

Soda-alkalische Permanganatlösung wurde von dem in Wasser suspendierten Kohlenwasserstoff momentan entfärbt¹⁾; auch hierfür könnte der durch die Bromierung nachgewiesene geringe Gehalt an Dihydro-Verbindung verantwortlich sein.

Verhalten gegen Brom. 1 g wurde genau nach der im Vorangehenden für die Darstellung der Dibromide gegebenen Vorschrift bromiert. Nur wenige Tropfen der Bromlösung wurden momentan entfärbt; als die Bromfarbe deutlich stand, war 1 ccm zugegeben (ber. für 2 Atome Brom : 13 ccm). Weiteres Brom wurde nur sehr langsam aufgenommen; 5 Tropfen benötigten ca. 10 Minuten zur Entfärbung. Erst als die Temperatur auf + 10° bis + 12° gestiegen war, erfolgte wieder ein rascher, aber von starker Bromwasserstoffentwicklung begleiteter Verbrauch an Brom²⁾. Danach dürfte das Reduktionsprodukt höchstens 5—7 % unverändertes Dihydroprodukt enthalten haben.

38. A. Thiel: Über die langsame Neutralisation der Kohlensäure.

(Eingegangen am 22. Januar 1913.)

Die Mitteilungen von D. Vorländer und Walter Strube über die von ihnen beim Zusammenbringen von Kohlensäure mit Alkalien und alkalischen Erden beobachtete Zeitreaktion³⁾ nötigen mich, einige Ergebnisse eigener Untersuchungen, die in anderem Zusammenhange als Teil eines größeren Versuchsmaterials an leicht zugänglicher Stelle publiziert werden sollten, schon jetzt für sich bekannt zu geben. Die oben genannten Autoren glauben eine noch unbekannte Zeitreaktion aufgefunden zu haben. Das trifft jedoch nicht zu. Zuerst hat über dieses Phänomen MacBain⁴⁾ berichtet, allerdings ohne zu einem bestimmten Schluß auf das Wesen des Vorganges zu kommen. Ich selbst habe gleichzeitig und unabhängig dieselbe Beobachtung gemacht und darüber auf der Naturforscherversammlung in Münster (»Quantitative Indikatorenstudien«, 17. 9. 1912) vorgetragen, sowie die genannte

¹⁾ In der Literatur findet sich nur die Angabe über das Verhalten gegen saure Permanganatlösung, die momentan oxydiert (vergl. ebendas. S. 1562).

²⁾ Vergl. Bamberger und Kitschelt, loc. cit. S. 1562.

³⁾ B. 46, 172 [1913].

⁴⁾ Soc. 101, 814 [1912]; C. 1912, II, 450.

Zeitreaktion demonstriert. Ich habe dabei die Erscheinung auch bereits in demselben Sinne, wie jetzt Vorländer und Strube, gedeutet. Ein Hinweis darauf ist in den Referaten über meinen Vortrag zu finden¹⁾. Endlich sind meine Beobachtungen ausführlich an allerdings schwer zugänglicher Stelle²⁾ veröffentlicht.

Es kommt mir nun weniger darauf an, in der Frage der eigentlichen Zeitreaktion zwischen Kohlensäure und Basen Prioritätsansprüche zu erheben, da diese in Wirklichkeit MacBain zustehen, als vielmehr auf Grund meiner Versuche die Auffassung von Vorländer und Strube zu ergänzen bzw. zu berichtigten.

Die genannten Autoren haben die Neutralisation der Kohlensäure durch Kalkwasser, Barytwasser und Natronlauge bzw. Sodalösung untersucht und scheinen den durch die Entfärbung des zugesetzten Phenolphthaleins gekennzeichneten Fortgang der Zeitreaktion in allein Fällen in Parallele setzen zu wollen und der Ausscheidung der schwer löslichen Erdalkalosalze eine nur untergeordnete Bedeutung zuzuschreiben. Sie meinen also, daß die ganz geläufige Annahme von leichter löslichen Zwischenformen bei der Ausfällung schwer löslicher Substanzen in unserem Falle zugunsten der Erklärung durch die Zeitreaktion zu verlassen sei. In der Tat wäre ja eine verzögerte Ausfällung aus solchem Anlasse denkbar.

Die Verhältnisse liegen aber in Wirklichkeit erheblich anders. Es muß schon von vornherein als unwahrscheinlich gelten, daß zwischen Alkalien und Erdalkalien, die in den angewandten Lösungen gar nicht so sehr verschieden stark ionisiert sein können, derartige Unterschiede in der Reaktionsgeschwindigkeit vorkommen sollen, wie sie beobachtet wurden. Des weiteren habe ich aber schon in den obengenannten Publikationen den Nachweis führen können, daß die Zustandsänderungen, die Vorländer und Strube entweder nur vorgetauscht oder doch unwesentlich scheinen, tatsächlich existieren und von wesentlichem Einflusse auf das Ausfällungssphänomen sind. Die Zeitreaktion, soweit sie die Neutralisation der Kohlensäure betrifft, liegt rein nur in den Alkalilösungen vor. Sie verläuft immerhin noch relativ rasch und ist stets in einigen Minuten praktisch beendet (bei Zimmertemperatur). Das beweisen auch die Erfahrungen mit der Titration der Kohlensäure durch reine Natronlauge, die ich mit ausgezeichnetem Erfolge durchführen konnte, ferner die vielfältig bestätig-

¹⁾ Ch. Z. 36, 1100 [1912]; Z. Ang. 25, 1997 [1912].

²⁾ Sitzungsber. der Ges. z. Beförd. d. ges. Naturw. zu Marburg, Sitzung vom 13. November 1912.

ten Beobachtungen in der Praxis (bei der Wasseruntersuchung¹⁾). Bei den Erdalkalien kommt als zweites Moment die Zustandsänderung des frisch gefällten Erdalkalcarbonats und als drittes endlich die leicht eintretende Übersättigung hinzu, so daß die Verhältnisse hier ziemlich verwickelt werden; die eigentliche Zeitreaktion wird von den anderen beiden verzögernd wirkenden Einflüssen verdeckt. Ich will hier nur soviel sagen, daß ich eine ausgesprochene Löslichkeitsverminderung der Erdalkalcarbonate, erkennbar an dem Ablassen der Phenolphthaleinfärbung, nachweisen konnte. Diese »Alterung« verläuft beim Calciumcarbonat sehr langsam, beim Bariumcarbonat wesentlich rascher und beim Strontiumcarbonat schließlich sehr schnell. Die Beobachtungen von Vorländer und Strube lassen die gleiche Verschiedenheit im Verhalten von Calciumcarbonat und Bariumcarbonat erkennen. Meine Untersuchungen fanden an Präparaten statt, die durch gegenseitige Fällung von Alkalicarbonat und Erdalkalichlorid gewonnen waren, also unter Bedingungen, die mit der langsamten Neutralisation der Kohlensäure überhaupt nichts zu tun haben. Auch eine Übersättigung kam dabei nicht in Frage, wie sich leicht feststellen ließ. Daß sie gelegentlich vorkommt und dann bei allmählicher Aufhebung (unter fast unsichtbarer Ausscheidung) ebenfalls eine Art Zeitreaktion veranlassen kann, ist nachgewiesen. Ein ausführliches Eingehen auf diese Tatsachen ist an dieser Stelle nicht möglich, da die Veröffentlichung dieses Materials der »Kolloidzeitschrift« zugesagt ist. Es sei also auf die demnächst dort erscheinende Publikation verwiesen.

Alles in allem ist zu betonen, daß die Mischungen mit Erdalkalien ungeeignet sind zum Studium der eigentlichen Zeitreaktion der Kohlensäure. Der Reaktionsverlauf wird hier außer von letzterer, vielfach ganz vorwiegend, bedingt durch Zustandsänderungen der Erdalkalcarbonate.

Kurz sei noch die Erklärung der Zeitreaktion der Kohlensäure besprochen. Die Ansicht, daß für den zeitlichen Reaktionsverlauf die Geschwindigkeit der Hydratation des Kohlendioxyds maßgebend sei, habe ich ebenfalls schon ausgesprochen, mich auch, mit der gleichen Erfolglosigkeit, wie Vorländer und Strube, bemüht, ähnliche Erscheinungen bei anderen Substanzen, wie Schwefelioxyd und Ammoniak, aufzufinden. Auch die (prinzipielle) Unabhängigkeit vom Indicator wurde nachgewiesen. Desgleichen wurde der Einfluß von Temperatur und Gegenwart von Neutralsalz studiert. Die von den

¹⁾ Vergl. Tillmans und Heublein, Ztschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel 24, 429 [1912].

genannten beiden Autoren erwogene Erklärung durch eine Art kolloiden Zustands des Kohlendioxyds im Wasser muß jedoch entschieden abgelehnt werden. Das würde doch eine starke Erhöhung der Molekulargröße des Kohlendioxyds bedeuten, und eine solche Annahme steht in schroffstem Widerspruche zu dem bekannten osmotischen Verhalten dieses Gases¹⁾ sowie zur Gültigkeit des Henryschen Absorptionsgesetzes. Das Gleiche folgt hinsichtlich sonstiger Gaslösungen.

Marburg a. L.

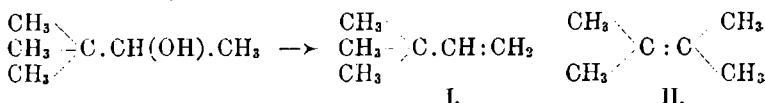
39. W. Fomin und N. Sochanski: Über die Wasserabspaltung aus Pinakolin-alkohol und über Tertiärbutyl-äthylen.

[Aus dem Chemischen Laboratorium des Technolog. Instituts St. Petersburg.]
(Eingegangen am 23. Dezember 1912.)

Die Wasserabspaltung aus Pinakolinalkohol ist zum ersten Mal von seinen Entdeckern Friedel und Silva²⁾, später von Couturier³⁾, dem wir eine verdienstvolle und sehr eingehende Untersuchung über verschiedene Körper der Pinakon- und Pinakolin-Gruppe verdanken, und neuerdings von Zelinsky und Zelikow⁴⁾ ausgeführt worden.

Couturier, welcher diese Reaktion am eingehendsten studierte, führte den Pinakolin-alkohol zunächst in das entsprechende Bromid über, welches letztere dann behufs Bromwasserstoffabspaltung mit festem Kali erhitzt wurde.

Es entstand hierbei ein Kohlenwasserstoff-Gemisch, welches sich durch fraktionierte Destillation in 2 Bestandteile zerlegen ließ, einen kleineren (etwa $\frac{1}{3}$ der gesamten Menge ausmachenden), der bei $56-59^\circ$ überging, und einen größeren (etwa $\frac{2}{3}$ ausmachenden), welcher ziemlich konstant bei $72-73^\circ$ überging. Für den höher siedenden Hauptanteil konnte in einwandfreier Weise die Konstitution des Tetramethyl-äthylen (II) festgestellt werden:



Die Entstehung dieses Kohlenwasserstoffes kann natürlich nur unter tiefgreifender Umlagerung des ursprünglichen Kohlenstoffskeletts

¹⁾ Siehe Diskussion Sackur-Roth, Z. El. Ch. 18, 644 [1912].

²⁾ Bl. 19, 146. ³⁾ M. Couturier, Thèses. Paris 1891.

⁴⁾ B. 34, 3249 [1901].