

16. C. Paal und Gustav Kühn: Über kolloidales Brom- und Jodnatrium.

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

(Eingegangen am 19. Dezember 1907.)

In unserer ersten Mitteilung¹⁾ »Über Organosole und Gele des Bromnatriums« berichteten wir über die Einwirkung von Bromessigester, Acetylbromid und Phenacylbromid auf in Benzollösung dargestellten Natriummalonester. Wir erhielten so die den Chlornatrium-Organosolen analogen Adsorptionsverbindungen von kolloidalem Bromnatrium mit den Natriumsalzen organischer Kondensationsprodukte unbekannter Konstitution, die neben dem normalen, organischen Hauptprodukt entstehen, und deren Menge und Art von der Natur der Ausgangsmaterialien abhängt. Die so erhaltenen Bromnatrium-Organosole erwiesen sich als weniger beständig, wie die auf analogen Wegen dargestellten Präparate von kolloidalem Chlornatrium, was sich in dem rascheren und leichteren Übergang in den Gelzustand äußerte. Wir haben nun auch die bei der Umsetzung von Bromessigester und Phenacylbromid mit Natrium-äthylmalonester entstehenden NaBr-Sole untersucht. Als Lösungsmittel dienten hierbei Benzol und wasserfreier Äther. In Benzollösung entstanden NaBr-Sole, die nach kurzer Zeit in die gallertigen Gele übergingen. In ätherischer Lösung verliefen die Prozesse ähnlich, doch schieden sich hierbei die Sole, die in Äther weit schwerer wie in Benzol kolloidal löslich sind, größtenteils als feine Niederschläge ab, die sich anfänglich vollständig in Benzol lösten, mithin noch Solcharakter besaßen. Bald findet aber die äußerlich nicht erkennbare, stetig fortschreitende Umwandlung in das Gel statt, die sich durch die abnehmende Löslichkeit in Benzol wahrnehmbar macht. Diese Gele besitzen keine gallertige Beschaffenheit, sondern zeigen sich bei 450-facher Vergrößerung als völlig amorphe, zu größeren Aggregaten vereinigte, durchscheinende Kügelchen.

Auch bei den nachfolgenden Versuchen tritt die geringere Stabilität der Bromnatriumssole gegenüber den auf gleichem Wege erhaltenen Chlornatriumsolen deutlich hervor (s. die vorhergehende Mitteilung).

Natrium-äthylmalonsäureester und Brom-essigsäureester.

I. a) In Benzollösung: 3 g Äthylmalonester wurden in 50 g Benzol gelöst und durch Zusatz von 0,36 g Natrium in Drahtform in die Natriumverbindung übergeführt, die in der Flüssigkeit gelöst blieb. Die Einwirkung

¹⁾ Diese Berichte **39**, 2863 [1906].

vollzog sich in einem mit aufsteigendem Kühler versehenen Kolben. Zum Schutz vor Luftfeuchtigkeit trug das obere Ende des Kühlers ein Chlorcalciumrohr. In die klare Lösung der Natriumverbindung ließen wir mit 10 g Benzol verdünnten Bromessigester in geringem Überschuß (2.8 g statt 2.6 g) einfließen. Es trat sofort ohne äußere Wärmezufuhr Reaktion ein.

Nach erfolgter Umsetzung war eine orange gefärbte, opalisierende Lösung entstanden. Sie wurde sogleich mit dem mehrfachen Volumen Petroläther versetzt und so das NaBr-Sol in Form weißer Flocken gefällt, die sich in Benzol zu einer kolloidalen Flüssigkeit lösten. Bald nach erfolgter Fällung begann die Umwandlung in das Gel, und nach einiger Zeit war daher die Fällung nur mehr teilweise in Benzol löslich. Die gefällte Adsorptionsverbindung wurde unter einer Glasglocke abfiltriert, mit Petroläther gewaschen und in vacuo getrocknet. Sie war nun vollständig in das Gel übergegangen und bildete eine amorphe, gelbliche Masse.

0.4214 g Sbst.: 0.5852 g AgBr. — 0.4252 g Sbst.: 0.256 g Na₂SO₄.
Gef. Br 59.09, Na 19.53, NaBr 76.18.

Aus dem gefundenen NaBr-Gehalt berechnen sich 17.04 % Na. Der gefundene Überschuß von 2.5 % Na ist in der Adsorptionsverbindung als organisches Natriumsalz enthalten.

b) In ätherischer Lösung: Für den Versuch kamen die vorstehend angegebenen Mengen der Ausgangsmaterialien in Anwendung, nur wurde statt Benzol wasserfreier Äther genommen. Die Einwirkung des Bromessigesters auf den im Äther gelösten Natriumäthylmalonester ging schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Freiwerden von Wärme vor sich.

Das Reaktionsprodukt bildete eine weiße, milchige Flüssigkeit, die sich auf Zusatz von Benzol in eine im durchfallenden Licht klare, gelbe, im reflektierten Licht opalisierende, kolloidale Lösung verwandelte. Das in Äther schwer lösliche Organosol des Bromnatriums war durch das Benzol gelöst worden. Aus der milchigen, ätherischen Flüssigkeit schied sich das feste Organosol beim Stehen als feines Sediment ab, das sich aber mit der Zeit in das in Benzol unlösliche Gel verwandelte. Es wurde durch Dekantieren mit Äther und Petroläther gereinigt, unter einer Glasglocke abfiltriert, in vacuo getrocknet und stellte so eine weiße, leicht zerreibliche, amorphe Masse dar.

0.3426 g Sbst.: 0.4788 g AgBr.
Gef. Br 59.47, NaBr 76.57.

Natrium-äthylmalonsäureester und Phenacylbromid.

II. a) In Benzollösung: Aus 2 g Äthylmalonester in 30 g Benzol und 0.24 g Natrium wurde die Natriumverbindung dargestellt und zu dieser eine Lösung von 2.1 g Bromacetophenon, in 10 g Benzol gelöst, gegeben. Die Reaktion trat unter Wärmeentwicklung ein, wobei die Flüssigkeit rote Farbe und Opalescenz annahm. Nach einigem Stehen begann die Umwandlung des

kolloidal gelösten NaBr-Sols in das Gel. Es wurde daher zur Isolierung des Sols in fester Form sofort nach eingetretener Umsetzung Petroläther zugesetzt und so ein orangeroter, flockiger Niederschlag erhalten, der sich, frisch gefällt, noch in Benzol kolloidal löste, aber schon nach kurzer Zeit mehr und mehr in den Gelzustand übergang und in Benzol immer weniger löslich wurde. Die in der schon beschriebenen Weise gereinigte und getrocknete Adsorptionsverbindung bildete ein gelblich-weißes, amorphes Produkt.

0.294 g Sbst.: 0.4374 g AgBr.

Gef. Br 63.31, NaBr 81.51.

b) In ätherischer Lösung: Der Versuch wurde unter Anwendung von Äther statt Benzol wie der vorhergehende ausgeführt.

Das bei der Umsetzung primär entstandene NaBr-Sol schied sich in äußerst feiner Verteilung ab, so daß die rote Reaktionsflüssigkeit milchig getrübt erschien. Das Sol ist wenig beständig und geht schon nach kurzem Stehen allmählich in das Gel über. Die fortschreitende Umwandlung in das NaBr-Gel läßt sich an der abnehmenden Löslichkeit in Benzol erkennen. Die Isolierung des Sol-Gel-Gemisches geschah in der schon beschriebenen Weise. Nach dem Trocknen ist das gelblich gefärbte, amorphe Produkt wie alle dergleichen Präparate in Benzol ganz unlöslich geworden und daher vollständig in das Gel übergegangen.

0.2792 g Sbst.: 0.4 g AgBr.

Gef. Br 60.96, NaBr 78.49.

Am Schlusse unserer ersten Mitteilung »Über Organosole und Gele des Bromnatriums« (loc. cit.) haben wir angeführt, daß es uns nicht gelungen ist, auf dem Wege, der zu kolloidalem Chlor- und Bromnatrium führte, auch kolloidales Jodnatrium zu erhalten. Bei der Einwirkung von Jod, Jodäthyl und β -Jodpropionsäureester auf Natriummalonsäureester, Natriumbenzoylessigester und Dinatriumaceton-dicarbonensäureester schied sich das entstandene Jodnatrium in Gestalt eines feinpulvrigen Niederschlages ab, den wir für krystallinisch hielten. Die nähere Untersuchung hat jedoch ergeben, daß das so abgeschiedene Jodnatrium amorph ist. Bei 450-facher Vergrößerung erschien es in Form durchscheinender, weißer, zu größeren Aggregaten vereinigter Kügelchen, die keine krystallinische Struktur besaßen. Da das auf obige Art erhaltene Jodnatrium auch nicht unbeträchtliche Mengen organischer Substanz adsorbiert enthielt, so ist der Schluß, daß in diesen Ausscheidungen kolloidales Jodnatrium in einer Gel-form vorliege, gerechtfertigt. Wir haben nun β -Jodpropionsäureester auch auf Natrium-äthylmalonsäureester in ätherischer und Benzollösung in der Kälte einwirken lassen und konnten so tatsächlich auch die Entstehung des sehr labilen Jodnatrium-sols beobachten, das jedoch als solches nur sehr kurze Zeit haltbar ist und bald in das in Benzol unlösliche Gel übergeht. Es scheidet sich jedoch

nicht gallertig, sondern körnig ab und zeigt unter dem Mikroskop die oben erwähnte Beschaffenheit.

Natrium-äthylmalonsäureester und β -Jod-propion-
säureester.

III. a) In Benzollösung: 2 g Äthylmalonester wurden in 30 g Benzol gelöst, mittels 6.24 g Natriumdraht in die Natriumverbindung übergeführt und zur farblosen Lösung 2.4 g β -Jodpropionester, mit 10 g Benzol verdünnt, gegeben. Die Umsetzung fand bei Zimmertemperatur unter geringer Wärmeentwicklung statt. Es entstand eine im durchfallenden Licht klare, gelbe Flüssigkeit, die anfangs Opaleszenz zeigte, sich aber bald in eine undurchsichtige, gelblich-weiße Milch verwandelte. Nach längerem Stehen trat unter Übergang des primär entstandenen NaJ-Sols in das Gel Sedimentation ein.

Die Ausscheidung wurde durch vorsichtiges Dekantieren mit Benzol, Filtration unter Ausschluß der Luftfeuchtigkeit und Nachwaschen mit Benzol von der Mutterlauge getrennt und in vacuo getrocknet. Die so erhaltene Substanz war weiß, leicht zerreiblich und vollständig amorph.

0.454 g Sbst.: 0.63 g AgJ.

Gef. J 74.99, NaJ 88.61.

b) Der Versuch wurde wie der vorangehende ausgeführt, das entstandene NaJ-Sol jedoch vor der Gelbildung, nachdem die Flüssigkeit begonnen hatte, milchig zu werden, mit dem mehrfachen Volumen Petroläther gefällt. Die so erhaltene Fällung war schon kurze Zeit nach ihrer Abscheidung zum größten Teil in Benzol unlöslich geworden, ein Zeichen der raschen Umwandlung in das Gel. Sie wurde in der schon angegebenen Weise isoliert und nach dem Trocknen in vacuo als weißes, amorphes Produkt erhalten.

0.4442 g Sbst.: 0.4368 g AgJ.

Gef. J 53.14, NaJ 62.77.

c) In Äther-Lösung: Es wurden dieselben Mengen der Ausgangsmaterialien und an Stelle von Benzol Äther angewendet. Die Umsetzung zwischen der Natriumverbindung und dem Jodderivat trat unter Wärmeentwicklung ein, wobei eine milchige Flüssigkeit entstand, die sofort mit Petroläther versetzt wurde. Das dadurch in weißen Flocken abgeschiedene Kolloid war nur mehr zum Teil in Benzol löslich, der Übergang in das Gel hatte also schon begonnen. In trockenem Zustande bildete die Fällung eine in Benzol ganz unlösliche, weiße, amorphe Masse.

0.2786 g Sbst.: 0.3784 g AgJ. — 0.4982 g Sbst.: 0.2408 g Na₂SO₄.

Gef. J 73.40, Na 15.68, NaJ 86.72.

Der durch Analyse gefundene Natriumgehalt übersteigt den aus der NaJ-Menge berechneten um mehr als 2 %. Dieser Überschuß ist als adsorbiertes Natriumsalz einer organischen Substanz mit Säureeigenschaft in dem Kolloid enthalten.