

15. C. Paal und Gustav Kühn: Über kolloidales Chlornatrium.

[Mitteilung aus dem Pharm.-chem. Institut der Univers. Erlangen.]

(Eingegangen am 19. Dezember 1907.)

In zwei Mitteilungen von Paal¹⁾, bezw. Paal und Kühn²⁾ wurde nachgewiesen, daß bei der Einwirkung chloresubstituierter organischer Verbindungen (Chloressigester und Acetylchlorid) auf in Benzol erzeugten Natriummalonsäureester Benzolsole des Chlornatriums neben dem normalen, organischen Reaktionsprodukt entstehen. Die durch Petroläther aus der kolloidalen Flüssigkeit in fester Form abgeschiedenen Chlornatriumsole enthalten wechselnde, aber meist geringe Mengen des Natriumsalzes von höhermolekularen, sauren, nicht näher untersuchten Kondensationsprodukten adsorbiert, welche ihre Entstehung Nebenreaktionen verdanken und den anorganischen Solen ihre relativ große Beständigkeit verleihen. Diese Organosole des Chlornatriums stehen als Adsorptionsverbindungen mit organischen Natriumsalzen in naher Beziehung zu den in den letzten Jahren von dem einen von uns und seinen Mitarbeitern dargestellten festen Hydrosolen von Elementen³⁾, Oxyden⁴⁾ und Salzen⁵⁾, welche protalbinsaures oder lysalbinsaures Natrium⁶⁾ als Schutzkolloid enthalten.

Je glatter die Umsetzung zwischen Natriummalonester und der organischen Halogenverbindung erfolgt, desto höherprozentige Chlornatrium-Organosole werden durch Petroläther abgeschieden. Mit steigendem Kochsalzgehalt sinkt aber auch die Beständigkeit des Organosols, wie sich aus der von Paal und Kühn beschriebenen Wechselwirkung zwischen Natriummalonester bezw. Natriumaceton-dicarbonensäureester und Acetylchlorid in Benzollösung ergibt (loc. cit.). Hierbei wandeln sich die primär entstandenen Sole schon während des Versuchs in die Organogele um, die bei einem Chlornatrium-Gehalt von 87.3 resp. 95.6 % nur relativ wenig organische Substanz adsorbiert enthalten. Während die mittels Petroläther gefällten, festen Chlornatrium-Organosole beim Trocknen rasch in das Gel übergehen und dann in wasserfreien organischen Lösungsmitteln wie Benzol, Toluol, Xylol unlöslich werden, bewahren sie ihren Organosolcharakter längere Zeit, wenn sie im Fällungsmittel suspendiert bleiben. Diese

¹⁾ Diese Berichte **39**, 1436 [1906]. ²⁾ Diese Berichte **39**, 2859 [1906].

³⁾ Diese Berichte **35**, 2224, 2236 [1902]; **37**, 124 [1904]; **38**, 526, 534, 1398 [1905]; **39**, 1550 [1906]; **40**, 1392 [1907].

⁴⁾ Diese Berichte **35**, 2206, 2219 [1902]; **39**, 1545 [1906].

⁵⁾ Diese Berichte **37**, 3862 [1904]. ⁶⁾ Diese Berichte **35**, 2195 [1902].

Eigenschaft ermöglichte es, das Organosol des Kochsalzes durch Wechselwirkung zwischen Natriummalonester und Chloressigester direkt in fester Form als feine Suspension zu gewinnen, wenn die Umsetzung der Komponenten sich statt in Benzol in Petroläther vollzog (loc. cit.).

In der Mitteilung »Zur Kenntnis der Vorgänge bei den Synthesen mit Natriummalonester und verwandten Verbindungen«, welche die Veranlassung zu unseren oben erwähnten Untersuchungen gab, führt A. Michael¹⁾ an, daß in Äther dargestellter Natriummalonester mit Chloressigester unter Abscheidung von Chlornatrium reagiert, während die Natriumalkylmalonester mit Chloressigester unter denselben Bedingungen gelbe, milchige Flüssigkeiten von großer Beständigkeit lieferten, in welchen die hypothetischen Additionsprodukte der Komponenten gelöst enthalten sein sollen.

Wir haben daher unsere Versuche auf den Natriumäthylmalonester ausgedehnt und darauf sowohl in Benzol-, wie auch in ätherischer Lösung Chloressigester, Chloraceton und ω -Chloracetophenon (Phenacylchlorid) einwirken lassen. Bei der Umsetzung des Chloressigesters mit in Benzol resp. Äther erzeugtem Natriumäthylmalonester traten die von A. Michael (loc. cit.) beschriebenen Erscheinungen ein. Daß jedoch in der Reaktionsflüssigkeit kein Additionsprodukt, sondern das Organosol des Chlornatriums neben organischen Verbindungen (Hauptprodukt Äthyläthylenyltricarbonsäureester) vorhanden ist, ergab sich aus dem Verhalten gegen Petroläther, welcher die feste, ca. 64 % Chlornatriumsol enthaltende Adsorptionsverbindung ausfällt, während das von A. Michael angenommene Additionsprodukt $C_{13}H_{22}O_6NaCl$ nur 17.6 % Chlornatrium enthalten würde.

Bei der vorstehend erwähnten Einwirkung von Chloressigester auf Natriumäthylmalonester in Benzollösung beobachteten wir nach längerem Erhitzen der Mischung, daß die gelbe, schwach opalisierende, das Chlornatrium-Organosol enthaltende Flüssigkeit allmählich etwas konsistenter wird, dabei aber immer noch leicht beweglich und vollkommen flüssig bleibt. Gießt man diese anscheinend völlig homogene Flüssigkeit aus dem Kolben, in dem sie dargestellt wurde, in ein anderes Glasgefäß um, so scheidet sich an den Stellen, wo die Flüssigkeit die Glasfläche berührt, sogleich ein Gel in durchscheinenden, gallertigen Klümpchen ab, die täuschend geronnener Kieselsäure gleichen, wie sie unter bestimmten Bedingungen aus Wasserglas beim Ansäuern erhalten wird. Über das an den Glaswandungen haftende Organogel fließt dann die übrige Flüssigkeit weg, ohne daß weitere Mengen des Gels abgeschieden werden. Ferner unterschied sich die

¹⁾ Diese Berichte 38, 3217 [1905].

so erhaltene Lösung von den normalen, das Kochsalzsol enthaltenden Benzollösungen dadurch, daß beim Filtrieren durch Papierfilter erstere in Gel und Benzollösung geschieden wird. Das Organogel bleibt auf dem Filter, während das Filtrat nur das organische Reaktionsprodukt, aber keine merklichen Mengen Chlornatrium mehr enthält. Man hat es also bei diesen Erscheinungen mit einem Zustande zu tun, der zwischen dem der flüssigen Organosole und jenem der ebenfalls schon beschriebenen, gallertigen Chlornatrium-Organogele (loc. cit.) liegt. Wir bezeichnen die so erhaltenen Produkte, die einerseits Flüssigkeiten, andererseits Gele darstellen, als flüssige Gele. Dieser flüssige Organogelzustand erinnert an das Verhalten gewisser Pflanzenschleime und Gummiarten, z. B. Tragant, deren scheinbare Lösungen in Wasser durch Filtration ebenfalls in die Komponenten geschieden werden.

Was die oben erwähnte Ausscheidung gallertiger Massen betrifft, wenn das flüssige Organogel mit festen Flächen (Glas, Papier) in Berührung kommt, so dürfte sie vielleicht durch Spuren adsorbierten Wassers bedingt sein, welches am Glase bzw. Papier haftet.

Chlornatrium-Organosole von hoher Beständigkeit erhielten wir durch Einwirkung von Chloraceton und ω -Chloracetophenon auf Natriumäthylmalonsäureester. Findet die Reaktion in Benzollösung statt, so bleiben die Sole in der Flüssigkeit kolloidal gelöst; arbeitet man mit Äther als Lösungsmittel, so fallen sie zum größten Teil in fester Form aus und können bei Ausschluß der Luftfeuchtigkeit lange Zeit unter Äther aufbewahrt werden, ohne in Gele überzugehen. Werden sie durch Filtration von der Flüssigkeit getrennt, so lösen sie sich ätherfeucht auch nach längerer Zeit noch kolloidal in Benzol. Beim Trocknen gehen sie rasch in die Gelform über.

Schließlich haben wir auch ein anorganisches Säurechlorid, das Sulfurylchlorid, auf in Benzol erzeugten Natriumäthylmalonester einwirken lassen und erhielten so zuerst das NaCl-Sol, das aber sofort in das flüssige Gel des Chlornatriums übergang.

Natrium-äthylmalonsäureester und Chlor-essigsäureester.

Versuch I. a) In Benzollösung: Zu 3 g Äthylmalonester in 50 g Benzol wurden 0.36 g Natrium (1 Atom) in Drahtform gegeben, das nach kurzem Erwärmen vollständig in Lösung ging. Die so erhaltene klare Lösung wurde mit 2 g Chloressigester (1 Mol.), in 10 g Benzol gelöst, versetzt und dann 1 Stunde auf dem Wasserbade rückfließend erwärmt. Die Umsetzung vollzog sich in einem mit aufsteigendem Kühler versehenen Kolben. Das obere Ende des Kühlers trug zum Schutze gegen die Luftfeuchtigkeit ein Chlorcalciumrohr.

Das Reaktionsprodukt stellte eine gelbe, schwach opalisierende Flüssigkeit dar, die, mit dem mehrfachen Volumen leichtflüchtigen Petroläthers versetzt, eine weiße, flockige, voluminöse Fällung gab, welche sich rasch absetzte, von der Mutterlauge durch Abgießen und mehrfaches Dekantieren mit Petroläther möglichst befreit, dann unter einer Glasglocke abfiltriert, mit Petroläther nachgewaschen und in vacuo getrocknet wurde. Das petrolätherfeuchte Chlornatriumsol löst sich leicht wieder mit den ursprünglichen Eigenschaften in wenig Benzol und in absolutem Äther, doch ist von diesem eine größere Menge erforderlich, wie von jenem. Durch Zusatz von Petroläther zur Benzollösung wurde es wieder ausgefällt. Diese Fällung löste sich abermals in Benzol kolloidal. Erst nach dem Trocknen in vacuo (s. o.) wurde das Produkt in Benzol unlöslich und bildete dann als Gel eine schwach gelb gefärbte, amorphe, leicht zerreibliche Masse, die mit Wasser eine gelbe Lösung gab. Salpetersäure rief darin unter Entfärbung eine Trübung hervor. Für die Chlorbestimmung wurde diese Flüssigkeit durch Filtration geklärt.

0.3942 g Sbst.: 0.617 g AgCl. — 0.3096 g Sbst.: 0.2936 g Na_2SO_4 .

Gef. Cl 38.71, Na 32.50.

Aus der gefundenen Chlormenge berechnet sich der Gehalt an kolloidalem Chlornatrium zu 63.92 %, das darin enthaltene Na zu 25.21 %. Durch direkte Na-Bestimmung wurden 32.5 % gefunden. Es sind also ca. 7 % Na in Gestalt eines organischen, nicht näher untersuchten Natriumsalzes von dem Organosol adsorbiert worden.

b) Bei einem 2. Versuche wurde genau in der vorstehend angegebenen Weise verfahren, das Erhitzen auf dem Wasserbade jedoch auf 6 Stunden ausgedehnt. Die so erhaltene gelbe, neutral reagierende, im durchfallenden Licht klare, im reflektierten Licht opalisierende, scheinbar homogene Flüssigkeit erwies sich etwas konsistenter, wie die des vorhergehenden Versuchs und zeigte die eingangs angeführten Eigenschaften eines flüssigen Gels. Beim Umgießen in ein Becherglas schied sich an den Berührungsstellen das Gel in durchsichtigen, gallertigen Klümpchen aus, bei der Filtration durch Papier blieb es als gelbe Gallerte auf dem Filter, während sich im Filtrat Chlornatrium nicht mehr nachweisen ließ.

Eine Probe des flüssigen Gels schied auf Zusatz von Petroläther das feste Gel in Gestalt weißer, undurchsichtiger, flockiger Gerinnsel ab, die durch Filtration und Waschen mit Petroläther isoliert und in vacuo getrocknet wurden. Das frisch gefällte Gel gab in Benzol und Äther eine Aufschwemmung, die einer kolloidalen Lösung gleich. Beim Stehen fand aber bald Sedimentation von durchsichtigen, gallertigen Klümpchen statt.

Die Chlorbestimmung ergab einen nur wenig höheren Chlornatriumgehalt, wie bei dem Präparat des ersten Versuchs.

c) In ätherischer Lösung: Schon A. Michael (l. c., S. 3226) hatte durch Erwärmen von Chloressigester mit in absolut-ätherischer Lösung dargestelltem Natriumäthylmalonester im zugeschmolzenen Rohr auf 50—60° Flüssigkeiten erhalten, die das typische Aussehen kolloidaler Lösungen besaßen und nach seiner Auffassung das Additionsprodukt der Komponenten enthielten. Wir führten den Versuch in folgender Weise aus:

3 g Äthylmalonester wurden in 50 g wasserfreien Äthers gelöst, 0.36 g Natriumdraht eingepreßt und die Mischung rückfließend erwärmt. Die Lösung des Natriums ging rasch vor sich. Zu der im Äther gelösten Natriumverbindung gaben wir 2 g Chloressigester, der mit 10 g Äther verdünnt worden war. Es entstand zuerst eine orangefarbige, opalisierende Lösung, die milchig wurde, als wir zur Vollendung der Reaktion die Mischung einige Zeit erwärmten.

Bei längerem Stehen schied sich ein Teil des in Äther schwer löslichen Sols als äußerst feiner Niederschlag ab, der sich in Benzol zu einer kolloidalen Flüssigkeit löste. Auch viel Äther löst das feste Sol bis auf einen geringen Rückstand.

Zur vollständigen Ausfällung des Sols wurde die ursprüngliche milchige Flüssigkeit mit Petroläther im Überschuß versetzt und der so erhaltene weiße Niederschlag, vor Luftfeuchtigkeit geschützt, abfiltriert, mit dem Fällungsmittel ausgewaschen, in vacuo getrocknet und so ein gelbliches, amorphes Produkt erhalten, das sich nicht mehr in Benzol löste, während es frisch gefällt darin und in einem Überschuß von Äther löslich ist.

0.302 g Sbst.: 0.4684 g AgCl.

Gef. Cl 38.36, NaCl 63.31.

Das von Michael angenommene Reaktionsprodukt $C_{13}H_{22}O_6NaCl$ würde nur 17.6 % NaCl enthalten.

Natrium-äthylmalonsäureester und Monochlor-aceton.

II. a) In Benzollösung: 4 g Äthylmalonester wurden in 50 g Benzol gelöst und durch 0.48 g Natriumdraht in die Natriumverbindung übergeführt. Zu der so erhaltenen farblosen Lösung gaben wir 2.1 g Chloraceton, mit 10 g Benzol verdünnt. Die Umsetzung trat ohne äußere Wärmezufuhr ein, wobei sich die Flüssigkeit erst orange, dann blutrot färbte.

Das so erhaltene, flüssige Organosol zeichnet sich durch relativ große Beständigkeit aus. Eine Probe davon wurde mit Petroläther gefällt und die Lösung von dem ausgeschiedenen festen Sol abgegossen. Dieses löste sich in Benzol zu einer orangeroten, kolloidalen Flüssigkeit, aus welcher mittels Petroläther abermals das Sol abgeschieden

wurde, das sich wieder in Benzol löslich erwies. Erst nach einigem Stehen trat Gelbildung ein unter Abscheidung einer orangeroten Gallerte.

Für die Analyse wurde das Sol in der schon angegebenen Weise mit Petroläther gefällt, abfiltriert und getrocknet, wobei es in das in Benzol unlösliche Gel überging. Es bildete eine rotbraune, amorphe Masse.

0.3194 g Sbst.: 0.3436 g AgCl.

Gef. Cl 26.61, NaCl 43.93.

Ein Additionsprodukt $C_{12}H_{20}O_5NaCl$ würde nur 19.3 % NaCl enthalten.

Der relativ niedrige Gehalt der gefällten Adsorptionsverbindung an Chlor-natriumsol ist jedenfalls bedingt durch die bei der Reaktion in reichlicher Menge auftretenden gefärbten Nebenprodukte, die ihre Entstehung dem zu weiterer Kondensation geeigneten Acetonyläthylmalonester verdanken. Durch den Zusatz von Petroläther werden die darin offenbar schwer löslichen Nebenprodukte mit dem Sol zusammen ausgefällt.

b) In Ätherlösung: Zur Anwendung kamen 4 g Äthylmalonester, 50 g wasserfreier Äther und 0.48 g Natrium. Beim Zufließen von 2.1 g Chloracetone, das mit 10 g Äther verdünnt war, trat sofort Reaktion unter Aufsieden des Äthers ein. Die Lösung färbte sich orange, dann blutrot und schied das Sol als feinkörnigen, orange gefärbten Niederschlag aus, der reichlich organische Substanz adsorbiert enthielt. Die Fällung wurde abfiltriert, erst mit Äther, dann mit Petroläther gewaschen und in vacuo getrocknet.

Ätherfeucht löste sich das feste Sol in wenig Benzol zu einer gelben, im durchfallenden Licht klaren, im reflektierten Licht opalisierenden, kolloidalen Flüssigkeit. Beim Trocknen in vacuo trat Gelbildung ein.

0.2296 g Sbst.: 0.3334 g AgCl.

Gef. Cl 35.92, NaCl 59.19.

Natrium-äthylmalonsäureester und Phenacylchlorid.

III. a) In Benzollösung. Angewendet wurden 5 g Äthylmalonester, 50 g Benzol und 0.61 g Natrium. Auf Zusatz von 4.2 g Chloracetophenon (etwas mehr als die theoretische Menge), in 10 g Benzol gelöst, trat sofort Reaktion ein. Die Flüssigkeit färbte sich blutrot, war im durchfallenden Licht klar, im reflektierten Licht zeigte sie Opalescenz.

Nach einigem Stehen wurde mit dem fünffachen Volumen Petroläther versetzt und die orangerote Fällung unter einer Glasglocke abfiltriert. Die Fällung war in Benzol kolloidal löslich. Beim Trocknen in vacuo verwandelte sie sich in das unlösliche Gel.

0.1994 g Sbst.: 0.3848 g AgCl.

Gef. Cl 47.74, NaCl 78.79.

b) In Äther-Lösung: Die angewendeten Mengenverhältnisse der Ausgangsmaterialien waren dieselben wie bei vorstehendem Versuch, nur trat an Stelle des Benzols wasserfreier Äther. Nach Zusatz des in Äther gelösten Phenacylchlorids trübte sich die Flüssigkeit milchig, und nach einiger Zeit

setzte sich das Sol als äußerst feiner, orange gefärbter Niederschlag ab. Die Fällung wurde mit etwas Äther dekantiert und dann mit Petroläther auf das unter einer Glasglocke befindliche Filter gebracht und ausgewaschen.

Petrolätherfeucht löste sich eine Probe der Substanz ohne Rückstand in Benzol. Sie wurde daraus wieder mit Petroläther abgetrennt und erwies sich dann nur noch z. T. in Benzol kolloidal löslich.

0.276 g Sbst.: 0.4172 g AgCl. — 0.2296 g Sbst.: 0.2026 g Na₂SO₄.
Gef. Cl 37.39, Na 28.63.

Aus dem gefundenen Chlorsilber berechnet sich ein Gehalt von 61.74% Chlornatrium. Die gefundene Natriummenge übertrifft die aus dem Chlornatriumgehalt berechnete um ca. 4%. Dieser Überschuß an Natrium ist in Gestalt eines als Schutzkolloid wirkenden, organischen Natriumsalzes vorhanden, das seine Entstehung einem als Nebenreaktion verlaufenden Kondensationsprozeß verdankt.

Natrium-äthylmalonsäureester und Sulfurylchlorid.

IV. Zu einer Lösung von 2 g Äthylmalonester in 30 g Benzol gaben wir 0.24 g Natriumdraht und nach erfolgter Lösung desselben 0.8 g Sulfurylchlorid, das mit 10 g Benzol verdünnt worden war. Die Reaktion trat sofort ein, wobei zuerst eine dickflüssige, gelbe Lösung entstand, die rasch farblos und dünnflüssiger wurde.

Die so erhaltene Flüssigkeit zeigte alle Eigenschaften eines flüssigen Gels. Beim Umgießen in ein Becherglas schied sie farblose, gallertartige Massen an den Glaswandungen aus, über die dann die Flüssigkeit ohne weitere Abscheidung von Gel hinwegfloß. Beim Filtrieren blieb auf dem Filter eine farblose Gallerte. Im Filtrat war Chlornatrium nicht mehr nachweisbar. Ein anderer Teil des flüssigen Gels wurde mit Petroläther versetzt und das grobflockig ausfallende Gel, vor Luftfeuchtigkeit geschützt, abfiltriert. Eine Probe davon löste sich in Benzol wieder zum flüssigen Gel, bald aber setzte sich eine der gefällten Kieselsäure ähnliche, fast farblose Gallerte ab. Im trocknen Zustand bildete das Produkt eine weiße, amorphe, in Benzol unlösliche Masse.

0.2278 g Sbst.: 0.3182 g AgCl.
Gef. Cl 34.55, NaCl 57.02.

Die nähere Untersuchung der bei obigen Umsetzungen entstehenden organischen Reaktionsprodukte behalten wir uns vor.