es wäre zwecklos, hier alle vergeblichen Versuche

<sup>1)</sup> Gilb. Ann. 31, 150 [1809].

<sup>2)</sup> Gilb. Ann. 36, 262 [1810].

<sup>3)</sup> Gilb. Ann. 37, 438 [1811].