

**199. D. Vorländer und Reinhold Häberle: Über  
chemische Zeitreaktionen bei Kolloiden.**

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

(Eingegangen am 12. April 1913.)

Daß Kolloide bei chemischen Umsetzungen zeitlich reagieren, hat bereits Th. Graham hervorgehoben. In den seitdem vergangenen Jahrzehnten sind viele Arbeiten über die Geschwindigkeit der Adsorption, Quellung, Koagulierung, Sedimentierung und Alterung der Kolloide ausgeführt worden. Doch es zeigte sich bei Untersuchungen über die Bildung von kohlensauren Salzen<sup>1)</sup> und von Eisenoxydsalzen<sup>2)</sup>, daß von dem zeitlichen Verlauf eigentlicher chemischer Umsetzungen bei Kolloiden recht wenig bekannt ist, obgleich der gesamte Stoffwechsel pflanzlichen und tierischen Lebens auf chemischen Zeitreaktionen von Kolloiden beruht.

Wir haben uns nun bemüht, die oft beobachteten Zeitreaktionen von Alkalien mit Berlinerblau und mit Schwefelarsen etwas genauer zu verfolgen. Diese Stoffe wurden ausgewählt, weil ihre Farben den Verlauf der Reaktionen erkennen lassen. Besonders das »lösliche Berlinerblau« ist ein vortreffliches Material zur Demonstration einer Zeitreaktion. Während man bei dem Landoltschen Versuch mit der Jodsäure und schwefeligen Säure nur Anfang und Ende der Reaktion sieht, kann man hier den allmählichen Verlauf der Reaktion bis zum Ende verfolgen. Man bringt z. B. in 4 oder 5 Bechergläser je 200 ccm einer licht blauen Lösung von Berlinerblau, welches durch Dialyse möglichst sorgfältig von Salzen befreit ist<sup>3)</sup>, vermischt die erste Portion mit 40 ccm Wasser und die anderen gleichzeitig mit je 40 ccm Natronlauge anwachsender Konzentration: z. B. 40 ccm  $\frac{1}{25}$  Mol. im Liter enthaltender Natronlauge, ferner 16 ccm derselben Natronlauge + 24 ccm Wasser, 8 ccm Natronlauge + 32 ccm Wasser, 2 ccm Natronlauge + 38 ccm Wasser. Die Entfärbung der Berlinerblau-Lösung verläuft um so rascher — innerhalb 10—20 Minuten —, je konzentrierter die Natronlauge ist.

<sup>1)</sup> B. 46, 172 [1913]. <sup>2)</sup> Ebenda 46, 181 [1913].

<sup>3)</sup> Das »lösliche Berlinerblau« von Kahlbaum war für die Demonstrationsversuche hinreichend rein. Man löst 0.5 g davon in 1 l Wasser und vermischt 40 ccm dieser Stammlösung mit 200 ccm Wasser. Für die später beschriebenen Messungen benutzten wir ein durch Dialyse besonders gereinigtes und als Paste aufbewahrtes Präparat. Die Berlinerblau-Lösungen werden beim Aufbewahren infolge einer Zersetzung etwas lichter in der Farbe.

Aus solchen Versuchen könnte man den Schluß ziehen, daß die Geschwindigkeit proportional ist der Hydroxylionen-Konzentration. Dies trifft aber nicht zu. Wenn man die Natronlauge mit Kalilauge, Kalkwasser oder Barytwasser vergleicht, so zeigt sich nach den vorläufigen Messungen Folgendes: Kalilauge und Natronlauge wirken rascher als Kalkwasser, schneller als Kalkwasser reagiert Strontianwasser und am geschwindesten erfolgt die Entfärbung des Berlinerblaus mit Barytwasser. Eine Lösung von Tetramethyl-ammoniumhydroxyd wirkt schwächer als Alkalilauge. Die Differenz zwischen Barytwasser und Natronlauge ist so groß, daß man, um gut meßbare Zeit und nicht allzu rasche Entfärbung zu haben, bei Barytwasser mit etwa  $1/100$ -normaler Lösung arbeiten muß, wo bei Natronlauge eine  $1/10$ -normale Lösung brauchbar ist. Ein bestimmtes Volumen Berlinerblau-Lösung erforderte mit 50 ccm  $1/100$ -normaler Lösung etwa 3 Minuten bei Natronlauge; Barytwasser aber gab fast augenblickliche Entfärbung. Diese größere oder geringere Geschwindigkeit entspricht nicht der größeren oder geringeren Löslichkeit von Natrium-, Calcium- und Bariumferrocyanid in Wasser.

In anderer Ausführungsform kann man eine Mischung von Berlinerblau-Lösung und verdünnter Ammoniak-Lösung rasch in mehrere Bechergläser verteilen und unter Umrühren verschiedene pulverisierte Salze zusetzen: krystallisiertes Chlorbarium bewirkt sehr rasche Entfärbung der in der Zersetzung begriffenen Berlinerblau-Lösung; Chlorkalium wirkt weniger beschleunigend ein, während ein Teil der ursprünglichen Reaktionsmischung mit Ammoniak zum Vergleich dient.

Was bei der Berlinerblau-Lösung gefunden wurde, gilt in ähnlicher Weise auch für die Umsetzung des Schwefelarsens mit Alkalien.

Die beobachteten Zeitreaktionen der Kolloide mit Hydroxyden sind also wesentlich abhängig von der Natur der Metallkationen und zugleich von der Konzentration der Hydroxylionen. Auch der undissozierte Teil der Hydroxyde wird mitwirken. Der eigentlichen chemischen Umsetzung mit den Hydroxyden wird eine Adsorption der Hydroxyde bzw. deren Ionen vorausgehen, und diese Adsorption könnte bei Bariumhydroxyd rascher und reichlicher erfolgen als bei Calcium- und Natriumhydroxyd.

Von Bedeutung waren Versuche über die Wirkung der Neutral-salze auf die Spaltung des Berlinerblaus bzw. Schwefelarsens mit Alkalien. Die Neutralsalze könnten die Teilchen des Hydrosols durch Adsorption vergrößern und umhüllen und dadurch die Umsetzung mit Alkalien erschweren. Doch diese Voraussetzung erwies sich als irr-

tümlich: Chlornatrium bewirkt eine große Beschleunigung der Reaktion des Berlinerblaus oder Schwefelarsens mit Natronlauge. Daß das Chlornatrium in unseren Nahrungsmitteln, im Blute u. a. neben vielen anderen Aufgaben auch eine derartige Funktion hat, ist sehr wahrscheinlich.

Teilt man eine im Gang befindliche Reaktionsmischung aus Berlinerblau-Lösung und verdünnter Natronlauge rasch in zwei Teile und fügt zu dem einen Teil festes, reines Chlornatrium unter Umrühren hinzu, so entfärbt sich dieser mit Salz vermischtte Teil äußerst rasch, wenn nicht augenblicklich, während der andere Teil noch einige Sekunden weiter reagiert. Ebenso wie Chlornatrium und Chlorkalium wirken Alkalibromide und -jodide, Alkalinitrate und Alkalisulfate, Ferrocyankalium und Kaliumchromat. Natriumacetat schien sehr wenig zu wirken und auch Dinatriumphosphat hatte geringe Wirkung: Borax, Glycerin, Traubenzucker, Harnstoff verzögerten, Natriumcarbonat und Kaliumcarbonat beschleunigten die Reaktion. Der Einfluß der Anionen bedarf des näheren Studiums.

Setzt man das Chlornatrium vorher zu der Berlinerblau-Lösung hinzu und dann die Natronlauge, so bewirkt das Salz gleichfalls eine Beschleunigung, die indessen etwas geringer ist als bei dem Verfahren, das Salz zugleich mit der Natronlauge zuzufügen. Durch längeres Stehen und Sedimentieren des Berlinerblaus mit dem Salz wird an der Geschwindigkeit der Umsetzung mit der nachträglich zugesetzten Natronlauge auffallend wenig geändert.

Die Wirkung der Neutralsalze ist keineswegs allgemein eine beschleunigende. Tetramethyl-ammoniumchlorid oder -bromid verzögern die Reaktion des Berlinerblaus mit einer Lösung von Tetramethyl-ammoniumhydroxyd. Chlorbarium, Chlorstrontium und Chlorcalcium können gleichfalls auf die Reaktion mit Erdalkalien verzögernd einwirken, und Chlorammonium schwächt die Wirkung der Ammoniaklösung auf Berlinerblau wie auf Schwefelarsen bedeutend ab. Die Neutralsalzwirkung ist demnach im Verein mit der Wirkung der Hydroxyde im weitesten Maße eine individuelle, von der Natur der Metallsalze abhängige. Die bei der Mischung von Ammoniaklösung und Chlorammonium beobachtete bedeutende Verzögerung ist hauptsächlich der bekannten Schwächung des Ammoniumhydroxyds durch Chlorammonium zuzuschreiben. Beim Schwefelarsen kommt mehr als beim Berlinerblau die durch die Salze allmählich erfolgende Gelbildung und Ausflockung zur Geltung, welche im Gegensatz zu dem Verhalten des Berlinerblaus die Reaktion mit dem Schwefelarsen stark verzögert.

Von eigenartigem Einfluß sind die Konzentrations-Verhältnisse zwischen dem Kolloid, der Lauge und dem Neutral-

salze. Bei Versuchen mit Mischungen von Barytwasser und Chlorbarium ließ sich an einem Präparat von Berlinerblau nachweisen, daß das Chlorbarium bei Steigerung der Berlinerblau-Konzentration beschleunigend, bei Verminderung der Berlinerblau-Konzentration mit derselben Menge Barytwasser im gleichen Volum aber verzögernd wirkte. Dazwischen lag ein Konzentrationsverhältnis, wo Chlorbarium wirkungslos war. Wohl in Folge der Adsorption ergeben sich besonders bei geringem Überschuß der Hydroxyde Abweichungen: so beobachtete Hr. Walter Strube, wie Berlinerblau entgegen den übrigen Erfahrungen mit einer größeren Menge Kalkwasser langsamer zerlegt wurde, als mit einer kleineren Menge. Die Erklärung liegt wohl darin, daß überschüssiges Kalkwasser dieses Präparat von Berlinerblau zur Ausflockung brachte und dadurch die Reaktionsgeschwindigkeit minderte.

### Ausführung der Versuche mit Berlinerblau.

Eine unvermeidliche Schwierigkeit bei der Durchführung der Versuche liegt in der Natur des Berlinerblaus, welches als Ferrisalz der Ferrocyanwasserstoffsäure und zugleich als Adsorptionsverbindung von kolloidem Eisenoxydhydrat mit Ferrocyanwasserstoff<sup>1)</sup> anzusehen ist. Sowohl die nach verschiedenen Verfahren dargestellten Präparate von löslichem Berlinerblau als auch die nach dem gleichen Verfahren hergestellten einzelnen Präparate verhalten sich etwas verschieden gegen Alkalien. K. A. Hofmann<sup>2)</sup> hebt dies besonders hervor und benutzt die Zeitreaktion mit Ammoniak zur Unterscheidung verschiedener Berlinerblau-Arten. Für vergleichende Versuche kann man nur ein und dasselbe Präparat von löslichem Berlinerblau anwenden. Präparate, welche durch Eindampfen der kolloiden Lösungen konzentriert oder auf dem Wasserbade getrocknet sind, werden auch dann unempfindlicher gegen Alkalien, wenn sie in Wasser noch leicht löslich sind. Dialysierte und mit Alkohol gefällte Präparate waren die besten. Da kleine Mengen von Neutralsalzen trotz der Dialyse dem Blau anhaften, und da bei der Reaktion mit Alkalien ein Neutralsalz — das Ferrocyanalkalischalz — sich bildet, so sind diese Fehler unvermeidlich. Bei unseren Versuchen war die Menge des angewandten Berlinerblaus klein im Vergleich zu der der Alkalilauge, so daß die in der Beschaffenheit der Materialien begründete Neutralsalzwirkung nur gering sein kann.

Der Einfluß der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit ist groß. Wir fanden z. B. mit den gleichen Volumen Kalkwasser und Berlinerblau-Lösung folgende Zahlen:

<sup>1)</sup> B. 46, 190 [1913].    <sup>2)</sup> A. 337, 8 [1904]; 340, 269 [1905].

3 Min. 28 Sek. bei 13.9°  
 2 » 17 » » 14.6°  
 1 » 54 » » 15.2°

Die Geschwindigkeit nimmt mit steigender Temperatur zu. Da her wurden in einem großen, mit Wasser gefüllten Thermostaten sämtliche Lösungen und das zur Verdünnung dienende ausgekochte Wasser vor jeder Mischung auf gleiche Temperatur gebracht. In dem Kasten befand sich eine weiße Milchglasscheibe, auf welcher der durch Bleiringe beschwerte Erlenmeyer-Kolben mit der alkalischen Reaktionsmischung stand. Das Ende der Reaktion kann so recht gut an einem bestimmten Farbton erkannt werden. Bei sehr kurzen Zeiten und bei sehr langsamem Endlauf sind größere Fehler unvermeidlich. Die Mischung erfolgte durch Eingießen eines bestimmten Volumens Berlinerblau-Lösung in die Alkalilauge, welche soweit mit Wasser verdünnt war, daß das Volumen der Gesamtflüssigkeit bei den einzelnen Versuchen das gleiche blieb (150 ccm). Die Berlinerblau-Lösung war auf eine Indigocarmin-Lösung von bestimmtem Gehalt colorimetrisch eingestellt worden. Zur Fernhaltung des Kohlendioxyds der Luft muß der Kolben während der Dauer der Reaktion mit Gummistopfen verschlossen werden. Die Mischung wurde von Zeit zu Zeit gelinde im Kolben umgeschüttelt. Gemessen haben wir die Gesamtzeit, welche vom Moment des Zusammengießens der Lösungen bis zum Moment des Verschwindens der blauen Färbung vergeht. Die einzelnen Messungen stimmten gewöhnlich recht gut überein.

Je 100 ccm Berlinerblau-Lösung (Konzentration = 0.00625 g Indigocarmin in 1 l) und je 50 ccm Natronlauge, enthaltend n ccm  $\frac{1}{5}$ -Norm.-Natronlauge.

Tabelle I.

n = 12.5 ccm	25.0 ccm	50.0 ccm
Zeit t = 2 Min. 26 Sek.	1 Min. 12 Sek.	33 Sek.
2 » 24 »	1 » 10 »	38 »
2 » 27 »	1 » 11 »	37 »
2 » 26 »	1 » 12 »	35 »
2 » 22 »	1 » 13 »	36 »

Colorimetrisch ließen sich Teile der Gesamtreaktion leider eben-sowenig messen, wie bei der früher beschriebenen Bildung des Berlinerblaus. Die blaue Lösung desselben wird durch Alkalien sofort dunkler violettblau gefärbt, und dieser Farbton ändert sich andauernd bei der Reaktion mit den Alkalien. Auch Neutralsalze verdunkeln den Farbton ein wenig. Schließlich entsteht, falls der Überschuß an Lauge hinreichend groß ist, eine schwach gelbliche bis farblose Lö-

sung, aus der das Eiseinoxidhydrat allmählich in stärker gelb gefärbten Flocken ausfällt<sup>1)</sup>.

### Zerlegung des Berlinerblaus mit Alkalien und alkalischen Erden.

Der Einfluß der Konzentration der Hydroxyd-Lösungen ist schon daran zu erkennen, daß die Zeiten mit wachsender Konzentration kürzer werden. Eine annähernde Proportionalität von Gesamtreaktions-Geschwindigkeit und Konzentration der Hydroxyd-Lösung innerhalb der einzelnen Versuchsreihen ergibt sich aus der Konstanz der Produkte von der Gesamtzeit  $t$  (in Sekunden) mit der Anzahl  $n$  der ccm Hydroxyd-Lösung, wenn die Gesamtmenge des Berlinerblaus, die zur Zersetzung kommt, die gleiche ist. In dem oben gegebenen Beispiele der Tabelle I sind die Werte  $n \cdot t = 1812, 1790$  und  $1790$  annähernd konstant. Das Ergebnis entspricht dem theoretisch zu erwartenden Reaktionsverlauf im heterogenen System. In den folgenden Tabellen haben wir die Zahlen mit dem Faktor der Hydroxyd-Lösung multipliziert und auf Normallösungen bezogen; nur das Mittel aus den Einzelmessungen ist angegeben.

Tabelle II. Natronlauge. Temperatur 12.5°.

100 ccm Berlinerblau-Lösung (Konzentration = 0.00625 g Indigocarm in 1 l)										
+ 50 ccm Natronlauge, enthaltend $n$ ccm Norm.-Natronlauge.										
$n^2)$	0.4	1.0	2.0	2.5	3.0	4.0	5.0	6.0	8.0	10.0
$t^3)$	1011	542	183.8	145.0	122.4	91.5	71.6	62.2	45.8	35.8
$n \cdot t$	404	542	368	363	367	366	358	373	366	358

Bei geringer Konzentration der Natronlauge ergeben sich, wie man sieht, Abweichungen, welche wohl weniger von der Änderung im Dissoziationsgrad des Natriumhydroxyds als von verschiedenen anderen Einflüssen und Fehlerquellen herkommen. Einen ähnlichen Lauf nimmt die Reaktion bei Verdoppelung der Konzentration der Berlinerblau-Lösung; hier ist die Abweichung bei geringer Konzentration der Lauge sehr groß.

Tabelle III. Natronlauge. Temperatur 17.0°.

100 ccm Berlinerblau-Lösung (Konzentration = 0.0125 g Indigocarm in 1 l)				
+ 50 ccm Natronlauge.				
$n$	0.58	1.16	1.74	2.32
$t$	601	61.5	39.3	30.9
$n \cdot t$	349	73	68	72
				2.90
				25.0
				72.7

<sup>1)</sup> Ein titrimetrisches Verfahren, Eingießen der im Gang befindlichen Reaktionsmischung in saure Zinksalz-Lösung und Bestimmung des nicht an Ferrocyan gebundenen Eiseinoxids, bedarf noch der Ausarbeitung.

<sup>2)</sup>  $n$  ccm Norm.-Lös.      <sup>3)</sup> Zeit in Sekunden.

Bei bestimmter Konzentration der Natronlauge wurden die Zeiten mit steigender Konzentration der Berlinerblau-Lösung kürzer und mit sinkender Konzentration der Berlinerblau-Lösung länger. Dies trifft aber nicht allgemein zu; bei Barytwasser fanden wir in einer Versuchsreihe bei steigender Konzentration der Berlinerblau-Lösung annähernd die gleichen Zeiten oder nur eine sehr geringe Verkürzung.

Tabelle IV. Kalilauge. Temperatur 17.0°.

100 ccm Berlinerblau-Lösung (Konzentration = 0.0125 g Indigocarmen in 1 l)  
+ 50 ccm Kalilauge.

n	0.25	0.50	1.0	1.5	2.0	2.5
t	157	72.5	28.6	19.9	12.8	8.5
n.t	39	36	29	30	26	21

Bei der Kalilauge zeigen die Konstanten in der Reihe eine deutliche Abnahme, welche wir darauf zurückführen möchten, daß bei der relativ größeren Konzentration des Berlinerblaus die Neutralsalzwirkung bemerkbar wird.

Tabelle V. Kalkwasser. Temperatur 17.0°.

100 ccm Berlinerblau-Lösung (Konzentration = 0.0125 g Indigocarmen in 1 l)  
+ 50 ccm Kalkwasser.

n	0.166	0.332	0.498	0.664	0.830
t	281	160.6	120.5	88.8	77.5
n.t	47	53	60	59	64

Bei den alkalischen Erden kann ein Kohlendioxyd-Gehalt des Wassers besonders große Fehler verursachen. In den folgenden Versuchsreihen, Tabelle VI und VII, haben wir die Menge des Berlinerblaus um die Hälfte vermindert (wie in Tabelle II).

Tabelle VI. Kalkwasser. Temperatur 16.0°.

100 ccm Berlinerblau-Lösung (Konzentration = 0.00625 g Indigocarmen in 1 l)  
+ 50 ccm Kalkwasser.

n	0.166	0.249	0.332	0.415	0.498	0.664	0.830
t	1002	318	199	156.8	132.1	110.0	84.9
n.t	166	79	66	65	66	73	70.5

Tabelle VII. Barytwasser. Temperatur 13.2°.

100 ccm Berlinerblau-Lösung (Konzentration = 0.00625 g Indigocarmen in 1 l)  
+ 50 ccm Barytwasser.

n	0.044	0.088	0.106	0.176	0.220	0.246	0.264	0.282	0.352	0.414	0.440
t	168	82.5	70.0	45.0	36.0	29.0	26.4	25.2	19.0	16.0	15.5
n.t	7.4	7.3	7.4	7.9	7.9	7.1	7.0	7.1	6.7	6.6	6.8

Mit Ammoniak-Lösung ist eine Proportionalität zwischen Konzentration der Lösung und Reaktionsgeschwindigkeit auch nicht annähernd festzustellen, was bei der eigeuartigen Zusammensetzung der wäßrigen Ammoniaklösung zu erwarten war. An der Zunahme der Werte für  $n \cdot t$ , die entsprechend der geringen Reaktionsgeschwindigkeit sehr groß sind — der 100. Tl. der Werte ist in der Tabelle angegeben —, kann man erkennen, daß besondere Faktoren (Reaktion von  $\text{NH}_4\text{OH}$  und freiem  $\text{NH}_3$ ) mitwirken.

Tabelle VIII. Ammoniakwasser.

100 ccm Berlinerblau-Lösung (Konzentration == 0.00625 g Indigocarmine in 1 l)

+ 50 ccm Ammoniakwasser<sup>1)</sup>.

n	13.64	28.52	49.6	62.0
t	605	415	298	264
$\frac{1}{100} n \cdot t$	82	118	148	164

### Einfluß von Neutralsalzen auf die Reaktion des Berlinerblaus mit Alkalien.

(Bearbeitet mit Walter Strube).

Die Wirkung der Neutralsalze ist daran zu erkennen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit, welche einer bestimmten Mischung von Berlinerblau-Lösung und Basenlösung zukommt, durch Zusatz des Neutralsalzes größer oder kleiner wird. Man kann nun das Neutralsalz in verschiedener Weise in die Reaktion einführen. Entweder man versetzt die Berlinerblau-Lösung mit einer Mischung von Basen- und Salzlösung (1. Verfahren); oder man vermischt die Berlinerblau-Lösung zunächst mit der Salzlösung, läßt diese Mischung mehr oder weniger lange stehen (bezw. das Berlinerblau zur Ausflockung kommen) und setzt dann die Basenlösung hinzu (2. Verfahren).

In den Tabellen IX, X und XI sind die Resultate derjenigen Versuchsreihen verzeichnet, welche wir bei dem 1. Verfahren erhalten haben.

Da Chlornatrium und Chlorkalium auf Berlinerblau kaum zerstörend einwirken<sup>2)</sup>, so kann die starke Beschleunigung nicht darauf beruhen, daß die Alkalosalze etwa das Blau in Eisenchlorid und Ferrocyanalkali zerlegen und damit der Einwirkung der Alkalilauge vorarbeiten.

<sup>1)</sup> 1.24-n. Ammoniakwasser.

<sup>2)</sup> B. 46, 184 [1913].

Tabelle IX. Chlornatrium und Natronlauge:  
Chlorkalium und Kalilauge.

100 ccm Berlinerblau-Lösung (Konzentration = 0.0125 g Indigocarmin in 1 l) + 50 ccm der Mischung von Hydroxyd- und Salzlösung<sup>1)</sup>. Temperatur 17°.

NaCl + NaOH		Zeit in Sekunden	KCl + KOH		Zeit in Sekunden
1/1 Norm.-Lösung ccm	0.058 Norm.-Lösung ccm		1/1 Norm.-Lösung ccm	0.050 Norm.-Lösung ccm	
0	10	607	0	5	158
10	10	181	5	5	121
20	10	102	10	5	55
30	10	59	20	5	31
40	10	35	30	5	17
			40	5	11
			45	5	4

Tabelle X. Chlorealcium und Kalkwasser.  
Chlorbarium und Barytwasser<sup>2)</sup>. Temperatur 17°.

CaCl <sub>2</sub> + Ca(OH) <sub>2</sub>		Zeit in Sekunden	BaCl <sub>2</sub> + Ba(OH) <sub>2</sub>		Zeit in Sekunden
ccm Lösung spez. Gew. 1.082	0.017 Norm.-Lösung ccm		1/1 Norm.-Lösung ccm	0.088 Norm.-Lösung ccm	
0	20	160	0	10	28
1	20	171	10	10	31
5	20	182	20	10	74
10	20	495	30	10	155
20	20	18 Min.	35	10	320
30	20	27 »	40	10	442

Tabelle XI. Neutralsalzwirkung bei Ammoniak-Lösung.  
Temperatur 13.2°.

100 ccm Berlinerblau-Lösung (Konzentration = 0.00625 g Indigocarmin in 1 l)<sup>3)</sup>.

NH <sub>4</sub> Cl + NH <sub>3</sub>		Zeit
1/1 Norm.-Lösung ccm	1.24 Norm.-Lösung ccm	
0	23	6 55
5	23	7 14
10	23	8 38
20	23	9 20

<sup>1)</sup> Die zur Auffüllung auf 50 ccm erforderliche Wassermenge ist in den Tabellen nicht mit aufgenommen: Gesamtvolume = 150 ccm.

<sup>2)</sup> Berlinerblau-Mischung und Gesamtvolume wie in Tabelle IX.

<sup>3)</sup> Gesamtvolume wie in Tabelle IX.

Eine Versuchsreihe mit Sodalösung fügen wir an dieser Stelle ein. Die Sodalösung gibt keine Konstanten; vielleicht zum Teil deswegen, weil sie sich wie eine Mischung von Natronlauge mit Neutral-salz ( $\text{NaHCO}_3$ ) verbült, zum Teil, weil außer der Lauge das Natrium-carbonat selbst direkt einwirkt.

Tabelle XII. Natriumcarbonat-Lösung. Temperatur,  $13.2^\circ$ .  
100 ccm Berlinerblau-Lösung (Konzentration = 0.00625 g Indigocarmine in 1 l) + 50 ccm Sodalösung<sup>1)</sup>.

n	10	20	40	54	80
t	578	337	234	192	170
$t_{10} \text{ n.t}$	578	674	936	1037	1360

Zusatz von *norm.*-Chlornatrium-Lösung zur Sodalösung vergrößert die Reaktionsgeschwindigkeit wie bei Natronlauge.

In den Tabellen XIII und XIV sind die Resultate zusammengestellt, die wir nach dem 2. Verfahren gewonnen haben. Man vermischt einen größeren Vorrat von Berlinerblau-Lösung mit Natrium-chlorid-Lösung bestimmten Gehalts, entnimmt der Mischung von Zeit zu Zeit ein abgemessenes Volumen und bestimmt dessen Reaktionszeit mit Natronlauge. Hier wirkt das Natriumchlorid zunächst adsorbierend oder in irgend welcher anderen Weise auf das Berlinerblau ein und zwar ziemlich geschwind. Diese erste Einwirkung des Natriumchlorids ist deutlich an einem Sprung in der Reaktionsdauer mit Alkalilauge sofort nach der Zugabe der Natriumchlorid-Lösung zu erkennen. Läßt man dann die Mischung der Berlinerblau- mit der Natriumchlorid-Lösung längere Zeit stehen, so ändert sich an dem System nichts mehr, so daß schließlich, wenn das Berlinerblau in Flocken sichtbar wird und zuletzt auf dem Boden liegt, die Reaktionsdauer noch immer die gleiche ist, wie in der ersten Zeit nach der Mischung mit Natrium-chlorid-Lösung. In diesem Falle ist somit die Ausflockung lediglich eine Sedimentierung, welche durch Umschütteln von Niederschlag mit Flüssigkeit rückgängig gemacht werden kann. Durch das Umschütteln erhält man wieder eine blaue kolloide Lösung oder schwache Trübung, deren Teilchen ultramikroskopisch ebenso groß erscheinen, als im ersten Augenblick nach Zugabe der Kochsalz-Lösung zur Berlinerblau-Lösung. Das Präparat von Berlinerblau ist nicht das gleiche wie bei den vorherbeschriebenen Versuchen; es erwies sich als weniger empfindlich gegen Alkalien.

1)  $2/1\text{-n.}$  Sodalösung.

Tabelle XIII. Chlornatrium und Natronlauge. Temp. 19°.

Dauer der Einwirkung der NaCl-Lösung auf Berlinerblau	Berlinerblau-Lösung <sup>1)</sup> ccm	$\frac{1}{10}$ -Norm.-NaCl-Lösung ccm	Reaktionsdauer mit je 10 ccm $\frac{1}{10}$ -Norm-Natronlauge	Erläuterungen: Gesamtvolumen für jeden Versuch = 80 ccm <sup>2)</sup>
0	25	--	150 Sek.	ohne Zusatz von NaCl
—	25	10	25 "	mit NaCl, aber nach dem 1. Verfahren
1 Min.	25	10	41 "	während dieser nach dem 2. Verfahren ausgeführten Versuche erfolgte
10 "	25	10	43 "	durch das Chlornatrium
30 "	25	10	42 "	keine Änderung oder
50 "	25	10	43 "	Sedimentierung der Lösung.
60 "	25	10	41 "	
130 "	25	10	44 "	
19 Stdn.	25	10	41 "	

Durch den Zusatz der  $\frac{1}{10}$ -Norm.-Kochsalz-Lösung ändert sich während 1 Minute<sup>3)</sup> des Zusammenseins von Kochsalz und Berlinerblau die Reaktionsdauer mit Natronlauge unter den angegebenen Bedingungen um 108 Sekunden, d. s. 72 %.

Daß nun bei längerem Zusammensein keine weitere Änderung erfolgt — die geringe Abweichung der Zahlen (Mittel = 42 Sek.) beruht auf Versuchstiehlern —, glaubten wir auf die immerhin noch wenig konzentrierte Kochsalz-Lösung zurückführen zu müssen. In den folgenden Versuchen haben wir deshalb eine 5-fach normale Kochsalz-Lösung angewendet, welche das Berlinerblau zur Ausfällung bringt. Aus der Tabelle XIV ersieht man, daß der Zusatz der größeren Menge Kochsalz denselben Erfolg hat, wie der der kleineren Menge. Der Sprung in der Reaktionsdauer beträgt bei der konzentrierten Natriumchlorid-Lösung 78 % der ursprünglichen Zeit und ist natürlich größer geworden.

Die Tabellen XIII und XIV erläutern zugleich den Unterschied zwischen dem 1. und 2. Verfahren: Durch den vorhergehenden Zusatz des Chlornatriums zum Berlinerblau, die Adsorption in Abwesenheit von Natronlauge, erfolgt eine Verzögerung der Reaktion, doch wird diese Verzögerung überragt von der beschleunigenden Wirkung, welche das Chlornatrium auf die Reaktion der Natronlauge ausübt.

<sup>1)</sup> Konzentration: 0.053 g lösliches Berlinerblau in 1 l.

<sup>2)</sup> Die zur Verdünnung dienende Wassermenge ist in der Tabelle nicht verzeichnet.

<sup>3)</sup> Diese 1 Minute vergeht für die Arbeit des Einfüllens, Mischens und Probeentnehmens der Lösungen.

Tabelle XIV. Chlornatrium und Natronlauge. Temp. 19°.

Dauer der Einwirkung der Na Cl-Lösung auf Berlinerblau	Berlinerblau-Lösung <sup>1)</sup> ccm	$\frac{5}{1}$ -Norm.-Na Cl-Lösung ccm	Reaktionsdauer mit je 10 ccm $\frac{1}{10}$ -Norm.-Natronlauge	Erläuterungen: Gesamtvolumen = 80 ccm <sup>1)</sup>
0	25	—	150 Sek.	ohne Zusatz von Na Cl nach dem 1. Verfahren
—	25	10	12 »	die folg. Versuche nach dem 2. Verfahren
1 Min.	25	10	32 »	die Lösung sieht unverändert aus
11 »	25	10	31 »	
31 »	25	10	34 »	
61 »	25	10	34 »	
101 »	25	10	33 »	
19 Stdn.	25	10	31 »	das Berlinerblau ist fast vollkommen ausgeflockt

Eine analoge Versuchsreihe mit Natriumacetat und Natronlauge, Tabelle XV, zeigt, daß Natriumacetat sich ganz anders verhält als Natriumchlorid: Der Einfluß des Anions kommt hervor. An die Stelle der beschleunigenden Wirkung beim Natriumchlorid tritt beim Natriumacetat eine schwach verzögernde Wirkung, und der beim Natriumchlorid so ausgezeichnete Unterschied zwischen dem 1. und 2. Verfahren ist beim Natriumacetat sehr gering.

Tabelle XV. Natriumacetat und Natronlauge. Temp. 17°.

Dauer der Einwirkung der Na-acetat-Lösung auf Berlinerblau	Berlinerblau-Lösung <sup>2)</sup> ccm	$\frac{2}{1}$ -Norm.-Na-acetat-Lösung ccm	Reaktionsdauer mit je 20 ccm $\frac{1}{10}$ -Norm.-Natronlauge	Erläuterungen: Gesamtvolumen = 65 ccm
0	5	—	75 Sek.	ohne Zusatz von Na-acetat nach dem 1. Verfahren
—	5	20	95 »	die folg. Versuche nach dem 2. Verfahren
2 Min.	5	20	90 »	Lösung unverändert
12 »	5	20	92 »	
22 »	5	20	90 »	
1 Stde. 22 Min.	5	20	88 »	
17 Stdn.	5	20	54 »	das Berlinerblau ist vollkommen ausgeflockt, b. Umschütteln Trübung.
17 »	5	20	56 »	

<sup>1)</sup> Wie in Tabelle XIII Anm. 1 und 2.<sup>2)</sup> Konzentration: 0.25 g lösliches Berlinerblau in 1 l.

Beim Natriumacetat ist scheinbar eine Wirkung der Ausflockung auf die Reaktionsgeschwindigkeit vorhanden. Indessen kommt die Verminderung der Reaktionsdauer wohl hauptsächlich von dem freien Alkali in der Natriumacetat-Lösung, von der Hydrolyse. Die wässrige Lösung des Berlinerblaus nimmt mit Natriumacetat einen Farbton an, der dem einer alkalischen Lösung ähnelt.

Tabelle XVI. Bariumchlorid und Barytwasser. Temp. 19°.

Berlinerblau-Lösung <sup>1)</sup>	Bariumchlorid-Lsg. spez. Gew. 1.183	Barytwasser <sup>2)</sup> 0.1274 n.	Zeit in Sek.	Erläuterungen: Gesamtvolumen für jeden Versuch = 107 ccm <sup>3</sup>
ccm	ccm	ccm		
5	—	2	19	ohne Bariumchlorid
5	—	3	12	
5	—	4	7	
5	—	5	6	
5	10	2	22	nach dem 1. Verfahren mit Bariumchlorid
5	10	3	21	
5	10	4	21	
5	10	5	22	
5	10	2	35	nach dem 2. Verfahren mit Bariumchlorid
5	10	3	31	
5	10	4	30	
5	10	5	32	

Tabelle XVI zeigt den Unterschied in der verzögerten Wirkung des Chlorbariums, je nachdem dieses zuvor mit Berlinerblau vermischt ist (2. Verfahren) oder nachträglich zusammen mit dem Barytwasser zugesetzt wird (1. Verfahren). Der Zusatz des Chlorbariums macht das Berlinerblau bei beiden Verfahren bis zu einem gewissen Grade unempfindlich gegen die wachsende Menge Barytwasser. Der Sprung zwischen dem 1. und 2. Verfahren geht nach derselben Richtung wie beim Natriumchlorid-Natronlauge-Gemisch.

### Versuche mit Arsentrисulfid.

(Bearbeitet mit Walter Strube.)

#### Einwirkung von Alkalien auf Arsentrисulfid.

Versetzt man die dunkelgelbe kolloide Lösung des Arsentrисulfids mit Ammoniakwasser, Sodalösung, Natronlauge oder Barytwasser, so ist

<sup>1)</sup> Konzentration: 0.5 g lösliches Berlinerblau in 1 l.

<sup>2)</sup> z. B. 5 ccm Berlinerblau-Lösung + 50 ccm Wasser vermischt mit 2 ccm Barytwasser + 50 ccm Wasser.

die Zeitreaktion bei der Bildung des Alkaliarsenits und Sulfarsenits an der allmählichen Entfärbung der gelben Lösung zu erkennen. Ultramikroskopisch verwandelt sich dabei das nebelhafte Bild der Arsensulfid-Lösung in das optisch leere Gesichtsfeld der Arsenit-Lösung. Man kann den Unterschied von Ammoniaklösung, Natronlauge und Barytwasser, den Einfluß der verschiedenen Konzentration der Laugen und die Wirkung der Neutralsalze nachweisen. Das Verfahren ist das gleiche wie beim Berlinerblau. Wichtig ist, daß das durch Neutralsalze ausgeflockte Arsensulfid im Unterschied von Berlinerblau sehr viel langsamer reagiert als das kolloid gelöste Sulfid. Der Unterschied entspricht dem verschiedenen Charakter des Arsensulfids als irreversiblen Kolloids und des löslichen Berlinerblaus als überwiegend reversiblen Kolloids.

Die gelbe Farbe der Arsentrисulfid-Lösung tritt noch bei sehr starker Verdünnung hervor. Gleichwohl ist der Farbenumschlag von Gelb in Weiß beim Arsentrисulfid unschärfer als die Entfärbung des Berlinerblaus. Wir verzichten einstweilen auf die Angabe von Zahlen. Wir hatten gehofft, die Reaktion genauer verfolgen zu können durch Eingießen der Mischung von kolloidem Arsentrисulfid und Natronlauge in Säure, durch Ausflocken des Arsentrисulfids und durch Titration des freien Schwefelwasserstoffs oder des Arsentryoxyds. Aber diese Versuche sind an der Empfindlichkeit des Arsentrисulfids gescheitert.

#### Verhalten von Arsentrисulfid gegen Jodlösung.

Jodlösung oxydiert bei Zimmertemperatur den freien Schwefelwasserstoff momentan, wirkt auf kolloid gelöstes Arsentrисulfid langsam ein und reagiert auch mit ausgeflocktem Arsentrисulfid<sup>1)</sup>. Wenn man die Arsentrисulfid-Lösung im Wasserstoffstrom vom Überschuß des Schwefelwasserstoffs befreit, dann das Arsentrисulfid mit verdünnter Salzsäure zur Ausscheidung bringt, so ist die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit stundenlang beständig gegen 1 Tropfen  $1/10\text{-n}$ . Jodlösung; sie enthält also keinen freien Schwefelwasserstoff und auch keine arsenige Säure, welche durch die von anderen Beobachtern verzeichnete hydrolytische Spaltung des Arsentrисulfids hätten entstehen können<sup>2)</sup>. Dagegen reagiert die Jodlösung sehr bald mit dem am Boden des Gefäßes liegenden Niederschlag von Arsensulfid.

Der Unterschied in der Geschwindigkeit der Reaktion des Jods mit freiem Schwefelwasserstoff und mit ausgeflocktem Arsensulfid war

<sup>1)</sup> Dumanski, Koll. Zeitschr. 9, 262 [1912].

<sup>2)</sup> H. Schulze, J. pr. [2] 25, 431 [1882]; Linder und Pictor, Soc. 61, 127 [1892]; Billitzer, Ph. Ch. 51, 140 [1905].

nicht groß genug, um eine Bestimmung des einen neben dem anderen vorzunehmen. Dazu kommt, daß das zugesetzte Jod sonderbarerweise die Ausflockung des Sulfids erschwert.

#### Arsentrisulfid und Metallsalze.

Der Versuch, Schwefelwasserstoff und Sulfid durch Metallsalze zu trennen, erwies sich als undurchführbar. Nicht nur das gelöste, sondern auch das in stark verdünnter, salpetersaurer Flüssigkeit ausgeflockte Sulfid reagiert mit Silber-, Kupfer- und Blei-Salzlösung erstaunlich geschwind. Schwefelwasserstoff gab mit neutralen Lösungen von Kupfersulfat, Blei- und Silbernitrat keine nennenswerte Zeitreaktion. Der beim Vermischen von Arsensulfid-Lösung mit salpetersaurer Lösung von Silbernitrat entstehende Niederschlag von Schwefelsilber ist frei von Arsen.

#### Über das Verhalten der arsenigen Säure gegen Schwefelwasserstoff.

Bei der Befreiung der kolloiden Arsensulfid-Lösung vom Überschuß des Schwefelwasserstoffs durch Einleiten von reinem Wasserstoff ist von verschiedenen Forschern beobachtet worden<sup>1)</sup>), daß das Entweichen von Schwefelwasserstoff kein Ende nimmt. Diese Tatsache ist als Beweis einer hydrolytischen Spaltung des Arsentrisulfids angeführt worden. Die Möglichkeit einer solchen Spaltung steht außer Frage; indessen können noch andere Dinge hinzu kommen. Der oben beschriebene Versuch mit Jodlösung spricht gegen eine Hydrolyse; man müßte denn annehmen, daß das Sulfid bei der Ausflockung sowohl den freien Schwefelwasserstoff als die arsenige Säure durch Adsorption festhielte. Wir haben versucht, ob bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf arsenige Säure eine Zeitreaktion erfolgt. Dazu mußten die Lösungen verdünnt werden. Bei einem bestimmten Grad der Verdünnung und in Gegenwart von überschüssiger arseniger Säure, 5 ccm  $\frac{1}{10}$ -normaler Arsenigsäure-Lösung und 5—15 ccm  $\frac{1}{100}$ -normaler Schwefelwasserstoff-Lösung in 300 ccm Wasser entsteht eine farblose Lösung, welche sich nach einigen Sekunden plötzlich gelb färbt. Bei etwas stärkerer Verdünnung (die genannten Mengen in 400 ccm Wasser) wird die farblose Lösung beständiger, sogar 1—4 Tage im Dunkeln, bei Zimmertemperatur und im geschlossenen Gefäß haltbar, besonders wenn man das zur Verdünnung dienende Wasser durch Auskochen von Kohlendioxyd und Sauerstoff befreit hat. Außer Mineralsäuren, welche Arsentrisulfid ausflocken, färben Essigsäure und

<sup>1)</sup> a. a. O.

Weinsäure die farblose Lösung sofort gelb. Die Gelbfärbung entsteht auch beim Einleiten von Kohlendioxyd, dagegen nicht bei Zusatz von Natriumchlorid- oder Natriumacetat-Lösung. Mit Essigsäure und Natriumacetat-Lösung bilden sich gelbe Trübungen und Flocken von Arsentrисulfid. Durch Impfen mit einem Tropfen verdünnter kolloider Arsentrисulfid-Lösung ließ sich die Reaktion nicht herbeiführen.

Die farblose Lösung kann entweder unveränderte arsenige Säure neben freiem Schwefelwasserstoff oder eine farblose Verbindung der beiden enthalten. Wir haben versucht, eine Entscheidung dadurch herbeizuführen, daß wir reinen Wasserstoff langsam durch eine farblose Mischung von 5 ccm  $\frac{1}{10}$  Arsenigsäure-Lösung, 8 ccm  $\frac{1}{100}$  Schwefelwasserstoff-Wasser und 400 ccm Wasser hindurchleiteten. Der mitgeführte Schwefelwasserstoff wurde in einer Kugelvorlage mit titrierter Silbernitrat-Lösung aufgefangen und bestimmt. Dabei ergab sich, daß man während 24-stündigem Durchleiten etwa 11% des Schwefelwasserstoffs bei Zimmertemperatur abblasen kann<sup>1)</sup>), während aus Schwefelwasserstoff-Wasser in Abwesenheit von arseniger Säure leicht die Gesamtmenge des Schwefelwasserstoffs zu entfernen ist. Mit demselben Resultat wurde Stickstoff an Stelle von Wasserstoff hindurchgeleitet. Bei weiterer Verdünnung der farblosen Lösungen (die zuletzt genannten Mengen arseniger Säure und Schwefelwasserstoff in 1 l Wasser) ließen sich bis zu 95% des Schwefelwasserstoffs austreiben.

Es ergibt sich also, daß arsenige Säure und Schwefelwasserstoff neben einander in verdünnter wäßriger Lösung bestehen können, oder daß eine farblose, sehr unbeständige Verbindung beider in der Lösung existiert, welche zum Teil hydrolytisch in arsenige Säure und Schwefelwasserstoff gespalten ist. Übersteigt die Säurekonzentration einen bestimmten Grad, so bildet sich augenblicklich gelbes Schwefelarsen.

#### Arsenige Säure und Alkalien.

Mit Phenolphthalein gefärbte Alkalilauge wird durch überschüssige arsenige Säure entfärbt. Da eine wäßrige Lösung von Arsenik in mancher Hinsicht der wäßrigen Lösung von Koblendioxyd ähnelt (Gleichgewicht zwischen Anhydrid, Säure und Wasser), so war — auch im Vergleich mit Arsentrисulfid — zu prüfen, ob bei der Bildung des Arsenits aus Arsenigsäure-Lösung und Natronlauge oder Barytwasser eine Zeitreaktion sichtbar wird. Wir haben eine Reihe von Versuchen

<sup>1)</sup> Die zurückgebliebene farblose Lösung enthielt noch arsenige Säure und Schwefelwasserstoff, denn sie färbte sich mit verdünnter Essigsäure sofort gelb.

mit Arsenigsäure-Lösungen ausgeführt, indessen eine Zeitreaktion bei der Arsenitbildung auf diesem Wege niemals beobachtet.

Zeitreaktionen bei der Salzbildung aus Basen und Säuren bzw. Säureanhydriden oder Anhydrosulfiden sind demnach bisher nur bei typischen Kolloiden (Kieselsäure + Alkalien<sup>1</sup>), Schwefelarsen + Alkalien, Schwefelantimon oder Schwefelzinn + Schwefelalkalien) und bei Kohlendioxyd wie bei organischen Säureanhydriden nachzuweisen.

**200. A. Kailan: Quantitative Untersuchung der photo-chemischen Umwandlung von *o*-Nitrobenzaldehyd in *o*-Nitroso-benzoësäure. Erwiderung an die Hrn. Fritz Weigert und Ludwig Kummerer.**

(Eingegangen am 21. April 1913.)

Gegenüber der eigentümlichen Kritik, welche die Hrn. Weigert und Kummerer in ihrer unter obigem Titel in diesen Berichten<sup>2</sup> erschienenen Abhandlung an einem Teil meiner Untersuchung: »Über die Einwirkung von ultraviolettem Lichte auf *o*-, *m*- und *p*-Nitrobenzaldehyd, sowie auf Benzaldehyd selbst<sup>3</sup>) übten, möchte ich Folgendes hervorheben.

Meine Arbeit war im Anschluß an Versuche über die Geschwindigkeit der Säurebildung bei der Einwirkung der durchdringenden Radiumstrahlen auf *o*-Nitrobenzaldehyd-Lösungen<sup>4</sup>) unternommen worden, um »zu untersuchen, wie sich ähnliche Lösungen im ultravioletten Lichte einer Quarzglas-Quecksilberlampe verhielten«. Es handelte sich somit hier und ebenso bei der Beantwortung der sonst noch aufgeworfenen Fragen eigentlich nur um Erzielung von unter einander und mit den bei den Radiumstrahlen-Versuchen erlangten Werten vergleichbaren Resultaten über die erwähnte Säurebildungsgeschwindigkeit. Die entstandene Säure wurde ebenso wie dort durch Titration mit alkoholischer Lauge und Phenolphthalein als Indicator bestimmt. Eine andere Analysenmethode zu wählen, liegt, entgegen der Behauptung von Weigert und Kummerer, gar kein Grund vor. Denn der Farbumschlag erfolgt in den alkoholischen und alkoholisch-benzolischen Lösungen mit für den vorliegenden Fall ausreichender Schärfe, und

<sup>1)</sup> Kohlrausch, Ph. Ch. **12**, 783 [1893].

<sup>2)</sup> B. **46**, 1207 [1913]. <sup>3)</sup> Wiener Sitz.-Ber. **121**, Abt. IIa, 1329 [1912].

<sup>4)</sup> Wiener Sitz.-Ber. **121**, Abt. IIa, 1388 [1912].