

der Wellenlängen die Ursache der beobachteten Verstärkung der Reaction zwischen den Elementen der Salpetersäure.

Es bleibe für eine andere Gelegenheit vorbehalten, auf den Zusammenhang zwischen Metalldämpfen und Ausbeute näher hinzuweisen.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass die nitrithaltige Lösung von Salpetersäure aus den hiesigen Versuchen, mit Natriumcarbonat neutralisirt, einen Pflanzennährstoff liefert, welcher ebenso wie der Chilesalpeter aufgenommen wird. Den Culturpflanzen schadet das Natriumnitrit nicht¹⁾.

Auch über diesen Gegenstand wird bei anderer Gelegenheit berichtet werden.

Wieck bei Gützkow, Neuvorpommern, Januar 1904.

108. Wilhelm Biltz: Ueber die blaue Adsorptionsverbindung von basischem Lanthanacetat und Jod.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 11. Februar 1904.)

Im Jahre 1857 berichtete Damour²⁾ über eine äusserst auffällige Reaction: Fällt man eine Lösung von Lanthanacetat in der Kälte mit Ammoniak, so erhält man einen flockigen bis schleimigen Niederschlag, der sich nur schlecht filtriren lässt. Bringt man auf den ausgewaschenen Niederschlag ein wenig Jod, so färbt sich allmählich die ganze Masse dunkelblau, genau wie Jodstärke. Der Entdecker der Reaction sprach bereits die Vermuthung aus, dass der blaue Körper keine eigentlich chemische Verbindung sei; indessen ist der präcisen Beantwortung der Frage nach der Natur dieses Körpers durch quantitative Versuche bisher noch niemand näher getreten. Es erschien insbesondere wegen des Vergleiches mit der von Küster³⁾ studirten Jodstärke wichtig, die qualitative Uebereinstimmung der Erscheinung im Zusammenhange mit ihrem quantitativen Verlauf zu betrachten;

¹⁾ Vergl. Max Schulz, Inaugural-Dissertation Königsberg 1903: Einfluss von Nitriten auf Keimung und Wachstum von Pflanzen.

²⁾ Damour, Compt. rend. 43, 976 [1857]; Chem. Centralbl. 1857, 127. Die Reaction ist in neuerer Zeit erwähnt bei: Possetto, Chem. Centralbl. 1898, I, 634; Behrens, Chem. Centralbl. 1902, I, 296; Treadwell, Qualitative Analyse, 2. Aufl., 391 [1902]; R. J. Meyer, Zeitschr. für anorgan. Chem. 33, 31 [1903].

³⁾ Ann. d. Chem. 283, 360 [1894].

denn nur auf diese Weise konnte man erwarten, das Gemeinsame zu finden, das zwei chemisch so überaus verschiedene Substanzen zum Hervorbringen der gleichen Erscheinung befähigt. Die im Folgenden mitgetheilten Versuche habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. cand. chem. Paul Behre ausgeführt.

Die Reaction tritt nicht ein bei Verwendung von Lanthannitrat. Sie ist in hohem Maasse von der Beschaffenheit des Niederschlages abhängig. Nur das flockige, halb durchsichtige Präparat von der charakteristischen Beschaffenheit der Hydrogele, wie man es beim Arbeiten nach der Vorschrift von Damour erhält, ist wirksam. Ein mehr pulvriges, weisses Präparat, wie es meistens durch Fällen von siedenden Acetatlösungen erhalten wird, nimmt zwar eine geringe Menge Jod auf, aber mit braunschwarzer Farbe. Hat sich die blaue Verbindung einmal gebildet, so kann man indessen die Flüssigkeit, in welcher sie suspendirt ist, ohne Schaden höheren Temperaturen aussetzen. Ein Zusatz von indifferenten Elektrolyten, wie Kaliumnitrat, ist ebenfalls ohne nachtheilige Wirkung. Man kann daher die Erscheinung auch mit Lanthannitrat hervorrufen, wenn vor der Fällung mit Essigsäure angesäuert wird. Mit Sicherheit tritt die Reaction stets ein, wenn man eine Lösung von Lanthanacetat mit etwas Jodjodkalium versetzt und vorsichtig so viel Ammoniak hinzufügt, dass die braungelbe Jodfärbung noch nicht verschwindet. Erwärmt man nun ganz gelinde, so fällt allmählich ein dunkelblau gefärbter Niederschlag aus. Arbeitet man in sehr geringen Concentrationen, so erhält man eine blau gefärbte Lösung. Colloïdale Lösungen von basischem Lanthanacetat bezw. acetathaltigem Lanthanhydroxyd färben sich mit einigen Tropfen verdünnter Jodjodkaliumlösung schön blau.

Als Ausgangsmaterial für die quantitativen Versuche wurde Lanthanammoniumnitrat von der Firma Chenal, Douilhet et Cie., Paris, verwendet. Das durch Verglühen hieraus gewonnene Oxyd reagirt besonders in der Wärme lebhaft mit concentrirter Essigsäure. Das Reactionsproduct wurde in siedendem Wasser gelöst und umkrystallisirt. Die wässrige, kalte Lösung der rein weissen Krystalle von Lanthanacetat wurde nach Vorschrift gefällt und der Niederschlag zunächst durch Decantiren, zuletzt auf dem Filter ausgewaschen. Uebrigens ist es nicht nöthig, das Präparat von den schwierig zu entfernenden Ammoniakresten völlig zu befreien; der Einfluss des Ammoniakgehaltes auf die Versuchsergebnisse ist, wie das Folgende ergibt, leicht zu übersehen. Die Dosirung des Präparates erfolgte durch Abmessen in Pipetten. Vor jedesmaliger Entnahme wurde das zu einer Versuchsreihe immer frisch bereitete Hydrogel gut gemischt. Die Gleichmässigkeit der Substanz und die Brauchbarkeit der Messmethode wurde durch Ermittlung des Gehaltes bestimmter Volumina an La_2O_3

controllirt. Beispielsweise ergaben je 5 ccm Hydrogel einen Gehalt von 0.1222 g und 0.1216 g La_2O_3 . 11.8 ccm Hydrogel lieferten 0.4093 g und 0.4084 g La_2O_3 . Die Fehler liegen also unterhalb eines Procentes.

Gleiche Mengen Lanthanpräparat wurden nun mit gleichen Raumtheilen verschieden concentrirter Jodjodkaliumlösung bis zum eingetretenen Gleichgewicht auf einer Maschine geschüttelt; man kann im allgemeinen den Eintritt des Gleichgewichtes schon nach 1—2 Stunden erwarten. Die Jodlösung war durch Mischen einer ca. $\frac{1}{5}$ -n. Jodlösung mit einer Lösung von so viel Jodkalium in Wasser bereitet, wie dem Gehalte der Jodlösung an Jodid entsprach. Die einzige Veränderliche bei diesen Versuchen war demnach die Concentration an Jod. Nachdem der innerhalb der Jodlösung schwarz erscheinende, tief dunkelblaue Niederschlag sich abgesetzt hatte, wurde ein Theil der Lösung abpipettirt, mit Natriumthiosulfat titirt und die Gehaltsabnahme berechnet. Hatte sich der Niederschlag nicht völlig abgesetzt, so wurde die Lösung durch Asbest filtrirt, ohne dass hierdurch, natürlich die ersten Antheile abgerechnet, eine Veränderung in der Concentration an Jod bewirkt wurde. Bei der Berechnung des Gehaltes der Lösung an zurückgebliebenem Jod aus der titrimetrisch in einem Theile derselben gefundenen Menge könnte man im Zweifel sein, welches Gesamtvolumen in Rechnung zu setzen ist. Es wird dies davon abhängen, ob das mit Jod gesättigte Hydrogel denselben Raum einnimmt wie das ungesättigte, oder durch Wasser-Abgabe oder -Aufnahme eine Veränderung der Flüssigkeit bewirkt hat.

Der Einfachheit wegen wurde die erste Annahme gemacht, welche von der Wahrheit jedenfalls nicht erheblich abweichen dürfte; übrigens bleibt durch geringe, derartige Abweichungen das Gesamtbild der Resultate ungeändert.

I.

10 ccm Hydrogel = 0.129 g La_2O_3 . Volumen der Lösung 100 ccm.

a	b	c	d
90.00	2.00	0.283	0.273
50.00	1.12	0.149	0.139
40.00	0.889	0.126	0.115
30.00	0.659	0.1025	0.0924
20.00	0.433	0.0743	0.0642
10.00	0.212	0.0419	0.0317
5.60	0.101	0.0256	0.0155

Es bezeichnet in dieser Tabelle:

a) Die Anzahl Cubikcentimeter ca. $\frac{1}{5}$ -n. Jodlösung, welche in 100 ccm Mischung ursprünglich vorhanden waren.

b) Das nach beendeter Adsorption in der Lösung zurückgebliebene Jod in Gramm.

c) Die adsorbirte Menge Jod in Gramm.

d) Dieselbe Grösse durch Subtraction derjenigen Anzahl Gramm Jod, die durch anwesendes Ammoniak der Gesamtmenge entzogen worden sind, corrigirt. Die zu subtrahirende Zahl lässt sich leicht graphisch in der Weise ermitteln, dass man die Zahlen der Columne b und c in ein Coordinatensystem einträgt und die hierdurch bestimmte Curve auf die Concentration von $b = 0$ extrapolirt. Bei völliger Abwesenheit von Ammoniak wird die Curve natürlich den Nullpunkt des Systems schneiden, im anderen Falle parallel zu dieser gegen diejenige Axe verschoben sein, auf welcher die nicht verbrauchten Jodmengen aufgetragen sind. Im vorliegenden Falle betrug der Abstand, um welchen die Curve verschoben erschien, 0.0101.

Wie aus den Resultaten ersichtlich, nimmt in Analogie mit der Jodstärke der Gehalt an Jod in ausgeprägter Weise mit der Concentration der Lösung zu. Eine Annäherung an irgend einen constanten Werth ist nicht zu erkennen.

Weitere Versuchsreihen bestätigen dies.

II.

5 ccm Hydrogel = 0.221 g La_2O_3 . Volumen 100 ccm.

a	b	c	b/c
90.00	2.025	0.200	10
70.00	1.595	0.135	12
50.00	1.14	0.100	11
40.00	0.909	0.0796	11
30.00	0.674	0.0675	10
20.00	0.449	0.0457	10
15.00	0.330	0.0410	8
5.00	0.112	0.0121	9

Das Präparat war ammoniakfrei. Die Quotienten von nicht adsorbirtem und adsorbirtem Jod in der letzten Spalte zeigen Annäherung an einen constanten Werth. Rund 10 Mal mehr Jod bleibt zurück, als adsorbirt wird.

III.

11.8 ccm Hydrogel = 0.409 g La_2O_3 . Volumen 101.8 ccm. Subtrahend für die Ammoniakcorrection: 0.0419 g.

a	b	c	d	b/d
90.00	1.62	0.263	0.221	7.3
80.00	1.45	0.2315	0.190	7.6
70.00	1.25	0.216	0.174	7.2
60.00	1.07	0.187	0.145	7.4
50.00	0.887	0.1615	0.120	7.4
40.00	0.708	0.130	0.0885	8.0
30.00	0.518	0.111	0.0692	7.5
20.00	0.331	0.0881	0.0462	7.2
10.00	0.148	0.0621	0.0202	7.3
5.00	0.0562	0.0486	0.0067	8.3

Die Constante b/d zeigt, dass das vorliegende Lanthanpräparat einen etwas geringeren Theil des Gesamtjods addirt hat, als das der zweiten Serie, wie man sofort übersieht, wenn man auf jedesmal gleiche Mengen Lanthanoxyd umrechnet. Man sollte nach dem Absorptionsvermögen vom Präparat II hier einen Vertheilungscoefficienten von etwa dem Werthe 5 erwarten.

Zur Vervollkommnung unserer Kenntnisse der Analogie von Stärke und dem Lanthanpräparat wurde noch eine colloïdale Lösung dieses Körpers geprüft. Reines Lanthanacetat diffundirt bei der Dialyse völlig; macht man aber vor der Dialyse mit Ammoniak so schwach alkalisch¹⁾, dass in der verdünnten Lösung noch kein Niederschlag entsteht, so hinterbleibt nach etwa 10-tägiger Dialyse — der Endpunkt wird daran erkannt, dass eine Probe des Dialysates ohne Rückstand verdampft — im Dialysator eine im auffallenden Lichte schwach getrübe, im durchfallenden Lichte klare, schwach gelbliche Lösung; die Lösung ist frei von Ammoniak, enthält aber Acetat. Je 20 ccm einer derartigen, 0.0552 g La_2O_3 enthaltenden Lösung wurden mit je 80 ccm Jodlösung verschiedenen Jod-, aber gleichen Jodkalium-Gehaltes gemischt, wodurch die Sedimentirung des Gels und die Aufnahme von Jod gleichzeitig bewirkt wurde. Die Einstellung des Gleichgewichtes wurde, wie vorher, durch Schütteln gefördert. Da das Volumen des ausgeschiedenen Gels bei diesen Versuchen unbekannt blieb, wurde dieser Werth bei der Berechnung der Concentration der zurückbleibenden Lösung durchweg vernachlässigt. Die Resultate sind daher mit einem, allerdings in Anbetracht der sehr geringen Lanthanmenge unbeträchtlichen Fehler behaftet. Indessen lässt sich die gesuchte Abhängigkeit deutlich zeigen, wiewohl natürlich ein constantes Theilungsverhältniss nicht berechnet werden kann.

IV.

a	b	c
80.00	1.985	0.044
50.00	1.24	0.027
40.00	0.994	0.020
30.00	0.744	0.017
20.00	0.494	0.013
10.00	0.246	0.0079
5.00	0.123	0.0035
2.00	0.0476	0.0030
1.00	0.0229	0.0025

Durch diese Versuche ist der Beweis geliefert, dass von dem Hydrogel und Hydrosol des basischen Lanthanacetats Jod im wesent-

¹⁾ Vergl. dazu Delafontaine, Chem. News 73, 284 [1896].

lichen nach der gleichen Art aufgenommen wird, wie von der Stärke. In beiden Fällen ist die aufgenommene Menge in augenfälligster Weise von der Concentration der mit dem Stoffe in Berührung stehenden Lösung abhängig. In beiden Fällen zeigt sich auch bei einem überaus grossen Ueberschusse von Jod keine Annäherung an irgend eine Constanz des Gehaltes an addirtem Jod; darnach wird die Annahme einer chemischen Verbindung unzulässig. Auf Grund dieses Befundes sprach Küster die Meinung aus, man könne die Jodstärke als feste Lösung von Jod in Stärke auffassen. Man kann diese Anschauung auf den vorliegenden Fall übertragen, zumal sich zeigt, dass innerhalb der angewandten Concentration die aufgenommene Jodmenge der nicht aufgenommenen proportional ist, sofern man bei der Berechnung der auf Seite 721 gemachten Annahme folgt. Es würde sich für das Lanthanpräparat nach dem Vertheilungssatze ergeben, dass in diesem und in der Lösung Jod von gleicher Molekulargrösse vorhanden ist.

Man kann indessen den untersuchten Vorgängen noch eine etwas abweichende, wie mir scheint, recht anschauliche Deutung geben. Bei weitgehender chemischer Verschiedenheit ist bei beiden Stoffen der physikalische Zustand, der Colloidcharakter, der gleiche. Ausgefällte Colloide, Hydrogele, besitzen ein in seiner Wirkungsart dem hier beobachteten ähnliches Adsorptionsvermögen, dessen Grösse von der Beschaffenheit des Hydrogels abhängt. Unter diesem Gesichtspunkte wird das Ausbleiben der Jodreaction bei einem physikalisch veränderten, pulvrig abgeschiedenen Lanthanpräparat verständlich; ebenso der Wechsel des Vertheilungscoefficienten bei den Versuchen II und III. Bemerkenswerth ist ferner, dass die Ester der Euxanthinsäure, welche die ganz entsprechende Fähigkeit zur Jodaufnahme zeigen¹⁾, ebenfalls von colloïdaler Beschaffenheit sind.

Nach dieser Anschauung hätten wir das blaue Jodlanthanpräparat und die Jodstärke unter die auf dem Gebiete der colloïdalen Stoffe überaus häufigen Adsorptionsverbindungen zu rechnen.

Der Colloidcharakter des Materials scheint mir eine nothwendige, aber nicht hinreichende Bedingung für das Zustandekommen von Adsorptionen vorliegender Art zu sein. Welche weiteren Bedingungen erfüllt sein müssen, lässt sich zur Zeit nicht sagen.

¹⁾ Graebe, diese Berichte 33, 3360 [1900]. Narcein-Krystalle sollen ebenfalls Jod mit blauer Farbe aufnehmen können. Dieser Vorgang ist noch so wenig studirt, dass er zur Zeit zu bündigen Schlüssen nicht verwendet werden darf.