

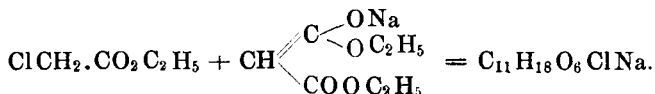
218. C. Paal: Ueber colloïdales Chlornatrium.

[Mittheilung aus dem pharm.-chem. Institut der Universität Erlangen.]

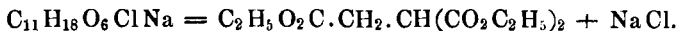
(Eingegangen am 4. April 1906.)

In einer kürzlich erschienenen Mittheilung: »Zur Kenntniss der Vorgänge bei den Synthesen mit Natrium-Malonestër und verwandten Verbindungen«, berichtete A. Michael¹⁾ über eigenartige Erscheinungen, welche sich bei der Einwirkung von Chloressigester auf Natrium-Malon- und Acetessig-Ester und auf die Natrium-Verbindungen der Monoalkylverbindungen der beiden Ester bemerklich machten, wenn die Natriumverbindungen durch Einwirkung von Natrium auf die in Benzol gelösten Ester dargestellt worden waren. Die Reaction des Chloressigesters auf die erwähnten Natriumverbindungen führte zu orange gefärbten Lösungen, ohne dass hierbei, wie zu erwarten gewesen wäre, Abscheidung von Chlornatrium eintrat.

Michael nimmt daher an, dass bei Anwesenheit des indifferenten Benzols sich stabile Additionsproducte bilden:



Diese Zwischenproducte zeigen eine auffallende Beständigkeit; sie lassen sich monatelang unverändert aufbewahren, werden durch Mischen mit organischen Lösungsmitteln nur langsam in Kochsalz und Aethenyltricarbonsäureester gespalten, lassen sich in vacuo vom Lösungsmittel befreien und bilden dann dicke, gelbrothe Flüssigkeiten; dagegen bewirkt wenig Wasser sofort Abscheidung von krystallinischem Chlornatrium:



Die charakteristische Beschreibung, welche A. Michael von den durch Einwirkung von Chloressigester auf die vorerwähnten Natriumverbindungen erhaltenen Lösungen giebt, führte mich zu der Ansicht, dass es sich bei diesen Reactionen um die Entstehung colloïdaler Substanzen handeln müsse. Zweierlei konnte hierbei eintreten. Entweder war die Anahme Michaels richtig und die entstandenen Additionsproducte waren in colloïdaler Lösung vorhanden, oder die Reaction ging in der gewöhnlichen Weise vor sich unter Bildung von Aethenyltricarbonsäureester und Chlornatrium, das sich nicht ausschied, sondern als Organosol im Benzol gelöst blieb. Die Möglichkeit des Auftretens eines Benzolsols des Chlornatriums war ge-

¹⁾ Diese Berichte 38, 3217 [1905].

geben, da dieses in dem genannten Lösungsmittel so gut wie unlöslich ist, was auch A. Michael durch einen besonderen Versuch, allerdings in anderer Absicht, feststellte (l. c., S. 3224).

Eine Entscheidung zwischen beiden Möglichkeiten musste sich treffen lassen, wenn es gelang, mittels eines indifferenten Fällungsmittels das im Benzol colloïdal gelöste Organosol abzuscheiden und zu analysiren.

Ein derartiges Fällungsmittel wurde im leichtflüchtigen Petroläther gefunden.

Versetzt man die orange gefärbte, opalisirende Flüssigkeit, wie sie nach den Angaben Michael's durch Einwirkung von Chloressigester auf den in Benzol erzeugten Natriummalonester entsteht, mit dem mehrfachen Volumen Petroläther, so scheidet sich ein feinflockiger Niederschlag ab, der sämmtliches Chlornatrium enthält. In den Filtraten war auch nicht eine Spur desselben nachweisbar, sie enthielten nur Aethenyltricarbonsäureester. Die gereinigten und getrockneten Fällungen von verschiedenen Darstellungen gaben bei der Analyse Gehalte von 65—70 pCt. Chlornatrium, während das von A. Michael angenommene Additionsproduct $C_{11}H_{13}O_6ClNa$ nur 18.03 pCt. Chlornatrium enthalten würde.

Man könnte nun den Einwurf machen, dass erst durch die Fällung mit Petroläther eine theilweise Spaltung des hypothetischen Anlagerungsproducts in Kochsalz und Aethenyltricarbonsäureester bewirkt worden sei. Dem widerspricht aber die schon von Michael festgestellte Thatsache, dass sich die das vermeintliche Additionsproduct enthaltende Lösung mit anderen wasserfreien, organischen Lösungsmitteln, wie Essigester, Aether, Chloroform, Kohlenwasserstoffen, mischen lässt, ohne dass Ausscheidung von Chlornatrium stattfindet. Nur Methyl- und Aethyl-Alkohol bewirken nach Michael's Beobachtungen eine relativ raschere Kochsalzabscheidung; doch tritt sie niemals sofort ein. Unter diesen Umständen ist nicht einzusehen, warum gerade der Petroläther eine derartige Spaltung verursachen sollte. Mit voller Sicherheit ergibt sich aber die Indifferenz des Petroläthers aus dem Verhalten des durch ihn erzeugten Niederschlages. Wird dieser rasch abfiltrirt und wieder mit Benzol zusammengebracht, so löst er sich mit den ursprünglichen Eigenschaften wieder auf, obwohl er zwischen 65—70 pCt. Chlornatrium enthält. Versetzt man die so erhaltene Lösung abermals mit Petroläther, so entsteht von neuem Fällung, die sich abermals unverändert in Benzol löst. Hätte also Petroläther, nach Michael's Annahme, wie Wasser (s. o.) gewirkt, dann hätte sich das ausfallende Kochsalz nicht mehr in Benzol lösen dürfen. Mithin muss schon bei der Einwirkung

des Chloressigesters auf den Natriummalonester in normaler Weise die Bildung von Chlornatrium und Aethenyltricarbonsäureester stattgefunden haben; nur wird bei Anwesenheit von Benzol das Kochsalz nicht krystallinisch abgeschieden, sondern bleibt in colloïdaler Lösung.

Die durch Petroläther gefällte Substanz ist nun nicht das reine Chlornatrium-Organosol, sondern eine Adsorptionsverbindung desselben mit einem organischen Complex.

Es wurde dann versucht, mittels Dialyse gegen Benzol das flüssige Benzolsol des Chlornatriums vom Aethenyltricarbonsäureester zu trennen, wobei sich aber herausstellte, dass die Diffusion des Letzteren nur sehr langsam stattfindet und das Sol schon nach einigen Tagen theilweise in das Gel übergeht, das sich auf der Dialysatormembran als Gallerte absetzt, während schliesslich in der Lösung durch Petroläther nur mehr eine geringe Trübung hervorgerufen wird. In den so erhaltenen Gelen wurden bis zu 80 pCt. Chlornatrium festgestellt. Dieselbe Gelbildung konnte auch durch längeres Erhitzen der Mischung von Chloressigester und Natriummalonester in Benzol erzielt werden.

Was die adsorbirte, organische Componente betrifft, so kann vorläufig nur angegeben werden, dass sie aus Aethenyltricarbonsäureester und einem rothbraunen, höhermolekularen Nebenproduct besteht, und zwar ist Letzteres als Natriumsalz vorhanden, denn die wässrigen, orangefarbigten Lösungen des Colloïds reagiren neutral und trüben sich beim Ansäuern, wobei Entfärbung stattfindet.

Das vorstehend geschilderte Verhalten des durch Petroläther gefällten Colloïds steht einerseits durchaus in Uebereinstimmung mit dem der bereits bekannten Organosole, andererseits aber auch mit dem der Adsorptionsverbindungen, wie sie in neuerer Zeit zahlreich dargestellt worden sind.

Die von der organischen Componente auf das anorganische Sol in den Adsorptionsverbindungen ausgeübte Schutzwirkung ist abhängig von der Art des organischen Bestandtheils. Ganz dasselbe Verhalten findet sich auch bei den Adsorptionsverbindungen des colloïdalen Kochsalzes. So fand Michael (l. c., S. 3223 und 3226), dass Chloressigester mit in ätherischer Lösung dargestelltem Natriummalonester unter Abscheidung von unlöslichem Chlornatrium reagirt, während bei Anwendung von Natriumäthylmalonester unter denselben Bedingungen eine im durchfallenden Licht chromgelbe, im reflectirten Licht milchig-gelbe Lösung entsteht, die also die typischen Eigenschaften colloïdaler Flüssigkeiten besitzt.

Die Beständigkeit der durch Petroläther erhaltenen Fällungen ist gering. Frisch gefällt, besitzen sie noch den Organosolcharakter, nach dem Trocknen gehen sie aber fast vollständig in den Gelzustand über.

Die von Michael (l. c.) beobachtete Abscheidung von krystallinischem Kochsalz auf Zusatz einer Spur Wasser zum Reactionsproduct beruht darauf, dass das Wasser auf das Chlornatrium lösend wirkt und so schliesslich die ganze Masse des anorganischen Colloïds in die krystallinische Form übergeführt wird. Damit steht auch in Uebereinstimmung, dass Aethyl- und Methyl-Alkohol, und zwar dieser rascher als jener, die Ausfällung von krystallinischem Chlornatrium aus dem flüssigen Organosol bewirken. Kochsalz ist in Methylalkohol löslicher als in Aethylalkohol, daher die stärkere Wirkung des ersteren Alkohols.

I. Versuch. 5 g Malonester wurden in 30 g über Natrium getrocknetem Benzol gelöst und zu der in einem Kolben befindlichen Lösung 0.7 g Natrium in Drahtform gegeben. Man erwärmt rückfliessend auf dem Wasserbade bis zur vollständigen Umsetzung, lässt erkalten, fügt 4 g Chloressigester (Theorie 3.83 g) hinzu und erwärmt. Es tritt rasch Lösung ein, worauf noch kurze Zeit weiter erhitzt wird. Die orange gefärbte, opalisirende Flüssigkeit wurde nach dem Erkalten mit dem 5–6-fachen Volumen leicht flüchtigen Petroläthers versetzt. Wenn sich die fast weisse, feinflockige Fällung abgesetzt hat, giesst man die überstehende Lösung ab und decantirt zwei Mal mit Petroläther. Hierauf filtrirt man den Niederschlag auf gewogenem Filter ab, wobei man, um die Condensation von Luftfeuchtigkeit zu vermeiden, die Filtration zweckmässig unter einer Glasglocke vornimmt wäscht mit Petroläther nach und trocknet Filter sammt Niederschlag in einem mit Paraffin beschickten Exsiccator in vacuo. Die Menge der Fällung betrug 1.846 g. Wäre das von Michael angenommene Additionsproduct ausgefallen, so hätte seine Menge 11.5 g betragen müssen. Sämmtliches Chlornatrium war im Niederschlag enthalten.

Für die Analyse wurde eine abgewogene Menge der Fällung in Wasser unter Erwärmen gelöst, mit verdünnter Salpetersäure angesäuert, von einer geringen Menge ausgeschiedener, halbfester, organischer Substanz abfiltrirt, Filtrat und Waschwasser vereinigt und mit Silbernitrat gefällt. Das abgeschiedene Chlorsilber wurde im Gooch-Tiegel gewogen und auf Chlornatrium umgerechnet.

0.2144 g Sbst.: 0.3388 g AgCl. Gef. NaCl 64.42.

Berechnet man aus dem gefundenen Chlorsilber bzw. Chlornatrium den Natriumgehalt, so findet man 25.33 pCt. Natrium.

Zum Vergleich wurde in einer Probe des Colloïds das Natrium direct bestimmt.

0.2232 g Sbst.: 0.2024 g Na_2SO_4 . Gef. Na 29.41.

Es ist also ein kleiner Theil des Natriums (4 pCt.) an die organische Componente gebunden.

Das durch Fällung mit Petroläther erhaltene, getrocknete Colloïd stellt eine amorphe, gelbe Masse dar, welche in trockenem Zustande fast vollständig in das Gel übergegangen ist. Seine wässrige, orange-farbige Lösung reagirt gegen Lackmus neutral.

Ein Theil der Substanz wurde fein gepulvert und mit Benzol extrahirt. In der Lösung brachte Petroläther eine geringe Fällung hervor, die noch Chlornatrium-Organosol enthielt.

In dem in Benzol unlöslichen Rückstande wurde der Chlornatriumgehalt bestimmt.

0.2338 g Sbst.: 0.4034 g AgCl. Gef. NaCl 70.40.

Es hatte also durch die Behandlung mit Benzol eine Anreicherung an dem Gel des Kochsalzes im Rückstande stattgefunden. Schliesslich wurde in den Mutterlaugen und Filtraten von der Petroläther-Fällung, welche kein Chlornatrium mehr enthielten, die Menge des darin vorhandenen Aethenyltricarbonsäureesters festgestellt.

Bei der fractionirten Destillation wurden 6 g Ester erhalten (Theorie 7.3 g).

II. Versuch. Es wurde wie bei Versuch I verfahren und nur bei der Einwirkung des Chloressigesters auf den Natriummalonester etwas länger rückfliessend gekocht.

Das mit Petroläther gefällte Colloid wurde abfiltrirt und eine kleine Probe der noch petrolätherfeuchten Substanz im Proberöhrchen mit Benzol übergossen. Es trat sofort wieder Lösung zu einer orange gefärbten, opalisirenden Flüssigkeit ein. Auf Zusatz von Petroläther wurde das Organosol wieder ausgefällt, abfiltrirt und abermals mit Benzol behandelt. Auch diese zweite Fällung löste sich wieder mit den ursprünglichen Eigenschaften in Benzol auf.

Die Hauptmenge des in vacuo getrockneten Colloids betrug 1.717 g.

0.2546 g Sbst.: 0.4348 g AgCl. Gef. NaCl 69.68.

Die getrocknete Substanz besass die bei I angegebenen Eigenschaften und war ebenfalls fast vollständig in das Gel übergegangen.

III. Versuch. Die Darstellung geschah wie bei Versuch II. Diesmal war aus unbekannten Ursachen die Petroläther-Fällung nach dem Abfiltriren in Benzol unlöslich geworden. Die Substanz wurde in vacuo getrocknet. Das Filtrat war frei von Chlornatrium.

0.2464 g Sbst.: 0.3993 g AgCl. Gef. NaCl 66.12.

IV. Versuch. Die Ausführung des Versuchs geschah in der angegebenen Weise. Es wurde bis zur Gelbildung erhitzt. Beim Stehen trennte sich das Gel in Gestalt gallertiger, orange gefärbter Schollen von der farblosen Benzollösung. Es wurde durch Decantation mit Benzol von darin löslichen Producten befreit und dann mit Petroläther auf dem Filter ausgewaschen. Die getrocknete Substanz zeigte die schon angegebenen Eigenschaften.

0.2606 g Sbst.: 0.4202 g AgCl. Gef. NaCl 65.79.

V. Versuch. Wie schon eingangs angeführt wurde, tritt auch bei der Dialyse der Reactionsflüssigkeit gegen Benzol langsam Gelbildung ein. Die colloidale Lösung aus Chloressigester und Natriummalonester wurde in einem Dialysator mehrere Wochen lang gegen Benzol diffundiren gelassen. Um Verdunstung und Zutritt von Feuchtigkeit auszuschliessen, befand sich der

Dialysator unter einer Glasglocke. Schon nach ein paar Tagen war die Bildung einer orangefarbenen, gallertigen Schicht auf der Membran (Pergamentpapier) wahrzunehmen. Im Diffusat fand sich nur wenig Aethenyltricarbonsäureester. Natrium und Chlor waren im Diffusat nicht nachweisbar.

Die auf der Membran abgeschiedene Gallerte wurde wiederholt mit Benzol ausgewaschen, dann das Benzol durch Petroläther verdrängt, die Masse abfiltrirt und getrocknet.

Das Gel stellte eine amorphe, leicht zerreibliche, dunkelorange gefärbte Substanz dar, die sich mit Orangefarbe ohne Rückstand in Wasser löste. Die Lösung reagierte neutral. Beim Ansäuern trübte sie sich milchig unter Entfärbung.

0.3047 g Sbst.: 0.598 g AgCl. Gef. NaCl 80.07.

VI. Versuch. Es wurde genau wie vorstehend verfahren. Das Gel besass die oben angegebenen Eigenschaften und war nur ein wenig heller gefärbt.

0.2098 g Sbst.: 0.3958 g AgCl. Gef. NaCl 73.51.

Hrn. E. Weidenkaff bin ich für die Ausführung der Analysen zu bestem Danke verpflichtet.

Die Untersuchung wird fortgesetzt und auch auf die Bromide und Jodide ausgedehnt. Ferner soll versucht werden, die Halogenide anderer Alkalimetalle in colloidalen Form zu gewinnen.

219. Bertel Ahlström und Ossian Aschan:
Ueber die Pinen-Fractionen des französischen und amerikanischen Terpentins.

(Eingegangen am 31. März 1906.)

Das Terpentinsöl des Handels ist bekanntlich kein einheitliches und constant siedendes Product¹⁾. Es erhielt beispielsweise der Eine von uns nach längerem Fractioniren eines amerikanischen Terpentinsöles (von Schimmel & Co. bezogen) folgende Fractionen:

¹⁾ Vergl. z. B. J. H. Long, Chem. Centralblatt 1892, II, 174; 1893, I, 835; 1899, II, 557; eine bei Gildemeister und Hoffmann, Die ätherischen Oele, S. 299, erwähnte Abhandlung von Kremers (Pharmac. Review 15, 7 [1897]), welche dieses Thema behandelt, haben wir leider nicht zur Verfügung gehabt.