

Da ich auch den Zersetzungspunkt niedriger fand wie Buchner und Perkel<sup>1)</sup> (227—228°), war Hr. Prof. Buchner so liebenswürdig, mir das zweimal frisch umkristallisierte Präparat Perkels zum Vergleich zu übersenden; dabei ergab sich völlige Übereinstimmung der verschiedenen Proben. Der Zersetzungspunkt ist nämlich in weitem Maße von der Geschwindigkeit des Erhitzen abhängig; bei langsamem Erhitzen tritt das Aufschäumen bereits gegen 220° ein, wie auch Dessauer<sup>2)</sup> angibt, bei raschem dagegen erst gegen 226°. Während die Säure ferner an der Luft völlig beständig ist, färbt sich die wäßrige Lösung, wie bereits Dessauer<sup>3)</sup> beobachtet hat, bei kurzem Stehen gelb.

Bei Ausführung obiger Versuche hat mich mein Privatassistent, Hr. Dr. Moreswar Prabhakar, mit Eifer und Geschick unterstützt, wofür ich ihm auch an dieser Stelle bestens danke.

### 103. A. Thiel: Das Wesen der Zeitreaktion zwischen Kohlensäure und Basen.

(Eingegangen am 27. Februar 1913.)

Vor kurzem<sup>4)</sup> habe ich unter Bezugnahme auf eine Mitteilung von Vorländer und Strube<sup>5)</sup> über eigene Erfahrungen und Ansichten betreffend die langsame Neutralisation der Kohlensäure berichtet. Weitere Versuche haben inzwischen neues Material geliefert, das für die Auffassung vom Wesen des genannten Vorganges von Bedeutung ist.

Während der erste Entdecker des Phänomens, Mac Bain<sup>6)</sup>, die Frage offen lässt, ob wir hier tatsächlich den ersten bekannten Fall einer langsam verlaufenden, sonst aber normalen Neutralisation oder die Folgeerscheinung einer Zeitreaktion zwischen Kohlensäure-anhydrid und Wasser haben, trug ich kein Bedenken, mich für die letztere Auffassung zu entscheiden, also die Hydratation des Kohlendioxyds als geschwindigkeitsbestimmend anzusehen. Denn einfache Spaltungen von Elektrolyten verlaufen ebenso wie die inversen Reaktionen nach allem, was wir schon seit längerer Zeit über die Besonderheiten der Ionenreaktionen wissen, praktisch momentan, und neuere, exakte Untersuchungen<sup>7)</sup> haben gerade für einen Neutra-

<sup>1)</sup> B. 36, 3779 [1903].    <sup>2)</sup> Dissertation, S. 28.    <sup>3)</sup> Ebenda.

<sup>4)</sup> B. 46, 241 [1913].    <sup>5)</sup> B. 46, 172 [1913].    <sup>6)</sup> Soc. 101, 816 [1912].

<sup>7)</sup> Benedicks, Ph. Ch. 70, 12 [1910].

lisationsvorgang diesen Nachweis liefert. Es muß somit die Annahme, bei der Kohlensäure verlaufe die Aufspaltung und damit die Neutralisation an sich langsam, gegenüber der Annahme einer rein chemischen Reaktion von meßbarer Geschwindigkeit zwischen Anhydrid und Wasser als wenig wahrscheinlich angesehen werden.

Man würde sich dann also den Neutralisationsvorgang bei der Kohlensäure so zu denken haben, daß das Anhydrid, auf das demnach der größte Anteil an der Gesamtkonzentration der Kohlensäure in wäßriger Lösung entfallen muß, sich zunächst mit meßbarer Geschwindigkeit hydratisiert, worauf dann unmeßbar schnell die Aufspaltung der Säure und die Wasserbildung folgt.

Diese Auffassung des Phänomens läßt sich experimentell prüfen. Wenn nämlich das Tempo der Reaktion durch die Geschwindigkeit der Hydratation bestimmt wird, muß es gleichgültig sein, woran man die Säure bei der Neutralisation bindet, wenn nur überhaupt die eigentliche Neutralisation rascher verläuft, als die Hydratation, und so alles Hydrat in dem Maße, wie es sich bildet, sofort aufgebraucht wird. Voraussetzung ist natürlich immer, daß dabei die Konzentration des Wassers als zweiter Reaktionskomponente der Zeitreaktion praktisch konstant bleibt; das ist aber in genügend verdünnten Lösungen der Fall. Unsere Annahme führt mithin zu der Folgerung, daß die Reaktionsgeschwindigkeit die gleiche sein muß, wenn man die Koblenzäure unter sonst gleichen Versuchsbedingungen mit starken oder mit schwachen Basen neutralisiert und dafür sorgt, daß zum Schluß noch ein ausreichender Überschuß der Säure verbleibt, so daß die Hydrolyse das Bild nicht kompliziert.

Man könnte nun aus den Versuchsergebnissen von Vorländer und Strube einen Widerspruch gegen diese Folgerung entnehmen wollen, indem mit Erdalkalien z. T. sehr viel längere Reaktionszeiten gefunden wurden als mit Natronlauge. Ich habe aber schon in meiner vorigen Mitteilung kurz hervorgehoben, daß sich diese auffallende Verlangsamung mit den Stärkeverhältnissen der verwendeten Basen nicht in Zusammenhang bringen läßt und vielmehr durch das Hinzukommen anderer Faktoren mit bedingt wird. Wenn man Reaktionszeit und Stärke der Base in Beziehung setzen will, muß man Mischungen wählen, aus denen noch keine schwer löslichen Niederschläge ausfallen, d. h. die Kohlensäure nur sehr unvollständig neutralisieren. Derartige Versuche zur Prüfung der obengenannten Auffassung habe ich nun angestellt und dabei auch eine wirklich sehr viel schwächere Base (Ammoniumhydroxyd) angewandt. Die Ergebnisse dieser Versuche enthält die Tabelle 1.

Tabelle 1.

Überall 2.25 Millimole Kohlensäure (50 ccm 0.045-*m-n.* Lösung), mit steigenden Mengen von Base vermischt. Gesamtvolumen 250 ccm. 1 ccm Phenolphthalein (1:100). Temperatur 15.5°.

mg.-Äquivalente Base	0.465	0.930	1.40	1.63	1.86	2.09
Lauge enthielt:	Sekunden bis zum Umschlage nach färblos					
NaOH . . . . .	1 <sup>3</sup> / <sub>4</sub>	4	7 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	12 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	23	60
NaOH + 1/2 CaCl <sub>2</sub> . . .	2	5	12	19		
NaOH + 1/2 SrCl <sub>2</sub> . . .	1 <sup>3</sup> / <sub>4</sub>	4	7 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	13		
NaOH + 1/2 BaCl <sub>2</sub> . . .	1 <sup>3</sup> / <sub>4</sub>	4 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	9	13		
NaOH + NH <sub>4</sub> Cl . . .	11	28	55	80		
Ba(OH) <sub>2</sub> . . . . .	1 <sup>3</sup> / <sub>4</sub>	4 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	8 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	12 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>		

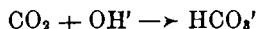
Zum Verdünnen diente überall frisch ausgekochtes, destilliertes Wasser. Die Vermischung erfolgte durch rasches Zugießen der mit 150 ccm Wasser verdünnten Kohlensäure-Lösung zu der in 50 ccm Wasser enthaltenen Base. Die Vermischung erforderte etwa 1/3 Sekunde. Die Zeiten wurden stets mit der Stoppuhr gemessen.

Die anderen Basen wurden aus der Natronlauge durch Mischung mit der äquivalenten Menge des betreffenden Chlorids gewonnen. Daß das dabei sich bildende Natriumchlorid in der hier nur in Frage kommenden geringen Konzentration nicht stört, geht aus der letzten Reihe mit reinem Barytwasser hervor, deren Ergebnisse mit denen der Versuche mit dem Natronlauge-Bariumchlorid-Gemisch praktisch identisch sind.

Wie man sieht, reagieren äquivalente Mengen der Erdalkalien und des Natrons ungefähr gleich rasch, falls man sich bei diesen Versuchen auf Mischungen mit erheblichem Kohlensäure-Überschusse beschränkt. Dann spielen eben die Löslichkeitsverhältnisse der Erdalkalcarbonate noch keine Rolle, und die Ergebnisse sind genau so, wie man sie nach den Stärkeverhältnissen der betreffenden Basen und unter Berücksichtigung der hier vorliegenden Verdünnungen erwarten muß, falls man überhaupt einen Zusammenhang der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Stärke der Base annehmen will. Letzteres haben wir ja aber auf Grund der oben entwickelten Auffassung von dem Wesen unserer Zeitreaktion gar nicht getan. Nur beim Calciumhydroxyd ist eine deutlich außerhalb der Versuchsfehler liegende Verschiedenheit von den anderen Erdalkalien und vom Natron zu erkennen. Ihr Grund ist vorläufig noch nicht recht ersichtlich und soll noch erforscht werden. Ganz unerwartet sind aber vom Standpunkte der Hydratationsannahme die Ergebnisse der Versuche mit Ammoniak. Sie beweisen, daß die Stärke der Base von wesentlichem Einflusse auf den Verlauf der Reaktion ist. Daraus ergibt sich aber mit aller Deutlichkeit, daß die Hydratation des Kohlendioxyds für den Ablauf der

Reaktion nicht maßgebend sein kann. Die oben erörterte Auffassung vom Wesen der Zeitreaktion ist also falsch. Denn es kann gar kein Zweifel darüber herrschen, daß die Neutralisation der Kohlensäure mit Ammoniak an sich praktisch momentan verläuft; Ammoniak gibt mit irgend einer anderen Säure kein Zeitphänomen, wie mehrfache Versuche bewiesen haben.

Wir müssen uns also nach einem anderen Reaktionsmechanismus umsehen, welcher dem Einflusse der Stärke der Base auf den Reaktionsverlauf Rechnung trägt. Da Kohlendioxyd und Hydroxyl-Ion offenbar beide Reaktionsteilnehmer an der die Geschwindigkeit bestimmenden Reaktion sind, liegt es außerordentlich nahe, an eine laugsame Addition von Hydroxyl-Ion an das Anhydrid selbst zu denken, so daß die Reaktionsgeschwindigkeit von dem Ablaufe des Vorganges



abhängen würde. Die endgültige Entscheidung wird die genauere reaktionskinetische Untersuchung des Prozesses bringen, welche im Gange ist. Die Reaktion muß, wenn die neue Annahme richtig ist, bimolekular sein. Des weiteren muß man annehmen, daß dieser Vorgang sich rascher abspielt, als die sicherlich noch nebenher verlaufende Hydratation, deren Produkte (ungespaltene Säure und Ionen) als momentan reagierend angesehen werden dürfen. Danach muß die Hydratation, wenn die schnellere Reaktion zwischen Anhydrid und Base sich messend verfolgen läßt, erst recht meßbar langsam verlaufen. Auch diese Folgerung wird geprüft werden.

In jedem Falle, ob man nun, wie bisher, eine langsam verlaufende Hydratation des Anhydrids oder, wie auf Grund der neueren Erfahrungen notwendig geworden, eine langsame Bildung des Bicarbonat-Ions aus Hydroxyl-Ion und Anhydrid annimmt, muß es möglich sein, die momentan verlaufende Neutralisation der in der Lösung bereits fertig gebildeten Kohlensäure (ungespalten und gespalten) von der nachfolgenden Zeitreaktion zu trennen. Eine solche Untersuchung ist wichtig für die Erkenntnis der Konstitution der wäßrigen Kohlensäure-Lösungen. Es ließe sich auf diese Weise die Lage des Hydratationsgleichgewichtes bestimmen, was bisher beim Kohlendioxyd ebensowenig möglich gewesen ist, wie beim Ammoniak usw. Die Ionenkonzentrationen wäßriger Kohlensäure-Lösungen sind bekannt, und wenn nunmehr auch die Gesamtkonzentration von  $\text{H}_2\text{CO}_3$  und  $(\text{H}^+ + \text{HCO}_3')$  bestimmt werden kann, so folgt daraus auch die »wahre« Stärke der Kohlensäure  $K = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3']}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$ , die bisher wegen der Unkenntnis der auf Säure und Anhydrid entfallenden Anteile an der Gesamtkonzentration nicht

bestimmt werden konnte. Bekannt ist nur die »scheinbare« Stärke  
 $K' = \frac{[H^+].[HCO_3^-]}{[H_2CO_3 + CO_2]} = 3 \cdot 10^{-7}$  (bei 18°).

Auch in dieser Richtung sind einige orientierende Versuche angestellt worden. Die erhaltenen Ergebnisse sind in der Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2.

Je 50 ccm 0.045-*m-n*. Kohlensäure-Lösung, mit steigenden Mengen Base (0.465-*n*. Lösung) vermischt. Gesamtvolumen 250 ccm. 1 ccm Phenolphthalein-Lösung (1 : 100). Temperatur 4°. Versuchstechnik wie bei den Versuchen der Tabelle 1. Die angewandte Kohlensäuremenge entspricht 4.9 ccm Lauge.

Reaktionszeit bis zur Farblosigkeit (Sekunden).

ccm Lauge	0.10	0.11	0.12	0.13	0.14	0.15	0.16	0.17
NaOH	< 1/2	< 1/3	1 1/4	ca. 1	ca. 1	1 1/4	1 1/3	1 3/4
NaOH + NH <sub>4</sub> Cl	< 1/3	< 1/3	1 1/2	1 1/3	ca. 1	1 1/4	ca. 2	2
ccm Lauge	0.18	0.19	0.20	0.30	0.40	0.50	1.00	1.50
NaOH	ca. 2	2 1/2	ca. 2	2 1/2	3 1/4	3 1/2	6	11
NaOH + NH <sub>4</sub> Cl	2 1/2	2 1/2	ca. 3	8	12	14	38	60
ccm Lauge	2.00							

Bei der Betrachtung der Tabelle fällt sofort der unverkennbare Sprung zwischen den Reaktionszeiten für 0.11 und 0.12 ccm Lauge auf, der bei beiden Basen an der gleichen Stelle und mit der gleichen Deutlichkeit erscheint. Unterhalb 0.12 ccm Lauge ist die Reaktion zugleich mit der Vermischung beendet, die nicht mehr als 1/3 Sekunde beansprucht. Besondere Versuche zeigten, daß bei anderen Säuren, z. B. Essigsäure, die Reaktionsgeschwindigkeit in allen Fällen bei den Mischungsverhältnissen der Tabelle 2 von der gleichen Größenordnung (höchstens 1/3 Sekunde Reaktionszeit) war. Es liegt daher nahe, anzunehmen, daß die gesuchte Grenze für die beiden verschiedenen Reaktionen an dieser Stelle liegt, d. h. daß Mengen bis zu 0.11 ccm Lauge momentan von der bereits fertig gebildeten Kohlensäure verbraucht werden, während größere Laugenmengen auch das Anhydrid, und zwar relativ langsam, in Anspruch nehmen.

Freilich ist der Reaktionsverlauf oberhalb 0.12 ccm Lauge nicht ganz so, wie er unter dieser Annahme sein sollte. Die Reaktionszeiten steigen merkwürdig langsam und zeigen vielfach kleine Rückschläge. Es ist dabei aber zu berücksichtigen, daß die genaue Messung so kurzer Reaktionszeiten mit dem immerhin rohen Verfahren, das bei diesen Handversuchen angewandt wurde, nicht möglich ist. Hier müssen eingehendere Versuche mit feineren Hilfsmitteln einsetzen.

Gleichwohl ist der Sprung an der genannten Stelle so markant, daß an der Realität der Erscheinung nicht zu zweifeln ist.

Nimmt man mit allem Vorbehalt diese Stelle als Grenze an, so würde danach ungespaltene und gespaltene Kohlensäure in einer Menge von zusammen nur etwa 2 % der Gesamtkonzentration in der Kohlensäure-Lösung vorhanden sein, während die übrigen 98 % als Anhydrid darin enthalten sind. Daraus würde sich die wahre Stärke der Kohlensäure zu rund  $2 \cdot 10^{-5}$  berechnen lassen, so daß die Kohlensäure dann etwa ebenso stark wäre wie Essigsäure. Vielleicht ergeben die in Aussicht genommenen genaueren Untersuchungen einen noch höheren Wert, wie er eigentlich für die Kohlensäure erwartet werden sollte.

Man könnte nun fragen, ob die hier gemachte Annahme einer direkten Reaktion zwischen dem Anhydrid und Hydroxyl-Ion überhaupt einige Wahrscheinlichkeit besitzt; denn daß sie dem chemischen Empfinden etwas fern liegt, geht wohl daraus hervor, daß keiner der Bearbeiter des in Rede stehenden Phänomens diese Möglichkeit bisher diskutiert hat. Diese Frage findet jedoch eine sehr einfache Erledigung durch den Hinweis auf die Tatsache, daß derartige Reaktionen bereits bekannt und sogar recht genau studiert sind. Unsere Reaktion ist ein vollkommenes Analogon zu der von P. Henry<sup>1)</sup> untersuchten Umwandlung der  $\gamma$ -Lactone durch Basen in Salze der entsprechenden  $\gamma$ -Oxy-fettsäuren. Letztere Reaktion ist ausgesprochen bimolekular und zeigt hinsichtlich der Wirkung der verschiedenen Basen im wesentlichen genau das gleiche Bild wie die langsame Neutralisation der Kohlensäure. Sie unterscheidet sich von ihr nur graduell durch die sehr viel größere Langsamkeit, die es gestattet, bei Zimmertemperatur in Lösung vorhandene freie Säure neben Lacton in aller Ruhe zu titrieren. Bei 100° verläuft dagegen die Bindung des Lactons ebenfalls ziemlich rasch, und man bekommt so Erscheinungen, die denen bei der Kohlensäure außerordentlich gleichen und sich ebenfalls zur Demonstration eignen.

Ich habe einige Versuche mit  $\gamma$ -Valerolacton angestellt, insbesondere auch zu dem Zweck, das Auftreten einer Grenze beim Verbrauche der fertig gebildeten Säure festzustellen unter Bedingungen, unter denen auch die Zeitreaktion schon recht rasch verläuft.

Das Lacton war ein Kahlbaumsches Präparat. Nach 16-stündigem Stehen einer 0.135-*m-n.* wäßrigen Lösung bei Zimmertemperatur verbrauchten 25 ccm davon nur 0.12 ccm 0.0465-*n.* Natronlauge. Eine nennenswerte Menge von Säure war darin also weder von Anfang an vorhanden noch unter den angegebenen Versuchsbedingungen gebildet

---

<sup>1)</sup> Ph. Ch. 10, 96 [1892].

worden. Dieser Befund steht in Übereinstimmung mit den reaktions-kinetischen Untersuchungen von Henry hinsichtlich der Umwandlung von Lacton in Säure. Es wurde dann weiterhin eine 0.045-*m-n.* Lactonlösung in einem Jenaer Kolben am Rückflußkühler (mit silbernem Innenrohr) 5 Stunden lang gekocht und in siedendheißen Zustande mit wachsenden Mengen Lauge vermischt. Die Lauge war 0.0465-*n.* Es wäre also zur völligen Umwandlung des Lactons in Salz etwa die gleiche Anzahl ccm Lauge erforderlich gewesen, wie Lactonlösung angewandt wurde. Die Konzentrationen wurden derartig gewählt, um eine bequeme Vergleichung mit den Verhältnissen bei der Kohlensäure zu ermöglichen. Die Ergebnisse gehen aus der Tabelle 3 hervor.

Tabelle 3.

Je 25 ccm 0.045-*m-n.* Lösung von Valerolacton. Lauge 0.0465-*n.* Gesamt-volumen 100 ccm. 0.5 ccm Phenolphthalein-Lösung (1 : 100). Temperatur 100°.

ccm Lauge	1.0	1.5	1.75	1.8	1.9	2.0	2.5	3.0
Reaktionszeit (Sek.)	unter $\frac{1}{3}$ Sekunde	ca. 15	ca. 30	ca. 50	ca. 60			

Bei den Mischungen mit 1.75 und mit 1.8 ccm Lauge war ganz kurze Zeit ein etwas gelblicher Farnton zu sehen, während bei 1.9 ccm eine längere Zeit beständige Rosafärbung erkennbar war. Die Reaktionszeit wurde dann stets bis zum Ablassen auf Gelblich gezählt. Auch hier also erkennen wir eine deutliche Zeitgrenze, die zwischen den Laugenmengen 1.8 und 1.9 ccm auftritt. Berechnet man analog wie bei der Kohlensäure daraus den Gehalt der Lösung an fertig gebildeter Säure, so kommt man auf rund 7 % der Gesamtmenge. Das ist gerade der Wert, den Henry für die im Gleichgewichte bei 25° vorhandene Säuremenge angibt. Möglicherweise liegt das Gleichgewicht bei 100° nicht weit davon. Es hängt das von der Größe der Reaktionswärme ab, über die Zuverlässiges nicht bekannt zu sein scheint; wenigstens konnte Henry die van't Hoff'sche Gleichung auf diesen Fall nicht mit Erfolg anwenden.

Im wesentlichen ist aber das Bild der Erscheinung beim Lacton das gleiche wie bei der Kohlensäure, und darum darf man die oben gemachte neue Annahme über das Reaktionsschema der Kohlensäure-Reaktion als wohlbegündet ansehen.

Wenn auch die eingehendere Untersuchung der Zeitreaktion der Kohlensäure in allen ihren Einzelheiten noch im Werden ist, möge doch noch ein Ergebnis schon hier kurz erwähnt werden, weil es im Gegensatz zu früher Gefundenem steht.

Bei Gegenwart von Neutralsalz (Chlornatrium) war früher in einigen Versuchen eine Beschleunigung der Reaktion gefunden worden.

Eine größere Zahl neuer Versuche mit vielfach variierten Neutralsalzzusätzen sowie den verschiedensten Mischungsverhältnissen von Kohlensäure und Natronlauge ließ keine Beschleunigung, sondern im Gegenteil eine mäßige Verlangsamung der Reaktion erkennen. Der Grund des Widerspruches ist noch unaufgeklärt. In Anbetracht der großen Zahl neuer Versuche ist bei den früheren ein störender Einfluß unbekannter Art anzunehmen. Eingehendere Mitteilung wird gemacht werden, wenn die Ergebnisse der genaueren Untersuchung der ganzen Reaktion vorliegen werden.

Auch die Abhängigkeit der Reaktion von der Art des Lösungsmittels wird untersucht; namentlich alkoholische Lösungen werden berücksichtigt werden. Wegen der erheblichen Löslichkeit des Kohlendioxyds in Alkoholen und anderen organischen Lösungsmitteln liegen hier die Verhältnisse recht günstig.

Meiner Assistentin, Frl. E. Möller, danke ich für ihre eifrige Hilfe bei den vorstehenden Versuchen.

Marburg a. L.

**104. R. F. Weinland und Karl Binder: Über Eisen-Verbindungen der Phenole. IV.**

**Über einige komplizierter zusammengesetzte Eisen-Brenzcatechin-Verbindungen.**

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 1. März 1913.)

I. In der zweiten Mitteilung<sup>1)</sup> über violette Eisen-Brenzcatechin-Verbindungen hatten wir nebenbei erwähnt<sup>2)</sup>, daß aus Ferriacetat und Brenzcatechin ein Körper erhalten werden kann, der sich in Wasser mit grüner Farbe löst, und welchem wir auf Grund der Bestimmung des Eisens und des Kohlenstoffs vorläufig die Formel  $\text{Fe}_3(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_4(\text{OH}) + 7\text{H}_2\text{O}$  zuerteilten.

Er bildet ein dunkelblaues, äußerst feines Pulver, unter dem Mikroskop läßt sich keine Krystallform erkennen. Wir haben diese Verbindung genauer untersucht und hierbei fürs erste festgestellt, daß sie außer Brenzcatechin auch Essigsäure enthält. Diese verflüchtigt sich schon beim schwachen Erhitzen der Verbindung und verrät sich durch ihren Geruch. Sodann gibt der Körper die Kakodyl-Reaktion. Die quantitative Bestimmung der Essigsäure neben dem

<sup>1)</sup> B. 45, 1113 [1912].

<sup>2)</sup> l. c. S. 1117.