

Der folgende Versuch wurde in Chloroform-Lösung ausgeführt und ergab ein bei 126° schmelzendes Produkt. Es wurde dann in Tetrachlor-methan gelöst und Chlor eingeleitet, bis letzteres auch nach längerer Zeit nur noch schwer aufgenommen wurde. Die aus Alkohol umkrystallisierte Substanz schmolz bei 150–152°. Der Chlor-Gehalt entsprach jetzt fast demjenigen eines Tetrachlor-camphans (ber. Cl 51.50%).

0.1854 g Sbst.: 0.3700 g AgCl. — C₁₀H₁₄Cl₄. Gef. Cl 49.40.

Bei einem dritten Versuch wurden 30 g Pinen-hydrochlorid in der gleichen Menge Tetrachlor-methan gelöst und etwas mehr als 1 Mol. Chlor eingeleitet. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels und Umkrystallisieren des Rückstandes aus Alkohol wurden bei 130° schmelzende Krystalle erhalten, deren Chlor-Gehalt den des Trichlor-camphans fast erreichte.

0.2045 g Sbst.: 0.3601 g AgCl. — C₁₀H₁₆Cl₃. Ber. Cl 42.88. Gef. Cl 44.08.

Die Mutterlauge enthielt bei 100–110° schmelzende Körper, unter denen auch das Ausgangsmaterial vorhanden war.

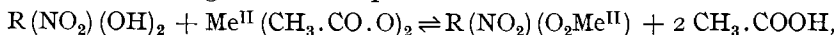
Die erhaltenen Polychlorverbindungen des Camphans, C₁₀H₁₈, stellen völlig weiße, schwach campher-artig riechende Körper dar, die gegen soda-alkalische Kaliumpermanganat-Lösung beständig sind.

Es ist jedoch wohl kaum anzunehmen, daß hier einheitliche Körper vorliegen, da die Substitutions-Möglichkeiten zu mannigfaltig sind.

4. S. Liepatoff: Über heterogene Reaktionen mit einer kontinuierlich veränderlichen festen Phase (I. Mitteilung, nach Versuchen von Harriette Salgaller).

[Aus d. Wissenschaftl. Laborat. d. Textil-Truſts zu Iwanowo-Wosnessensk.]
(Eingegangen am 15. Juni 1927.)

Nachdem die Möglichkeit einer rein chemischen Interpretation der selektiven Adsorption gezeigt worden war¹⁾, wandten wir uns einem eingehenderen Studium der Reaktion der chemischen Verteilung zu. In der vorliegenden Arbeit wird die Reaktion zwischen festem Nitro-alizarin und essigsauerm Kupfer bzw. Barium untersucht:



von welcher wir bereits in einer Reihe früherer Arbeiten gesprochen haben. Diese Reaktion ist dadurch interessant, daß:

1. nur die Base des Salzes vom Nitro-alizarin aufgenommen wird, die Säure aber in der Lösung bleibt;

2. alle existierenden Kennzeichen der Adsorption auf diese Reaktion anwendbar sind, und

3. die Reaktion, obwohl sie sich heterogen zeigt, doch so verläuft, daß die feste Phase quantitative Veränderungen im Laufe des Prozesses erleidet, wobei diese Veränderungen nicht nur kontinuierlich, sondern äquivalent der Veränderung des zweiten Teilnehmers der Reaktion sind.

Solche heterogenen Reaktionen wurden schon in der Literatur beschrieben²⁾. Wie bekannt, spielten sie eine große Rolle in der Lehre von der

¹⁾ S. Liepatoff Koll.-Ztschr. **37**, 224 [1925], **39**, 127 [1926].

²⁾ T. B. Robertson, Koll.-Ztschr. **3**, 49 [1908]; A. Reychler, Journ. Chim. Phys. **7**, 362, 497 [1909], A. Rockowsky, Koll.-Ztschr. **12**, 177 [1913]; G. Stadnikoff, Koll.-Ztschr. **31**, 19 [1922].

Adsorption und erwiesen sich als das Fundament, auf welchem seinerzeit die neue Theorie von der Adsorption — die chemische — aufgebaut wurde. Wenn nun diese Reaktionen nicht als heterogene chemische bezeichnet wurden, so geschah dies deswegen, weil hier die gewöhnlichen Gleichungen der heterogenen Statik nicht anwendbar sind, und weil die Anwendung der Gleichungen, welche für eine Annahme der Konzentrations-Variabilität der festen Phase abgeleitet wurden, von den meisten Forschern³⁾ für irrtümlich gehalten wurden. Wenn man noch hinzufügt, daß viele (vergl. ³⁾) die Kontinuirlichkeit des Prozesses als Charakteristikum für die Variabilität der Zusammensetzung der gebildeten Verbindung auffaßten, so wird es verständlich, warum solche heterogenen Reaktionen vergessen und der Adsorption zugezählt wurden.

Zweck dieser Arbeit ist, ein neues Beispiel für eine heterogene Reaktion zu geben, welche anomal verläuft, d. h. so, daß die aktive Masse der festen Phase in den mathematischen Ausdruck des Prozesses als variable Größe eingeht.

Beschreibung der Versuche.

1. Vorbemerkungen: Als feste Phase haben wir das Nitro-alizarin in 2 Modifikationen verwendet. Ein Teil wurde von uns aus dem Na-Salz durch Fällung mit HCl und sorgfältiges Auswaschen erst mit Salzsäure und dann mit Wasser bis zur völligen Entfernung von Na und Cl bereitet. Ein anderer Teil wurde als freie Säure benutzt und mit Alkohol und dann mit Wasser ausgewaschen. Beide Modifikationen, welche die gleiche chemische Natur besitzen, haben einen ganz verschiedenen Dispersitätsgrad und waren kolloidal (Fig. 1). Die mikroskopisch-kolloidale Natur des Nitro-alizarins erfordert, wie es scheint, einige Vorbehalte bezüglich der Bezeichnung der festen Phase. Da aber die größeren Teilchen des Nitro-alizarins aus primären

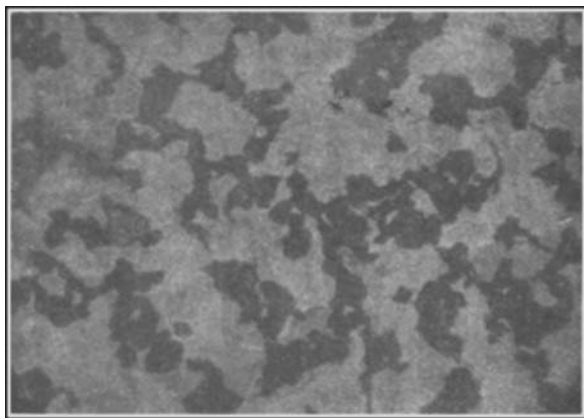


Fig. 1

Teilchen, welche sehr wahrscheinlich eine krystallinische Struktur besitzen, bestehen, so haben wir das Recht, das Nitro-alizarin eine feste Phase (im physikalischen Sinne des Wortes) zu nennen.

Die Reinheitsgrade beider Modifikationen wurden nicht nur aus dem Aschen-Gehalt bestimmt, sondern auch mittels der $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Reaktion, welche im Laufe von 20 Min. unter Ba-Nitro-alizarat-Bildung verläuft.

³⁾ Wo. Ostwald, Koll.-Ztschr. 30, 254 [1922]; H. Freundlich, Capillarchemie, S. 322 [1923].

Tabelle 1.

Menge der festen Phase m = 1 g	Ba(OH) ₂ = 50 ccm		
	c ₀	gef. c ₂	ber. c ₂
Nitro-alizarin I	1.257	0.584	0.600
„	0.624	0.588	0.600
Nitro-alizarin II	1.257	0.582	0.600

Wie ersichtlich, gaben beide Modifikationen nahezu die gleichen Werte für c₂.

Die verschiedene Größe der Teilchen der beiden Modifikationen gibt sich in den Geschwindigkeiten des Reaktionsverlaufes und der Gleichgewichtseinstellung im System zu erkennen, wie man aus den Tabellen 2 und 3 ersieht.

Tabelle 2.

Nitro-alizarin I + Cu(CH₃.CO.O)₂; m = 1 g, v = 10 ccm, c₀ = 20.5.
Na₂S₂O₃ n/10 pro v.

Zeit in Min.	c ₂ n/10-Na ₂ S ₂ O ₃ pro v	% adsorb.
10	9.64	47.25
30	13.60	66.34
60	15.00	73.17
240	15.30	74.63

Tabelle 3.

NO₂-alizarin II + Cu(CH₃.CO.O)₂; m = 1 g, v = 10 ccm, c₀ = 20.5.
Na₂S₂O₃ n/10 pro v.

Zeit in Min.	c ₂	% adsorb.
30	6.2	30.24
120	13.0	63.41
240	15.0	73.17
2160	15.5	75.61

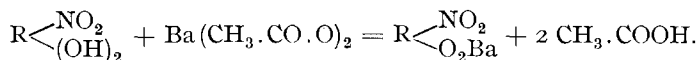
Chemismus der Reaktion zwischen Nitro-alizarin und Kupferacetat.

Die Tauglichkeit der existierenden Kennzeichen für die Adsorption bei dieser Reaktion und auch die Arbeiten, welche die Reaktion zwischen Alizarin und Salzen als Adsorptionsreaktion untersuchten⁴⁾, zwingen uns zu einer Prüfung des Chemismus dieser Reaktionen.

Um zu zeigen, daß die gebildeten Verbindungen, ungeachtet des kontinuierlichen Verlaufes des Prozesses, eine konstante Zusammensetzung haben, gingen wir in folgender Weise vor: Wir machen die Annahme, daß bei den Reaktionen der chemischen Verteilung nur derjenige Teil der Base des Salzes,

⁴⁾ Biltz, B. 38, 4143 [1905]; s. auch Bull u. Adams, Journ. physical. Chem. 25, 660 [1921].

welcher von dem Nitro-alizarin aufgenommen wird, eine chemische Verbindung nur mit dem Teil der ganzen Menge der festen Phase eingeht, welcher notwendig ist, um eine Verbindung von abgesättigter konstanter Zusammensetzung zu bilden, z. B. Barium-Nitro-alizarat bei der Reaktion:



Als Beweis benutzen wir die Fähigkeit des Nitro-alizarins, mit freien Basen, z. B. $\text{Ba}(\text{OH})_2$, Verbindungen von konstanter Zusammensetzung zu bilden. Wenn wir das Reaktionsprodukt zwischen Nitro-alizarin und $\text{Ba}(\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O})_2$ nehmen, aber schon, wenn erst ein bestimmter Teil des Nitro-alizarins mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ verbunden ist, und diesen Teil dann zwingen, mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ weiter zu reagieren, so kann man auf Grund der beobachteten $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Aufnahme die Nitro-alizarin-Menge bestimmen, welche an der Reaktion nicht beteiligt war, d. h. das freie Nitro-alizarin. Folgende Tabellen bestätigen diese Ansicht.

Tabelle 4.

Nitro-alizarin + $\text{Ba}(\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O})_2$; m = 2 g, v = 20 ccm, N = 14.

c ₁	c ₂	K
25.70	4.22	0.070
12.10	2.98	0.067
5.46	1.98	0.061
1.86	1.20	0.065

Tabelle 5.

Es wurde 1 g des gewonnenen (in Tab. 4) Produktes (die Mischung von Ba-Salz und freiem Nitro-alizarin) genommen und 50 ccm $\text{Ba}(\text{OH})_2$ hinzugefügt. c₁ = 1.5140.

Freies Nitro-alizarin ca. 1 g des gebildet. Prod.	c ₂ ' gef.	c ₂ ' ⁵⁾ ber.
0.610	0.3668	0.3660
0.720	0.4396	0.4320
0.804	0.4901	0.4860
0.881	0.5738	0.5280

Diese Versuche, welche den Chemismus der Reaktion klar bestätigen, erlauben uns auch, den Grund zu erklären, auf welchen hin einige Forscher (W. Biltz u. a.) diese Reaktion zu den Adsorptionen rechnen.

Dieser Grund liegt darin, daß gewisse, sonst charakteristische Kennzeichen der Adsorption nicht immer brauchbar sind. Als W. Biltz (l. c.) bei der Reaktion zwischen Alizarin SW und $\text{Al}(\text{OH})_3$ - bzw. $\text{Cr}(\text{OH})_3$ -Gelen die Menge des Geles, welche sich in einer alkalischen Lösung von Alizarin SW nicht verbunden hatte und frei geblieben war, berechnete, kam er zur Ableitung einer rein chemischen Natur der von ihm studierten Vorgänge.

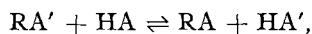
⁵⁾ C₂' bedeutet die $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Menge in Gramm, welche sich mit 1 g der Mischung verbunden hat.

Diese heterogenen Reaktionen verlaufen so, daß nicht die ganze Menge (nicht Masse!) des festen Stoffes, welcher für den Versuch verwendet wird, an der Reaktion teilnimmt, sondern nur der Teil, welcher notwendig ist, um eine Verbindung von konstanter Zusammensetzung zu bilden.

Die Nichtbeachtung des an der Reaktion nicht teilnehmenden Bruchteils der festen Phase führte dazu, daß heterogene chemische Reaktionen, welche im obigen Sinne anomal verlaufen, und Adsorptions-Reaktionen mit einander vermischt und als Adsorptionen angesehen wurden.

Die heterogene Reaktion $R(NO_2)(OH)_2 + Me^{II}\text{-Acetat}_2$ und das Massenwirkungsgesetz.

Wenn der Chemismus der Reaktion nunmehr als bewiesen anzusehen ist und man berücksichtigt, daß sich mit dem Nitro-alizarin nur die Base des Salzes verbindet, so läßt sich versuchen, auf diese Reaktion — eine Reaktion der chemischen Verteilung — das Massenwirkungsgesetz anzuwenden. Wenn wir zu einem Salze RA' einer Säure eine andere Säure HA hinzufügen, so haben wir, wie bekannt, folgende Reaktion:



wobei HA und RA die festen Stoffe bedeuten.

Nach den Gesetzen der heterogenen Statik haben wir, wenn wir die Konzentrationen der Stoffe HA , RA' , RA und HA' entsprechend durch m , c_1 , π und c_2 bezeichnen und die aktive Masse der festen Phasen HA und RA (m und π) als Konstante betrachten, auf Grund des Massenwirkungsgesetzes:

$$\frac{c_2}{c_1} = \text{Konst.} = K_0 \quad (1)$$

d. h. der Gleichgewichtszustand darf nur von der Konzentration der Stoffe, welche die flüssige Phase bilden, abhängen. Die Versuche lehrten jedoch, daß dies nicht der Fall ist; sie zeigten vielmehr, daß das sich in dem System einstellende Gleichgewicht von der Konzentrations-Veränderung nicht nur in der flüssigen, sondern auch in der festen Phase abhängt (s. Tab. 6 u. 7).

Tabelle 6.

Nitro-alizarin II + $Cu(CH_3.CO.O)_2$; $m = 2$ g, $v = 20$ ccm, Versuchsdauer 36 Stdn.

c_1	c_2	$c_2/c_1 = K_0$
1.802	6.399	3.555
0.550	3.560	6.471
0.005	0.408	81.600

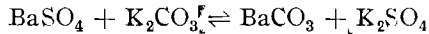
Tabelle 7.

Nitro-alizarin II + $Cu(CH_3.CO.O)_2$; $v = 20$ ccm, Versuchsdauer 36 Stdn.

m	c_1	c_2
0.5	5.3	2.9
2.0	1.9	6.3
4.0	0.9	7.3

Hiernach ist deutlich, daß wir es mit einer ganz besonderen Art heterogener Reaktionen zu tun haben, deren Mechanismus sich von dem der gewöhnlichen, normalen, heterogenen Reaktionen unterscheidet.

Bekannt ist, das bei den heterogenen Reaktionen vom Typus:



die aktive Masse der festen Phase deshalb als konstant angenommen wird, weil BaSO_4 nicht als feste Phase, sondern als flüssige Phase reagiert, infolge des Überschusses an festem BaSO_4 die Lösung aber auch mit letzterem gesättigt bleibt. Es reagiert dann die beständig mit BaSO_4 und K_2CO_3 gesättigte Lösung, d. h. im ganzen verläuft die Reaktion in der flüssigen Phase. Hinzufügen einer neuen Menge BaSO_4 hat dementsprechend keinen Einfluß auf das Reaktionsgleichgewicht, da die BaSO_4 -Konzentration dadurch nicht verändert wird.

Die Untauglichkeit dieser Betrachtungen für die von uns studierte Reaktion zwingt uns anzunehmen, daß die Reaktion in der festen Phase verläuft und ihr Mechanismus ein anderer ist. Wir nehmen an, daß die feste Phase zwar sehr wenig, aber doch noch löslich in Wasser ist, daß aber wegen der kolloidalen Natur der festen Phase die Reaktion hauptsächlich im Inneren der festen Phase verläuft und sich an der Reaktion die ganze Masse der festen Stoffe beteiligt. Alsdann ist die obenerwähnte heterogene Reaktion der chemischen Verteilung dadurch charakterisiert, daß die Konzentration der festen Phase eine veränderliche Größe ist; der mathematische Ausdruck dieser Reaktion hat ein anderes Aussehen.

Es sei: m die Menge des festen Stoffes in $g = 1000 \cdot m/\epsilon = N$ milliäquiv. ($\epsilon = \text{Äquiv. des Geles}$); $x = c_2$ das Gewicht des von der gesamten Menge des festen Stoffes aufgenommenen Elektrolyten, dann ist $(N-x)$ die Menge der freien Säure HA , $(c_0-x) = c_1$ die Menge des freien Salzes RA' und x die Menge des gebildeten Salzes RA und der Säure HA' . Auf Grund des Massenwirkungsgesetzes haben wir:

$$x^2/(N-x)c_1 = K \dots\dots\dots (2).$$

Folgende Tabellen bestätigen diese Gleichung der chemischen Verteilung.

Tabelle 8.

Nitro-alizarin + $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO.O})_2$; $c_0 = 8.2$, $v = 20$ ccm, Versuchsdauer 36 Stdn.

N	c_2	K
3.5	2.9	2.64
7.0	4.6	2.45
14.0	6.3	2.77
28.0	7.3	2.85
		im Mittel: 2.68

Tabelle 9.

Nitro-alizarin + $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO.O})_2$; $m = 2$ g, $N = 14$, $v = 20$ ccm, Versuchsdauer 36 Stdn.

c_1	c_2	K
0.005	0.408	2.51
0.021	0.800	2.50
0.550	3.560	2.35
1.802	6.399	2.98
		im Mittel: 2.59

Kann man nun diese Reaktion als in der flüssigen Phase verlaufend ansehen? Es hält schwer anzunehmen, daß diese Reaktion nur in der festen Phase verlaufen soll, oder — mit anderen Worten — die Löslichkeit der festen Phase und die folgenden Reaktionen in der flüssigen Phase nicht zu beachten. Bei Versuchen von A. Rackowsky ist eine sehr geringe Löslichkeit der Stärke in der Lauge wohl nicht in Abrede zu stellen, und ebenso bei den Versuchen von G. Stadnikoff eine gewisse Löslichkeit des Anilinschwarzes in der Säure. Die Notwendigkeit des zweiten Gliedes in der Gleichung von G. Stadnikoff⁶⁾, und zwar des Gliedes $K_1 c_1$

$$x = \frac{\sigma \cdot c_1}{1 + \sigma_1 c_1} + K_1 c_1 \dots \dots \dots (3)$$

dürfen wir aber nicht der Säure-Löslichkeit des Anilinschwarzes nach dem Henryschen Gesetz zuschreiben, wie es der Autor dieser Gleichung tut, sondern dem teilweisen Verlauf der Reaktion in der flüssigen Phase. Denn es ist wahrscheinlich, daß sich die Reaktion in der flüssigen Phase vollzieht, aber langsam verläuft. Mit diesem langsamen Verlauf kann man erklären, daß in den meisten Fällen die Gleichung für die „homogenen“ Reaktionen, ohne noch weitere Glieder, brauchbar ist. Wir können auch vielleicht die Reaktionen für kompliziert ansehen, welche aus 2 einzelnen Reaktionen zusammengesetzt sind, von welchen die eine in der flüssigen, die andere in der festen Phase verläuft. Die von uns untersuchte Reaktion verläuft jedoch elementar, d. h. so, daß sie sich dem mathematischen Ausdruck des Massenwirkungsgesetzes ohne ein weiteres Glied fügt:

K bei variierender Konzentration der flüssigen Phase	K bei variierender Konzentration der festen Phase
2.98	2.64
2.35	2.45
2.50	2.77
2.51	2.85
im Mittel: 2.59	2.68

Wir neigen deshalb zu der Auffassung, daß die Reaktion hauptsächlich in der festen Phase verläuft.

Der Einfluß von Elektrolyten auf den Reaktionsverlauf.

Wenn wir zu $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ eine gewisse Menge Essigsäure hinzufügen, so beginnt die Kurve des Prozesses von der normalen abzuweichen, und bei Vergrößerung der Säure-Konzentration verwandeln sich die konkaven Kurven über gerade Linien in konvexe Kurven. Dies zeigen die bei den folgenden Versuchen gewonnenen Resultate.

Tabelle 10.

Nitro-alizarin II + $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ + 0.87% CH_3COOH ; m = 2 g, v = 20 ccm..

Versuchsdauer			
40 Stdn.		40 Min.	
c_1	c_2	c_1	c_2
2.60	7.35	6.7	3.25
1.90	2.70	3.4	1.20
0.28	0.62	0.32	0.58

⁶⁾ wo $\sigma = \text{KN}$ und $\sigma_1 = \text{K}$ unserer Gleichung ist.

Tabelle 11.

Nitro-alizarin I + $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 + 2\% \text{CH}_3\text{COOH}$; $m = 1 \text{ g}$, $v = 10 \text{ ccm}$,
Versuchsdauer 1 Stde.

c_1	c_2
0.84	1.440
0.40	0.360
0.08	0.072

Tabelle 12.

Nitro-alizarin + $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 + 0.3\% \text{CH}_3\text{COOH}$; $m = 1 \text{ g}$, $v = 10 \text{ ccm}$.

Nitro-alizarin I Versuchsdauer 1.5 Stdn.		Nitro-alizarin II Versuchsdauer 48 Stdn.	
c_1	c_2	c_1	c_2
0.52	2.561	—	—
0.28	1.260	0.280	1.260
0.12	0.496	0.132	0.484
0.04	0.116	0.052	0.104

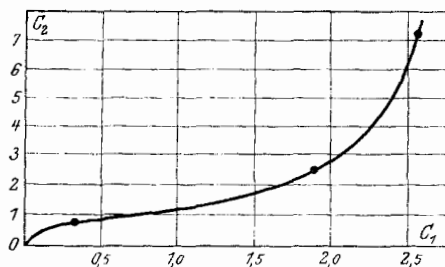


Fig. 2.

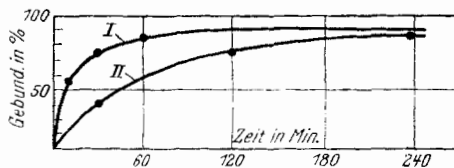


Fig. 3.

Fig. 2 stellt die graphische Auswertung dieser Ergebnisse dar. Sie zeigt daß mit der Aciditäts-Vergrößerung der Lösung die Kurve I ein zu der Abszissenachse scharf konvexes Aussehen annimmt, während mit der Aciditäts-Verringerung die Kurve sich in eine gerade Linie verwandelt. Es ist vielleicht nicht unnütz zu bemerken, daß auch hier beide Modifikationen des Nitro-alizarins übereinstimmende Resultate geben, und der Unterschied nur in der Zeit liegt, in welcher das Gleichgewicht erreicht wird.

In Gegenwart einiger Salze, wie NaCl und Na_2SO_4 , wird der anomale Reaktionsverlauf normal. Für diese Versuche wurde eine Lösung von $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ mit 0.87% freier Essigsäure verwendet und die Salzmenge so berechnet, daß $\frac{1}{2}$ -normale Lösungen des betr. Salzes entstanden. Die Resultate sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt.

Tabelle 13.

Nitro-alizarin + $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 + 0.87\% \text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaCl}$; $m = 2 \text{ g}$, $v = 20 \text{ ccm}$,
Versuchsdauer 40 Stdn.

c_0	c_1	c_2
9.95	5.4	4.55
4.98	2.9	2.08
0.72	0.2	0.52

Tabelle 14.

Nitro-alizarin + $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO.O})_2$ + 0.87% CH_3COOH + Na_2SO_4 ; $m = 2$ g,
 $v = 20$ ccm, Versuchsdauer 40 Stdn.

c_0	c_1	c_2
8.7	6.5	2.2
5.0	3.5	1.5
0.9	0.3	0.6

Wenn wir die gewonnenen Resultate mit den Versuchen der Tabelle 10 vergleichen, so sehen wir, daß 1. neutrale Salze die Kurve zu einer Geraden machen, und 2. neutrale Salze die Basen-Aufnahme aus dem $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO.O})_2$ verkleinern.

Dies bestätigt auch der Versuch in der Tabelle 15, welcher den Einfluß der hinzugefügten Salzmenge auf die Größe der Aufnahme zeigt.

Tabelle 15.

Nitro-alizarin + $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO.O})_2$ + Na_2SO_4 ; $m = 1$ g, $v = 15$ ccm, $c_0 = 6.12$.

Na_2SO_4 $n/1$ in ccm pro v	c_1	c_2
10	4.86	1.26
5	4.68	1.44
2	4.32	1.80
0.5	3.72	2.40

Dasselbe wird bei den normalen Acetaten beobachtet.

Tabelle 16.

Nitro-alizarin + $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO.O})_2$ + Na_2SO_4 ; $m = 2$ g, $v = 20$ ccm, Versuchsdauer 35 Stdn.

c_0	ohne Salz		mit Salz	
	c_2	K	c_2	K
4.110	3.560	2.35	1.802	0.116
0.821	0.800	2.50	0.520	0.062
0.413	0.408	2.51	0.293	0.065

Über den Reaktions-Mechanismus.

Um einen besseren Einblick in den Mechanismus der untersuchten Reaktion zu gewinnen, studierten wir nunmehr ihre Kinetik; hierbei nahmen wir als feste Phase Nitro-alizarin I und II. Wenn man von der Annahme, daß die Reaktion hauptsächlich in der festen Phase verläuft, ausgeht — womit die Statik des Prozesses völlig übereinstimmt —, so muß die Reaktionskinetik hauptsächlich auf die Diffusion des gelösten Stoffes im Innern der festen Phase gerichtet sein. In einer Reihe früherer Arbeiten wurde die Gleichung⁷⁾:

$$dx/dt = K (A - \gamma x) \dots \dots \dots (4)$$

⁷⁾ S. Liepatoff, Koll.-Ztschr. **39**, 9, 127 [1926]; Biochem. Ztschr. **166**, 226 [1925].

aufgestellt, in welcher γ eine Konstante bedeutet, die von der Geschwindigkeit der sekundären Prozesse abhängig ist. Diese Gleichung ist gut anwendbar nicht nur auf die Adsorption, sondern auch auf die Kinetik der Quellung, die Diffusion⁷⁾ u. a. m. ist. Dieselbe Gleichung charakterisiert aber auch die Kinetik unserer Reaktion, wie man aus den Tabellen 17 und 18 ersieht; hierbei wird für beide Modifikationen des Nitro-alizarins als feste Phase nur eine Verschiedenheit in der Geschwindigkeitskonstante beobachtet.

Tabelle 17.

Nitro-alizarin II + Cu-Acetat; $m = 1$ g, $v = 10$ ccm, $A = 75.6$, $\gamma = 1.07$.

Zeit in Min.	x	$\gamma K \times 10^2$
15	18.30	0.858
30	30.32	0.802
60	47.21	0.814
120	63.41	0.818
240	73.17	—

Tabelle 18.

Nitro-alizarin I + Cu-Acetat; $m = 1$ g, $v = 10$ ccm, $A = 75.0$, $\gamma = 1.12$.

Zeit in Min.	x	$\gamma K \times 10^2$
5	34.10	6.138
10	49.20	5.762
20	63.00	6.100
30	66.04	6.094
60	73.17	—

Wir neigen dazu, die Gleichung (4) nicht als Gleichung der monomolekularen Reaktion anzusehen, sondern als eine Gleichung, welche ihren Ursprung in dem Diffusionsgesetz von Fick hat. Zu dieser Auffassung kommen wir unter anderem deswegen, weil die Gleichung (4) auch solche Erscheinungen, wie Adsorption, Quellung u. dgl. umfaßt, d. h. Erscheinungen, bei welchen die Diffusion eine Hauptrolle spielt (Fig. 3).

Es ist wahrscheinlich, daß die Geschwindigkeit der Reaktion im Vergleich zu der Diffusionsgeschwindigkeit, welche experimentell bestimmt werden kann, groß ist. Es existiert nun aber die von vielen Forschern⁸⁾ verteidigte Meinung, daß eine Diffusion in der festen Phase unmöglich ist; Mc Bain⁹⁾ hat zwar die thermodynamische Möglichkeit einer sehr raschen Diffusion in der festen Phase bewiesen, doch zwingen die gegenwärtigen Ansichten über Kolloide, besonders infolge der Arbeiten von Herzog und Jancke¹⁰⁾, welche auf röntgen-spektrographischem Wege die kristalline (amikro-kristalline) Struktur der Kolloide feststellten, dazu, die Betrachtungen von Mc Bain etwas zu verändern, im Grunde aber hat er doch recht. Wenn wir das Kolloidteilchen des Nitro-alizarins als ein sekundäres Teilchen auffassen, so kann eine Diffusion, sogar eine rasche Diffusion, keinen ernstesten Ein-

⁸⁾ Zacharias, Ztschr. physikal. Chem. **39**, 468 [1902]; Travers, Ztschr. physikal. Chem. **61**, 241 [1907].

⁹⁾ Mc Bain, Ztschr. physikal. Chem. **68**, 471 [1909].

¹⁰⁾ Herzog und Jancke, B. **53**, 2162 [1920]; Ztschr. Physik **3**, 196 [1920].

wendungen begegnen; sobald aber der gelöste Stoff mit den Protonen, d. h. mit den Primärteilchen, welche eine krystalline Struktur haben, in Verbindung tritt, so muß die Diffusion aufhören. Hier kommt auch die Reaktion zwischen Primärteilchen und den Teilchen des gelösten Stoffes vor. Die Molekeln des festen Stoffes, welche sich auf der Oberfläche des Krystalles befinden, haben ungesättigte Bindungen mit der Richtung nach den äußeren. Diese Molekeln sind diejenigen, welche in beiderseitige Umsetzung mit dem gelösten Stoff eintreten. Die gebildeten neuen Stoffe, welche von keinen Kräften zurückgehalten werden, springen dann von der Oberfläche des festen Krystalles ab, die Oberfläche wird mithin freier, und dies führt dann dazu, daß eine neue Reihe von Molekeln reaktionsaktiv wird usw. Dies dürfte die wahrscheinlichste Erklärung für den Mechanismus dieser Reaktionen sein.

5. Anton Skrabal und Stephan Kalpasanoff: Über die Monoacetale des Pentaerythrits.

(Eingegangen am 17. November 1927.)

Während der Pentaerythrit bei seiner Acetalisierung auch mit einem großen Überschuß an Keton neben dem Diketal immer auch Monoketal liefert¹⁾, bildet er mit Aldehyden im wesentlichen nur Diacetale, selbst dann, wenn auf 1 Mol. Pentaerythrit bloß 2 Mol. Aldehyd genommen werden²⁾. Hierauf ist es wohl zurückzuführen, daß in der Literatur Monoacetale des Pentaerythrits noch nicht beschrieben sind.

Wir haben diese Lücke ausgefüllt und durch „hälftige Acetalisierung“³⁾ — auf 1 Mol. Pentaerythrit 1 Mol. Aldehyd — die Monacetale der einfachsten Aldehyde dargestellt. Zur Scheidung der Reaktionsprodukte haben wir von dem Umstand Gebrauch gemacht, daß die Diacetale schon in kaltem, die Monacetale erst in heißem Benzol löslich sind, während der Pentaerythrit auch in letzterem nicht wesentlich löslich ist.

Bei dieser Gelegenheit haben wir auch das Dipropional des Pentaerythrits, das bisher nur als ölige Flüssigkeit bekannt war³⁾, in krystallisierter Form gewonnen. Als wir eine Probe des bei 251° siedenden Dipropionals in einem zugeschmolzenen Röhrchen an einem kalten Orte aufbewahrten, begann nach zwei Monaten die Krystallisation, worauf nach kurzer Zeit die ganze Probe erstarrte. Einmal im Besitze der bei 25° schmelzenden Krystalle war es ein leichtes, öliges Dipropional durch Impfen zum Krystallisieren zu bringen.

Wir stellen die Schmelzpunkte der Monacetale und Diacetale des Pentaerythrits tabellarisch zusammen:

Aldehyd (Keton)	H ₂ CO	CH ₃ .CHO	C ₂ H ₅ .CHO	(CH ₃) ₂ CH. CHO	(CH ₃) ₂ CO
Monacetal	60°	104°	70°	107°	135°
Diacetal	50°	45°	25°	95°	116°

¹⁾ J. Böeseken, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **41**, 722 [1922].

²⁾ A. Skrabal und M. Zlatewa, Ztschr. physikal. Chem. **119**, 305 [1926].

³⁾ Über die Theorie der letzteren und die theoretisch mögliche Ausbeute an Monacetal siehe A. Skrabal, Monatsh. Chem. **37**, 137 [1915].