

In ein U-Rohr gebracht, zeigt es unter dem Einflusse eines Stromgefalles Ausscheidung eines flockigen Niederschlags an der Kathode, trägt daher +-Ladung. Demzufolge muss das entgegengesetzt geladene Hydrosol des Arsentrisulfids Ausfällung bewirken, was der Versuch auch bestätigt.

Zufügen von Neutralsalzen verändert das Sol nicht. Alkalien erzeugen schon bei geringfügigen Zusätzen einen gallertartigen, durchscheinenden Niederschlag. Ebenso entsteht durch die meisten Säuren (Salzsäure, Salpetersäure, Ameisensäure, Buttersäure, Citronensäure) sogleich das unlösliche Hydrogel. Auch Oxalsäure fällt gallertiges Thoriumhydroxyd, nicht Thoriumoxalat; Essigsäure hingegen verursacht auch in hoher Concentration keinerlei Veränderung.

Freiberg i. S., Laboratorium von Dr. G. P. Drossbach & Co.,
August 1906.

467. C. Paal und Gustav Kühn:

Ueber Organosole und Gele des Chlornatriums.

[Mittheilung aus dem pharm.-chem. Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 13. August 1903.)

In der Mittheilung »Ueber colloïdales Chlornatrium«¹⁾ hatte der Eine von uns nachgewiesen, dass die von A. Michael²⁾ untersuchte Einwirkung von organischen Halogenverbindungen auf die in Benzollösung erzeugten Natriumverbindungen des Malonsäureesters, Acetessigesters u. s. w. nicht zu den von diesem Forscher angenommenen Additionsproducten führt, sondern dass hierbei die Synthese in normaler Weise unter Bildung von Chlornatrium und dem betreffenden organischen Condensationsproduct verläuft. Eine Abscheidung von krystallinischem Chlornatrium tritt hierbei allerdings nicht ein, dieses bleibt vielmehr als Organosol gelöst. Dass die Einwirkung organischer Halogenverbindungen auf Natriummalonsäureester u. s. w. in der von A. Michael angenommenen Weise verläuft, soll dabei nicht bestritten werden. Nur sind eben die Michael'schen Additionsproducte nicht existenzfähig, sie zerfallen sofort in Halogennatrium und den betreffenden substituirtten Ester. Dies konnte dadurch nachgewiesen werden, dass sich aus den Benzollösungen der hypothetischen Additionsproducte, welche sich schon äusserlich als colloïdal kundgaben, durch eine so indifferente Flüssigkeit, wie Petroläther, amorphe Fällungen gewinnen liessen, die neben organischer Substanz grosse Mengen

¹⁾ Diese Berichte 39, 1436 [1906]. ²⁾ Diese Berichte 38, 3217 [1905]

Chlornatrium enthielten, und welche sich in frischem Zustande trotz ihres hohen Kochsalzgehaltes mit den ursprünglichen Eigenschaften wieder in Benzol lösten, und ferner dadurch, dass es gelang, nicht nur die Organosole, sondern auch die typischen, gallertartigen Organogele, die ebenfalls einen hohen Chlornatriumgehalt (circa 80 pCt.) besaßen, abzuschneiden. Wie schon angegeben (l. c.) liegen in den betreffenden Organosolen und Organogelen Adsorptionsverbindungen von colloïdalem Chlornatrium mit organischer Substanz bezw. geringen Mengen organischer Natriumsalze vor, denen sie ihre relative Beständigkeit verdanken.

Wir haben nun die in der ersten Mittheilung (l. c.) beschriebenen Versuche noch etwas ausgedehnt und variirt. Es traten wieder die in obiger Mittheilung erwähnten Erscheinungen auf. Die von Michael angenommenen Additionsproducte zu isoliren, ist uns auch jetzt nicht gelungen, wohl aber bestätigen unsere Beobachtungen von neuem die in der ersten Mittheilung gegebene Ansicht über den normalen Verlauf der Reaction zwischen organischen Halogenverbindungen und den in indifferenten Lösungsmitteln dargestellten Natriumverbindungen des Malonsäureesters und analoger Substanzen.

Natrium-malonsäureester und Chloressigester.

I. Ueber die bei der Einwirkung von Chloressigester auf Natrium-malonester in Benzollösung gemachten Beobachtungen ist schon berichtet worden (l. c.). Wir haben noch einen weiteren Versuch angestellt, bei welchem möglichst vorsichtig nur so lange erwärmt wurde, bis der im Benzol suspendirte Natriummalonester verschwunden und die opalisirende, orange gefärbte Lösung aufgetreten war.

5 g Malonester und 0.7 g Natrium wurden in 30 g Benzol auf dem Wasserbade auf einander einwirken gelassen und in das erkaltete Reactionproduct 4 g Chloressigester eingetragen. Es wurde gelinde bis zur Lösung erwärmt und dann die Flüssigkeit mit dem mehrfachen Volumen Petroläther versetzt.

Eine Probe der Fällung reagirte nach Zusatz von Wasser neutral gegen Lackmus.

Frisch gefällt war der Niederschlag vollständig in Benzol löslich, verlor aber diese Eigenschaft nach dem Trocknen in vacuo. Das Filtrat¹⁾ von der Petrolätherfällung reagirte nicht mehr mit Silbernitratlösung.

0.2974 g Stbst.: 0.4232 g AgCl. — 0.3694 g Stbst.: 0.298 g Na₂SO₄.

Gef. ³NaCl 58.07, Na 25.98.

¹⁾ Sämmtliche Filtrationen wurden bei unseren Versuchen zum Schutz gegen die Luftfeuchtigkeit unter einer Glaslocke ausgeführt.

Das Michael'sche hypothetische Additionsproduct $C_{11}H_{13}O_6ClNa$ würde nur 18.03 pCt. Chlornatrium enthalten. Aus dem gefundenen Kochsalzgehalt berechnen sich 22.53 pCt. Natrium; thatsächlich ermittelt wurde ein Plus von 3.45 pCt., das als Natriumsalz einer höhermolekularen, organischen, offenbar durch Condensation entstandenen Säure in der Fällung enthalten ist.

II. Bei diesem Versuche wurde der Natriummalonester (5 g Ester: 0.7 g Na) nicht in Benzol, sondern in 30 g Ligroïn dargestellt. Als die Mischung mit 4 g Chloressigester erwärmt wurde, entstand eine milchige Flüssigkeit. Proben derselben lösten sich fast vollständig in Benzol, Toluol und Xylol zu einer orange gefärbten, im durchfallenden Licht klaren, im reflectirten Licht opalisirenden Flüssigkeit. Es hatte sich somit das Organosol des Chlornatriums, das in Ligroïn nicht oder nur wenig löslich ist, in feiner Vertheilung bei der Reaction abgeschieden, ohne dabei in das Gel überzugehen.

Durch einen grossen Ueberschuss von Petroläther fiel nach einiger Zeit das Organosol als weisse, amorphe Masse aus, die in vacuo von dem Fällungsmittel befreit wurde.

0.3308 g Sbst.: 0.5316 g AgCl.

Gef. NaCl 65.29.

III. 5 g Malonester wurden in 30 g Xylol gelöst und mittels 0.7 g Natrium unter Erwärmen auf dem Wasserbade in die Natriumverbindung übergeführt. Nach Zusatz von 4 g Chloressigester erwärmte man die Mischung bis zum Eintritt völliger Lösung.

Es resultirte so eine opalisirende Flüssigkeit, die, mit dem 5–6-fachen Volumen Petroläther versetzt, eine reichliche, weisse amorphe Fällung gab, welche sich, frisch gefällt, in Benzol und Toluol mit den ursprünglichen Eigenschaften löste. Ein Theil der Lösung war nicht mit Petroläther versetzt worden. Aus ihr hatte sich nach längerem Stehen das Organogel des Chlornatriums als orange gefärbte, durchsichtige Gallerte abgeschieden. In der Petrolätherfällung (s. o.) wurde der Kochsalzgehalt bestimmt.

0.3974 g Sbst.: 0.3027 g AgCl.

Gef. NaCl 53.51.

Natrium-malonsäureester und Acetylchlorid.

IV. Natriummalonsäureester (5 g Ester: 0.7 g Na) wurde in der angegebenen Weise in Benzol dargestellt und 2.45 g Acetylchlorid, mit 20 g Benzol verdünnt, portionsweise zugegeben. Es trat sofort Reaction ein unter Bildung einer orange gefärbten, opalisirenden Lösung, aus der sich aber, schon ehe noch alles Acetylchlorid eingetragen war, eine voluminöse, tief orangefarbige Gallerte abzuschneiden begann, die allmählich etwas dichter wurde und sich zu Boden setzte.

Das Auftreten von krystallinischem Kochsalz wurde nicht bemerkt. Das Gel decantirte man mit Benzol, filtrirte es ab, wobei noch mit Benzol nachgewaschen wurde. Petroläther wurde vermieden, um nicht das Gel mit eventuell vorhandenem Chlornatrium-Sol zu vermischen, das ja durch Petroläther ebenfalls gefällt worden wäre. Diese Vorsicht war jedoch überflüssig, da, wie eine Prüfung der Benzollösung ergab, alles Chlornatrium schon als Gel abgeschieden war. Es bildete in trockenem Zustande eine orange gefärbte, amorphe Masse.

0.378 g Sbst.: 0.81 g AgCl.

Gef NaCl 87.27.

Schon A. Michael (l. c.) hatte beobachtet, dass Salzsäure, Jod und Acetylchlorid den Zerfall seines hypothetischen Additionsproducts aus Natriummalonester und Chloressigester bewirken. In unserem Falle hatte das Acetylchlorid zwar in normaler Weise eingewirkt, die Schutzwirkung der organischen Componente war aber so gering, dass das unmittelbar nach der Einwirkung entstandene Organosol schon vor Beendigung des Versuchs in das Gel überging. Die Abscheidung von krystallinischem Kochsalz trat aber, wie erwähnt, nicht ein.

Natrium-acetondicarbonsäureester und Acetylchlorid.

V. Die Dinatriumverbindung des Esters wurde aus 3 g desselben, in 30 g Benzol gelöst, und 0.68 g Natrium dargestellt und 3.15 g Acetylchlorid, ebenfalls mit Benzol verdünnt, eingetragen. Schon nach kurzer Zeit setzte die gelbe, colloïdale Flüssigkeit eine voluminöse Gallerte ab. Eine Probe des so erhaltenen Reactionsproductes verflüssigte sich beim Erwärmen, beim Abkühlen trat aber von neuem das Gel auf, das aber nun etwas weniger voluminös war. Das ursprüngliche Gel wurde mit Benzol decantirt, auf dem Filter ausgewaschen und der Rückstand in vacuo getrocknet. Er bildet eine amorphe, fast weisse Masse.

0.3158 g Sbst.: 0.7426 g AgCl.

Gef. NaCl 95.62.

Das Gel enthielt, wie aus der Analyse ersichtlich, nur sehr wenig adsorbirte, organische Substanz, womit auch die Unbeständigkeit des Organosols zusammenhängt, das sich alsbald nach seiner Entstehung in das Gel verwandelt.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.