

Elektronen für die Außenschale eines Edelgases mit der von Stoner angenommenen Einteilung vollkommen überein, wenn man von einer weiteren Teilung in drei Untergruppen absieht. Ein merklicher Unterschied in der Bindungsfestigkeit der in n_2 -Bahnen gebundenen Valenzelektronen ist jedoch nicht vorhanden und tritt erst später auf, wenn die Gruppe einer inneren Schale angehört. Um die chemischen Eigenschaften in der Tabelle möglichst klar und übersichtlich zum Ausdruck zu bringen, wird daher auf eine solche, hier sehr leicht zu Mißverständnissen führende, weitere Unterteilung der Valenzelektronen in drei Gruppen verzichtet (Tab. 3). Die Elektronenzahl der durch die Quantenzahlen n und k charak-

Tabelle 3.

	1 ₁	2 ₁ 2 ₂	3 ₁ 3 ₂ 3 ₃	4 ₁ 4 ₂ 4 ₃ 4 ₄	5 ₁ 5 ₂ 5 ₃ 5 ₄ 5 ₅	6 ₁ 6 ₂
2 He	2					
10 Ne	2	2 6				
11 Na			1			
12 Mg			2			
13 Al			2 1			
— —			— —			
18 Ar	2	2 6	2 6			
19 K			2 6	1		
20 Ca			2 6	2		
— —			— —	—		
30 Zn			2 6 10	2		
— —			— —	—		
36 Kr	2	2 6	2 6 10	2 6		
37 Rb				2 6	1	
38 Sr				2 6	2	
— —				— —	—	
49 In				2 6 10	2 1	
50 Sn				2 6 10	2 2	
51 Sb				2 6 10	2 3	
52 Te				2 6 10	2 4	
53 J				2 6 10	2 5	
54 X	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 6	
55 Cs				2 6 10	2 6	1
56 Ba				2 6 10	2 6	2
— —				— —	— —	—
81 Tl				2 6 10 14	2 6 10	2 1
82 Pb					2 6 10	2 2
83 Bi					2 6 10	2 3
— —					— —	—
86 Em	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 6

terisierten Gruppen ist $2(1, 3, 5, 7, \dots) = 2(2k-1)$. Die Zahl der dem Kern sehr nahe kommenden Elektronen ist nach Stoner erheblich reduziert. Durch die Fortlassung der Stonerschen, für die chemischen Eigenschaften bedeutungslosen, weiteren Unterteilung tritt die Einschlebung von zehn Elementen in den großen Perioden, von 14 neuen Elementen bei den seltenen Erden, besonders deutlich hervor. Die vorliegende Untersuchung zeigt, daß man auch auf rein chemischer Grundlage zu der Stonerschen Anordnung der Elektronen gelangt.

[A. 110.]

Über den Einfluß einiger lyophiler Kolloide auf die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen.

Von E. SAUER und W. DIEM.

(Eingeg. 12. Mai 1926.)

Laboratorium für anorganische Chemie und anorganisch-chemische Technologie der Techn. Hochschule Stuttgart.

Bei der Untersuchung organischer Kolloide, besonders solcher, die bei der Berührung mit Wasser starke

Solvatisierung zeigen, wie z. B. Gummiarabicum und Gelatine, wird man die Beobachtung machen, daß verschiedene analytische Reaktionen in ihrer Empfindlichkeit beeinträchtigt werden, wenn nicht gar ihr Zustandekommen vollständig unterdrückt wird.

So wird der Nachweis geringer Mengen von Eisen und Kupfer in Lösungen von Gelatine behindert; man kann sich in diesen Fällen natürlich damit helfen, daß man die organische Substanz verascht und die betreffenden Metalle im Rückstand nachweist. Recht störend wird es aber empfunden, daß sich bei der Titration von Säuren und Basen der Umschlagpunkt mancher Indicatoren verschiebt.

Es liegt nahe, für dieses Verhalten die spezifischen Eigenschaften der betreffenden Kolloide, also in erster Linie Adsorptionswirkungen oder erhöhte Viscosität verantwortlich zu machen. Gelegentliche Beobachtungen zeigten jedoch in einzelnen Fällen, daß hier durchaus nicht eine einheitliche Ursache zugrunde liegt; es schien daher wünschenswert, charakteristische Vorgänge dieser Art näher zu verfolgen.

Die Literatur, welche über die Beteiligung von Kolloiden bei chemischen Reaktionen im allgemeinen handelt, ist zwar sehr umfangreich — hier sind vor allem die Untersuchungen von Bredig und Mitarbeitern über Katalyse, sowie die Arbeiten von C. Paal und seinen Schülern zu nennen — aber sie steht in keinem unmittelbaren Zusammenhang mit unserem Thema, das an und für sich von selbst verlaufende Reaktionen fordert, während dort die verwendeten Kolloide selbst Träger oder Vermittler der Reaktion sind.

Eine Arbeit von Pearce und O'Leary¹⁾, die teilweise ebenfalls das vorliegende Thema behandelt, erschien erst nach Fertigstellung unserer Versuche; wir werden noch auf dieselbe zurückkommen.

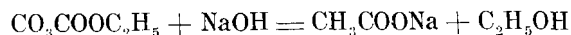
Bei den nachfolgenden Versuchen wurden als Kolloide Gelatine und Gummiarabicum gewählt, also je ein Vertreter der hydrophilen Kolloide animalischer und vegetabilischer Herkunft, die sich beide durch bedeutende Schutzwirkung auszeichnen.

Die Ausführung der mit starken Farbenänderungen verbundenen Reaktionen auf Eisen mit Hilfe von Ferrocyanalkalium, Rhodankalium, Salicylsäure u. a. ergab in Gegenwart der genannten Kolloide bemerkenswerte Erscheinungen. Doch machte sich gleichzeitig der Mangel geeigneter Methoden geltend, um den Unterschied im Farbton und in der Reaktionsgeschwindigkeit dieser schnell ablaufenden Vorgänge mit und ohne Zusatz von Schutzkolloiden festzulegen.

Wir wählten daher zur Untersuchung solche Vorgänge, die sich infolge geringerer Reaktionsgeschwindigkeit bequem verfolgen ließen; als besonders geeignet erwiesen sich für diesen Zweck Esterverseifungen, da diese Reaktionen von andern Gesichtspunkten aus schon mehrfach untersucht wurden, und daher Vergleichszahlen zur Verfügung stehen.

Die Äthylacetatverseifung.

Trifft man die Bedingungen so, daß bei der Reaktion



Natronlauge im Überschuß vorhanden ist, so ergibt sich für die Geschwindigkeit der Reaktion die bekannte Gleichung:

$$(-) \frac{dc}{dt} = Kc(C - C_\infty) \quad (1)$$

¹⁾ J. Physical. Chem. 28, 51–54, C. 95, I, 1622 [1924].

und hieraus durch Integration die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante K zu

$$K = \frac{1}{C(t_2 - t_1)} \ln \frac{c_2(c_1 - c_\infty)}{c_1(c_2 - c_\infty)} \quad (2)$$

Es bedeutet c_1 , c_2 , c_∞ die Konzentration der Natronlauge bei den Zeiten t_1 , t_2 und t_∞ , d. h. am Ende der Reaktion.

Durch die Bestimmung von K in Lösungen ohne Kolloidzusatz und in solchen mit Kolloidzusatz und durch Vergleichung der so ermittelten Werte erhält man ein zahlenmäßiges Bild von dem Einfluß der Kolloide auf die Esterverseifung.

Versuchstechnik:

Die Geschwindigkeit der Verseifung wurde im Thermostaten bei 30,00° ($\pm 0,03^\circ$) gemessen.

Die Konzentration der Reaktionskomponenten im Reaktionsgemisch betrug für Natronlauge $c = 0,05$, für Äthylacetat $c = 0,04$.

Die Ermittlung der Konzentration der Natronlauge c_1 , c_2 , c_∞ erfolgte durch Entnahme einer Probe des Reaktionsgemisches, Einfließenlassen derselben in ein vorgelegtes Quantum Salzsäure und Rücktitration des Säureüberschusses mit Barytlauge.

Ist H die Anzahl von Kubikzentimetern Barytlauge, welche dem vorgelegten Quantum Salzsäure entsprechen, M die Anzahl Kubikzentimeter Barytlauge, welche der überschüssigen Salzsäure nach Zugabe von V ccm ($= 10$ ccm) des Reaktionsgemisches äquivalent sind, so ist $H - M = T$ (Anzahl Kubikzentimeter Natronlauge des titrierten Quantums des Reaktionsgemisches).

Die Konzentration der Natronlauge c_1 , c_2 und c_∞ ergibt sich dann zu:

$$c_1 = \frac{T_1}{V} N, \quad c_2 = \frac{T_2}{V} N, \quad c_\infty = \frac{T_\infty}{V} N.$$

Hierin bedeutet N die Normalität der Barytlauge.

Die Gleichung (2) kann man daher, um sie der Versuchstechnik möglichst anzupassen, unter Berücksichtigung obiger Beziehungen und unter Benutzung der dekadischen an Stelle der natürlichen Logarithmen in folgende Form fassen:

$$K = \frac{2,303 \cdot 60 \cdot V}{T_\infty(t_2 - t_1) N \cdot F} \log \frac{T_2(T_1 - T_\infty)}{T_1(T_2 - T_\infty)} \quad (3)$$

In dieser Gleichung bedeutet F den Faktor der Barytlauge, die Zahl 60 erscheint wegen Umrechnung der Sekunden in Minuten, da die Zeiten t_2 und t_1 in Sekunden angegeben sind.

Zur Herstellung des Reaktionsgemisches wurden 50 ccm Natronlauge von der Konzentration $c = 0,2$ und 25 ccm Äthylacetatlösung von der Konzentration $c = 0,3$ zu 125 ccm Wasser hinzugegeben, kräftig umgeschüttelt und nach einigen Minuten 10 ccm des Reaktionsgemisches in vorgelegte Salzsäure pipettiert, wobei eine Stoppuhr in Gang gesetzt wurde.

Bei Gegenwart der Kolloide wurde das Reaktionsgemisch so hergestellt, daß an Stelle der 125 ccm Wasser 100 ccm einer Kolloidlösung von bekanntem Gehalt zugesetzt wurden. Die an obigem Volumen fehlenden 25 ccm wurden durch Wasser und Natronlauge ersetzt.

Da sich der Wert für T_∞ in dem kolloidhaltigen Reaktionsgemisch nur sehr schwer bestimmen ließ — infolge der verminderten Geschwindigkeit erstreckte sich die Ermittlung von T_∞ in solchen Lösungen über mehrere Tage hin — so wurde der Wert von T_∞ in den Null-Lösungen, wo er bequem festgestellt werden konnte, als T_∞ für die kolloidhaltigen Lösungen in Rechnung gesetzt. Dazu mußten jedoch die Kolloidlösungen, welche durchweg leicht sauer reagierten, neutralisiert werden, was durch den oben erwähnten Laugenzusatz erreicht wurde.

Sämtliche Ausgangsflüssigkeiten befanden sich in einem zweiten Thermostaten von der gleichen Temperatur. Außerdem wurde bei den Solen darauf geachtet, eine möglichst gleiche thermische Vorgeschichte zu erzielen.

Bestimmung der Nullkonstanten:

Der Wert von K ergab sich in den Null-Lösungen als Mittel mehrerer Versuchsreihen zu: $K = 8,25$.

Nachfolgend sei eine Versuchsreihe als Beleg angeführt:

Tabelle 1.

Reaktionsgemisch	$t_2 - t_1$	T ccm NaOH	K	K_M
125 ccm H ₂ O	107,0	3,93	8,31	8,23
50 „ n/5 NaOH	258,0	3,17	8,21	
25 „ Esterlösung	450,0	2,63	8,23	
	588,0	2,39	8,22	
	731,5	2,23	8,20	
	833,0	2,11	8,21	

Temp.: 30,02°. $T = 1,55$, $N = 1/20$, $F = 1,071$.

Äthylacetatverseifung in Gegenwart von Gelatine.

Die Versuche wurden unter Zusatz von 1—10% Gelatine in der oben geschilderten Weise durchgeführt, die Zusammensetzung der Reaktionsgemische und die erhaltenen Werte für K sind aus Tabelle 2—5 ersichtlich.

Tabelle 2—4.

Temperatur: 30,01°, $T_\infty = 1,55$.

Reaktionsgemisch	$t_2 - t_1$	T ccm NaOH	K	K_e
Gelatinegehalt: 1 0/10				
52 ccm n/5 NaOH	—	6,43	—	8,12
23 „ H ₂ O	73,5	5,22	7,69	
100 „ Gel. 2 0/10	144,0	4,56	7,01	
25 „ Esterlösung	209,0	4,10	6,89	
	289,5	3,76	6,38	
	365,0	3,49	6,17	
	474,5	3,25	5,67	
Gelatinegehalt: 4 0/10				
58 ccm n/5 NaOH	—	7,16	—	5,04
17 „ H ₂ O	103,5	5,94	4,62	
100 „ Gel. 8 0/10	202,0	5,23	4,07	
25 „ Esterlösung	300,5	4,56	3,91	
	432,0	4,22	3,46	
	584,0	3,88	3,25	
	745,0	3,71	2,84	
Gelatinegehalt 8 0/10				
65 ccm n/5 NaOH	—	7,18	—	2,40
10 „ H ₂ O	118,0	6,41	2,05	
100 „ Gel. 16 0/10	214,5	6,03	1,82	
25 „ Esterlösung	345,0	5,74	1,50	
	478,5	5,47	1,36	
	538,5	5,12	1,35	
	709,0	5,04	1,27	

Die bei den Messungen verwendete Gelatine war ein elektromotisch gereinigtes Präparat, dessen Aschegehalt 0,088, dessen Wassergehalt 13,60% betrug. Der in den Tabellen angeführte Gehalt an Gelatine bezieht sich auf das lufttrockene Präparat.

Diskussion der Ergebnisse.

Aus obigen Werten geht eindeutig hervor, daß die Esterverseifung durch die Gegenwart der Gelatine eine sehr starke Hemmung erleidet. Das Verhältnis der Gelatinekonzentration zu der Konstanten der Reaktionsgeschwindigkeit ist in Tabelle 5 und Fig. 1 wiedergegeben.

Tabelle 5.

K_e :	8,25	8,13	7,07	4,99	3,33	2,42	1,44
% Gelatine:	0	1	2	4	6	8	10

Weiterhin ist bemerkenswert, daß die Konstante K in allen Versuchsreihen durchweg einen fallenden Gang aufweist. Die Ursache dieses Ganges wurde in der Abspaltung von Ammoniak aus der Gelatine erkannt, eine Einwirkung, welche die Gelatine durch die vorhandene Natronlauge erfährt.

Das gebildete Ammoniak läßt sich in der gelatinehaltigen Lösung mit Neßlers Reagens nicht direkt nachweisen, da die Gelatine diese empfindliche Reaktion auf Ammoniak stark hemmt; wohl aber dann, wenn man durch das Reaktionsgemisch einen ammoniakfreien Luftstrom durchleitet und diesen eine Lösung von Neßlers Reagens passieren läßt. Das Reagens färbt sich gelblich; bei längerem Durchleiten fällt der bekannte Niederschlag aus.

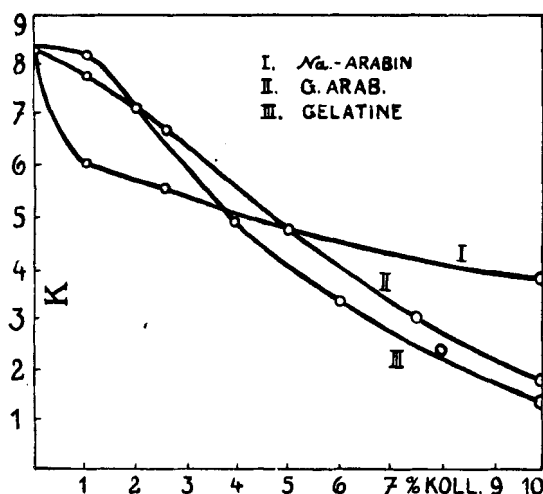


Fig. 1.

Damit ist ohne weiteres der Gang der Konstanten verständlich: der eigentliche Vorgang, die Esterverseifung, wird durch einen zweiten überlagert, der ebenfalls Natriumhydroxyd verbraucht, jedoch ein basisches Endprodukt, Ammoniumhydroxyd liefert, das eine weit geringere Dissoziation besitzt, als Natriumhydroxyd. Da aber die Verseifungsgeschwindigkeit des Esters proportional dem Dissoziationsgrad der Basen ist, so muß unbedingt eine Verlangsamung der Reaktion eintreten und zwar in dem Maße, wie sich Ammoniak bildet.

Zu Beginn der Reaktion findet wohl noch keine Ammoniakabspaltung statt, auf jeden Fall ist sie äußerst gering. Man kann daher den wahren Wert der Konstanten durch Extrapolation ermitteln.

Die so gefundenen Werte sind in den Tabellen mit der Bezeichnung K_0 aufgeführt. Sie stellen also den tatsächlichen Wert der Konstanten der Reaktionsgeschwindigkeit in Gegenwart von Gelatine vor.

Versucht man die Abhängigkeit der Geschwindigkeitsdepression von der zugesetzten Gelatinemenge in Form einer Gleichung auszudrücken, so kann man dieses Verhältnis innerhalb des beobachteten Konzentrationsintervalls in erster Annäherung durch die Gleichung:

$$K_0 - K = bc^d \quad (4)$$

wiedergeben. Hierin bedeutet $K_0 - K$ den Rückgang der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten; c die Gelatinekonzentration; b ($= 0,94$) und d ($= 0,873$) sind Konstanten.

Zur Berechnung der Formel wurden die aus der K/c -Kurve interpolierten Werte benutzt. Folgende Tabelle zeigt die annähernde Konstanz von b .

Tabelle 6.

c:	2	3	5	7	8	10%
b:	0,92	0,95	1,00	0,97	0,97	0,91

Ursachen der Reaktionshemmung.

Viscosität. Durch den Zusatz von Gelatine wird die innere Reibung des Reaktionsgemisches stark erhöht. Die nachfolgenden Viscositätsmengen dienten dazu, einen eventuell bestehenden Zusammenhang zwischen Viscosität und Reaktionshemmung nachzuweisen.

Die Ermittlung der inneren Reibung erfolgte mit Hilfe von Viscosimetern nach Ostwald. In Tabelle 7 und Fig. 2 sind die Viscositätswerte aufgeführt:

Tabelle 7.

Zusammensetzung der Lösung	Ausflußzeit in $\frac{1}{10}$ Sek.	Viscosität auf die Nulllösung bezogen
Wasser	35,0	—
Reaktionsgemisch: ohne Gelatine	36,5	1,000
" + 10/100 Gelatine	67,3	1,844
" + 20/100 "	79,3	2,173
" + 40/100 "	138,7	4,348
" + 60/100 "	275,9	7,559
" + 80/100 "	413,5	11,330
" + 100/100 "	879,0	24,080

Während nun die jeweilige Konstante der Reaktionsgeschwindigkeit für eine bestimmte Versuchsreihe deutlich einen fallenden Gang aufweist, trifft dies für die Viscosität nicht zu, dieselbe bleibt vielmehr unverändert. Daraus ist zu schließen, daß ein Zusammenhang zwischen Viscosität und Reaktionshemmung nicht besteht.

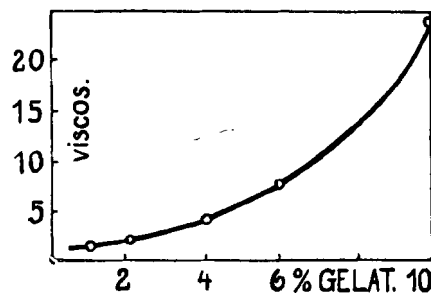


Fig. 2.

Chemische Bindung von Natriumhydroxyd. Eine andere mögliche Ursache der Geschwindigkeitsdepression könnte man in der amphoteren Natur der Gelatine erblicken, und die Herabsetzung der Verseifungsgeschwindigkeit wäre so zu erklären, daß bei der titrimetrischen Bestimmung von T_1 , T_2 usw. nicht die aktive, für die Geschwindigkeit allein maßgebende Konzentration an Natriumhydroxyd bestimmt wird, sondern die gesamte Natriumhydroxydkonzentration.

Die Verhältnisse liegen nun so: Beim Versetzen der Natronlauge mit Gelatine findet momentan die Bildung von sogenanntem Natriumglutinat statt.

Gibt man jetzt Ester hinzu, so spielt sich die Verseifung infolge der Verringerung der Natriumhydroxydkonzentration langsamer ab. Durch Titration beim Zeitpunkt t_1 findet man jedoch eine Natriumhydroxydkonzentration c_1 , welche die Summe der bei diesem Zeitpunkt noch aktiv vorhandenen und der an die Gelatine gebundenen, inaktiven Natronlauge vorstellt.

Nehmen wir an, dieser beobachtete Wert von c_1 entspräche der tatsächlich vorhandenen aktiven Natriumhydroxydkonzentration, dann müßte beim Zeitpunkt t_2 eine Natriumhydroxydkonzentration c_2 gefunden

werden, welche kleiner wäre als die beobachtete Konzentration c_2 , da die Verseifung, entsprechend dem größeren Wert von c_1 , rascher verlaufen müßte, als sie tatsächlich vor sich geht.

Ganz ähnlich würden wir beim Zeitpunkt t_3 einen größeren Verbrauch an Natronlauge erwarten, d. h. ein kleineres c_3 usf.

Diese Tatsache, daß der beobachtete Wert von dem jeweiligen c_2 größer ist als der tatsächlich zu erwartende, wirkt sich in der Gleichung (2) so aus, daß K kleiner wird, die Geschwindigkeit verlangsamt erscheint.

Der Differenzbetrag von dem jeweils beobachteten c_2 und dem tatsächlich zu erwartenden c_2 müßte stets konstant sein und er bedeutet offenbar nichts anderes als die an die Gelatine gebundene Natriumhydroxydmenge.

Dieser Differenzbetrag läßt sich aus Gleichung (3) ermitteln. Setzen wir nämlich, wie eben geschildert, die Konzentration c_1 oder T_1 (ccm n/10 NaOH) willkürlich als richtigen Wert fest, dann können wir unter Benutzung des bei den Nullversuchen ermittelten Wertes von K leicht das dem T_1 entsprechende T_2 berechnen.

Bei der Durchführung dieser Rechnung können die in den Tabellen aufgeführten T_2 -Werte nicht ohne weiteres benutzt werden; weist doch die Konstante infolge der Ammoniakabspaltung einen fallenden Gang auf. Da jedoch der wahre Wert der Konstanten durch Extrapolation bekannt ist, so lassen sich auf dieselbe Weise wie oben geschildert, die T_2 -Werte ermitteln, wie sie ohne einen Gang der Konstanten zu beobachten wären. Die so erhaltenen Zahlen sind in Tabelle 8 als „ T_2 gefund.“ aufgeführt.

Zieht man von den bei den Versuchen gefundenen T_2 -Werten die nach obiger Berechnung erhaltenen T_2 -Werte ab, so erhält man die an die Gelatine gebundene Natriumhydroxydmenge. Als Beispiel sei nachstehend die Berechnung für die Versuchsreihe mit 8% Gelatinezusatz angegeben (siehe Tab. 8).

Tabelle 8.

T_2 gefund. ccm n/10 NaOH	T_2 berech.	Differenzbetrag	Mittelwert
6,29	4,93	1,36	1,68 ccm
5,75	4,01	1,74	
5,14	3,29	1,85	
4,56	2,34	1,72	
4,36	2,60	1,76	
4,07	2,38	1,69	

Die Forderung unserer Überlegung, daß die Differenzbeträge konstant sein sollen, ist annähernd erfüllt. Aus diesen Werten läßt sich auch das Äquivalentgewicht der Gelatine berechnen. Man erhält aus obigen Differenzbeträgen den mittleren Wert 7683 als Äquivalentgewicht für Gelatine bezogen auf Trockensubstanz.

II. Die Äthylacetatverseifung in Gegenwart von Gummiarabicum.

Die Bestimmung der Konstanten der Reaktionsgeschwindigkeit in Gegenwart von Gummiarabicum erfolgte genau unter den gleichen Bedingungen wie bei Anwendung von Gelatine.

Im folgenden seien einige Versuchstabellen angeführt.

Wassergehalt des Gummiarabicums:	13,10 %
Aschegehalt des Gummiarabicums:	3,06 %
Konzentration der Barytlauge:	1/20 · 1,143 n.

Tabelle 9—11.

$T_\infty = 1,67$, Temp.: 30,00°, Gehalt an Gummiarabicum: 1, 7, 5 und 15 %.

Reaktionsgemisch	$t_2 - t_1$ sec	T ccm NaOH	K	K_e
50,6 ccm n/5 NaOH	—	4,46	—	7,85
24,4 „ H ₂ O	103,0	3,75	7,34	
100,0 „ GA. 20/0	349,5	3,00	6,20	
25,0 „ Esterlösung	545,0	2,70	5,71	
	693,0	2,55	5,40	
54,7 ccm n/5 NaOH	—	5,25	—	3,10
20,3 „ H ₂ O	129,5	4,70	2,73	
100,0 „ GA. 150/0	262,5	4,37	2,73	
25,0 „ Esterlösung	410,0	4,21	1,88	
	542,5	4,10	1,63	
	691,5	4,03	1,39	
	825,5	3,88	1,37	
58,8 ccm n/5 NaOH	—	5,33	—	1,11
16,2 „ H ₂ O	179,0	5,04	0,94	
100,0 „ GA. 300/0	357,5	4,85	0,81	
25,0 „ Esterlösung	387,5	4,80	0,55	
	821,0	4,70	0,49	
	1022,0	4,59	0,47	
	1280,0	4,50	0,43	

Die folgende Tabelle (siehe auch Fig. 1) enthält die Mittelwerte der extrapolierten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bei den verschiedenen Konzentrationen von Gummiarabicum.

Tabelle 12.

K_e :	8,25	7,79	6,75	4,02	3,06	1,77	1,13
Gummiarab. %:	0,0	1,0	2,5	5,0	7,5	10,0	15,0

Der Rückgang der Reaktionsgeschwindigkeit ist bei steigendem Zusatz von Gummiarabicum außerordentlich stark und erreicht beinahe die Werte wie bei Gegenwart von Gelatine.

Bemerkenswert ist, daß auch hier die Konstante der Reaktionsgeschwindigkeit mit einem fallenden Gang behaftet ist, so daß man auch hier die tatsächlichen Werte für K durch Extrapolation ermitteln mußte (K_e).

Das Gummiarabicum wird als Calcium-Magnesiumsalz der Arabinsäure, welche in der Literatur auch als Arabin bezeichnet ist, aufgefaßt. Die Ursache des Ganges der Konstanten bei Gegenwart von Gummiarabicum ist nun darin zu suchen, daß sich das Natriumhydroxyd im Reaktionsgemisch mit dem Calcium-Magnesiumarabinat zu Natriumarabinat umsetzt.

Eine Stütze für diese Auffassung ist die Tatsache, daß im Verlauf der Reaktion eine Trübung entsteht und in niederen Konzentrationen von Gummiarabicum ein Niederschlag ausfällt, der der Hauptsache nach aus Calciumcarbonat besteht.

Als weitere Folgerung würde sich ergeben, daß bei Gegenwart von Natriumarabinat, einem Produkt, das man durch Neutralisation von Arabin mit Natriumhydroxyd erhält, die Konstante keinen Gang aufweisen dürfte, da hier eine Umsetzung mit Natriumhydroxyd nicht eintreten kann.

Nachstehende Versuche, die mit einem derartigen Präparat angestellt wurden, lassen erkennen, daß hier tatsächlich die Konstante unverändert bleibt (Tab. 13—14, Spalte 4).

Esterverseifung in Gegenwart von 2, 5 und 10% Natriumarabinat.

Wassergehalt des Natriumarabinats:	10,15 %
Aschegehalt des Natriumarabinats:	0,087 %
Konzentration der Barytlauge:	1/20 n (F = 1,143)

Tabelle 13 und 14.

T = 2,26, Temp.: 29,97°, Gehalt an Natriumarabinat: 2, 5 und 10%.

Reaktionsgemisch	$t_2 - t_1$	T ccm NaOH	K	K_m
50 ccm n/5 NaOH	—	3,72	—	•
100 " H ₂ O	145,0	3,38	5,43	5,55
25 " Na.Ar. 20%	287,5	3,14	5,59	
25 " Esterlösung	414,5	2,97	5,56	
	571,5	2,28	5,54	
	724,0	2,70	5,64	
	918,5	2,60	5,56	
50 ccm n/5 NaOH	—	3,90	—	3,77
25 " H ₂ O	120,0	3,65	3,83	
100 " Na.Ar. 20%	296,0	3,38	3,74	
25 " Esterlösung	433,5	3,20	3,84	
	570,0	3,09	3,74	
	737,0	2,95	3,70	
	887,0	2,84	3,78	

In Tabelle 15 (s. a. Fig. 1) ist das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten zur Konzentration des Natriumarabinats für sämtliche ermittelten Werte zusammengestellt.

Tabelle 15.

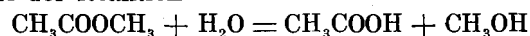
K:	8,25	5,96	5,52	4,72	3,77
Na.-Arabt. %:	0,0	1,0	2,5	5,0	10,0

Die Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit steigendem Zusatz ist auch bei Gummiarabicum sicherlich teilweise darauf zurückzuführen, daß eine Verringerung der Hydroxylionen durch Umsetzung des Gummiarabicums (Ca-Mg-Arabinat) mit Natriumhydroxyd eintritt, wobei das weniger dissoziierte Calciumhydroxyd oder Magnesiumhydroxyd gebildet wird. Daß auch andere Ursachen, jedenfalls solche, die auf den kolloiden Charakter des Gummiarabicums zurückzuführen sind, beteiligt sein werden, erscheint nicht zweifelhaft. Denn das Natriumarabinat, bei welchem keine Umsetzung mit Natriumhydroxyd zu erwarten ist, bewirkt ebenfalls eine, wenn auch geringere Depression der Reaktionsgeschwindigkeit (s. Tab. 15).

Viscositätsmessungen, die in der früher beschriebenen Weise mit den Reaktionsgemischen vorgenommen wurden, lassen nicht darauf schließen, daß die innere Reibung die Ursache der Reaktionshemmung ist.

III. Die Methylacetatkatalyse durch Salzsäure in Gegenwart von Schutzkolloiden.

Bei der Reaktion



spielen die Wasserstoffionen der zugesetzten Salzsäure die Rolle des Katalysators; die Verseifung selbst verläuft als monomolekulare Reaktion. Es gilt daher hier die Gleichung:

$$K = \frac{1}{t_2 - t_1} \ln \frac{c_1}{c_2} \quad (1)$$

Wir haben bei dieser Reaktion nur den Einfluß von Gummiarabicum untersucht.

Bei den nachfolgenden Versuchen wurde zunächst die Geschwindigkeit der Methylacetatverseifung bei verschiedenen Salzsäurekonzentrationen ohne Schutzkolloid gemessen, sodann verfolgten wir den Vorgang bei einer bestimmten Salzsäurekonzentration in Gegenwart von wechselnden Mengen von Gummiarabicum.

Versuche mit Arabinsäure (Arabin) an Stelle von Gummiarabicum in Gegenwart von Salzsäure sollten weiterhin Aufschluß über den möglichen Einfluß der Viscosität geben.

Versuchstechnik.

Die Reaktion wurde im Thermostaten bei $30,00^\circ \pm 0,05^\circ$ beobachtet. Die Ermittlung der Konzentrationen c_1 und c_2 der Gleichung (1) erfolgte durch Titration mit Barytlauge und Phenolphthalein. Man kann daher die Gleichung (1) auch folgendermaßen schreiben:

$$K = \frac{2,303}{t_2 - t_1} \log \frac{T_\infty - T_1}{T_\infty - T_2}$$

Hier bedeutet T_1 , T_2 und T_∞ die bei den Zeiten t_1 , t_2 und t_∞ verbrauchten Kubikzentimeter Barytlauge. Die Zeiten sind in den Tabellen in Minuten angegeben.

Zur Herstellung des Reaktionsgemisches wurden 50 ccm Wasser und 50 ccm Salzsäure in das Reaktionsgefäß pipettiert und nach einiger Zeit 2 ccm Methylacetat zugegeben.

Nach Verlauf von einigen Stunden wurden 5 ccm des Reaktionsgemisches mit Barytlauge titriert.

Der Wert von T_∞ wurde nach einem genügend langen Zeitintervall (etwa 8 Tage) gefunden.

Bei Anwendung von Gummiarabicum wurden in dem Reaktionsgemisch die 50 ccm Wasser durch die gleiche Menge einer Gummiarabicumlösung von bekannter Konzentration ersetzt.

Da die Gummiarabicumlösungen stets sauer waren, so wurde der Wert von T_∞ in diesen Lösungen derart ermittelt, daß die Acidität des Gummiarabicums durch Titration festgestellt und entsprechend dem Prozentgehalt an Gummiarabicum T_∞ für diese Lösung berechnet wurde.

Die Herstellung der Arabinsäure, die für einige Versuchsreihen erforderlich war, ist eine sehr zeitraubende Operation und erfolgte durch wiederholte Ausfällung einer Gummiarabicumlösung, die mit Salzsäure angesäuert wurde, mit Alkohol und Auswaschen des Niederschlags mit letzterem bis zum Verschwinden der Chlorreaktion. Der Aschegehalt des Arabins betrug 0,08% (bei Gummiarabicum 3,06%), der Wassergehalt 10,15%.

In den wässrigen Lösungen von Arabinsäure konnte Cl⁻ weder mit Silbernitrat noch elektrometrisch nachgewiesen werden.

a) Methylacetatverseifung in Gegenwart von Salzsäure verschiedener Konzentration.

Nachfolgend sei nur eine Versuchsreihe dieser Art als Beispiel mitgeteilt.

Tabelle 16.

$T_\infty = 26,59$, Temp.: $30,00^\circ$, Gehalt an Salzsäure: $c = 0,06433$.

Reaktionsgemisch	$t_2 - t_1$	T	$10^5 K$	$10^5 K_m$
50 ccm HCl	—	9,40	—	
50 " H ₂ O	986,0	17,81	68,15	68,24
2 " Methylacetat	1050,0	18,17	68,00	
	1104,0	18,51	68,30	
	1164,0	18,83	68,33	
	1374,0	19,85	68,15	
	1427,0	20,12	68,50	
	1467,0	20,29	68,46	
	1529,0	20,51	68,00	

Nachstehende Tabelle gibt die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration des Katalysators wieder.

Tabelle 17.

c:	0,06433	0,03859	0,02573	0,01286
$10^5 K$:	68,36	41,14	27,79	13,29

Die Verseifungsgeschwindigkeit ist direkt proportional der Konzentration des Katalysators. Das Verhältnis von Salzsäurekonzentration zur Konstanten K wird durch eine Gerade dargestellt.

b) Methylacetatverseifung in Gegenwart wechselnder Mengen von Gummiarabicum.

In nachfolgender Tabelle 18 ist eine Versuchsreihe bei Gegenwart von 4,26% Gummiarabicum wiedergegeben:

Tabelle 18.

T_∞ = 26,81, Temp.: 30,00°, Geh. an HCl: c = 0,06433.
Gummiarabicum: 4,26% (auf Trockensubstanz bezogen).

Reaktionsgemisch	t ₂ —t ₁	T	10 ⁵ K	10 ⁵ K _m
50 ccm HCl	—	7,91	—	36,70
50 „ G.A. 10 ⁰ / ₁₀	1087,0	14,11	36,59	
2 „ Methylacetat	1140,5	14,42	37,02	
	1195,5	14,63	36,76	
	1255,5	14,87	36,59	
	1444,0	15,65	36,49	
	1497,5	15,90	36,76	
	1555,5	16,12	36,66	

Von den übrigen Versuchen dieser Art seien nur die Ergebnisse angeführt (Tabelle 19, Fig. 3).

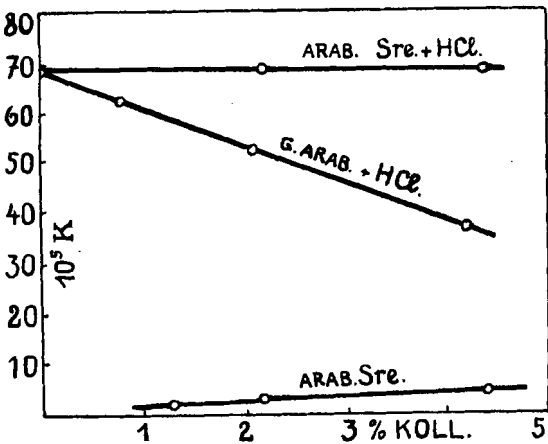


Fig. 3.

Tabelle 19.

Gummiarabicum %: 0,000 0,852 2,130 4,260
10⁵ K: 68,36 61,73 51,96 36,91

Auch hier hatte der Zusatz des Gummiarabicums eine beträchtliche Herabsetzung der Reaktionsgeschwindigkeit im Gefolge.

Geht man der Ursache dieser Depression auf den Grund, so muß in erster Linie die oben gekennzeichnete chemische Natur des Gummiarabicums berücksichtigt werden.

Wird dem Reaktionsgemisch Gummiarabicum das Calcium-Magnesiumsalz der Arabinsäure zugegeben, so wird die letztere durch die anwesende Salzsäure in Freiheit gesetzt. Die Arabinsäure ist als schwache Säure weit weniger dissoziiert als die vorher vorhandene freie Salzsäure. Die erzielte Wirkung des Zusatzes von Gummiarabicum besteht also in einer Verringerung der aktiven Wasserstoffionenkonzentration. Da die letztere für die Geschwindigkeit der Verseifung maßgebend ist, so ist die Beigabe von Gummiarabicum gleichbedeutend mit einer Herabsetzung der Reaktionsgeschwindigkeit.

Würden wir bei obigen Versuchen an Stelle von Gummiarabicum die freie Arabinsäure zusetzen, so dürfte nunmehr keine Depression der Reaktionsgeschwindigkeit eintreten, da dieser Zusatz keine Verringerung der Wasserstoffionenkonzentration herbeiführt. Wir haben derartige Versuche durchgeführt; die Ergebnisse finden sich nachstehend.

c) Methylacetatverseifung in Gegenwart von Arabinsäure.

Auf eine Wiedergabe der einzelnen Versuchsreihen soll aus Gründen der Raumersparnis verzichtet werden; die für die Konstante K erhaltenen Werte sind in Tabelle 20 zusammengestellt. Die Konzentration der Salzsäure war in allen Fällen c = 0,06433 (Fig. 3).

Tabelle 20.

Arabinsäure %: 0,000 2,202 4,404
(Trockensubstanz)
10⁵ K: 68,36 68,42 68,80

Diese Ergebnisse bestätigen vollkommen obige Annahme. Die freie Arabinsäure übt im Gegensatz zum Gummiarabicum keinerlei herabsetzende Wirkung auf die Reaktionsgeschwindigkeit aus, obwohl sie sich von letzterem in ihren physikalischen Eigenschaften kaum unterscheidet.

Daraus ist vor allem zu schließen, daß die Viscosität bei Gummiarabicum nicht die Ursache der Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit ist, da die freie Arabinsäure einen ähnlich hohen Wert der inneren Reibung zeigt wie Gummiarabicum.

d) Verseifung von Methylacetat durch Arabinsäure ohne Zusatz von Salzsäure.

Daß die Wasserstoffionenkonzentration der Arabinsäure allein auch imstande ist, die Esterverseifung zu beschleunigen, geht aus den folgenden Versuchen hervor (s. Fig. 3).

Tabelle 21.

T = 21,72, Temp. 30,00°, Geh. an HCl c = 0.
Arabinsäure: 1,321%.

Reaktionsgemisch	t ₂ —t ₁	T	10 ⁵ K	10 ⁵ K _m
15 ccm Arabinsäure	—	0,97	—	1,741
85 „ H ₂ O	983,0	1,32	1,734	
2 „ Methylacetat	1130,0	1,39	1,772	
	1334,0	1,44	1,709	
	1495,0	1,49	1,695	
	2409,0	1,80	1,692	
	2577,0	1,89	1,761	
	2760,0	1,95	1,752	
	3832,0	2,34	1,779	
	4012,0	2,40	1,780	

Tabelle 22.

Arabinsäure %: 0,000 1,321 2,202 4,404
(Trockensubstanz)
10⁵ K: — 1,741 2,556 4,153

Auch diese Ergebnisse stehen im Einklang mit der chemischen Natur des Gummiarabicum. Ein steigender Zusatz von Aarabinsäure hat eine erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit zur Folge entsprechend der Zunahme der Wasserstoffionenkonzentration²⁾.

In der eingangs erwähnten Arbeit von Pearce und O'Leary stellen diese Autoren die Hypothese auf, daß die Verlangsamung der Reaktion durch Adsorption von Salzsäure oder Ester an Gummiarabicum erfolgt. Die Möglichkeit, daß eine chemische Umsetzung des Gummiarabicums erfolgt, berücksichtigen sie nicht. Aus unsern Versuchen geht wohl einwandfrei hervor, daß gerade die letztere Auffassungsweise den tatsächlichen Verhältnissen am besten gerecht wird.

Denn die von Pearce und O'Leary angeführte Begründung für die Annahme einer Adsorption von Salzsäure an Gummiarabicum, daß nämlich der relative Ein-

²⁾ Aus den oben angeführten Versuchsdaten wurde weiterhin noch der Dissoziationsgrad der Arabinsäure berechnet. Näheres hierüber siehe Dissertation W. Diem, Stuttgart.

fluß von Gummiarabicum bei niederen Salzsäurekonzentrationen größer sei als bei höheren, ist nicht ausschließlich charakteristisch für eine Adsorptionerscheinung unter den Verhältnissen, wie sie hier gegeben sind.

Liegt Adsorption vor, so gilt die Adsorptionsgleichung von Freundlich. Darnach dürfte jedoch, wie sich durch eine einfache Rechnung zeigen läßt, die graphische Darstellung des Verhältnisses $K : c$ keine Gerade ergeben, wie es bei unseren Versuchen und ebenso bei denen von Pearce und O'Leary selbst der Fall ist (s. Fig. 3).

Zusammenfassung.

In vorliegender Arbeit wurde die Einwirkung von Gelatine und Gummiarabicum auf die Geschwindigkeit verschiedener, mit meßbarer Geschwindigkeit verlaufender Reaktionen festgestellt.

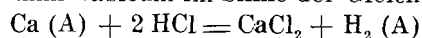
1. Die Äthylacetatverseifung durch Natronlauge wird in Gegenwart von Gelatine stark gehemmt. Die Abhängigkeit der Geschwindigkeitsdepression von der Konzentration der Gelatine kann innerhalb des beobachteten Konzentrationsintervalls durch die Formel $K_0 - K = b \cdot c^a$ wiedergegeben werden.

Die Viscosität ist nicht die Ursache der Depression, sondern das Vermögen der Gelatine, Natronlauge zu binden. Aus den Versuchsdaten läßt sich das Äquivalentgewicht der Gelatine berechnen.

2. Die Äthylacetatverseifung durch Natronlauge in Gegenwart von Gummiarabicum wird ebenfalls verzögert. Auch hier ist die Ursache nicht in der Viscosität des Kolloids zu suchen, sondern es muß eine Umsetzung des Gummiarabicums mit der Natronlauge angenommen werden.

3. Bei der Methylacetatkatalyse durch Salzsäure wurde nur der Einfluß von Gummiarabicum verfolgt.

Die Verseifungsgeschwindigkeit ist proportional der zugesetzten Katalysatormenge; sie nimmt mit steigender Gummiarabicumkonzentration ab. Die Verringerung der Geschwindigkeit beruht auf der Reaktion des Katalysators mit dem Gummiarabicum im Sinne der Gleichung:



Gummiarabicum

Arabinsäure

wobei eine Abnahme der Wasserstoffionenkonzentration eintritt. Die in ihren physikalischen Eigenschaften dem Gummiarabicum sehr ähnliche Arabinsäure verursacht dagegen keine Herabsetzung der Reaktionsgeschwindigkeit; daraus ist zu schließen, daß wenigstens in diesem Fall die Erhöhung der Viscosität durch den Zusatz des Kolloids keinen Einfluß auf die Verseifungsgeschwindigkeit ausübt.

4. Die reaktionshemmende Wirkung von Schutzkolloiden wie Gelatine und Gummiarabicum ist also durchaus nicht auf eine einheitliche Ursache zurückzuführen. Jedenfalls erweisen sich diese Kolloide als wesentlich weniger chemisch indifferent, als man von vornherein anzunehmen geneigt ist. Man wird also neben der physikalischen oder kolloidchemischen Wirkung auch die rein chemische nicht außer acht lassen dürfen. In einzelnen Fällen, wie bei dem Gummiarabicum, ist sogar die chemische Wirkung die ausschlaggebende. [A. 106.]

Die Trinkwasserversorgung Niederländisch-Indiens.

Von Dr. JAN SMIT, Amsterdam.

Vorgetragen auf der Hauptversammlung 1926 des Vereins deutscher Chemiker in Kiel in der Fachgruppe für Wasserchemie.

(Eingeg. 28. Mai 1926.)

Seit im Jahre 1877 die erste indische Trinkwasserversorgung (in Batavia) fertiggestellt wurde, hat sich in der Trinkwasserfrage vieles geändert, und die Kolonial-

behörde hat sich denn auch ununterbrochen damit beschäftigt. Trotzdem kann man die Frage, mit wenigen Ausnahmen, nur für die größeren Städte Javas, Sumatras und Celebes' als endgültig gelöst betrachten, und zwar aus finanziellen Gründen. Die Häuser der europäischen Bevölkerung stehen weit auseinander, wie es in tropischen Ländern üblich ist (die Oberfläche der Stadt Batavia mit $\frac{1}{4}$ Million Einwohnern ist daher fast die von Paris), so daß die Anlagekosten pro Kopf der Bevölkerung sehr beträchtlich werden. In den kleineren Orten drücken diese Kosten pro Kopf noch viel schwerer. Die Betriebskosten müssen fast ausschließlich von der relativ kleinen europäischen Bevölkerung aufgebracht werden (170 000 in der ganzen Kolonie, von welchen etwa 70 000 in den zehn größeren Städten wohnen), so daß es verständlich sein dürfte, daß die kleineren Orte sich nur ausnahmsweise eine örtliche Wasserversorgung leisten können. Dort herrscht noch der alte Zustand: jedes Haus hat seinen eigenen Brunnen, dessen Wasser oft von zweifelhafter Beschaffenheit und immer infektiösverdächtig ist. Das Wasser wird daher stets vorher gekocht und erst nach Kühlung mittels Eis getrunken.

In den Häusern der nichteuropäischen Bevölkerung ist die Sachlage noch bedeutend schlimmer. Den meisten Chinesen und Arabern ist, wie den Eingeborenen selbst, jedes hygienische Gefühl fremd, sie trinken alles, was nur wie Wasser aussieht, und scheuen sich deshalb nicht, das stark verschmutzte Flußwasser zu trinken, unbekümmert, ob in einer Entfernung von nur einigen Metern ein Nachbar seine Kleider wäscht oder sein Bedürfnis verrichtet. Daß unter diesen Umständen Darmkrankheiten, wie Typhus und Dysenterie, endemisch geworden sind, kann nicht wundernehmen, und eine zentrale Wasserversorgung ist daher unentbehrlich, wo die europäische und die javanische Bevölkerung dicht nebeneinander wohnen, wie in den größeren Städten.

Der erwähnte Mangel an hygienischem Verständnis hat auch die Gesundung der Plantagen sehr erschwert. Nach der Malaria erforderten die Darmkrankheiten immer die meisten Opfer, und man hat sie erst erfolgreich bekämpfen können, nachdem man den Arbeitern einige Male pro Tag dünnen Tee verabreichte, und das Trinken von Wasser strengstens verbot. Auch in der Armee, während der Feldübungen, haben diese Maßnahmen gute Erfolge gezeitigt. Die Ehre der ersten systematischen Sanierung ausgedehnter Plantagen gebührt Schöffner und Kuenen, welche durch die strenge Durchführung der Teeverabreichung auf den Tabakplantagen der Senembah-Gesellschaft in Deli (Sumatra) die Todesfälle an Amöbenruhr von 22,5 pro 1000 im Jahre 1903 auf 2,5 in 1905 heruntersetzen konnten, mit weiterem Sinken in den folgenden Jahren.

Die erste wichtige Verbesserung in der Trinkwasserversorgung kam, wie gesagt, im Jahre 1877, als die alte artesische Wasserleitung Batavias in Betrieb genommen wurde. Nicht weniger als 17 artesische Brunnen sind damals angelegt worden, mit einer Gesamttagesleistung von 6000 cbm. Hier wurde zum ersten Male das Wasser in die Häuser gebracht. Es war aber ziemlich schlecht und wurde mit der Zeit immer schlechter, so daß man sich im Jahre 1919 zu der neuen Quellwasserleitung entschließen mußte. — Mit der Zeit hat sich in Indien die Zahl der städtischen Wasserwerke vermehrt, so daß jetzt deren etwa 40 im Betrieb sind, wozu die Kolonialverwaltung mehr als 20 Mill. Gulden beigetragen hat. Die nachstehende Tabelle (S. 966) gibt eine Übersicht über die wichtigsten Wasserwerke Indiens.