

dioximin⁸⁾, sowie das Osazon⁹⁾ hergestellt. Vom Osazon wurden der Schmelzpunkt und der Misch-Schmelzpunkt mit synthetischem Osazon genommen. Auch hier wurde keine Depression beobachtet.

0.003974 g Sbst.: 0.733 ccm N (21.50, 761 mm).

$C_{16}H_{18}N_4$ (Osazon). Ber. N 21.05. Gef. N 20.96.

Liegen nur geringe Mengen Diacetyl neben anderen Stoffen vor, so krystallisiert das Dioxim oft sehr langsam oder gar nicht aus. Deshalb verfeinerten wir den üblichen Nachweis für Diacetyl so, daß sich noch 3 mg Diacetyl pro ccm schnell und sicher erkennen lassen.

1 ccm der zu prüfenden Lösung wird mit 0.2 ccm einer 20-proz. wäßrigen Hydroxylamin-hydrochlorid-Lösung versetzt. Dann wird 0.1 ccm einer 1.25-proz. Nickelsulfat-Lösung¹⁰⁾ zugesetzt, mit konz. Ammoniak schwach alkalisch gemacht und 1 Min. gekocht. Nach schnellem Kühlen unter der Wasserleitung scheiden sich die scharlachroten Nadeln ab. Formaldehyd muß vor der Probe entfernt werden, z. B. mittels Dimethyldihydro-resorcins. Aus dem Nickelsalz läßt sich das Oxim leicht zurückgewinnen¹¹⁾.

Mit der so verfeinerten Methode gelang es uns, Diacetyl nachzuweisen, das durch $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen einer 1.5-proz. wäßrigen Lösung von α, α' -Dioxy-aceton und Glykose auf 120° oder besser auf 160° entstanden war. Das Diacetyl aus Dioxy-aceton konnte als Dioxim isoliert werden.

0.005409 g Sbst.: 0.008177 g CO_2 , 0.003301 g H_2O . — 0.004563 g Sbst.: 0.962 ccm N (18°, 757 mm). — 0.004918 g Sbst.: 1.020 ccm N (17°, 768 mm). — Mol.-Gew.-Best. nach Rast: 0.01520 g Sbst. in 0.31368 g Campher: Depr. 18°.

$C_4H_8O_2N_2$. Ber. C 41.35, H 6.95, N 24.13, Mol.-Gew. 116.

Gef. „ 41.22, „ 6.83, „ 24.14, 24.18, „ 108.

Durch trockne Destillation erhält man Diacetyl, wenn man die betreffende Substanz in dünner Schicht schnell mit freier Flamme erhitzt.

185. D. Deutsch: Über die Verschiebung des chemischen Gleichgewichtes an Grenzflächen.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für physikal. Chemie u. Elektrochemie, Berlin-Dahlem.]
(Eingegangen am 21. März 1927.)

Es schien denkbar, daß das Gleichgewicht der elektrolytischen Dissoziation an der Oberfläche des Wassers von dem im Innern verschieden ist. Die nachfolgenden Versuche zeigen, daß sich etwas derartiges tatsächlich nachweisen läßt¹⁾.

⁸⁾ Diese Reaktion wurde zum Mikro-Nachweis für Diacetyl-dioxim verwendet: Ein Stäubchen des Diacetyl-dioxims wird auf einem Tiegeldeckel in einem Mikrotropfen (10 mg) heißen Alkohols gelöst und ein Mikrotropfen 5-proz. Nickelsulfat-Lösung hinzugegeben. Nach einigen Sekunden entsteht ein roter Niederschlag.

⁹⁾ Nur in Verbindung mit Dioxim- und Nickelsalz-Bildung beweisend.

¹⁰⁾ Berechnet für $NiSO_4 + 7 aq$.

¹¹⁾ L. Tschugaeff, Ztschr. anorgan. Chem. **46**, 144 ff. [1905].

¹⁾ Dies trifft jedenfalls zu, wenn man die Veränderung der Indicator-Farbe auf eine veränderte elektrolytische Dissoziation zurückführt. In dieser vorläufigen Veröffentlichung haben wir unseren Betrachtungen die Ostwaldsche Ionen-Farbentheorie der Indicatoren zugrunde gelegt. Wir benutzen diese Arbeitshypothese der Einfachheit halber und glauben nicht, daß es grundsätzlich etwas anderes bedeutet, wenn man die Farbänderung als Zeichen einer Umwandlung des Farbstoffes ansieht, sei es eine tiefergreifende Konstitutionsänderung im Sinne von Hantzsch, oder eine weniger tiefgreifende Deformation im Fajansschen Sinne.

Wenn man auf eine 0.01-proz. wäßrige Lösung von Thymol-sulfonphthalein, die noch $1.6 \times 10^{-3} n$. HCl enthält und dementsprechend die gelbe Farbe des Indicators in der Nähe seines zweiten Umschlagpunktes (etwa p_H 2.8) zeigt, die gleiche Menge einer mit Wasser unmischtbaren Flüssigkeit, wie Benzol, schichtet und kräftig durchschüttelt, so schlägt die Farbe des nunmehr milchig getrübten Systems in eine lebhaft rotviolette Farbe um, die bei heftigem Schütteln zunimmt. Hören wir mit dem Schütteln auf, so verschwindet die rotviolette Farbe mit zunehmender Entmischung, und bei vollendeter Trennung zeigt das Wasser wieder seine ursprüngliche gelbe Farbe, und das Benzol ist farblos wie vorher. Der Versuch ist vollständig reversibel und läßt sich beliebig oft wiederholen.

Die beim Durchschütteln entstehenden zahlreichen, durch die Intensität des Schüttelns beliebig zu variierenden Grenzflächen sind es, an denen der Farbstoff den Farbumschlag zeigt. Der Farbumschlag, als Zeichen einer reversiblen Umwandlung des Farbstoff-Moleküls, entspricht einer Verschiebung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration von etwa p_H 2.8 zu p_H 1.5. Wir behaupten nicht, daß an der Grenzschicht tatsächlich diese Änderung der H^+ -Ionen-Konzentration eintritt. Die angegebenen Zahlen sollen nur als Hilfsmittel dienen, um den Farbumschlag beschreiben zu können.

Die indifferente Phase, an der die Grenzfläche entsteht, kann nach Belieben gewählt werden. Genau derselbe Versuch läßt sich mit flüssigem Paraffin statt mit Benzol ausführen. Sogar das kräftige Umschütteln mit Luft genügt, um den Farbumschlag im Schaume beobachten zu können²⁾.

Die beschriebene Reaktion entspricht einer scheinbaren Säuerung an der Oberfläche. Wählten wir nun einen anderen Farbstoff, z. B. Methylviolett, und stellten damit denselben Versuch bei einem p_H von etwa > 1 an, so bekamen wir einen Farbumschlag von grün in blau. Hier liegt also eine scheinbare Zunahme der Alkalität der Grenzfläche vor. Die Farbstoff-säure Thymol-sulfonphthalein und die Farbstoffbase Methylviolett zeigen ein entgegengesetztes Verhalten.

Nur eine geringe Anzahl von Farbstoffen eignet sich für diese Versuche. Die Einschränkung wird durch folgende Bedingungen gegeben: gute und echte Löslichkeit sowohl der dissoziierten wie der undissoziierten Farbstoff-Moleküle in Wasser, Unlöslichkeit in der anderen Phase bei der benutzten Konzentration. Weiterhin: eine mit auffallender Farbänderung verbundene Empfindlichkeit Wasserstoff-Ionen gegenüber. Die bisher untersuchte, verhältnismäßig kleine Anzahl von Farbstoffen, die uns geeignet schienen, zeigte, in Übereinstimmung mit den oben beschriebenen Versuchen, eine Verschiebung nach der Farbe des undissoziierten Moleküls hin.

Nur zwei Gründe wollen wir angeben, um eine optische Erscheinung ausschließen zu können. Ist die H^+ -Ionen-Konzentration der Farbstoff-Lösung entfernter vom Umschlagpunkt, so hat die Lösung noch annähernd die gleiche Farbe; aber auch mit dem intensivsten Schütteln ist keine Änderung der Farbe zu erzielen. Weiterhin entspricht in sämtlichen Versuchen die durch das Umschütteln erhaltene Farbenqualität einer durch H^+ - bzw. OH^- -Ionen verursachten Änderung des betreffenden Farbstoffes.

²⁾ Hrn. Prof. Freundlich verdanke ich die Privatmitteilung, daß Prof. Jacobs, Philadelphia, die Anreicherung des Thymolblaus an der Grenze Wasser-Luft nachgewiesen hat.

Die Intensität des Farbumschlages ist durch die Intensität des Schüttelns bestimmt, d. h. durch die Gesamtgröße der entstehenden Grenzflächen. Wir haben schon erwähnt, daß die indifferente Phase vollständig farblos bleibt. Hieraus ist ersichtlich, daß die eintretenden Umwandlungen des Farbstoff-Moleküls durch einen Vorgang entstehen, der durch das Eintreten des Farbstoffes in die Grenzschicht des Wassers vollkommen beschrieben ist.

In der dritten Auflage seiner Capillarchemie (S. 305) schreibt H. Freundlich: „Ein ausgesprochener Fall von unmittelbarer Verschiebung eines chemischen Gleichgewichtes durch Adsorption ist nicht bekannt“. Wir glauben, daß die beschriebene Erscheinung einen eindeutigen Fall dieser Art darstellt³⁾.

Es sollen jetzt sämtliche in Frage kommenden Möglichkeiten angeführt werden, die die beschriebenen Erscheinungen verursachen könnten. 1. Die Dissoziation des Farbstoffes kann sich an der Oberfläche vermindern infolge der Anreicherung, entsprechend dem Ostwaldschen Verdünnungsgesetz. 2. Sie kann sich verändern durch eine an der Oberfläche eintretende Änderung der Dissoziationskonstante des Farbstoffes. 3. Da es sich um ein durch Hydrolyse bestimmtes Gleichgewicht handelt, kann dieselbe Erscheinung auch durch eine Änderung des Produktes $[H^+].[OH^-]$ verursacht werden. 4. Einen Einfluß kann schließlich auch die Änderung der Konzentration der einen Ionenart, etwa der H^+ -Ionen, ausüben.

Ob alle, oder welche der erwähnten Gründe für die Erklärung der Erscheinung in Betracht kommen, wird durch die bisherigen Versuche nicht entschieden. Andere Versuche zur Erklärung der Frage sind im Gange.

Daß die Erklärung 1 eine wesentliche Rolle spielt, ist unwahrscheinlich, da man selbst durch große Steigerung der Indicator-Konzentration einen merklichen Umschlag nicht erzielen kann. Hätte man es nur mit Erklärung 3 und 4 zu tun, so wäre eine Abhängigkeit von der Natur des Farbstoffes nicht zu erwarten. Da eine solche vorhanden ist, dürfte der Erklärung 2, also einer Veränderung der Dissoziationskonstante des Farbstoffes an der Oberfläche, eine größere Bedeutung zugeschrieben werden.

Wir wollen nur noch zur Erklärung 3 und 4 einige theoretische Erwägungen hinzufügen, die uns die Annahme vom veränderten Dissoziations-Gleichgewicht selbst an der Grenzfläche des reinen Wassers wahrscheinlich machen. Die OH^- - und H^+ -Ionen beeinflussen die Oberflächenspannung des Wassers; es ist daher anzunehmen, daß dies die im reinen Wasser anwesenden Eigen-Ionen auch tun. Ohne deren Gegenwart hätte also ein aus nur H_2O -Molekülen bestehendes Wasser eine andere Oberflächenspannung als das reelle, teilweise dissoziierte Wasser. Laut dem Gibbsschen Prinzip ist damit gesagt, daß die Eigen-Ionen des Wassers an dessen Oberfläche eine andere Konzentration haben als im Innern des Wassers. Wir glauben den Befund von Hiss⁴⁾ über die Verschiedenheit der dynamischen und

³⁾ Man sieht unmittelbarer als in den Versuchen von Miller (Journ. Amer. chem. Soc. **44**, 1866 [1922], **45**, 1106 [1923], **46**, 1150 [1924] und **47**, 1270 [1925]), daß und wie die Veränderung des chemischen Gleichgewichtes an der Oberfläche zustande kommt.

⁴⁾ Hiss, Über die zeitliche Änderung reiner Flüssigkeits-Oberflächen. Dissertat., Heidelberg 1913; s. a. F. Schmidt und H. Steyer, Ann. Physik [4] **79**, 442 [1926].

statischen Oberflächenspannung des Wassers, wenigstens teilweise, als ein Zeichen der in der Zeit verlaufenden Adsorption der Eigen-Ionen des Wassers betrachten zu können.

Die verschieden große Oberflächen-Aktivität der H^+ - und OH^- -Ionen muß zu einer (relativen) Verschiebung des H^+OH^- -Gleichgewichtes in der Grenzfläche führen. Daß es sich aber in unserem Falle nicht um die ausschließliche Wirkung der pH -Änderung handelt, beweist das entgegengesetzte Verhalten der sauren und basischen Farbstoffe.

Zur Annahme einer veränderten Dissoziation des Wassers führt auch der Umstand, daß an der Oberfläche die Gesamtkonzentration des Wassers nicht in jeder Richtung des Raumes überwiegend groß und konstant ist, somit auch das Produkt $[OH^-] \cdot [H^+]$ nicht konstant sein kann. Zum Schluß sei noch bemerkt, daß die Anwendung des für dreidimensionale Konzentrationen bestimmten Massenwirkungsgesetzes für Gleichgewichte in der zweidimensionalen Oberfläche nicht ohne weiteres zulässig ist.

Für sein hohes Interesse an diesen Untersuchungen, sowie für seine Förderung möchte ich auch an dieser Stelle Hrn. Prof. Freundlich meinen besten Dank aussprechen.

186. Alfred Stock: Zur Konstitution der Borverbindungen. Bemerkungen zu der Mitteilung von M. Ulmann¹⁾.

[Aus d. Chem. Institut d. Techn. Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 23. März 1927.)

Mit den merkwürdigen, aus dem heute angenommenen Bau des Boratoms nicht ohne weiteres zu erklärenden Borhydriden und ihren Reaktionen beschäftigen sich Atom-Theoretiker sehr lebhaft. An die zehn Hypothesen sind schon der Öffentlichkeit unterbreitet. Bisher kann keine voll befriedigen²⁾. Dies gilt auch für die jüngste, im letzten Berichte-Heft von Hrn. M. Ulmann vorgetragene. Ihr liegt die Annahme zugrunde, daß im einfachsten Borhydrid, dem B_2H_6 , ein B-Atom elektropositiv und dreiwertig, das andere elektronegativ und fünfwertig sei, und daß die beiden Teile elektrostatisch aneinander haften: nach dem Schema $(B^{III}H_2) \cdot (B^VH_4)'$. Die zwei H-Atome der ersten Gruppe werden als elektronegativ — wie H im LiH — angesehen, die vier der zweiten als elektropositiv. Ähnliche Formeln konstruiert Ulmann für die übrigen Verbindungen.

Schon die Grundannahme erweckt schwere Bedenken. Sie verlangt vom B_2H_6 Eigenschaften, die es nicht besitzt. Bestände die von Ulmann vermutete Ähnlichkeit zwischen LiH und B_2H_6 wirklich, so sollte dieses wie jenes Salzcharakter haben, nicht aber so flüchtig wie C_2H_6 sein. Auch das Absorptionsspektrum im Ultrarot müßte bei so ausgesprochen polarem Bau des Moleküls Eigenheiten aufweisen, die ihm durchaus fehlen³⁾.

¹⁾ B. 60, 610 [1927].

²⁾ Unsere eigenen, von uns ausdrücklich als schematisch und vorläufig bezeichneten Strukturbilder mit 3- und 4-wertigem Bor (B. 59, 2229 [1926]) beanspruchen natürlich auch nicht den Wert einer sich auf den Atombau stützenden Theorie. — Hier sei ein auf der angegebenen Seite stehender Druckfehler berichtigt: Es muß am Anfang von Zeile 7 heißen: $B_nH_n + 2$ statt $B_nH_{2n} + 2$.

³⁾ vergl. B. 59, 2227 [1926].