

dies besonders deutlich beobachten, wenn man die Röhre einen Augenblick öffnet, so daß etwas Luft eindringen kann, und dann wieder zuschmilzt. Nach kurzem Umschwenken wird jetzt die ganze Flüssigkeit entfärbt. War noch unverändertes Bortriphenyl und Natriummetall vorhanden, so kehren aber bei weiterem Schwenken bald alle Farben in der oben angegebenen Reihenfolge wieder, und das Spiel läßt sich noch öfters wiederholen.

Die mitgeteilten Beobachtungen lassen mit hoher Wahrscheinlichkeit auf die Existenz einer Verbindung von Natrium mit Bortriphenyl schließen. Eine Abspaltung von Phenylgruppen vom Bor durch das Natrium dürfte nicht in Frage kommen, weil das von Schlenk⁴⁾ beschriebene Natriumphenyl wesentlich andere Eigenschaften zeigt. Sollte hier tatsächlich zum erstenmal eine Natrium-Bor-Bindung vorliegen, so wäre dies von höchstem Interesse auch für die Klärung der Valenzeigenschaften des Boratoms, da dann das Bortriphenyl sich verhielte wie ein ungesättigtes Radikal und in Parallele zum Triphenylmethyl gestellt werden könnte, das eine ähnliche Natriumverbindung liefert⁵⁾.

Sicheres läßt sich hierüber natürlich erst sagen, wenn die Formel der Verbindung durch Analyse ermittelt ist. Über die Isolierung des äußerst luftempfindlichen Körpers hoffe ich zugleich mit einer Untersuchung des Verhaltens der übrigen Alkalimetalle gegen Bortriphenyl demnächst berichten zu können.

37. H. v. Euler und Ragnar Nilsson: $\frac{2}{3}$ -Gleichgewicht kolloider Aluminium- und Lanthan-hydroxyde mit verdünnten Säuren und Basen.

[Aus d. Biochem. Laborat. d. Universität Stockholm.]

(Eingegangen am 22. November 1923.)

Vor kurzer Zeit haben wir Versuche mitgeteilt¹⁾, welche die Gleichgewichte zwischen Aluminiumhydroxyd und schwachen Säuren betreffen. Diesen Versuchen war die Fragestellung zugrundegelegt: In welchem Grad werden die Eigenschaften des Metallhydroxyds bedingt durch seinen isoelektrischen Punkt h :

$$h = \sqrt{\frac{K_a}{K_b}} \cdot K_w,$$

worin K_a die Dissoziationskonstante des Hydroxyds als Säure, K_b seine Dissoziationskonstante als Base und K_w das Ionenprodukt des Wassers bezeichnen?

Wie früher²⁾ dargelegt, ist für die Gleichgewichte — zunächst für die stabilen Gleichgewichte — zwischen den mehrwertigen Metallhydroxyden und ihren Anhydriden (Oxyden) der isoelektrische Punkt derselben maßgebend³⁾, entsprechend dem Schema: $H^+ - OMe - OH$.

⁴⁾ W. Schlenk und J. Holtz, B. 50, 262 [1917].

⁵⁾ Schlenk und Marcus, B. 47, 1664 [1914].

¹⁾ Euler und R. Nilsson, H. 131, 107 [1923].

²⁾ siehe hierzu Euler, Sv. Vet. Akad. Arkiv f. Kemi 1, 77 [1903]. — H. v. Euler und U. v. Euler, Z. a. Ch. 124, 70 [1922]. — Kohl'schütter, Z. a. Ch. 111, 193 [1923].

³⁾ Die Anhydrierung dürfte beim »Altern« der kolloiden Ampholyte, wenigstens soweit dieses durch das Verhalten zu verd. Säuren und Basen gemessen wird, eine wesentlichere Rolle spielen als die Agglutination.

Für stabile, kristallisierte Formen der Hydroxyde müssen also die bekannten Dissoziationsverhältnisse der Ampholyte gelten. Wir gehen ferner von der Auffassung aus, daß bei amphoteren Metallhydroxyden (auch bei anderen Ampholyten) im kolloiden Zustand die mit dem Ionenprodukt des Wassers vereinbarten Dissoziationsgrade überschritten sind, und daß die primären Vorgänge des Alterns dieser kolloiden Ampholyte darin bestehen, daß das kolloide System (Ampholyt und gebundenes Wasser der Sole und Gele dem stabilen Dissoziationsgleichgewicht zustrebt.

Um zu prüfen, inwieweit die Sorptionsfähigkeit des kolloiden Aluminiumhydroxyds mit seinen amphoterer Eigenschaften zusammenhängt, wurde auch ein anderes Hydroxyd untersucht, welches aus alkalischer Lösung in ähnlichem Zustand ausfällt wie Aluminiumhydroxyd, aber keine sauren Eigenschaften besitzt, also auch keinen isoelektrischen Punkt erkennen läßt, nämlich das Lanthanhydroxyd.

Aus den Messungen des Hydrolysegrades der Aluminium- bzw. Lanthan-salze der Schwefelsäure oder Essigsäure und aus der Hydrolyse der Alkalialuminate hat man die basische und saure Dissoziationskonstante K_b und K_a von $\text{Al}(\text{OH})_3$ zwar nicht exakt, aber doch wenigstens annäherungsweise bestimmen können⁴. Behandelt man Aluminiumhydroxyd als einsäurige Base, so ist nämlich nach Bjerrum⁵) für die Normaltemperatur 20° die basische Dissoziationskonstante K_b abgerundet zu 10^{-10} anzunehmen. Die saure Dissoziationskonstante K_a schätzt Slade⁶) zu wenigstens 10^{-10} . Demnach würde der isoelektrische Punkt des Aluminiumhydroxyds bei 20° sehr nahe am Neutralitätspunkt, 10^{-7} , liegen.

Nun gelten die erwähnten Resultate für die in echter Lösung gedachten Gleichgewichtskomponenten, und die unmittelbar daraus ausfallende Base. Liegt das Hydroxyd ausgewaschen und isoliert vor, so treten erhebliche Komplikationen auf. Das direkt ausgefällte reine Hydroxyd altert und durchläuft dabei eine Reihe von Oxydhydrat-Formen, deren elektrochemische Konstanten von denjenigen des frischen Hydroxyds abweichen, und deren Löslichkeit sinkt, bis diejenige der kristallisierten Form erreicht ist, und deren Dissoziationskonstanten K_a und K_b jedenfalls von denjenigen der frischen Base $\text{Al}(\text{OH})_3$ abweichen. Man kann also von vornherein nicht erwarten, an frisch gefälltem und an gealtertem Hydroxyd übereinstimmende Gleichgewichtsverhältnisse zu finden; zu vermuten war, daß die am frischen Hydroxyd gefundenen Verhältnisse von den aus den Messungen der Hydrolyse von Salzen entnommenen am meisten abweichen⁷), aber gerade die Berücksichtigung der frisch gefällten Hydroxyde ist beim Aufsuchen einer Beziehung zu den Sorptionserscheinungen notwendig. Als entgegengesetzten Grenzfall haben wir stark gealterte Aluminiumhydroxyd- und Lanthanhydroxyd-Präparate untersucht.

A. Die angewandten Hydroxyd-Präparate.

Aluminiumhydroxyd: In unserer vorhergehenden Mitteilung sind zwei Präparate gemessen worden, welche den von Willstätter und

⁴ vergl. Euler und E. Erikson, H. 128, 1 [1923].

⁵ Bjerrum, Ph. Ch. 59, 336 [1907]. — Ley, ebenda 30, 245 [1899].

⁶ R. E. Slade, Z. El. Ch. 17, 261 [1911]; Z. a. Ch. 77, 457 [1912].

⁷ Im Sinne von Haber, B. 55, 1717 [1922], übertrifft hier der Einfluß der Häufungsgeschwindigkeit den der Ordnungsgeschwindigkeit am meisten.

Kraut⁸⁾ beschriebenen Präparaten A und D entsprechen, und deswegen auch von uns analog bezeichnet wurden. Beide Hydroxyde wurden aus Aluminiumsulfat hergestellt, und zwar: A durch Ammoniak, Fällern bei 50°, nachheriges Sieden und Waschen; D aus dem Alkalisalz (Natriumaluminat) durch Behandeln mit Kohlensäure.

Von beiden »homologen Formen« des Hydroxyds⁹⁾ wurden die gesättigten Lösungen elektrometrisch untersucht, und zwar mit folgendem Resultat¹⁰⁾:

A	D
p _H = 6.1	7.0—7.6.

Dies entspricht den Angaben von Willstätter und Kraut⁸⁾, daß alle beschriebenen Sorten von Aluminiumhydroxyd auf Lackmus neutral reagieren.

Lanthanhydroxyd: Wie früher (l. c.) angegeben, war das Lanthanhydroxyd aus reinem Lanthansulfat¹¹⁾ bereitet, und zwar durch Fällern mit KOH bei 18°. Es wurde mit Wasser ausgewaschen, bis dieses sulfatfrei war.

Die Suspension des Lanthanhydroxyds in Wasser enthielt La(OH)₃, entsprechend 14.6 mg La₂O₃ in 1 ccm, und gab (nach elektrometrischer Messung) direkt eine Azidität von p_H 9.37. Diese Alkalinität rührt von der allerdings geringen, aber merkbaren Löslichkeit des Lanthanhydroxyds in Wasser her, das als Base dissoziiert ist. Damit stimmt die alte Angabe von Mosander, daß rotes Lackmuspapier von Lanthanhydroxyd gebläut wird¹²⁾.

Wegen der sehr geringen Löslichkeit des Lanthanhydroxyds genügen schon die in wenig Luft vorhandenen Kohlensäuremengen, um das gelöste Hydroxyd unter Carbonatbildung vollständig zu neutralisieren. Das Filtrat des Hydroxyds lieferte demgemäß elektrometrisch gemessen p_H = 6.55, colorimetrisch gemessen p_H = 6.8. Versetzt man also eine Suspension von Lanthanhydroxyd mit Phenol-phthalein, so tritt starke Rotfärbung auf, nach Filtration wird aber eine farblose Lösung erhalten. Beim Schütteln einer phenolphthalein-haltigen Suspension des Hydroxyds unter gutem Luftabschluß tritt — nach kurzer Entfärbung — Rotfärbung auf, welche bei Luftzutritt verschwindet und bei erneutem Schütteln unter Luftabschluß wiederkommt. Erst nach öfterer Wiederholung dieses Versuchs bleibt die Rotfärbung aus, weil dann alles Hydroxyd an der Oberfläche der Suspension in Carbonat übergeführt ist.

B. Gleichgewichte mit gealterten Hydroxyd-Präparaten. Aluminiumhydroxyd.

Die meisten Versuche auf der sauren Seite des Neutralitätspunktes wurden mit Essigsäure angestellt. Zu jedem Versuch wurden 10 ccm Suspension mit 10 ccm Essigsäure-Lösung gemischt, und ein Parallelversuch

⁸⁾ Willstätter und Kraut, B. 56, 149, 1117 [1923].

⁹⁾ vergl. Kohlschütter, Z. El. Ch. 29, 30 [1923]; Naturwiss. 11, 865 [1923].

¹⁰⁾ Bezüglich der Aziditätsbezeichnung durch p_H nach Sørensen mag verwiesen werden auf: Michaelis, Wasserstoffionen-Konzentration, 2. Aufl. 1922, S. 20 u. ff.; Kolthoff, Farbenindikatoren, Berlin 1921, S. 5 u. ff.

¹¹⁾ Cleve, Bl. [2] 21, 196.

¹²⁾ Die diesbezügliche Angabe in Abeggs Handbuch, Bd. III, 1, S. 249, ist zu berichtigen.

wurde mit 10 ccm Wasser und 10 ccm Essigsäure-Lösung angestellt. Die Gleichgewichte waren nach 3—5 Min. konstant¹³⁾.

Aluminiumhydroxyd A.

Konzentrationen in der Mischung			p _H in der Mischung	
Norm. d. Säure	mg-Mol. Säure	mg-Mol. 1/2 Al ₂ O ₃	Beginn d. Reaktion	Im Gleichgewicht
0.05	1.00	3.5	3.06	3.67
0.002	0.04	3.5	3.67	4.95
0.001	0.02	3.5	3.88	5.37

Oggleich die Mischungen einen bedeutenden Überschuß an Aluminiumhydroxyd enthalten (Spalte 2 und 3), wird die Säure nicht vollständig neutralisiert, vielmehr geht die Neutralisation um so weniger weit, je größer die Konzentration der Säure in der Mischung ist. Bei einer Anfangsacidität von p_H=2.6 würde hiernach überhaupt keine p_H-Änderung mehr eintreten.

Ein Versuch mit 0.0002-n. Schwefelsäure. Beginn der Reaktion: p_H=4.26, Gleichgewicht: p_H=5.85.

Neutralisationsverlauf zwischen Aluminiumpräparat A und Natronlauge.

Konzentration der Aluminiumhydroxyd-Suspension, 35 mg-Mol. 1/2 Al₂O₃.

In der Mischung			p _H	
Norm. d. Lauge	mg-Mol. NaOH	mg-Mol. 1/2 Al ₂ O ₃	Beginn d. Reaktion	Im Gleichgewicht
0.05	0.10	0.35	12.42	12.28
0.0025	0.005	0.35	10.63	7.21

Lanthanhydroxyd.

Neutralisationsverlauf zwischen 4 Monate altem Lanthanhydroxyd und Essigsäure.

Versuch a. Konzentration der Lanthanhydroxyd-Suspension. 1 ccm 0.9-n. Essigsäure + 1 ccm Wasser gibt p_H=2.66.

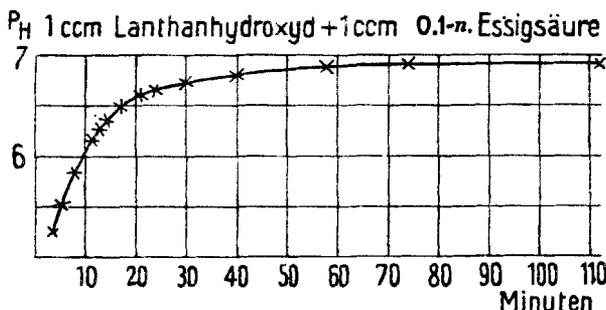
1 ccm Lanthanhydroxyd + 1 ccm 0.5-n. Essigsäure.

Minuten	2.5	4.5	7	10	15	25	35	46	112
p _H	3.36	3.57	3.58	3.67	3.74	3.81	3.88	3.96	3.96

Versuch b. 1 ccm 0.10-n. Essigsäure + 1 ccm Wasser gaben p_H=3.06. 1 ccm Lanthanhydroxyd + 1 ccm 0.10-n. Essigsäure. Das Ergebnis dieser Versuchsreihe geht aus Fig. 1 hervor.

¹³⁾ Die in den Tabellen angegebenen Werte Al₂O₃ bedeuten den Gesamtgehalt der Suspensionen an Aluminium, ohne Rücksicht darauf, in welcher Form dasselbe in der Lösung und im Bodenkörper enthalten ist. Nach Einstellung des Gleichgewichtes mit Säuren und Basen wird ein Teil des ursprünglichen Al(OH)₃ als AlO(OH) und ferner als saure bzw. basische Salze vorhanden sein, deren Eigenschaften noch nicht näher definiert sind.

Fig. 1.



Versuch c. 1 ccm 0.004-n. Essigsäure + 1 ccm Wasser gaben $p_H = 3.67$.

1 ccm Lanthanhydroxyd + 1 ccm 0.004-n. Essigsäure.

Minuten	3	5	8	10.5	13.5	17	21	60	120 bis 180	Konst. ¹⁴⁾
p_H . . .	5.25	5.70	6.03	6.16	6.36	6.42	6.55	6.79	7.10 8.05 8.45 8.50	8.63

Zusammenstellung der Neutralisationsversuche mit
4 Monate altem Lanthanhydroxyd und Essigsäure.

In der Mischung			p_H	
Norm. d. Säure	mg-Mol. Säure	mg-Mol. $\frac{1}{2} La_2O_3$	Beginn d. Reaktion	Im Gleichgewicht
0.25	0.5	0.089	2.66	3.96
0.05	0.1	0.089	3.06	6.91
0.002	0.004	0.089	3.67	8.63

Bei Zusatz geringer Säuremengen zur Lanthanhydrat-Suspension tritt also, wie die letzte Spalte zeigt, eine vollständige Neutralisation der Säure ein, und es wird fast die Alkalinität der Hydroxyd-Suspension selbst (9.37) erreicht.

Der Unterschied zwischen diesem Versuch und dem mit Aluminiumhydroxyd A angestellten ist deutlich; in letzterem Falle blieb die Neutralisation beim Säuregrad $p_H = 5.37$ stehen. Der Grund ist indessen nicht in den verschiedenen Eigenschaften des Aluminiums und Lanthans zu suchen, sondern im verschiedenen »Alter« der beiden Präparate.

C. Gleichgewichte mit frisch gefällten Hydroxyd-Präparaten. Aluminiumhydroxyd.

Die Resultate, welche mit Chlorwasserstoffsäure bzw. mit Natronlauge erhalten wurden, sind in folgenden Tabellen¹⁵⁾ angegeben. 1 ccm Suspension wurde mit 1 ccm Elektrolyt gemischt.

¹⁴⁾ Der Versuch mußte einige Male abgebrochen werden, um die Elektroden in verd. Schwefelsäure zu waschen und sie dadurch von Lanthanhydroxyd (oder Carbonat), das sich darauf abgesetzt hatte, zu befreien. Nach jeder solchen Waschung wurde die Elektrode vor der Weiterführung der Versuche aufs neue geprüft.

¹⁵⁾ In alkalischen Lösungen, welche Aluminiumhydroxyd suspendiert enthalten, stellt sich das Gleichgewicht langsam und unsicher ein und die Alkalinität der Lösung nimmt scheinbar zu; vermutlich treten an der platinieren Pt-Elektrode Adsorptionserscheinungen ein.

In der Mischung		p _H	
Norm. d. HCl	mg-Mol. HCl	Beginn d. Reaktion	Im Gleichgewicht
0.005	0.01	2.37	4.19
Norm. d. NaOH	mg-Mol. NaOH	Beginn d. Reaktion	Im Gleichgewicht
0.0025	0.005	10.63	7.16

Bei den p_H-Messungen wurde eine Suspension angewandt, welche in 1 ccm 0.0127 mg-Mol. $\frac{1}{2}$ Al₂O₃ enthält.

Zur Bestimmung des isoelektrischen Punktes sind wir ausgegangen von 0.0513-n. Al₂(SO₄)₃-Lösung. Von dieser wurden 2 ccm tropfenweise mit etwa 0.01-n. Natronlauge versetzt, und gleichzeitig wurde die Änderung der Acidität elektrometrisch verfolgt. Dadurch stieg das Volumen der Mischung von 2 ccm auf 6.5 ccm. Die Änderung der Acidität geht aus folgender Fig. 2 hervor.

Ein ähnliches Ergebnis war bei vorhergehenden Versuchen erhalten worden. Wir beschreiben diese Versuche nicht näher, da aus dem Verlauf der Kurve ein Inversionspunkt nicht deutlich zu entnehmen ist.

Angenähert würde sich aus unseren Versuchen die isoelektrische Zone um p_H = 6.5 entnehmen lassen. Es wäre daraus zu schließen, daß das Aluminiumhydroxyd als Säure und als Base gleich stark ist. Darüber sollen Löslichkeitsmessungen nähere Auskunft geben.

Für die Anwendung des Tonerdehydrates als Sorptionsmittel ist aus unseren Versuchen zu folgern, daß dieses Sorbens in Lösungen von Aciditäten außerhalb p_H = 5.5—7.1 nicht stabil ist; die näheren Grenzen wechseln je nach der Form des Hydroxydes.

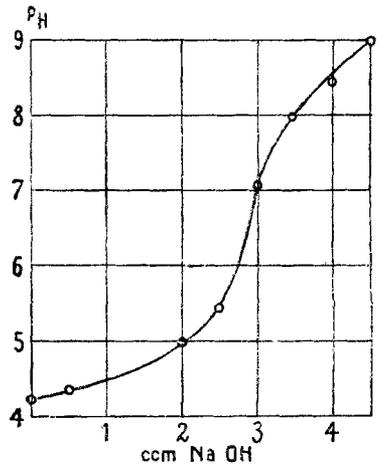


Fig. 2.

38. W. Madelung und P. Siegert: Über das Produkt der Einwirkung saurer Reduktionsmittel auf Indigo.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Freiburg i. B.]

(Eingegangen am 20. August 1923.)

Die Reduktion des Indigos zu dem ihm nächststehenden Reduktionsprodukt, der Leukoverbindung Indigweiß, wird bekanntlich stets bei Gegenwart freien Alkalis ausgeführt, mit dem Indigweiß eine salzartige Verbindung eingeht. Versucht man, Indigo bei Gegenwart von Säuren zu reduzieren, so bemerkt man wohl, daß der Farbstoff ebenfalls leicht unter Entfärbung angegriffen wird, man erhält aber nicht Indigweiß, sondern Produkte tiefer greifender Einwirkung, aus denen der Farbstoff nicht zurückgewonnen werden kann. Die Verbindung, die man durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf Indigo erhält, beschreibt Baeyer gelegentlich