

derselbe Katalysator je nach der Temperatur Reaktionen in direkt entgegengesetzten Richtungen verlaufen lassen kann, ohne nebenhergehende Zerfallsprozesse zu bewirken, wie das dem einen von uns¹⁾ nachzuweisen gelang, erschien es interessant, Bedingungen zu finden, unter denen das Spirocyclan-Moleköl vom Nickel²⁾ nicht zerstört wird. Tatsächlich genügte es schon, die Temperatur herabzusetzen und die Reduktion in der Kälte durchzuführen, um auch hier eine glatte Umwandlung nur bis zum Äthyl-trimethylen zu verwirklichen. Die Eigenschaften des auf diese Weise erhaltenen Äthyl-trimethylen waren: Sdp. 34.5—35.5°; spez. Gew. $\frac{9}{4} = 0.6969$ und $n_{20}^{\circ} = 1.3780$.

Damit haben wir denn noch gezeigt, daß in der Kälte das Spirocyclan vom Nickel nicht zerstört, sondern nur bis zum Äthyl-trimethylen reduziert wird; ferner daß das letztere bedeutend stabiler, mechanisch fester gebaut ist als ersteres, indem es bei 100° unverändert bleibt, während erst bei 200° die weitere Reduktion stattfindet. Bei einer scharfen Temperaturänderung — von 0° auf 200° — bietet sich die Möglichkeit, auch mit Hilfe eines einzigen Katalysators, des Nickels, die vollständige Verwandlung von Spirocyclan zum *i*-Pentan durchzuführen.

**28. D. Vorländer und Walter Strube:
Die Einwirkung von Kohlensäure auf Alkalien und alkalische
Erden, eine Zeitreaktion.**

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Halle a. S.]

(Eingegangen am 28. Dezember 1912.)

Wenn man Kohlendioxyd in nicht völlig gesättigtes Kalkwasser einleitet, so beobachtet man, daß eine Trübung oder Fällung von Calciumcarbonat zunächst nicht wahrnehmbar ist. Die erhaltene klare, alkalische Lösung trübt sich nach einiger Zeit oder bei weiterem Einleiten von Kohlendioxyd. Die Verzögerung in der Bildung von Niederschlägen der Erdalkalcarbonate kann man in verschiedener Weise deuten: man könnte lösliche basische Carbonate als Zwischenprodukte annehmen. Gewöhnlich pflegt man zu sagen, daß die Erdalkalcarbonate und ähnliche Niederschläge anfangs in feinster Verteilung als Hydrosole gelöst bleiben oder auch sich in übersättigten normalen Lösungen befinden, aus welchen dann nach einiger Zeit Hydrogele bzw. deutlich krystallinische Niederschläge hervorgehen.

¹⁾ B. 44, 3121 [1911].

²⁾ Das Nickel wurde durch Reduktion von Nickelhydroxyd mit Wasserstoff bei 250—300° erhalten.

Wir haben nun gefunden, daß die Umsetzung von Kohlensäure mit Alkalien oder mit alkalischen Erden in wäßriger Lösung zu den Zeitreaktionen gehört. Dieses eigenartige Verhalten ist, soweit wir in der Literatur haben finden können, bisher unbekannt gewesen. Der Beweis für den Verlauf der Umsetzung als Zeitreaktion läßt sich dadurch erbringen, daß man z. B. verdünntes Kalkwasser oder Barytwasser nach Zugabe einiger Tropfen alkoholischer Phenolphthalein-Lösung mit etwas mehr als der äquivalenten Menge wäßriger titrierter Kohlendioxyd-Lösung¹⁾ rasch vermischt — am besten durch gleichzeitiges Einschütten beider Lösungen in ein möglichst kleines leeres Gefäß — und die Mischung verschlossen in diesem Gefäß stehen läßt²⁾. Falls die Neutralisation momentan verliefte unter Bildung eines neutralen Salzes oder Hydrosols von Calciumcarbonat bzw. Bariumcarbonat, so müßte die rote alkalische Lösung durch das überschüssige Koblensäure-Wasser sofort entfärbt werden und dann allmählich sich trüben unter Abscheidung der Carbonat-Niederschläge. Dies ist jedoch nicht der Fall. Die Entfärbung der mit Phenolphthalein geröteten Mischung von Erdalkali-Lauge und Kohlendioxyd-Wasser erfolgt vielmehr ganz allmählich und in dem Maße, als die Reaktion fortschreitet, entsteht auch allmählich die Fällung der Erdalkalcarbonate, besonders deutlich bei Bariumcarbonat, in konzentrierterer Lösung in flockiger Form, in verdünnter Lösung in mikroskopisch sichtbaren, an der Glaswand haftenden Kräställchen. Stark verdünnte Lösungen von Calciumcarbonat und sehr stark verdünnte Lösungen von Bariumcarbonat bleiben gewöhnlich klar. Die rote Farbe des Phenolphthalein-Alkalis ändert sich bei Beginn der Reaktion mit Koblensäure wenig, solange die Konzentration des Alkalis noch relativ groß ist; dann aber erfolgt allmählich das Abblässen bis zur Entfärbung (vergl. Tabelle V).

Hierbei war zu berücksichtigen, daß die Umwandlung des roten Phenolphthaleinalkalis mit überschüssiger Lauge in farbloses Phenolphthaleinalkali und die Umkehrung dieser Reaktion bei Zusatz von Säuren auch Zeitreaktionen sind. Wir haben daher durch besondere Versuche festgestellt, daß die Konzentration der von uns verwandten Laugen nicht ausreicht, um jene Umwandlung zu bewirken. Die Rotfärbung des Phenolphthaleins mit Alkalien und die Entfärbung des roten Salzes mit Salzsäure oder Essigsäure geht unter den üblichen Be-

¹⁾ Die Kohlendioxyd-Lösung wurde mit Barytwasser allein oder mit überschüssigem Barytwasser und Oxalsäure-Lösung eingestellt.

²⁾ Man erhält so übereinstimmende Werte bei der Zeitbestimmung, während sich Abweichungen ergaben beim Eingießen der sauren Lösung in die alkalische Lauge bzw. beim umgekehrten Verfahren.

dingungen der Titrationen momentan vor sich. Der Indicator ist also keinesfalls für die Zeitreaktionen bei der Carbonatbildung verantwortlich zu machen. Verwendet man Lackmus-Lösung an Stelle von Phenolphthalein-Lösung, so ist der zeitliche Verlauf beim Neutralisieren von Barytwasser mit überschüssiger Kohlensäure an dem Farbenumschlag von rein blau in rotviolett zu erkennen.

Die angewandte Phenolphthalein-Lösung enthielt 1 g in 200 ccm Alkohol; hiervon dienten 0.075 ccm zu jedem Versuch, wenn nicht andere Zahlen angegeben sind.

Das Kohlendioxyd aus der Luft haben wir vorläufig nicht völlig ausgeschlossen; durch Vergleichsversuche ließ sich aber feststellen, daß die mit Phenolphthalein geröteten alkalischen Lösungen unter den von uns angewandten Bedingungen in mit Gummistopfen verschlossenen Erlenmeyer-Kölbchen wochenlang ihre Farbe behielten. Das zur Verdünnung der Lösungen dienende destillierte Wasser wurde frisch ausgekocht.

In den folgenden Tabellen ist die mit einer Stoppuhr gemessene Gesamtzeit angegeben, welche zwischen dem Augenblick des Zusammengießens von Säure- und Basen-Lösung und dem Eintritt der Entfärbung der Mischung verstreicht. Diese Zeitbestimmung der Entfärbung ist natürlich mehr oder weniger ungenau, da das Auge besonders bei langsam verlaufenden Reaktionen schließlich nicht mehr entscheiden kann, ob die Lösung noch einen rötlichen Schimmer aufweist oder schon farblos ist. Immerhin mögen die erhaltenen Zahlen ein Bild von dem verschiedenartigen Verlauf der Carbonatbildung geben.

Versuche mit Kalk-Wasser und Kohlensäure-Wasser.

Tabelle I. Einfluß der Verdünnung der Lösungen.
(Temperatur 14°.)

ccm Kalkwasser 0.0472-n.	Verdünnung mit ccm H ₂ O	ccm Kohlensäure- Lösung 0.0675-n.	Verdünnung mit ccm H ₂ O	Zeit bis zur Entfärbung der Mischung	Entstehung des Niederschlags
5.0	—	5.0	—	10 Min.	Trübung nach 2 Sek.; feinkörnig
5.0	5.0	5.0	5.0	1 Stde. 10 Min.	Trübung nach 2 Sek.
5.0	10.0	5.0	10.0	2 ¹ / ₄ Stdn.	schwache Trübung nach 6 Min.
5.0	20.0	5.0	20.0	7 Stdn.	Lösung bleibt klar
5.0	35.0	5.0	35.0	etwa 15 Stdn.	» » »
5.0	55.0	5.0	55.0	etwa 48 Stdn.	» » »

Bei geringem Überschuß von Kohlensäure bzw. bei Vermischung nahezu äquivalenter Mengen Kalkwasser und Kohlensäurelösung wirkt anscheinend die Hydrolyse des Calciumcarbonats in den stark verdünnten Lösungen dem Neutralisationsvorgang so sehr entgegen, daß die Lösungen andauernd alkalisch und rot gefärbt bleiben. Entgegen der üblichen Meinung, daß Calciumcarbonat neutral sei, haben wir gefunden, daß das mit Ammoniumcarbonat-Lösung aus Chlor-calcium-Lösung kalt gefällte und während 6 Tagen ausgewaschene Calciumcarbonat (1.5 g) beim Übergießen mit kaltem, frisch ausgekochten Wasser (50 ccm) gegen Phenolphthalein-Lösung (0.15 ccm) immer alkalisch reagiert; die Rötung der Lösung stellt sich binnen 2–3 Minuten ein; die alkalische Reaktion kommt weder von dem Glase noch von dem Wasser. Kalkwasser ist für die Titration der freien Kohlensäure in Brunnenwässern unbrauchbar.

Wendet man einen größeren Überschuß von Kohlensäure-Wasser an, so verläuft der Neutralisationsvorgang bedeutend rascher und der Einfluß der Verdünnung der Lösung tritt gegenüber der Massenwirkung der Kohlensäure zurück, wie die folgenden Tabellen II und III zeigen.

Bei Vergleich der Tabellen I und III erkennt man den Unterschied in der Wirkung der Verdünnung auf Lösungen mit geringerem und größerem Überschuß von Kohlendioxyd. Die Zeiten sind in Tabelle III trotz anwachsender Verdünnung ziemlich konstant; die Abweichungen bewegen sich fast innerhalb der Fehlergrenzen.

Tabelle II. Einfluß überschüssiger Kohlensäure.
(Temperatur 15°.)

ccm Kalkwasser 0.0472-n.	ccm Kohlen- säure- Lösung 0.0624-n.	Zeit bis zur Entfärbung der Mischung	Entstehung des Niederschlags
5.0	8.0	6 Min. 45 Sek.	{ Trübung, dann feinkörniger geringer Niederschlag
5.0	9.0	4 » 45 »	{ schwache Trübung, kaum sichtbarer Niederschlag
5.0	10.0	29 Sek.	{ nach 1 Sek. schwache Trübung, dann klare Lösung; nach 12 Stdn. geringe Krystallisation an der Gefäßwand
5.0	11.0	24 »	{
5.0	12.0	17 »	{
5.0	13.0	11 »	{ sehr schwache Trübung binnen 1 Sek., dann klare Lösung
5.0	14.0	7 »	{
5.0	15.0	5 »	{

Tabelle III. Einfluß der Verdünnung der Lösungen bei Gegenwart überschüssiger Kohlensäure.
(Temperatur 15°.)

ccm Kalkwasser 0.0472- <i>n</i> .	Verdünnt mit ccm H ₂ O	ccm Kohlensäure- Lösung 0.0630- <i>n</i> .	Verdünnt mit ccm H ₂ O	Zeit bis zur Entfärbung der Mischung	Aussehen der Mischung
5.0	—	10.0	—	16 Sek.	sehr schwache Trübung binnen 1 Sek.,
5.0	5.0	10.0	5.0	16 »	dann klare Lösung
5.0	10.0	10.0	10.0	19 »	
5.0	20.0	10.0	20.0	17 »	
5.0	30.0	10.0	30.0	18 »	klare Lösungen
5.0	40.0	10.0	40.0	15 »	
5.0	50.0	10.0	50.0	15 »	

Für Demonstrationsversuche ist das Kalkwasser am besten geeignet. Man kann auf Grund obenstehender Zahlen leicht die geeigneten Lösungen aussuchen und die Reaktion auf schnelleren oder langsameren Gang einstellen.

Versuche mit Barytwasser und Kohlensäure-Lösung.

Sehr viel schneller als Kalkwasser reagiert Barytwasser mit der wässrigen Kohlensäure-Lösung. Lösungen von Kohlensäure, welche mit Kalkwasser 6—10 Minuten erfordern, werden von der äquivalenten Menge Barytwasser bei gleicher Verdünnung und gleicher Temperatur in 2—3 Sekunden neutralisiert. Eine Mischung von 6.4 ccm Kalkwasser (0.0472-*n*.) mit 5.0 ccm Koblensäurelösung (0.0675-*n*.) reagiert bei 14° ungefähr 6 Stunden; dagegen brauchte eine Mischung von 2.4 ccm Barytwasser (0.1274-*n*.) + 4.0 ccm Wasser mit 5.0 ccm derselben Kohlensäurelösung nur 25 Sekunden. Im übrigen wird die Reaktionsgeschwindigkeit durch Verdünnung der Lösungen und durch Massenwirkung überschüssiger Kohlensäure beim Barytwasser in gleichem Sinne wie bei Kalkwasser beeinflußt.

Bei einer anderen Versuchsreihe wurde die Menge des Barytwassers vermehrt und der Überschuß an Kohlensäure im Vergleich zu Tabelle IV vermindert:

Tabelle IV. Einfluß der Verdünnung der Lösungen.
(Temperatur 16°.)

ccm Barytwasser 0.1274-n.		Verdünnt mit ccm H ₂ O	ccm Kohlensäure- Lösung 0.0733-n.	Verdünnt mit ccm H ₂ O	Zeit bis zur Entfärbung der Mischung	Entstehung des Niederschages
2.0	—	5.0	—	—	1 Sek.	fast sofort kleisterartiger Niederschlag
2.0	2.0	5.0	2.0	2—3	»	ebenso, dann dichte Flocken
2.0	4.0	5.0	—	3	»	{ binnen 1 Sek. gelatinös, dann flockig
2.0	—	5.0	4.0	3	»	ebenso, dicht flockig
2.0	4.0	5.0	4.0	5	»	} in 1—2 Sek. Milch, dann feinflockiger,
2.0	6.0	5.0	6.0	8	»	} langsam absitzender Niederschlag
2.0	8.0	5.0	8.0	10	»	in 1—2 Sek. Milch, nach etwa 1 Min. Flocken
2.0	10.0	5.0	10.0	13	»	{ nach 3—4 Sek. Trübung, dann fein-
2.0	12.0	5.0	12.0	28	»	krystallinischer Niederschlag
2.0	15.0	5.0	15.0	39	»	nach 4 Sek. Trübung, dann Niederschlag
2.0	20.0	5.0	20.0	1½ Min.		{ nach 6 Sek. schwache Trübung, der
2.0	25.0	5.0	25.0	2¾	»	{ Niederschlag wird merklich geringer
2.0	30.0	5.0	30.0	3¾	»	} nach 8 Sek. sehr schwache Trübung, dann
2.0	40.0	5.0	40.0	8¼	»	{ sehr geringer körniger Niederschlag
2.0	100.0	5.0	100.0	etwa		{ Lösung bleibt andauernd, auch beim
				1½ Stdn.		Kochen klar, trübt sich beim Kochen
						mit Ammoniak

Tabelle V. Einfluß der Verdünnung der Lösungen.
(Temperatur 15°.)

ccm Barytwasser 0.1274-n.		Verdünnt mit ccm H ₂ O	ccm Kohlensäure- Lösung 0.060-n.	Verdünnt mit ccm H ₂ O	Zeit bis zur Entfärbung der Mischung	
2.2	5.0	5.0	5.0	5.0	21 Sek.	
2.2	10.0	5.0	10.0	25	»	
2.2	12.0	5.0	12.0	38	»	
2.2	14.0	5.0	14.0	1 Min. 16 Sek.		{ Form und Abnahme der Niederschläge ähnlich wie in Tabelle IV
2.2	18.0	5.0	18.0	3 » 0 »		Beginn der Entfärbung nach 30 Sek.
2.2	20.0	5.0	20.0	4¾ Min.	» » »	» 1 Min.
2.2	25.0	5.0	25.0	7¼ »	» » »	» 1¼ Min.
2.2	50.0	5.0	50.0	25 »	» » »	» 5 Min.
2.2	100	5.0	100	ca. 80 Stdn.		die Lösung bleibt klar

Man ersieht aus dieser Tabelle (V), daß bei der direkten Titration von freier Kohlensäure mit Barytwasser die neue Zeitreaktion wohl zu beachten ist; mit überschüssigem Barytwasser unter Rücktitrierung mit Oxalsäure-Lösung dürfte dagegen die Zeitreaktion bei dem bisher üblichen Verfahren keinen wesentlichen Fehler verursachen. Genauere Versuche sind darüber noch anzustellen.

Tabelle VI. Einfluß überschüssiger Kohlensäure.
(Temperatur 16°.)

ccm Barytwasser 0.1274-n.	Verdünnt mit ccm H ₂ O	ccm Kohlensäure- Lösung 0.0578-n.	Verdünnt mit ccm H ₂ O	Zeit bis zur Entfärbung der Mischung	Entstehung des Niederschlags
2.0	5.0	5.0	15.0	90 Sek.	nach 4 Sek. milchig, dann flockig
2.0	5.0	6.0	14.0	46 »	» 3 » » » »
2.0	5.0	7.0	13.0	26 »	» 2 » » langsam absitzend
2.0	5.0	8.0	12.0	13 »	» 2 » » » »
2.0	5.0	9.0	11.0	9 »	» 1 » » sehr langsam koagulierend
2.0	5.0	10.0	10.0	7 »	nach 1 Sek. lang andauernd milchig
2.0	5.0	12.0	8.0	5 »	Trübung
2.0	5.0	15.0	5.0	3 »	schwache Opalescenz

Bemerkenswert ist, daß die beobachteten Zeiten nicht unabhängig sind von der Menge des als Indicator zugesetzten Phenolphthaleins:

Tabelle VII. Einfluß des Phenolphthaleins.

Je 2.2 ccm Barytwasser (0.1274-n.) + 10 ccm Wasser vermischt mit je 5 ccm Kohlensäure-Lösung (0:060-n.) + 10 ccm Wasser¹⁾

ccm Phenolphthalein-Lösung (1 g in 200 ccm Alkohol).	Zeit bis zur Entfärbung der Mischung . . .
0.015	17 Sek.
0.045	20 »
0.075	25 » 1)
0.15	33 »
0.30	38 »

Versuche über Neutralisation von Natronlauge bzw. Soda-Lösung mit Kohlensäure-Lösung.

Es war nun zu berücksichtigen, daß bei den bisher benutzten Erdalkalien immerhin Kolloide der Basen oder Carbonate im ersten Stadium vorhanden sein und die beobachteten neuen Zeitreaktionen

¹⁾ Vergl. Tabelle V.

hiervom abhängen könnten. Wir haben daher weitere Versuche über das Verhalten der Kohlensäurelösungen gegen Natronlauge und Sodalösung bei Anwesenheit von Phenolphthalein angestellt und gefunden, daß auch die Bildung von Natriumbicarbonat in Lösungen eine Zeitreaktion ist. Da die Entstehung eines Hydrosols von Natriumcarbonat oder Bicarbonat in verdünnter wässriger Lösung äußerst unwahrscheinlich ist, so glauben wir den Schluß ziehen zu dürfen, daß die von uns beobachteten Zeitreaktionen bei der Carbonatbildung nicht mit der Inhomogenität der Lösungen infolge kolloider Basen oder Carbonate zusammenhängen.

Bei der Natriumbicarbonat-Bildung wird wohl infolge des zur Neutralisation erforderlichen Überschusses an Kohlensäure der Einfluß der Verdünnung der Lösungen weniger bemerkbar als bei der Erdalkalcarbonat-Bildung.

Tabelle VIII. Einfluß der Verdünnung der Lösungen.
(Temperatur 16°.)

ccm Natronlauge 0.1037-n.	Verdünnt mit ccm H ₂ O	ccm Kohlen- säure-Lösung 0.0698-n.	Verdünnt mit ccm H ₂ O	Zeit bis zur Entfärbung der Mischung ¹⁾
3.2	—	10.0	—	29 Sek.
3.2	5.0	10.0	5.0	26 »
3.2	25.0	10.0	25.0	25 »
3.2	50.0	10.0	50.0	23 »
3.2	100	10.0	100	25 »

Tabelle IX. Sodalösung und Kohlensäure. (Temperatur 15°.)

ccm Sodalösung 0.100-n.	Verdünnt mit ccm H ₂ O	ccm Kohlen- säure-Lösung 0.0669-n.	Verdünnt mit ccm H ₂ O	Zeit bis zur Entfärbung der Mischung ¹⁾
3.0	—	5.0	—	17 Sek.
3.0	5.0	5.0	5.0	16 •
3.0	10.0	5.0	10.0	18 •
3.0	25.0	5.0	25.0	20 »

Die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Kohlensäure und Alkalien wird wesentlich beeinflußt durch die Temperatur der Lösungen. Bei tieferer Temperatur verläuft die Neutralisation bedeutend langsamer.

¹⁾ Der Endlauf der Reaktion dauert relativ lange.

Tabelle X. Einfluß der Temperatur.

ccm Kalkwasser 0.0472-n.	Verdünnt mit ccm H ₂ O	ccm Kohlensäure- Lösung 0.0629-n.	Verdünnt mit ccm H ₂ O	Zeit bis zur Entfärbung der Mischung	
				bei 15°	bei 0°
5.0	20.0	10.0	20.0	17 Sek.	über 12 Min.
ccm Natronlauge 0.1037-n.		ccm Kohlensäure- Lösung 0.0698-n.		bei 16°	bei 0°
3.2	25.0	10.0	25.0	25 Sek.	2½ Min.
ccm Sodalösung 0.100-n.		ccm Kohlensäure- Lösung 0.0669-n.		bei 15°	bei 0°
3.0	25.0	5.0	25.0	20 Sek.	3½ Min.
3.0	50.0	5.0	50.0	17 »	3 »

Über den Einfluß von Neutralsalzen liegen nur einige wenige Beobachtungen vor: Zusatz von 25 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Kochsalzlösung an Stelle von 25 ccm Wasser bei dem in Tabelle X verzeichneten Versuch mit Natronlauge wirkte bei 0° beschleunigend ein (Natriumchlorid-Lösung 50 Sekunden; Wasser 2½ Minuten).

Vergleich der Kohlensäure mit anderen Säuren.

Um ein Urteil darüber zu gewinnen, ob der zeitliche Verlauf der Carbonatbildung auf den eigentlichen Neutralisationsvorgang zwischen Base und Säure oder auf den Hydratationsvorgang des Kohlendioxyds, auf die Säurebildung durch Addition von Wasser und Kohlendioxyd, zurückzuführen ist, haben wir Vergleiche mit anderen Säuren angestellt. Aber Zeitreaktionen wurden dabei bisher nicht beobachtet: selbst beim Neutralisieren von $\frac{1}{10}$ -Tausendstel Normallösungen von Natronlauge oder Barytwasser mit Schwefelwasserstoff-Wasser, Essigsäure bezw. Essigsäure und Natriumacetat-Mischungen, von Ammoniak mit Salzsäure oder Essigsäure, in Gegenwart verschiedener Indicatoren Methylorange, Rosolsäure oder Phenolphthalein. Bei der schwefligen Säure fanden sich Andeutungen einer Zeitreaktion, die so gering waren, daß sie möglicherweise vom Kohlensäuregehalt des Wassers herrührten. Die Versuche sollen noch fortgesetzt werden. Man ersieht daraus einstweilen,

daß man Ionen-Momentreaktionen durch sehr große Verdünnung der Lösungen nicht zu Zeitreaktionen gestalten kann.

Es ist wahrscheinlich, daß die oben beschriebenen Zeitreaktionen bei der Carbonatbildung überwiegend von der Hydratation des Kohlendioxyds abhängen, sei es, daß diese Hydratation im homogenen System echter Lösungen erfolgt, sei es, daß das Kohlendioxyd entgegen der üblichen Auffassung inhomogen als Gas in wässriger Lösung suspendiert ist. Im letzteren Falle wäre eine Lösung von Kohlendioxyd in Wasser als kolloide bzw. dispersoide anzusehen, und damit würden die von uns aufgefundenen Zeitreaktionen eine vor treffliche Erklärung finden. Ultramikroskopische Beobachtungen an Kohlendioxyd-Lösungen ergaben keine Entscheidung. Sehr gutes, destilliertes und filtriertes Wasser erweist sich bei starker Beleuchtung und schwacher Okularvergrößerung im Spalt-Ultramikroskop als nicht völlig optisch leer, eine Erscheinung, die man geneigt ist, der Kieselsäure aus den Glasgefäßen zuzuschreiben, die aber ebensowohl von suspendierten Gasen, Stickstoff, Sauerstoff und Kohlendioxyd aus der Luft herkommen könnte.

29. D. Vorländer: Die Berlinerblau-Reaktion.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Halle a. S.]

(Eingegangen am 4. Januar 1913.)

Eine wässrige Lösung von Eisenchlorid enthält Ferri-Ionen, die Lösung von Ferrocyanalkalium oder Ferrocyanwasserstoff enthält Ferrocyan-Ionen: also erfolgt die Bildung des Berlinerblaus momentan als Ionen-Reaktion — so sagt man nach der zurzeit herrschenden chemischen Dogmatik. Jedoch dem widerspricht die analytische Praxis: bringt man stark verdünnte Eisenoxydsalz-Lösungen und Ferrocyanalkalium-Lösungen in Gegenwart verdünnter Salzsäure wie üblich zusammen, so beobachtet man, daß eine Blau- oder Grünfärbung der Mischung oft erst nach Minuten oder Stunden wahrnehmbar wird. Man soll deshalb »die Mischung einige Zeit ruhig stehen lassen«, so daß die Flocken von Berlinerblau am Boden des Reagierrohres sichtbar werden.

Die Verzögerung in der Abscheidung des Berlinerblaus wird gewöhnlich durch die Annahme erklärt, daß der Farbstoff zunächst in feinster Verteilung als Hydrosol in der verdünnten Lösung suspendiert und somit wenig sichtbar sei, dann aber als Gel koaguliere und in blauen Flocken erscheine.