

Das chemische Verhalten der Borwasserstoffverbindungen zeigt ebenfalls viele Widersprüche gegenüber Ullmanns Theorie. Einige seien kurz erwähnt:

B_2H_6 wird von H_2O , selbst bei vorsichtigster Einwirkung⁴⁾, mit größter Geschwindigkeit vollständig, sofort bis zu $B(OH)_3$ und H , hydrolysiert. Nach Ullmann müßte man bei den positiven H-Atomen mehr Widerstandsfähigkeit gegen H_2O erwarten.

Träfe Ullmanns Formulierung zu, so sollte das Dichlorid $(BCl_2)(BH_4)$ beständig sein, was nicht der Fall ist.

Ullmann nimmt an, daß in den NH_3 -Anlagerungsverbindungen je ein „negatives H-System“ ein NH_3 binden kann. Danach wäre zu erwarten, daß B_4H_{10} , dem er drei solcher Systeme zuschreibt, drei NH_3 bindet. In Wirklichkeit sind es mindestens vier⁵⁾.

Ullmanns Formel für $B_3N_3H_6$ ist unwahrscheinlich. Der darin angenommene negative Wasserstoff müßte wie im B_2H_6 von H_2O mit größter Leichtigkeit hydrolysiert werden. Tatsächlich kann $B_3N_3H_6$ Wasser anlagern, ohne daß H entwickelt wird⁶⁾.

Von einer guten Übereinstimmung zwischen experimentellen Tatsachen und Theorie kann also keine Rede sein. Es ist nicht zu erkennen, inwiefern „die vorgeschlagenen Molekülmodelle für die weitere Bearbeitung dieses experimentell so schwierigen Gebietes von Nutzen sein dürften“. Wenn ich dazu das Wort nehme, so geschieht es hauptsächlich, um nicht bei dem Gegenstände Fernerstehenden die Meinung aufkommen zu lassen, das Rätsel der Borchemie sei nun gelöst.

187. Hans Werner: Studien über die Stabilität grobdispergierter Teilchen in Lösungen (I.).

[Aus d. Chem. Staatsinstitut Hamburg, Universität.]

(Eingegangen am 10. März 1927.)

Im Zusammenhang mit der Frage nach dem Einfluß des Lösungsmittels und mit kolloidchemischen Problemen ist es interessant, grobdisperse Systeme, deren Dispersionsmittel eine Lösung ist, in ihrem Verhalten zu studieren. Derartige Untersuchungen haben auch praktische Bedeutung. Ich erinnere hier an die Abscheidung von Fullererde aus den Gemischen mit Ölen, wie sie eine der häufigsten Aufgaben in der Speiseöl¹⁾ und Mineralöl-Industrie sind, ferner an die Trüben, wie sie bei der Bearbeitung von Salzen²⁾, Erzen³⁾ und anderen Mineralstoffen auftreten. In all diesen Fällen ist eine mehr oder minder konzentrierte Lösung Dispersionsmittel. Der Einfluß der gelösten Stoffe verdient hierbei besondere Beachtung.

I. Einfluß von Magnesiumchlorid auf die Klärung einer Suspension von Bolus alba in Wasser.

Läßt man eine Reihe von $MgCl_2$ -Lösungen steigender Konzentration, die die gleiche Menge Bolus alba suspendiert enthalten, längere Zeit stehen, so zeigt sich, daß Elektrolyt-Konzentrationen über 0.001-Molarität die Klärung der Suspension beschleunigen. Doch besteht keine direkte Proportionalität zwischen der Klärgeschwindigkeit der Bolus-Suspension und der Elektrolyt-

⁴⁾ B. 59, 2212 [1926]. ⁵⁾ B. 56, 808 [1923]. ⁶⁾ B. 59, 2221 [1926].

¹⁾ Diese Abscheidung führte H. Schmalfuß nach einer Privatmitteilung (1921) technisch mittels Natriumcarbonat-Lösung durch.

²⁾ Amer. Pat. 1562863 vom 13. 6. 1922 (24. 11. 1925).

³⁾ Franz. Pat. 601573 vom 2. 7. 1925 (8. 12. 1925).

Konzentration. Vielmehr findet sich ein ausgesprochenes optimales Klärungsgebiet zwischen den $MgCl_2$ -Konzentrationen 0.01- und 0.1-Molarität. Konzentrationen über 0.1-Molarität lassen die Bolus-Teilchen zwar um so langsamer sinken, je höher die Elektrolyt-Konzentration ist; doch sinken die Teilchen auch in gesättigter $MgCl_2$ -Lösung schneller als in elektrolyt-freiem Wasser. Die über dem Sediment stehende Flüssigkeit ist nur dann völlig klar, wenn die $MgCl_2$ -Konzentration zwischen 0.01- und 1-Molarität liegt. Hieran ändert sich auch im Verlauf von 24 Std. nichts.

Versuch: Durch kurzes, kräftiges Schütteln von Bolus alba⁴⁾ mit $MgCl_2$ -Lösungen steigender Konzentration wurde eine Reihe Bolus-Suspensionen⁵⁾ hergestellt, deren $MgCl_2$ -Gehalt von der Molarität 0 bis 4 anstieg⁶⁾. Je 25 ccm dieser Suspensionen blieben bei 20° ⁷⁾ in Misch-Zylindern von 1.16 cm Durchmesser stehen. In regelmäßigen Zeitabschnitten wurden die jeweiligen Höhen der noch ungeklärten Schichten registriert. Die Ergebnisse nach 0, 30 und 60 Min. sind in der folgenden Tabelle und in Fig. 1 (S. 1042) zusammengestellt. (Die fettgedruckten Zahlen bedeuten das Optimum.)

Vers.-Nr.	$MgCl_2$ -Konzentration (m)	Höhe der noch ungeklärten Schichten in mm nach:		
		0 Min.	30 Min.	60 Min.
1	4	230	227	217
2	3	230	225	215
3	2	230	216	193
4	1	230	209	178
5	0.1	230	157	118 ⁸⁾
6	0.01	230	165	117 ⁸⁾
7	0.001	230	204	129
8	0.0001	230	229	229
9	0.00001	230	229	229
10	0	230	229	229

Setzt man zu der Aufschämmung von Bolus in konz. Magnesiumchlorid-Lösung geringe oder auch größere Mengen Natriumnitrat-Lösung hinzu, so wird durch diesen Zusatz keine schnellere Klärung der Suspension bewirkt. Dies wurde an 3-proz. Bolus-Suspensionen festgestellt, deren Dispersionsmittel zugleich 1-m. $MgCl_2$ -Lösungen und 0.0001-m. bis 2-m. $NaNO_3$ -Lösungen waren.

Hier besteht also ein charakteristischer Unterschied gegenüber dem Verhalten der Kolloide. Andererseits besteht aber auch eine gewisse Verwandtschaft der Suspensionen in gesättigten Lösungen mit Kolloiden.

2. Einfluß von Stärke auf die Klärung einer Suspension von Bolus alba in konzentrierter Magnesiumchlorid-Lösung.

Setzt man einer Bolus-Suspension in konz. $MgCl_2$ -Lösung geringe Mengen Stärke zu, so werden die suspendierten Bolus-Teilchen in wenigen

⁴⁾ Boluspulver für medizinische Anwendung von Merck, spez. Gew. = 2.50, dessen Teilchen-Durchmesser zwischen 5 und 50 μ schwankten.

⁵⁾ 3 g Bolus in 100 ccm.

⁶⁾ spez. Gewicht der 4-m. $MgCl_2$ -Lösung (hergestellt aus „Magnesiumchlorid, reinst“ (Merck)) = 1.2777.

⁷⁾ Es wurde bei allen Versuchen im Thermostaten gearbeitet.

⁸⁾ Die Differenz liegt innerhalb des Meßfehlers für dieses Gebiet ($\pm 1 \text{ mm}$).

Minuten geflockt und setzen sich schnell ab. Schwächere Stärke-Konzentrationen flocken nur unvollkommen; die Bolus-Teilchen setzen sich dann nur langsam ab. Stärke in höheren Konzentrationen als die optimal flockende hingegen stabilisiert deutlich.

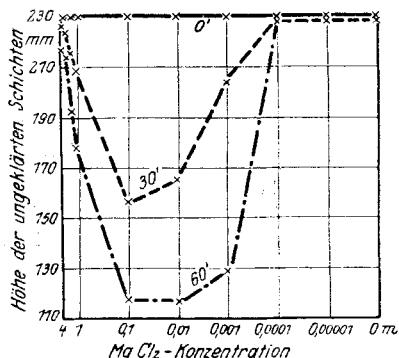


Fig. 1.

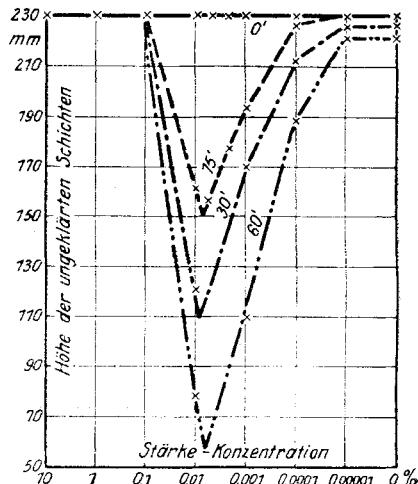


Fig. 2.

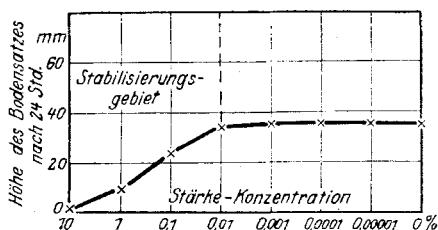


Fig. 3.

Lösungen wurden je 22.5 ccm einer Suspension von so viel Bolus alba (Merck) in 4-m. $MgCl_2$ -Lösung hinzugesetzt, daß die Mischungen 0.75 g Bolus enthielten. Die Suspensionen blieben nach dem Umschütteln bei 20° in gleichen Misch-Zylindern wie im vorhergehenden Versuch stehen. Die jeweiligen Höhen der noch ungeklärten Schichten wurden in regelmäßigen Zeitabschnitten registriert. In der Fig. 2 sind die Ergebnisse graphisch dargestellt.

Hier beginnt die flockende Wirkung bei einem Stärke-Gehalt von 0.00001%. Das Flockungsoptimum liegt bei 0.007% Stärke. Bei höheren Stärke-Konzentrationen als 0.01% flockt die Stärke nicht nur, sondern stabilisiert auch gleichzeitig. Die stabilisierende Wirkung der Stärke wird meßbar, wenn man Suspensionen zunehmender Stärke-Konzentration mit einer entsprechenden Suspension ohne Stärke vergleicht. Denn nach Verlauf von etwa 24 Std., wenn sich die Vergleichs-Suspension gerade geklärt hat, ist der Bodensatz in den Suspensionen, in denen die Stärke stabilisierte, kleiner als in der Vergleichs-Suspension. Die Stabilisierung nimmt bei Stärke-Konzentrationen über 0.01% mit wachsender Stärke-Konzentration zu. Figur 3 veranschaulicht das Stabilisierungsgebiet durch Angabe der Bodensatz-Höhen⁹⁾.

⁹⁾ Die Lagerung der Bodensatz-Teilchen ist in allen Gefäßen innerhalb der Fehlergrenzen der Messungen (1 mm) gleich dicht.

Stabilisiert ist derjenige Prozentsatz Bolus-Teilchen, der in dem Zeitpunkt noch schwebt, in dem sich soeben die letzten Bolus-Teilchen der Vergleichs-Suspension abgesetzt haben. Geflockt ist derjenige Prozentsatz Bolus-Teilchen, der sich jeweils in der stärke-haltigen Salzlösung schon abgesetzt hat, aber in der stärke-freien Salzlösung noch schwebt.

Setze ich in Figur 3 die Schichthöhe des Bodensatzes der Vergleichslösung gleich 0 und Fehlen von Bodensatz gleich 100, so erhalte ich aus den Bodensatz-Höhen und den Stärke-Konzentrationen eine Stabilisierungskurve. Setze ich nun in der Figur 2 die Höhe der geklärten Schicht der Vergleichslösung gleich 0 und die Höhe der optimal geklärten Schicht gleich 100, so erhalte ich aus der Höhe der geklärten Schichten und den Stärke-Konzentrationen eine Flockungskurve, die die Stabilisierungskurve überschneidet (Fig. 4).

Die Stabilisierung¹⁰⁾ erfaßt nur einen Teil des Bolus, ein anderer kann der Flockung anheimfallen. Die Trennung ist natürlich nicht scharf.

In sehr geringen Konzentrationen wirkt Stärke hier also teilweise umgekehrt wie in hohen Konzentrationen. Die nähere Untersuchung dieser Verhältnisse kann daher vielleicht einen

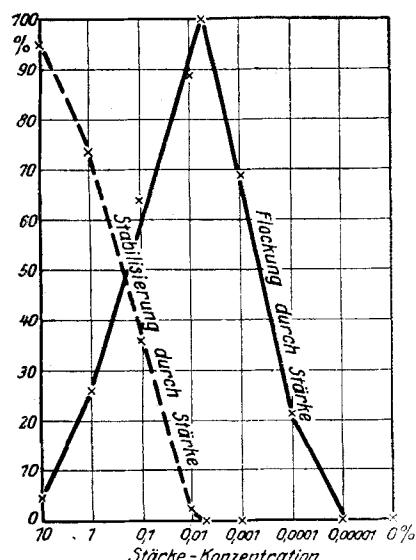


Fig. 4.

Schlüssel liefern zum Verständnis des Pflüger-Arndt-Schulzschen „Biologischen Grundgesetzes“¹¹⁾). Vor allem ist es interessant festzustellen, ob es sich gleichsam um einen „Neutralisations“-Vorgang mit nachfolgender „Aufladung“ handelt, oder ob sich zwei ganz verschiedene Vorgänge nur überlagern.

3. Klärungsoptimum einer Bolus-Suspension in Wasser bei Gegenwart von Magnesiumchlorid und Stärke.

Es war in den Versuchen 1 und 2 je ein ausgesprochenes Klärungsoptimum für eine bestimmte $MgCl_2$ -Konzentration und für eine bestimmte Stärke-Konzentration gefunden. Es lag nun nahe, den Punkt aufzusuchen, in dem Magnesiumchlorid und Stärke gemeinsam am besten klären. Serienversuche ergaben, daß verschiedene Salz-Konzentrationen, bei denen jeweils die Stärke-Konzentration variiert wurde, ihr Optimum stets bei 0.007 % Stärke besaßen. Andererseits ergab sich, daß verschiedene Stärke-Konzentrationen, bei denen jeweils die $MgCl_2$ -Konzentration variiert wurde, ihr Optimum stets bei einer $MgCl_2$ -Konzentration von 0.01-Molarität

¹⁰⁾ Wie besondere Versuche zeigten, werden sowohl größere wie kleinere Teilchen stabilisiert und geflockt, und zwar um so mehr, je kleiner die Teilchen sind.

¹¹⁾ Schwache Reize fachen die Lebenstätigkeit an, mittelstarke fördern sie, starke hemmen sie, stärkste heben sie auf.

hatten. Stärke und Magnesiumchlorid beeinflussen also gegenseitig die Lage ihres Optimums nicht.

Am Punkt gemeinsamer optimaler Wirkung von Magnesiumchlorid und Stärke klärt sich eine 3-proz. Bolus-Suspension in nur 5 Min. schon um eine Strecke von 90 mm, also etwa 6-mal so schnell wie bei optimaler Stärke-Konzentration in 4-m. $MgCl_2$ -Lösung.

Versuch: 25 ccm einer Suspension von 3 g Bolus alba (Merck) in 100 ccm einer 0.01-m. $MgCl_2$ -Lösung, die 0.007 % lösliche Stärke (Merck) enthielt, blieben in der angegebenen Weise in einem Misch-Zylinder in 23 cm hoher Schicht bei 20° stehen. Dann wurde in regelmäßigen Zeitabständen die jeweilige Höhe der ungeklärten Schicht registriert:

Zeit in Min.	0	5	10	15
Höhe der ungeklärten Schicht in mm..	230	141	97	80

Da auch viele andere Stoffe, z. B. Gelatine, ähnlich auf derartige grobe Suspensionen einwirken, ist es wahrscheinlich, daß durch Untersuchungen der vorliegenden Art auch Probleme der Bodenkunde ihrer Lösung näher gebracht werden.

4. Einfluß des Schüttelns auf die Stabilität einer stärke-haltigen Bolus-Suspension in konzentrierter Magnesiumchlorid-Lösung.

Die äußerst geringe Menge an Stärke, die nur nötig ist, um Flockung zu erzielen, deutet auf kolloidchemische Zusammenhänge mit den Fermenten hin. Diese Beziehungen werden noch dadurch enger geknüpft, daß die flockende Wirkung der Stärke durch Schütteln aufgehoben werden kann. Ich untersuchte nun die Frage, ob die Stärke durch genügend langes Schütteln auch auf die Dauer unwirksam werde, oder ob Stärke beliebig oft die Bolus-Teilchen wieder zusammenflocken läßt, einerlei, wie oft sie durch Schütteln wieder dispergiert würden. Diese Frage zu klären, war deshalb besonders wichtig, weil sich im ersten Fall die Schüttel-Inaktivierung von Fermenten an diesem wohldefinierten Modell gut studieren lassen würde, im zweiten Fall sich aber interessante energetische Fragen anschließen ließen. Versuche ergaben, daß kurzes Schütteln (etwa 1/2 Min.) die flockende Wirkung der Stärke nicht merklich beeinträchtigt. Die Bolus-Teilchen flocken nach dem Schütteln etwa in derselben Zeit wie das erste Mal wieder zusammen und sinken dann etwa mit der gleichen Geschwindigkeit wie das erste Mal wieder zu Boden. Schüttelt man die Suspension hingegen längere Zeit, so verliert die Stärke merklich an Wirkung.

Versuch: 400 ccm einer 3-proz. Suspension von Bolus (Merck) in 4-m. $MgCl_2$ -Lösung, die 0.004 % lösliche Stärke (Merck) enthielt, wurde in einer 1-l-Glasstöpsel-Flasche 10 Std. auf einer Schüttelmaschine geschüttelt, die der Flasche bei einer Exkursion von 8 cm 180 horizontale Doppelstöße in der Minute erteilte. Dann wurde die geschüttelte Suspension auf die Sinkgeschwindigkeit ihrer Bolus-Teilchen hin untersucht im Vergleich mit einem ungeschüttelten Anteil derselben Suspension, sowie einer entsprechenden stärke-freien Suspension.

Höhe der Bolus-Schicht in mm nach Min. .	0	30	90
stärke-freie Suspension	230	228	213
geschüttelte Suspension	230	219	139
nicht geschüttelte Suspension	230	149	72

Die flockende Wirkung der Stärke ist also durch das 10-stdg. Schütteln erheblich herabgesetzt. Doch ist sie immer noch merklich gegenüber einer stärke-freien gleich alten

Vergleichslösung. Die flockende Wirkung der ursprünglich 0.004-proz. Stärke-Lösung war durch das 10-stdg. starke Schütteln bis auf die Wirkung einer 0.0004-proz. Stärke-Lösung zurückgedrängt worden.

Zusammenfassung.

Es wird die Stabilität grobdisperser Systeme in Lösungen untersucht; hierbei wird auf Zusammenhänge mit allgemeineren Problemen hingewiesen.

1. Bei Zunahme der $MgCl_2$ -Konzentration in einer wäßrigen Suspension von *Bolus alba* zeigt sich ein ausgeprägtes Klärungs-Optimum bei $MgCl_2$ -Konzentrationen zwischen 0.01- und 0.1-Molarität. $MgCl_2$ -Konzentrationen über 0.1-Molarität lassen die *Bolus*-Teilchen zwar um so langsamer sinken, je höher die Elektrolyt-Konzentration ist, doch sinken die Teilchen auch in gesättigter $MgCl_2$ -Lösung schneller als in elektrolytfreiem Wasser.

2. Natriumnitrat beschleunigt nicht die Klärung einer Suspension von *Bolus alba* in starker $MgCl_2$ -Lösung.

3. Stärke in einer Konzentration von 0.007 % läßt *Bolus*-Teilchen, die in $MgCl_2$ -Lösungen suspendiert sind, in wenigen Minuten ausflocken und sich schnell absetzen. Schwächere Stärke-Konzentrationen flocken nur unvollkommen.

4. Höhere Konzentrationen an Stärke als die optimal flockende hingegen wirken auch deutlich stabilisierend; und zwar steigt die stabilisierende Wirkung der Stärke mit deren Konzentration. Gleichzeitig sinkt die flockende Wirkung. Die Flockungskurve und die Stabilisierungskurve überschneiden einander.

5. Das gemeinsame Klärungs-Optimum für Stärke- und $MgCl_2$ -Konzentrationen fällt mit denjenigen Stärke- und $MgCl_2$ -Konzentrationen zusammen, die auch allein optimal klären.

6. Durch einfaches Schütteln werden *Bolus*-Teilchen, die durch Stärke ausgeflockt waren, wieder dispergiert. Nach nur kurzem Schütteln werden die dispergierten Teilchen unter dem Einfluß der anfänglich zugesetzten Stärke wiederum ausgeflockt, doch wird die Stärke durch längeres Schütteln inaktiviert.

188. Hans Schmalfuß: Quantitative Bestimmung von Dioxy-aceton. Ein Beitrag zur Reaktionszeit-Methodik.

[Aus d. Chem. Staatsinstitut Hamburg, Universität.]

(Eingegangen am 23. März 1927.)

Für eine große Anzahl langsam verlaufender Reaktionen ist unter sonst gleichen Umständen die Zeit, die bis zu einem bestimmbarer Verlaufspunkt verstreicht, ein geeignetes Maß für die Konzentration eines der reagierenden Stoffe. So reduziert α, α' -Dioxy-aceton¹⁾ Fehlingsche Lösung in der Kälte mit meßbarer Geschwindigkeit. Die Reduktion der Fehlingschen Lösung wird unter sonst gleichen Umständen um so früher sichtbar, je höher die Konzentration des Dioxy-acetons im Reaktionsgemisch ist. Daher ist es möglich, Dioxy-aceton allein oder in Gegenwart solcher Stoffe zu bestimmen, die Fehlingsche Lösung in der Kälte nicht reduzieren und die Reduktion selbst nicht beeinflussen²⁾.

¹⁾ Das verwendete bimolekulare Dioxy-aceton wurde uns freundlicherweise von der I.-G. Farbenindustrie A.-G. überlassen, wofür wir herzlich danken.

²⁾ Verzögert wird die Reduktion z. B. durch Glykose. Mit der Aufklärung dieser bemerkenswerten Erscheinung, die vielleicht auch einiges Licht auf bestimmte Reaktionen der Fehlingschen Lösung werfen wird, bin ich beschäftigt.