

Als vierten Baustein fügen wir zu dem auf diesem Wege rein erhaltenen Decarboxy-tripeptid den Chlor-acetylrest zu, indem wir die Methylenchlorid-Lösungen der Komponenten warm zusammengossen und kurze Zeit zum Sieden erhitzen. Dann wurde Wasser von 40° zugesetzt, durchgeschüttelt, die klare, wäßrige Schicht abgetrennt und die bereits festes Umsetzungsprodukt enthaltende Methylenchlorid-Schicht nach Zusatz von viel Petroläther auf 0° abgekühlt. Das abgesaugte [Chlor-acetyl]-alanyl-leucyl-decarboxy-alanin, das in den meisten organischen Lösungsmitteln in der Kälte schwer löslich ist, läßt sich am besten aus Essigester umkrystallisieren. Feines Krystallpulver vom Schmp. 225°.

0.1359 g Sbst.: 0.0647 g AgCl. — $C_{13}H_{24}O_3N_3Cl$. Ber. Cl 11.60. Gef. Cl 11.78.

Die Umsetzung mit Äthylamin (10 Mol.) in Holzgeist (9 Stdn., 100°) liefert bei der üblichen Aufarbeitung ein schnell erstarrendes Öl, das sich ziemlich leicht in Wasser, schwer in Äther löst und aus Essigester gut umkrystallisiert werden kann. Das [*N*-Äthyl-glycyl]-alanyl-leucyl-decarboxy-alanin stellt dann ein körniges Pulver vom Schmp. 163° dar.

0.1320 g Sbst.: 0.2783 g CO₂, 0.1157 g H₂O.

$C_{18}H_{30}O_3N_4$. Ber. C 57.28, H 9.62. Gef. C 57.50, H 9.81.

Es bildet ein bei 225° schmelzendes, in Wasser und Alkohol leicht lösliches Chlorhydrat und ein schlecht krystallisierendes Pikrat vom unscharfen Schmp. 172—177°.

Ebenso leicht krystallisiert läßt sich das unter gleichen Bedingungen mit Hilfe von Isoamylamin entstehende [*N*-Isoamyl-glycyl]-alanyl-leucyl-decarboxy-alanin fassen. Es ist schwerer löslich in Wasser als die Äthylverbindung, ebenfalls schwer löslich in Äther und kann ebenso gut aus Essigester umkrystallisiert werden. Der Schmelzpunkt liegt bei 150°.

0.1285 g Sbst.: 0.2852 g CO₂, 0.1192 g H₂O.

$C_{18}H_{30}O_3N_4$. Ber. C 60.62, H 10.18. Gef. C 60.53, H 10.38.

Sein in Wasser und Alkohol auch leicht lösliches HCl-Salz schmilzt bei 238°; das Pikrat krystallisiert gut aus Alkohol-Äther, zeigt aber keinen scharfen Schmelzpunkt (80—100°).

442. Deodata Krüger und Erich Tschirch: Die Blaufärbung des „basischen Lanthanacetats“ mit Jod. Eine hochempfindliche Reaktion auf Acetat-Ion.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für physikal. Chemie u. Elektrochemie, Berlin-Dahlem.]
(Eingegangen am 27. September 1929.)

Außer Stärke und einigen ihr nahestehenden Kohlehydraten ist noch eine Reihe anderer Stoffe bekannt, die in kolloider Lösung Jod mit blauer Farbe aufnehmen: Cholsäure¹⁾, Saponarin²⁾, Euxanthinsäure-ester³⁾, zahlreiche Derivate des α - und γ -Pyrons, Xanthon, Flavon, Thio-flavon, 7-Oxy-4-methyl-cumarin, Benzyliden-phthalid⁴⁾, „basisches Lanthan-

¹⁾ Mylius, B. **20**, 683 [1887]; Küster, Ztschr. physikal. Chem. **16**, 156 [1895]; Barger und Field, Journ. chem. Soc. London **101**, 1394 [1912].

²⁾ Barger, Journ. chem. Soc. London **89**, 1210 [1906]; Barger und Field, l. c.

³⁾ Graebe, B. **33**, 3360 [1900]; J. Heyer, Recherches sur la constitution de l'acide euxanthinique, Dissertat. Genf, 1892.

⁴⁾ Barger und Starling, Journ. chem. Soc. London **107**, 411 [1915]; Barger und Eaton, ib. **125**, 2407 [1924].

und Praseodymacetat⁵⁾. Gemeinsam ist allen diesen Stoffen, daß sie kolloide Lösungen bilden; beim Übergang vom kolloiden in den molekular-dispersen Zustand geht auch die Fähigkeit zur Bildung der blauen Lösungen bei Jodzusatz verloren (Saponarin²⁾). Auf Grund der Ergebnisse der quantitativen Untersuchung der Jodaufnahme durch Stärke und einige andere der genannten Stoffe ist man heute fast allgemein der Ansicht, daß die Jodstärke und die anderen, ihr analogen Produkte keine definierten chemischen Verbindungen sind, sondern Adsorptionsverbindungen oder feste Lösungen, wobei zwischen den beiden letzten Möglichkeiten keine scharfe Grenze zu ziehen ist. Der kolloid-disperse Zustand ist jedoch offenbar allein keine hinreichende Bedingung für die Fähigkeit zur Bildung dieser Adsorptionsverbindungen; welche weiteren Voraussetzungen noch erfüllt sein müssen, ist aber bisher noch nicht geklärt. Nach Barger⁴⁾ sind es unter den organischen Stoffen hauptsächlich Pyron-Derivate oder Verbindungen mit gekreuzten konjugierten Doppelbindungen, die die Fähigkeit zur Bildung gefärbter Jodverbindungen besitzen, wobei jedoch Ähnlichkeit der chemischen Konstitution durchaus nicht immer ein ähnliches Verhalten gegen Jod zur Folge hat; auch Bergmann⁶⁾ führt die Bildung der Jodstärke und der blauen Jodverbindungen der Methyl-cycloacetale des Acetols und Acetols, sowie der Acetylstärke auf die Wirkung von Affinitätsresten der Brücken-Sauerstoffatome zurück. Von anderer Seite ist jedoch die Tatsache, daß auch chemisch ganz andere Stoffe, nämlich die unter bestimmten Bedingungen — Fällung einer Acetat-Lösung oder acetat-haltigen Nitrat-Lösung der Erde mit Ammoniak in der Kälte und Auswaschen — erhaltenen Gele oder Sole von „basischem Lanthan-⁷⁾, Praseodym- und Neodym-acetat⁸⁾ blaue bzw. violette Jodverbindungen liefern, als Argument angeführt worden, daß nicht die chemische Konstitution des Adsorbens, sondern sein kolloidchemischer Zustand (micellarer Bau, Dispersität, Quellungsgrad) die Fähigkeit zur Bildung der gefärbten Jodverbindungen und die Nuance ihrer Farbe bedingt. Gerade das Verhalten der basischen Salze des Lanthans weist aber nach den Untersuchungen des Verfassers darauf hin, daß die Fähigkeit zur Bildung der blauen Jodverbindung in diesem Falle an die Gegenwart bestimmter Atomgruppierungen und nicht an einen bestimmten kolloidchemischen Zustand des Adsorbens gebunden ist. Damit ist natürlich nicht ausgeschlossen, daß bei der kolloiden Natur des Adsorbens auch kolloidchemische Einflüsse, namentlich in quantitativer Hinsicht, bei der Jod-Adsorption merkbar sind.

Versetzt man eine nicht zu verdünnte wäßrige Lanthannitrat-Lösung mit einigen Tropfen verd. Jodlösung und verd. Ammoniak — die gelbe Farbe verschwindet dabei unter Umständen vollkommen —, so entsteht ein klares, farbloses Sol von basischem Lanthannitrat⁹⁾, das langsam beim Stehen bei Zimmer-Temperatur, rascher beim Erhitzen, einen rein

⁵⁾ Damour, Compt. rend. Acad. Sciences **43**, 976 [1857].

⁶⁾ Bergmann, B. **57**, 753 [1924]; Bergmann und Ludwig, ib. 961; vergl. auch v. Euler und Bergmann, Kolloid-Ztschr. **31**, 81 [1922].

⁷⁾ Damour, l. c.; Behrens, Arch. néerland. Sciences exact. nat. [2] **6**, 67 [1901]; Biltz, B. **37**, 719 [1904]; Berczeller, Biochem. Ztschr. **84**, 160 [1917]; Lottermoser und Herrmann, Ztschr. physikal. Chem. **122**, 1 [1926]; Lottermoser, Kolloid-Ztschr. **33**, 271 [1923].

⁸⁾ Orlow, Chem.-Ztg. **31**, 45 [1907]; Behrens, l. c.

⁹⁾ Britton, Journ. chem. Soc. London **127**, 2142 [1925].

weißen, flockigen Niederschlag abscheidet. Bei Gegenwart von Acetat-Ion in der Lösung (Zusatz von Na-Acetat) entsteht dagegen unter den gleichen Bedingungen¹⁰⁾ — bei sehr niedrigen Acetat-Konzentrationen erst beim Erwärmen — ein klares, tiefblaues Sol. Irgendwelche besondere Sorgfalt bezüglich der Fällungs-Bedingungen — wie es nach der Vorschrift von Biltz den Anschein hat — ist überflüssig. Die Jodkonzentration ist innerhalb weiter Grenzen qualitativ ohne Einfluß. Die Blaufärbung entwickelt sich auch, und zwar besonders rein, bei niedrigen Jodkonzentrationen, wo auf Zusatz von Ammoniak die gelbe Jodfarbe vollkommen verschwindet, während bei höheren Jodkonzentrationen, wegen Überlagerung der Eigenfarbe des Jodes, grünliche oder olivfarbene Zwischenstufen auftreten. Eine Färbung ist noch sichtbar (bläuliches Rosa), bei einer Jodkonzentration von nur 0.05 Milliäquivalenten im Liter (34.5 mmol/l La^{+++} , 20 mmol/l Acetat), die Empfindlichkeit der „Jod-Lanthan-Reaktion“ ist somit von gleicher Größenordnung wie die Empfindlichkeit der Jod-Stärke-Reaktion.

In Jenaer Glasgefäßen ohne Zusatz von Jodkalium frisch bereitete, alkohol. Jodlösungen geben bei Anwendung geringer Jodmengen denselben Effekt wie wäßrige, mit Zusatz von KJ hergestellte Jodlösungen¹¹⁾. In höheren Konzentrationen bewirkt KJ bei niedrigen Acetat-Konzentrationen eine Vertiefung der Farbe in undurchsichtiges Blauschwarz, bei hohen Acetat-Konzentrationen einen Übergang der Jodfarbe in braun oder gelb¹²⁾. Der Einfluß von KJ auf die Jodfarbe des basischen Lanthanacetats und der Jod-Stärke ist also analog.

Die Fällung mit NH_3 kann ebenso gut wie in der Kälte auch in siedend heißer Lösung erfolgen (selbstverständlich ist für eine Ergänzung des verdampfenden Jodes zu sorgen). Bei Fällung in der Siedehitze entwickelt sich auch noch in sehr verdünnten Acetat-Lösungen (2 mmol/l), die in der Kälte keinen Effekt mehr geben, die Blaufärbung praktisch momentan. Bei niedrigen Acetat-Konzentrationen ist die blaue Farbe sowohl beim Erhitzen, wo unter Entfärbung der Flüssigkeit blaue Flocken ausfallen, als auch beim Stehen in der Kälte, wo sich unter Entfärbung der überstehenden Flüssigkeit langsam ein blauer, voluminöser Niederschlag absetzt, stabil; bei höheren Acetat-Konzentrationen nehmen die beim Erhitzen abgeschiedenen blauen Flocken bald eine braune Farbe an.

Die Reihenfolge des Zusatzes von Jod und NH_3 ist gleichgültig. Die opaleszenten Gemische von $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung, Natriumacetat und NH_3 geben nach mehrtägigem Stehen bei Jodzusatz denselben Effekt wie bei Zusatz von NH_3 zu einer jod-haltigen Mischung¹³⁾.

Die Blaufärbung tritt ebenso wie bei Fällung mit NH_3 auch bei Fällung mit Natronlauge ein, und zwar in beiden Fällen in einem beträchtlichen

¹⁰⁾ Wenn nicht ausdrücklich anders bemerkt, beziehen sich alle Angaben auf ein Gemisch von 1 ccm 5-proz. Lanthannitrat-Lösung (Lanthannitrat, rein, E. de Haen), 2 Tropfen 0.1-n. alkohol. Jodlösung, 0.5 ccm 0.73-n. Ammoniak, Na-Acetat-Lösung + eventuelle sonstige Zusätze + Wasser zu einem Gesamtvolumen von 3.5 ccm ergänzt.

¹¹⁾ Nach Lottermoser und Herrmann ist die Aufnahme von KJ durch basisches Lanthanacetat verschwindend und wird mit steigender Jodkonzentration null.

¹²⁾ vergl. auch Lottermoser und Herrmann.

¹³⁾ Auch Barger und Starling erwähnen, daß das basische Lanthanacetat auch bei langem Stehen die Fähigkeit der Bläuung mit Jod nicht verliert.

Bereich, unabhängig von der zugesetzten Alkalimenge. Sie beginnt erst, nachdem das zur Ausfällung von Lanthanhydroxyd erforderliche p_H ¹⁴⁾ überschritten ist, z. B. bei einem Gemisch mit 28.6 mmol/l La^{+++} und 10 mmol/l Acetat bei einer NH_3 -Konzentration von ca. 3.7 mmol/l; ein erheblicher Überschuß an NH_3 (365 mmol/l) beeinträchtigt die Intensität der Blaufärbung nicht. Bei NaOH nimmt dagegen die Fähigkeit zur Blaufärbung rasch ab, schon ehe die theoretische Menge Alkali erreicht ist; in einem Gemisch mit 28.6 mmol/l La^{+++} , 9.2 mmol/l Acetat und 80 mmol/l NaOH erhält man z. B. anfangs einen hellblauen Niederschlag, dessen Farbe aber bald in ein (beim Stehen in der Kälte stabiles) Gelb übergeht. Dies steht wahrscheinlich in Zusammenhang mit der von Britton¹⁴⁾ und Sadolin¹⁵⁾ beobachteten raschen Zunahme von p_H im letztem Abschnitt der Titration von Lanthannitrat- oder -chlorid-Lösungen mit NaOH.

Die Blaufärbung in acetat-haltigen $La(NO_3)_3$ -Lösungen bei Zusatz von Jod und NH_3 läßt sich beim Erwärmen noch hervorrufen, wenn nur 0.0017 mmol Acetat (0.115 mmol La^{+++}) in 10 ccm zugegen sind, die Lösung also nur $1/6000$ -n. in bezug auf Acetat-Ionen ist, oder erst auf 70 Atome La und 210 Äquivalente NO_3 1 Acetat-Ion kommt. Diese außerordentliche Empfindlichkeit der Reaktion gegenüber einem Ion (Acetat-Ion) in einem sonst nicht elektrolyt-armen Medium bei weitgehender Unabhängigkeit von äußeren Bedingungen spricht gegen einen rein kolloidchemischen Einfluß des Acetat-Ions und für die Annahme, daß die chemische Zusammensetzung des durch NH_3 gefällten Niederschlages, und zwar die Gegenwart von Acetatgruppen in den basischen $La(NO_3)_3$ -Micellen, für den Eintritt der Blaufärbung maßgebend ist. Die Entwicklung der Blaufärbung bis zur maximalen Intensität kann in wenigen Sekunden abgeschlossen sein, aber sich auch über Stunden erstrecken. Ähnliche langsam eintretende Jodfärbungen haben auch Barger und Starling (l. c.) beschrieben. Unter sonst gleichen Umständen steigt die Geschwindigkeit des Eintritts der Blaufärbung und die schließlich erreichte Intensität mit der Acetat-Konzentration; bei einer Acetat-Konzentration unter ca. 4 mmol/l (34.6 mmol/l La^{+++}) entwickelt sich in der Kälte überhaupt keine Blaufärbung mehr.

Wird eine $La(NO_3)_3$ -Lösung erst mit NH_3 gefällt und dann sogleich Natriumacetat und Jodlösung zugesetzt, so ist die Blaufärbung schwächer, als wenn das Acetat bei der Fällung zugegen war, und wenn man zwischen NH_3 - und Acetat-Zusatz einige Zeit, z. B. 30 Min., vergehen läßt, so tritt bei Zusatz von Jod unmittelbar nach dem Zusatz des Acetats zunächst überhaupt keine Färbung ein; die Blaufärbung entwickelt sich dann aber langsam im Verlaufe von Stunden bis praktisch zur normalen Intensität. Läßt man dagegen die 30 Min. nach der Fällung mit NH_3 mit Acetat versetzten Gemische vor Jodzugabe mehrere Stunden stehen, so ruft Jod sofort eine tiefblaue Farbe hervor. Diese Beobachtungen sind am einfachsten so zu deuten, daß das zunächst gefällte basische Nitrat, das zur Jod-Adsorption unfähig ist, im acetat-haltigen Medium langsam Acetatgruppen aufnimmt und dadurch die Fähigkeit zur Jod-Adsorption erlangt.

14) l. c. 9.

15) Ztschr. anorgan. Chem. **160**, 133 [1927].

Die Blaufärbung des „basischen Lanthanacetats“ mit Jod tritt auch in alkoholischer Lösung (mit über 90% Alkohol) ein. Es ist wohl in den stark alkoholischen Lösungen eine Störung merkbar, indem die Geschwindigkeit der Blaufärbung und ihre Intensität mit steigender Alkohol-Konzentration abnimmt und die blaue Farbe beim Stehen bald verblaßt (Jodoform-Geruch!); irgendwelche besonderen Erscheinungen, wie sie bei Stärke beobachtet (Übergang der Jodfarbe über rot in gelb) und im Sinne einer Abhängigkeit der Jodfarbe von der Hydratation gedeutet worden sind, treten nicht auf.

Propionat verhält sich im wesentlichen wie Acetat; keine andere substituierte Essigsäure erteilt dagegen dem aus Lanthannitrat oder -chlorid gefällten basischen Salz die Fähigkeit zur Bildung gefärbter Jodverbindungen, auch nicht bei solchen Konzentrationen des Zusatzes, wo das Aussehen des Gemisches sich sonst in keiner Weise vom acetat-haltigen Gemisch unterscheidet.

Untersucht: Natriumsalze der Monochlor-essigsäure, Monojod-essigsäure, Phenyl-essigsäure, Dimethyl-essigsäure (Isobuttersäure), Buttersäure und Valeriansäure; Amino-essigsäure.

Auch andere organische Anionen geben keinen Effekt¹⁶⁾.

Untersucht: Weinsäure, Citronensäure, Äpfelsäure, Salicylsäure, Benzoesäure. Dazu kommen nach Behrens (l. c.) noch Bernsteinsäure und Ameisensäure. Einige Säuren scheiden aus dem Vergleich von vornherein aus, weil sie mit La schwerlösliche Salze bilden (Oxalsäure, Zimtsäure, Fumarsäure).

Wenn hiermit natürlich noch nicht ausgeschlossen ist, daß sich noch andere organische Anionen finden lassen, deren Gegenwart den Eintritt einer Blaufärbung ermöglicht, so nehmen nach den vorstehenden Ergebnissen Acetat- und Propionat-Ion jedenfalls eine Sonderstellung ein, wie sie bei kolloidchemischen Vorgängen bisher nicht beobachtet wurde.

Nicht minder spezifisch als in bezug auf das Anion des basischen Salzes ist die Fähigkeit der Jod-Adsorption auch in bezug auf das Metall-Ion. Praseodym (Praseodymnitrat, Kahlbaum) gibt unter den gleichen Bedingungen wie Lanthan zwar etwas langsamer, aber sonst eine sehr ähnliche tiefblaue Farbe, und beim Stehen in der Kälte scheiden sich langsam tiefblaue Flocken ab¹⁷⁾. Eine acetat-haltige Samariumnitrat-Lösung (Samariumnitrat, Kahlbaum) bleibt dagegen nach Zusatz von Jod und NH_3 vollkommen farblos. Auch basisches Yttriumacetat gibt nach Orlov (l. c.) keine gefärbten Jodverbindungen. Die Fähigkeit der basischen Acetate zur Jod-Adsorption scheint mithin auf einige wenige, und zwar die am stärksten basischen, seltenen Erden beschränkt zu sein, obwohl auch eine Reihe anderer Metalle Hydroxyd- bzw. basische Acetat-Gele von äußerlich ähnlicher Beschaffenheit liefern.

Der Eintritt der Blaufärbung in acetat-haltigen Lanthannitrat-Jod-Ammoniak-Gemischen ist dagegen nicht an einen bestimmten Dispersitätsgrad des basischen Lanthansalzes gebunden. Sie kann in Gemischen beobachtet werden, die tagelang vollkommen klar bleiben, kann in anderen Fällen einer allmählich auftretenden

¹⁶⁾ Daß das aus Chlorid-, Jodid-, Nitrat- und Sulfat-Lösung gefällte basische Lanthansalz sich mit Jod nicht bläut, hat schon Damour (l. c.) beobachtet.

¹⁷⁾ vergl. auch Behrens, l. c.

Flockung vorausgehen, schließlich aber auch, in Systemen, wo die Flockung durch Zusätze (Alkohol, Elektrolyte in hohen Konzentrationen) stark beschleunigt ist, der Flockung folgen. Die nachträgliche Anfärbung der Flocken kann dieselbe Intensität erreichen wie die Farbe der Sole. Andererseits kann die Blaufärbung in Gegenwart gewisser Elektrolyte ausbleiben, obwohl die Lösung klar oder nahezu klar bleibt.

Beispiele: Die mit sehr wenig NH_3 erhaltenen blauen Sole bleiben tagelang vollkommen klar. Bei hohen NH_3 -Konzentrationen flockt die Gallerte nahezu momentan fast farblos aus, die Flocken färben sich allmählich tiefblau an. In stark alkoholischen Gemischen scheiden sich rasch nahezu farblose Flocken ab, die sich allmählich blau bis blaugrau färben.

Bei steigendem Zusatz von Alkali- oder Erdalkalichloriden oder -nitraten zu den Lanthannitrat-Natriumacetat-Gemischen nimmt die Geschwindigkeit des Eintritts der Blaufärbung immer mehr ab, die Flockungs-Geschwindigkeit immer mehr zu, und es wird der Punkt erreicht, wo das basische Salz zunächst farblos ausflockt und die Flocken sich hernach im Verlaufe von Stunden langsam anfärben.

Fluor-Ionen, Sulfat-Ionen, Aluminium-Ionen — ähnlich dürften sich auch die Ionen anderer seltenen Erden verhalten, deren „basische Acetate“ an sich keine Blaufärbung mit Jod liefern — verhindern die Blaufärbung schon in Konzentrationen, wo in Stunden keine sichtbare Flockung auftritt. Obere Grenze für den Eintritt in einem Gemisch mit 3.24 mmol/l La und 10 mmol/l Acetat bei ca. 1 mmol/l KF, 7 mmol/l K_2SO_4 , 2 mmol/l AlCl_3 . Daher gibt auch das aus Lanthansulfat-Lösung gefällte basische Salz mit Jod keine Färbung.

Diese Beobachtungen sind eine weitere Stütze für die oben aus der Spezifität der Acetat-Wirkung gezogene Folgerung, daß nicht die besondere Kolloidstruktur des basischen Lanthanacetats oder -propionats, sondern die besondere chemische Konfiguration dieser Salze das Adsorptionsvermögen für Jod bedingt. Das Jod-Lanthanacetat scheint somit einen Fall hoch spezifischer Adsorption darzustellen. Die Größe der Jod-Adsorption kann dabei natürlich, wie Lottermoser und Herrmann (l. c.) gezeigt haben, von der Oberflächen-Entwicklung (Alter) der basischen Lanthanacetat-Präparate abhängen. Andere Elektrolyte scheinen die Jod-Reaktionen des basischen Lanthanacetats hauptsächlich in dem Maße zu beeinflussen, wie ihre Anionen oder Kationen zur Bildung schwerlöslicher basischer Salze unter Verdrängung von Acetat- oder Propionat-Gruppen bzw. La- oder Pr-Atomen von der Oberfläche der durch NH_3 gefällten Micellen befähigt sind. Eine Beziehung zwischen der Wirkung verschiedener Elektrolyte, die Blaufärbung des basischen Lanthanacetates mit Jod abzuschwächen, und ihrer Stellung in der lyotropen Reihe ist hier ebenso wenig deutlich wie bei der Jod-Reaktion des Benzoyl- β -methylumbelliferons und Benzyliden-phthalids¹⁸⁾. KJ nimmt auch hier eine Sonderstellung ein; Fluor-Ion verhindert, wie oben angegeben, schon in sehr kleiner Konzentration die Blaufärbung vollständig, NO_3^- und Cl^- in hohen Konzentrationen beeinträchtigen die Blaufärbung annähernd gleich stark; obere Grenze der Wahrnehmbarkeit der Blaufärbung bei einem Gemisch mit 34.6 mmol/l La (NO_3)₃ und 10 mmol/l Acetat bei ca. 0.4 mol/l NO_3^- und ca. 0.35 mol/l Cl^- . Sulfat-Ionen und viele organische Ionen stören die Blaufärbung schon empfindlich, wenn ihre molare Konzentration derjenigen des Acetats nahe kommt. NaCl , LiCl und BaCl_2 sind in äquivalenten Konzen-

¹⁸⁾ Barger und Eaton, l. c.

trationen annähernd gleich wirksam, AlCl_3 und $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$ stören dagegen die Reaktion schon in sehr kleiner Konzentration.

Die analytische Bedeutung der Blaufärbung des basischen Lanthanacetats mit Jod.

Aus den im voranstehenden mitgeteilten Beobachtungen ergeben sich unmittelbar einige Folgerungen über die Anwendbarkeit der Blaufärbung des basischen Lanthanacetats mit Jod 1. als Reaktion auf Lanthan, 2. als Reaktion auf Acetat-Ion.

1. Nachweis von Lanthan mit Hilfe der Jod-Lanthanacetat-Reaktion.

Die Blaufärbung des basischen Lanthanacetats mit Jod bei der von Damour beschriebenen Arbeitsweise — Aufbringen von Jod auf das in der Kälte durch NH_3 aus Lanthanacetat-Lösung gefällte und mit Wasser ausgewaschene basische Acetat — hat als typische Lanthan-Reaktion Eingang in die bekannten Hand- und Lehrbücher der anorganischen und analytischen Chemie gefunden. Einfacher und zuverlässiger ist es natürlich, das basische Salz nicht erst abzufiltrieren und auszuwaschen, sondern eine mit Natriumacetat versetzte Lanthannitrat- oder -chlorid-Lösung direkt mit NH_3 und Jod zu behandeln.

Die auf Lanthan zu prüfende Lösung (1—3 ccm) wird mit 0.5 ccm 1-proz. Natriumacetat-Lösung ($\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$), 1 ccm $1/50$ -n. Jodlösung und einigen Tropfen 1-n. Ammoniak versetzt und, falls in der Kälte keine Blaufärbung eintritt, langsam erwärmt. Bei sehr kleinen Lanthan-Mengen färbt sich das basische Salz mitunter erst nach der Flockung langsam blau an. Liegt das Lanthan als Sulfat vor, so muß es mit Hilfe des entsprechenden Ba-Salzes in Nitrat oder Chlorid verwandelt werden. Ba-Ionen stören noch in erheblicher Konzentration nicht.

Die Empfindlichkeit der Reaktion in bezug auf La^{+++} ist ziemlich gering. Unter den oben angegebenen Bedingungen lassen sich noch 2—3 mg La^{+++} erkennen. Der Wert der Reaktion wird ferner dadurch beschränkt¹⁹⁾, daß Praseodym sich ebenso verhält wie Lanthan, und daß auch solche Erden, deren basische Acetate selbst kein Jod adsorbieren, die Bildung des blauen Jod-Lanthanacetats empfindlich stören.

2. Nachweis von Acetat-Ion mit Hilfe der Jod-Lanthanacetat-Reaktion.

Die Jod-Lanthanacetat-Reaktion gestattet, Acetat-Ion neben einem beliebigen Überschuß anorganischer Ionen (NO_3' , Cl' , Br' , J' , SO_4'' , PO_4''') mit einer von keiner bekannten Essigsäure-Reaktion erreichten Empfindlichkeit nachzuweisen.

Die auf Essigsäure zu prüfende, neutrale Lösung (1—3 ccm) wird mit 1 ccm 5-proz. Lanthannitrat-Lösung, 1 ccm $1/50$ -n. Jodlösung und einigen Tropfen 1-n. Ammoniak versetzt und, wenn in der Kälte keine Blaufärbung eintritt, langsam bis nahe zum Sieden erwärmt. Bei Gegenwart von Acetat-Ion entsteht erst ein blaues Sol, dann scheiden sich blaue oder blauviolette Flocken ab. Empfindlichkeit: ca. 0.1 mg Essigsäure.

NO_3' , Cl' , Br' , J' verhindern auch in 30—40-fachem Überschuß die Erkennung kleiner Essigsäure-Mengen nicht, wenn auch die Intensität der

¹⁹⁾ R. J. Meyer, Ztschr. anorgan. Chem. **33**, 31 [1903].

Blaufärbung geschwächt ist, bei noch größerem Überschuß kann man die relativ leichte Löslichkeit des Natriumacetats in absol. Alkohol benutzen, um Acetat-Ion auf Kosten von NO_3' , Cl' usw. so weit anzureichern, daß sein Nachweis einwandfrei geführt werden kann. SO_4'' und PO_4''' werden mittels $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ entfernt; $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ in nicht zu großem Überschuß stört die Jod-Reaktion nicht.

Ungünstiger liegen die Verhältnisse, wenn das Acetat-Ion, zumal in sehr kleiner Menge, neben einem großen Überschuß anderer organischer Anionen vorliegt. In den Fällen, wo die Art der anderen Anionen annähernd bekannt ist, bietet sich jedoch auch hier häufig die Möglichkeit, die anderen Anionen durch einfache Operationen (Wasserdampf-Destillation, Oxydation, Fällungsverfahren) der Hauptmenge nach abzutrennen, so daß sich die Jod-Lanthanacetat-Reaktion ohne Störung anwenden läßt. Ein Nachweis der Essigsäure neben Propionsäure und eine Unterscheidung von dieser ist allerdings auf diesem Wege nicht möglich und kann nur mikrochemisch, mit Hilfe der Natrium-uranylacetat-Reaktion, bewerkstelligt werden²⁰).

Zusammenfassung.

Das aus Lanthannitrat- oder -chlorid-Lösung durch Alkali gefällte basische Lanthan-salz hat nur bei Gegenwart von Acetat- oder Propionat-Ion die Fähigkeit zur Bildung gefärbter Jodverbindungen. Die „Jod-Lanthan-Reaktion“ ist eine hochempfindliche Reaktion auf Acetat- oder Propionat-Ion.

Die Bildung der blauen Jodverbindung scheint nicht an einen bestimmten kolloid-chemischen Zustand der basischen Salze, sondern an eine bestimmte, dem basischen Acetat und Propionat eigentümliche Atomgruppierung gebunden zu sein.

Unter den seltenen Erden liefern nur die am stärksten basischen — Lanthan, Praseodym und Neodym — gefärbte Jodverbindungen; auch in bezug auf das Kation besteht also eine deutliche Spezifität.

Die Anwendung der „Jod-Lanthan-Reaktion“ a) zum Nachweis des Lanthans, b) zum Nachweis der Essigsäure wird besprochen.

Für freundliche Durchsicht der Arbeit sprechen wir Hrn. Prof. Freundlich unsern herzlichen Dank aus.

443. Max Bergmann und Werner Freudenberg: Über Gentiobial und die Ringstruktur des Glucals. (13. Mitteilung über die ungesättigten Reduktionsprodukte der Zuckerarten).

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Leder-Forschung in Dresden.]

(Eingegangen am 4. Oktober 1929.)

Die Doppelbindung des Triacetyl-glucals und des freien Glucals sitzt zwischen den Kohlenstoffatomen 1 und 2. Dies ist bewiesen durch die Ozon-Oxydation von Triacetyl-glucal zu Acetyl-arabinose¹⁾, durch die Umwandlung von Triacetyl-glucal-dibromid in Glucosazon¹⁾ und durch die Oxydation von freiem Glucal zu Mannose²⁾. Jedoch sagt keiner von diesen Versuchen etwas aus über die Spannweite der Sauerstoff-Brücke, die am Kohlenstoff 1

²⁰) vergl. D. Krüger und E. Tschirch, Mikrochemie, im Druck; Pharmaz.-Ztg. 1929, Nr. 69.

¹⁾ E. Fischer, M. Bergmann und H. Schotte, B. 53, 509 [1920].

²⁾ M. Bergmann und H. Schotte, B. 54, 440 [1921].