

Die nunmehr aldehyd-freien Äther-Säuren wurden destilliert und gaben 0.2 g Vorlauf, Sdp.₁ bis 80° und 1.2 g Destillat, Sdp.₁ bis ca. 130°, das sofort erstarrte. Daraus konnte durch Umkrystallisieren aus Benzol sofort reine Brenzschleimsäure gewonnen werden: 0.5 g, Schmp. 130–131° (korrig.); synthet. Derivat und Mischprobe genau gleich. Aus der Benzol-Mutterlauge wurde durch vorsichtigen Zusatz von Benzin, verbunden mit fraktionierter Destillation, noch eine weitere Menge Brenzschleimsäure abgeschieden. Zum Schluß blieben noch 0.3 g aus der Mutterlauge, die starken Geruch nach Phenyl-essigsäure zeigten und auf diese Säure geprüft werden sollen, welche sich dann auch in den pentan-löslichen Säuren finden könnte.

Übersicht der Ausbeuten.

Aus 100 kg frisch gerösteter Cichorie wurden erhalten:

- ca. 7000 g Wasser,
- „ 700 g Essigsäure,
- „ 2.2 g höhere Säuren, außer ganz wasser-löslichen, Sdp.₂ bis 150°,
- „ 11 g Palmitinsäure (nur unvollständig im Destillat),
- „ 3 g Acetaldehyd,
- „ 2 g Methylalkohol,
- „ 153 g Furfurol,
- „ 4 g Aldehyde, Sdp.₁₃ 60°—Sdp.₁ 60°,
- „ 21 g „ Sdp.₁ bis 150° (zur Hauptsache 5-[Oxy-methyl]-furfurol),
- „ 200 g [Oxy-methyl]-furfurol (nur unvollständig im Destillat),
- „ 2 g Phenole (roh),
- „ 11.3 g Furfuralkohol,
- „ 2 g 5-Acetyl-furan,
- „ 15 g Milchsäure (nur unvollständig im Destillat),
- „ 2 g Brenztraubensäure,
- „ 2.1 g pentan-lösliches Neutralöl, Sdp.₁ bis 150°.

N- und S-haltige Körper fehlen.

122. Deodata Krüger und Erich Tschirch: Die gefärbten Jodverbindungen basischer Salze seltener Erden. Ein Beitrag zum Jod-Stärke-Problem (II. Mitteil.).

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für physikal. Chemie u. Elektrochemie, Berlin-Dahlem.]
(Eingegangen am 22. Februar 1930.)

Die in einer früheren Mitteilung¹⁾ beschriebenen Beobachtungen hatten uns zu dem Schlusse geführt, daß die Fähigkeit des basischen Lanthanacetats zur Bildung blauer Jodverbindungen nicht durch den kolloid-chemischen Zustand des Adsorbens bedingt, sondern an spezielle chemische Voraussetzungen (Gegenwart bestimmter organischer Anionen in den basischen Teilchen) gebunden ist. Im folgenden soll nun über weitere Versuche am basischen Lanthanacetat und an ähnlichen basischen Salzen des Lanthans und anderer seltener Erden berichtet werden, die darauf hinweisen, daß auch die Nuance der Jodfarbe nicht vom Dispersitätsgrad, sondern von hochspezifischen strukturellen Einflüssen abhängt.

¹⁾ D. Krüger u. E. Tschirch, B. 62, 2776 [1929].

Unter geeigneten Bedingungen lassen sich bei bestimmten basischen Salzen seltener Erden, wie sie aus jodhaltiger Nitrat-Lösung bei Gegenwart organischer Alkalisalze gefällt werden, sämtliche bei der Jod-Stärke angebotenen Färbungen — gelb, braun, rot, violett, blau — in großer Intensität und unter Umständen von beträchtlicher Haltbarkeit beobachten. Diese Analogie der äußeren Erscheinungen legt den Versuch nahe, trotz der verschiedenen chemischen Natur der Adsorbenzien, die Jodfarben der Jod-Stärke und der basischen Salze auf einheitlicher Grundlage zu erklären, und die Erfahrungen bei den basischen Salzen auch bei der Diskussion des Jod-Stärke-Problems heranzuziehen.

Die Bedingungen, unter denen sich bei den basischen Salzen seltener Erden nicht blaue, sondern gelbe, braune, rote oder violette Jodfarben erzielen lassen, sind: 1. Zusatz bestimmter organischer Ionen zu einer jod- und acetat-haltigen Lanthannitrat-Lösung vor der Fällung mit Ammoniak. Auch $KJ^2)$ oder ein großer Acetat-Überschuß¹⁾ bewirken unter Umständen einen Umschlag der blauen Jodfarbe des basischen Lanthanacetats in braun oder gelb. 2. Ersatz des Acetat-Ions durch bestimmte andere organische Ionen.

1. Der Einfluß anderer Salze auf die Jodfarbe des basischen Lanthanacetats: Eine allgemeine Elektrolyt-Wirkung auf die Farbe des aus Jod und Na-Acetat enthaltender Lanthannitrat-Lösung durch Ammoniak gefällten basischen Salzes besteht nicht. Alkali- oder Erdalkalinitratre, -chloride oder -bromide lassen z. B. bis zu hohen Konzentrationen die Jodfarbe rein blau; nur die Geschwindigkeit, mit der die Jodreaktion eintritt, und die schließlich erreichte Intensität der Blaufärbung nimmt mit steigender Konzentration dieser Salze immer mehr ab. Einige andere Ionen (F^- , SO_4^{2-}) unterdrücken die Jodreaktion des basischen Lanthanacetats schon in kleinen Konzentrationen, ohne die Nuance der Jodfarbe zu beeinflussen. Bestimmte organische Ionen, deren Gegenwart allein (in Abwesenheit von Acetat-Ion) dem aus Lanthannitrat-Lösung durch Ammoniak gefällten basischen Salz entweder überhaupt nicht die Fähigkeit zur Bildung gefärbter Jodverbindungen erteilt (*i*-Butyrat) oder zu einer blauen Jodfarbe führen würde (Propionat), wirken jedoch bei gleichzeitiger Gegenwart von Acetat-Ion dahin, daß statt der Blaufärbung intensiv gelbe³⁾, braune, rote oder violette Färbungen mit allen Zwischentönen auftreten. Die Nuance und Haltbarkeit der Färbungen hängt von der Art und Konzentration des Zusatzes ab: Bei relativ geringer Konzentration geht die Farbe ziemlich schnell, noch in den klaren Solen, in das bei alleiniger Gegenwart von Acetat beobachtete Blau über; bei hohen Konzentrationen des fremden Salzes bleiben die gelben, braunen oder rötlichen Farben auch während der Trübung und Flockung erhalten. Die Wirkung anderer Anionen auf die Jodfarbe der acetat-haltigen Systeme ist durchaus spezifisch; während z. B. in gleicher molekularer Konzentration *n*-Butyrat die Färbung des basischen Lanthanacetats mit Jod fast vollständig unterdrückt (nur schwache Gelbfärbung), treten in Gegenwart von *i*-Butyrat intensive

²⁾ Lottermoser u. Herrmann, Ztschr. physikal. Chem. 122, 1 [1926].

³⁾ Die Jodkonzentration war bei allen Versuchen so gering, daß die gelbe Eigenfarbe des Jods auf NH_3 -Zusatz vollständig verschwindet.

Purpurtöne auf. Auffallende Unterschiede sind auch in Gegenwart der verschiedenen Chlor-essigsäuren zu beobachten (vergl. Tabelle 1).

Tabelle 1.

Einfluß anderer organischer Anionen auf die Jodfarbe des basischen Lanthanacetats.

Na-Salz des Anions	Konzentration des Anions			
	16—17 mmol/l		8—10 mmol/l	
	sofort	am nächsten Morgen	sofort	am nächsten Morgen
Propionat	klares, tiefes Purpur	rotviolett, kaum abgesetzt	tief rotviolett → violett	violett, kaum abgesetzt
<i>i</i> -Butyrat	klares, tiefes Purpur → rot- violett	rotviolette Flocken, kaum abgesetzt	tief rotviolett → blauviolett	blau
<i>n</i> -Butyrat	hellgelb, trüb		hellgelb, klar	
<i>n</i> -Valerianat	schwach gelb- lich, trüb	gelbliche Flocken	schwach gelb- lich, trüb	gelbliche Flocken
<i>i</i> -Valerianat	schwach gelb- lich, trüb	ganz schwach hellblau aus- geflockt	klar, schwach gelblich	noch fast klar, hellblau
Jod-acetat ⁴⁾	hellgelb, etwas trüb, flockt bald gelbbraun	gelbbraune Flocken	gelbbraun → rotbraun (et- was trüb)	blaugraue Flocken
Monochlor-acetat	fast sofort gelb- liche Trübung	weiße Flocken	klar, hellgelb	kaum abgesetzt, farblos (schwach rosa Stich?)
Dichlor-acetat	ziemlich halt- bare rot-rot- violette Zwischenstufen	tief und rein blau	in ca. 10 Min. über rötliche Zwischenstufen in rein blau	tief und rein blau
Trichlor-acetat	fast sofort tief rein blau	„		
Tribrom-acetat	„	„		
<i>p</i> -Toluol-sulfonat	klar; gelb → vio- lettbraun → violett. In ca. 1 Stde. violett- blau	tief blau	tief purpurrot; beständig (Konzentrat. 13 mmol/l)	

Die Acetat-Konzentration betrug für sämtliche, in der Tabelle zusammengestellten Versuche 9.2 mmol/l, die Lanthan-Konzentration 32.4 mmol/l, die Jod-Konzentration (alkohol. Jodlösung ohne KJ-Zusatz) 2 mmol/l, die Ammoniak-Konzentration 34.4 mmol/l.

Die Unterschiede zwischen der Wirkung der einzelnen Anionen, z. B. *n*- und *i*-Buttersäure oder Mono-, Di- und Trichlor-essigsäure sind nicht an eine bestimmte Konzentration an La, J, NH₃ oder Acetat gebunden.

⁴⁾ Konzentrat. 22.8 und 11.4 mmol/l.

In Gemischen von Acetat und Propionat liegt das Optimum der Rotfärbung bei einem höheren Acetat-Gehalt als dem Verhältnis 1 : 1 entspricht; die Nuance der Rotfärbung bei dem Verhältnis 1 : 1 ist von der J- und La-Konzentration, sowie von der Gesamtkonzentration an Acetat + Propionat innerhalb beträchtlicher Grenzen unabhängig. Der rötende Einfluß von *i*-Butyrat auf das basische Acetat macht sich auch dann geltend, wenn das *i*-Butyrat erst längere Zeit nach der Fällung des basischen Lanthanacetats zugesetzt worden ist, wofern man nur mit der Jodzugabe wieder etwas wartet.

Es besteht kaum ein Unterschied in der Färbung, wenn das Jod vor oder unmittelbar nach der Fällung der Acetat (9.2 mmol/l) und *i*-Butyrat (16.6 mmol/l) enthaltenden Lanthannitrat-Lösung mit Ammoniak zugesetzt wird. Erfolgt der Jodzusatz 1 Stde. oder 20 Stdn. nach der Fällung der acetat-haltigen Lösung mit Ammoniak (Zusatz des *i*-Butyrats vor oder 1 Stde. nach dem Ammoniak), so entwickelt sich die Farbe langsam über gelb in rotbraun. Am nächsten Morgen sind sämtliche Gemische rotviolett, mit nur geringen Unterschieden in der Intensität und Nuance der Färbung. Die Fähigkeit zur Rotfärbung geht also beim „Altern“ des basischen Salzes nicht verloren.

Bei nachträglichem Zusatz von *n*- oder *i*-Butyrat (16.6 mmol/l) zu einer mit Ammoniak gefällten, Jod und Acetat enthaltenden Lanthannitrat-Lösung, in der sich bereits die normale Blaufärbung des basischen Lanthanacetats entwickelt hat, ändert sich diese Farbe auch bei längerem Stehen weder in der Intensität noch in der Nuance.

2. Die Änderung der Jodfarbe beim Ersatz des Acetat-Ions durch andere organische Anionen und des Lanthans durch andere seltene Erden.

a) Von den Anionen der homologen Fettsäuren erteilen nur Acetat- und Propionat-Ion dem aus Lanthannitrat durch Ammoniak gefällten basischen Salz die Fähigkeit zur Bildung blauer Jodverbindungen, und zwar in weiten Grenzen unabhängig von den Fällungs-Bedingungen¹⁾. In Gegenwart von *n*-Butyrat-Ion in Konzentrationen (5.3 mmol/l), wo bei Acetat-Ion praktisch momentan eine tiefblaue Färbung auftritt, werden nur klare, ganz schwach hellgelbe Lösungen erhalten, bei höherer *n*-Butyrat-Konzentration (11 mmol/l) entstehen gelbbraune Lösungen, aus denen sich bald gelbbraune Flocken abscheiden. In Gegenwart von *i*-Butyrat entstehen bis zu den höchsten Konzentrationen klare, vollkommen farblose Gallerten, in Gegenwart von *n*-Valerianat (8 und 16.6 mmol/l) scheiden sich rasch citronengelbe Flocken ab. *i*-Valerianat-haltige Gemische mit 8 mmol/l Valerianat sind klar und vollkommen farblos, bei höheren Valerianat-Konzentrationen (16.6 mmol/l) flocken sie bald schwach gelblich aus. Das in Gegenwart von Caproat gefällte basische Salz hat nur noch einen ganz schwach gelblichen Stich; bei höheren Caproat-Konzentrationen (z. B. 17 mmol/l) sind die Gemische schon ohne NH₃-Zusatz trüb und flocken bald reinweiß aus. Na-Önanthat (C₇) und Na-Caprylat (C₉) geben mit Lanthannitrat-Lösung ohne Ammoniak-Zusatz dicke, weiße Niederschläge.

In unserer früheren Mitteilung (l. c., S. 2780) war eine Reihe organischer Anionen aufgeführt, deren Gegenwart dem aus Lanthannitrat-Lösung durch Ammoniak gefällten basischen Salz nicht die Fähigkeit zur Bildung blauer Jodverbindungen erteilt, darunter auch Benzoat. Hierzu ist Folgendes nachzutragen: Wird eine mit Na-Benzoeat und etwas Jod versetzte Lanthannitrat-Lösung mit Ammoniak gefällt, so entwickeln sich bräunliche Färbungen, die in einem gewissen Bereich der Benzoat- und Ammoniak-

Konzentrationen auch eine blauschwarze Nuance annehmen können, aber sowohl bei längerem Stehen in der Kälte, als auch beim Erhitzen verblassen. Die in den meisten Fällen abweichende Farbe der Jodverbindungen der basischen Benzoate hatte uns veranlaßt, sie in unserer ersten, den blauen Jodverbindungen gewidmeten Mitteilung unerwähnt zu lassen. Ihre Vergänglichkeit beim Stehen in der Kälte beruht übrigens nicht auf zeitlichen Umwandlungen der basischen Teilchen, sondern auf einem allmählichen Verbrauch des Jodes; bei erneutem Jodzusatze zu den durch Stehen entfärbten, weißlich-trüben Gemischen kehrt die frühere Farbe zurück. In den durch Erhitzen entfärbten Lösungen kehrt bei erneuter Jodzugabe die Farbe nicht mit der ursprünglichen Intensität und Nuance wieder.

Bei den Homologen der Benzoesäure wiederholt sich nun die in der Fettsäure-Reihe angetroffene Empfindlichkeit der Jodreaktion gegenüber geringfügigen Änderungen in der Konstitution der zugesetzten Anionen. *p*-Toluylsäure*), als Na-Salz der jodhaltigen Lanthannitrat-Lösung vor der Fällung mit Ammoniak zugesetzt, ergibt tiefbraune Färbungen, die aber keine blaue Nuance mehr erreichen, die *m*-Säure*) schwächere goldbraune, die *o*-Säure*) nur noch hell citronengelbe Lösungen oder — bei höherer Toluylat-Konzentration — Flocken. Das in Gegenwart von α -Toluylat (Phenyl-acetat) aus jodhaltiger Lanthannitrat-Lösung gefällte basische Salz, ist, wie früher¹⁾ angegeben, praktisch farblos (bei hoher Phenyl-acetat-Konzentration ganz schwach gelb).

b) Die Jodfarbe basischer Salze anderer seltener Erden: In unserer früheren Mitteilung (l. c., S. 2780) war angegeben worden, daß „Praseodym (Praseodymnitrat, Kahlbaum) unter den gleichen Bedingungen wie Lanthan zwar etwas langsamer, aber sonst eine sehr ähnliche, tief blaue Farbe gibt⁵⁾.“ Diese Beobachtung hat sich bei Wiederholung der Versuche mit reinem Praseodymnitrat⁶⁾ nicht bestätigt: das basische Acetat des reinen Praseodyms färbt sich mit Jod nicht blau. Ebenso bleiben nach Zusatz von Jod und Ammoniak farblos acetat-haltige Lösungen von Neodymnitrat, Samariumnitrat⁶⁾, Europiumnitrat⁷⁾, Yttrium- und Erbiumnitrat (unreine, von de Haen als „chem. rein“ bezogene Präparate); die Gemische waren 2-millimolar an Jod, 34.4-millimolar an Ammoniak, 9.2-millimolar an Acetat und 1.25-proz. am Hexahydrat des Nitrats der seltenen Erde. Die Fähigkeit der basischen Acetate zur Bildung blauer oder überhaupt gefärbter Jodverbindungen scheint somit auf das Lanthan beschränkt zu sein. Auch die basischen Propionate des Neodyms, Praseodyms und Samariums färben sich mit Jod nicht.

Dagegen ist das Auftreten gefärbter Jodverbindungen der basischen Benzoate nicht auf das Lanthan beschränkt. Die Intensität der

⁵⁾ vergl. auch Orlow, Chem.-Ztg. 31, 45 [1907].

^{*}) Präparate von Dr. Fraenkel & Dr. Landau, aus Wasser umkrystallisiert.

⁶⁾ Für die liebenswürdige Überlassung von reinem Praseodym- und Neodymnitrat und Samariumoxyd möchten wir Hrn. Prof. D'Ans (Deutsche-Gasglühlicht-Auer-Gesellschaft) auch an dieser Stelle herzlich danken.

⁷⁾ Für die Überlassung dieses wertvollen Präparates (von Prof. Urbain) sind wir Hrn. Prof. Freundlich zu großem Dank verpflichtet.

Jodfarbe nimmt jedoch mit steigender Ordnungszahl der seltenen Erde ab, und die Nuance der Jodfarbe geht in ein wenig charakteristisches Gelb über.

In Gemischen von Lanthan mit anderen seltenen Erden (Nitraten) ist die Blaufärbung des basischen Lanthanacetats schon bei relativ kleinen Konzentrationen der anderen Erde erheblich gestört. Die Störung scheint in der Reihenfolge Pr → Nd → Sm zuzunehmen. Gemische mit 0.3 ccm 5-proz. Samariumnitrat-Lösung und 1 ccm 5-proz. Lanthannitrat-Lösung auf 4 ccm Gesamtvolumen (9.2 mmol/l Acetat, 2 mmol/l Jod, 34.4 mmol/l Ammoniak) bleiben farblos, entsprechende Gemische mit 0.3 ccm 5-proz. Praseodymnitrat-Lösung färben sich allmählich noch ziemlich intensiv blau an⁸⁾. Bei kleineren Mengen der zugesetzten anderen Erde fällt es auf, daß die Geschwindigkeit der Entwicklung der Blaufärbung stark herabgesetzt ist, auch wenn die schließlich erreichte Intensität sich kaum von derjenigen ausschließlich Lanthan enthaltender Gemische unterscheidet. Nachträglicher Zusatz von Sm(NO₃)₃ zum blauen Sol des basischen La-Acetats beeinflußt die Blaufärbung nicht.

Die Ursache der verschiedenen Jodfarben.

Die äußeren Analogien der Jodfarben der basischen Salze seltener Erden und der Jod-Stärke, sowohl in bezug auf die überhaupt eintretenden Färbungen als auch in bezug auf die kontinuierlichen Übergänge zwischen diesen, legen den Versuch nahe, beide Erscheinungen auf einheitlicher Grundlage zu erklären.

Einen Versuch in dieser Richtung hat Berczeller⁹⁾ gemacht, dem sich Lottermoser und Herrmann¹⁰⁾ im wesentlichen anschlossen. Diese Autoren haben bereits beobachtet, daß Jod-Lanthanacetat, ebenso wie Jod-Stärke, auch in einer roten, braunen und gelben Modifikation auftreten kann; sie erhielten die rote und blaue Jodfarbe durch verschiedenes „Altern“ ihrer nach Biltz durch Fällung von Lanthanacetat-Lösungen mit NH₃ und Auswaschen (der Acetat-Gehalt war also nicht definiert) hergestellten Präparate und setzten sie in Parallele zu den Farbänderungen, die Goldsole mit fallendem Dispersitätsgrade durchlaufen. Als farbbestimmendes Kolloid wird dabei der Adsorptionskomplex Jod-Lanthanacetat betrachtet. In ähnlicher Weise hat Berczeller auch die bekannten Farbübergänge der Jod-Stärke¹¹⁾ auf Änderungen des Dispersitätsgrades der Jod-Stärke-Micellen zurückgeführt¹²⁾. Eine Ausnahme macht allerdings nach Lottermoser und Herrmann beim basischen Lanthanacetat das Gelb, weil es bei Gelen mit kleiner Oberfläche (in Gegenwart von viel KJ) auftritt. Die Annahme einer solchen Beziehung zwischen Jodfarbe und Dispersität des Adsorptionskomplexes vermag aber überhaupt nicht, der Gesamtheit der Erscheinungen beim basischen Lanthanacetat gerecht zu werden, nämlich 1. dem Einfluß anderer Salze auf die Jodfarbe des basischen Lanthanacetats, 2. der Verschiebung der Jodfarbe beim Ersatz des

⁸⁾ Nach diesen Erfahrungen muß das Praseodymnitrat von Kahlbaum über 50% Lanthan enthalten haben! ⁹⁾ Biochem. Ztschr. 84, 160 [1917].

¹⁰⁾ Ztschr. physikal. Chem. 122, 1 [1926].

¹¹⁾ Literatur vergl. Samec, Kolloidchemie der Stärke, 1927.

¹²⁾ Biochem. Ztschr. 84, 160 [1917].

Acetat-Ions durch andere organische Anionen, 3. den in manchen Systemen eintretenden zeitlichen Farbänderungen.

1. Ein Parallelismus zwischen der Wirkung von Neutralsalzen auf die Flockung und auf die Färbung des basischen Lanthanacetats besteht nicht. Zusatz von Neutralsalzen erhöht stets die Flockungs-Geschwindigkeit des durch NH_3 gefällten basischen Salzes. Einige Salze (Chloride und Nitrate der Alkalien und Erdalkalien) lassen aber bis zu hohen Konzentrationen, wo die Flockung fast sofort erfolgt, die Jodfarbe unverändert rein blau, während andere Salze (vergl. Tabelle 1) eine Verschiebung der Jodfarbe in braun, gelb oder rot schon in Konzentrationen bewirken, wo im Laufe von 24 Stdn. kein merkliches Absitzen eintritt. Auch durch Veränderung der NH_3 -Konzentration (Gemische mit 28.6 mmol/l La^{+++} , 10 mmol/l Acetat, 4–400 mmol/l NH_3) läßt sich die Flockungs-Geschwindigkeit zwischen tagelang völlig klar bleibenden Solen und praktisch momentan farblos flockenden Gallerten, die sich dann nachträglich anfärben, variieren; die Jodfarbe ist hierbei stets rein blau.

2. In der Reihe Acetat \rightarrow *n*-Butyrat oder Benzoat \rightarrow Toluylat nimmt die Flockungs-Geschwindigkeit der basischen Salze zu, die Jodfarbe geht aber von blau in gelb über, ändert sich also in entgegengesetzter Richtung, als die Theorie von Berczeller erwarten läßt.

3. Nach Zusatz von NH_3 zu einem Gemisch von Lanthannitrat-Lösung, Na-Acetat und Jod nimmt die Dispersität des kolloiden basischen Salzes mit der Zeit allmählich bis zur sichtbaren Trübung und schließlich Flockung und Absitzen zu; die Jodfarbe ist hierbei im allgemeinen durchweg rein blau, von einem bisweilen erkennbaren, nur Bruchteile von Sekunden dauernden, schwach blaurötlichen Anfangs-Stadium abgesehen (s. w. u.). In Gegenwart gewisser Salze (vergl. Tabelle 1) lassen sich allerdings die von der Theorie von Berczeller geforderten gelben und roten „Vorstufen“ der Blaufärbung, die hochdisperssem Jod-Lanthanacetat entsprechen sollen, in der richtigen Reihenfolge beobachten; sie gewinnen aber mit steigender Salz-Konzentration immer mehr an Intensität und Dauer, und das Blau wird schließlich überhaupt nicht mehr erreicht, obgleich mit steigender Salz-Konzentration die Flockungs-Geschwindigkeit zunimmt, also das Blau begünstigt sein sollte. Schließlich sind die zeitlichen Änderungen der Jodfarbe auch nicht auf Systeme beschränkt, die sich im Übergang klares Sol \rightarrow trübes Sol \rightarrow deutlich ausflockendes Sol befinden; bereits vollständig ausgeflocktes basisches Lanthanacetat kann nachträglich seine Farbe sowohl von braun in blau als auch im umgekehrten Sinne, von blau in gelbbraun oder von blau in rosa, ändern. Auch die Rotfärbung ist vom Flockungs-Zustand des basischen Salzes unabhängig.

Beispiele: Gemische mit 32.4 mmol/l La , 20 mmol/l Acetat, 2 mval/l J, 100 mmol/l Ammoniak flocken beim Erhitzen tief blau aus, die Farbe geht aber bald über braunviolett in gelbbraun über. — Gemische mit 32.4 mmol/l La , 10 mmol/l Acetat, 2 mval/l J, 100 mmol/l Ammoniak und 400 mmol/l KJ flocken fast momentan bräunlich aus, die Farbe geht allmählich in blauschwarz über.

Beim Erhitzen roter Systeme, z. B. Gemischen mit 32.4 mmol/l La , je 8 mmol/l Acetat und Propionat, 34.4 mmol/l Ammoniak und 2 mval/l J bis zum Sieden verblaßt die Rotfärbung allmählich infolge Verdampfen des Jodes, kehrt aber nach erneutem Jodzusatz zurück. — Bei Gegenwart von Natriumnitrat in hohen Konzentrationen (900 mmol/l!) flockt das basische Salz fast momentan farblos aus, und die Flocken färben sich allmählich rein rot an.

Weder bezüglich der langsamen zeitlichen Dispersitäts-Abnahme in demselben System beim Stehen in der Kälte noch bezüglich der Dispersitäts-Abnahme unter dem Einfluß steigender Elektrolyt-Konzentrationen besteht also der von Berczeller geforderte Parallelismus zwischen Jodfarbe und Dispersität des Adsorptionskomplexes. Übrigens kann nach Samec¹⁴⁾ auch die Verschiedenheit im Jodaufnahme-Vermögen, der einzelnen, durch die verschiedene Jodfarbe charakterisierten Stärkesubstanzen durch den Dispersitätsgrad des Adsorptionskomplexes allein nicht bedingt sein. Bei den basischen Lanthansalzen ist diese Unabhängigkeit vom Dispersitätsgrade jedoch augenfälliger als bei der Stärke, da sich bei ersteren wegen ihrer geringeren Hydrophilie die Teilchen-Vergrößerung leicht, z. B. schon durch bloßes Stehenlassen, bis zur sichtbaren Flockung steigern läßt.

Die Tatsache, daß die Flockung des basischen Lanthanacetats — sei es durch längeres Stehen in der Kälte, durch Erhitzen oder durch Zusatz gewisser Elektrolyte — im allgemeinen die Jodfarbe unverändert läßt, spricht auch gegen die Annahme von Lange¹³⁾, daß die Jodfarbe der Jodstärke vom Lösungszustand des Adsorptionskomplexes im Sinne der Hydratation der Teilchen bedingt ist. Für Jod-Stärke hat sich schon Samec gegen die Langesche Hypothese ausgesprochen: das Amylopektin behält trotz Abfall der Hydratation durch Erhitzen seine Jodfarbe bei.

Es fragt sich nun, ob eine der bei Jod-Stärke aufgestellten Theorien, die allein das in verschiedenen Zuständen befindliche Jod als farbestimmend betrachtet, sämtliche Beobachtungen am basischen Lanthanacetat und den anderen basischen Salzen befriedigend erklären kann bzw. ob diese Beobachtungen zugunsten einer dieser Theorien sprechen.

Harrison¹⁴⁾ hat zuerst auf die Analogie zwischen den Farben der Jod-Stärke und den Farben von Goldsolen hingewiesen, aber nicht wie Berczeller den Adsorptionskomplex Stärke + Jod, sondern das Jod allein als dasjenige Kolloid betrachtet, dessen Dispersitätsgrad die Farbe verursacht; die Stärke soll dabei als Schutzkolloid wirken. Harrison glaubt, solche Jodsole, die allerdings sehr instabil waren, gewonnen zu haben; durch arabisches Gummi, Stärke etc. geschützte Jodsole sind dann später von Fouard¹⁵⁾, sowie von Chandler und Miller¹⁶⁾ beschrieben worden. Harrison stützt seine Auffassung der Jod-Stärke-Färbung auf Beobachtungen über die Farbübergänge gelb → rot → blau oder umgekehrt, die man durch Zusatz von Salzen, durch Erhitzen wäßriger Stärke-Lösungen oder durch Zusatz von Wasser zu einer alkohol. Jod-Stärke-Lösung erzielen kann; auf andere Probleme der Jod-Stärke-Reaktion, z. B. auf die Frage, welche Eigenschaften die einzelnen Stärke-Komponenten befähigt, das Jod in roter bzw. blauer Lösung zu halten, vermag allerdings die Theorie von Harrison keine befriedigende Antwort zu geben. Bei Übertragung dieser Theorie auf die basischen Salze seltener Erden stößt man ferner von vornherein auf die Schwierigkeit, daß ausgesprochene schutzkolloide Eigenschaften beim basischen Lanthanacetat nicht zu erwarten sind, und daß auch nicht wahrscheinlich wäre,

¹³⁾ Biochem. Ztschr. **95**, 61 [1919].

¹⁴⁾ Kolloid-Ztschr. **9**, 5 [1911].

¹⁵⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **184**, 328 [1927].

¹⁶⁾ Journ. physical Chem. **31**, 1091 [1927]; Chandler, Dtsch. Reichs-Pat. 462091 [1927], 490559 [1927]; Zusatz-Pat. zum Dtsch. Reichs-Pat. 458434 [1926].

daß sie, wie die Jodfarbe, vom Flockungsgrad unabhängig sind; die Jodfarben gelb, braun, rot, blau lassen sich ja sowohl an klaren oder trüben Lösungen als auch an Flocken beobachten. Es wäre auch schwer verständlich, warum sich die schutzkolloiden Eigenschaften beim Übergang vom basischen Lanthanacetat zum Praseodymacetat oder zum Lanthan-*n*-butyrat grundlegend ändern sollten. Ferner haben gerade die Beobachtungen auf die Harrison im wesentlichen seine Theorie stützt, beim basischen Lanthanacetat kein Analogon; die Jodfarbe bleibt oft beim Erhitzen (trotz Flockung) und bei Steigerung der Alkohol-Konzentration auf über 90% unverändert. Die einzige Beobachtung, die beim basischen Lanthanacetat zugunsten der Theorie von Harrison gewertet werden könnte, ist der den bekannten Farbänderungen bei Goldsolen sehr ähnliche zeitliche Übergang gelb → rot → blau bei Gegenwart gewisser organischer Ionen (vergl. Tabelle I); dieser Übergang ist aber an die Gegenwart bestimmter Ionen und an bestimmte Konzentrations-Verhältnisse gebunden. Man könnte vielleicht denken, daß in Fällen, wo die Jodreaktion des basischen Lanthanacetats nicht durch die Gegenwart anderer Anionen oder Kationen gestört ist, infolge der Schnelligkeit, mit der sich die Blaufärbung entwickelt, das „hochdisperse“ rote Vorstadium des kolloiden Jodes der Beobachtung entgeht. Dem widerspricht aber die Tatsache, daß es Systeme gibt (z. B. Gemische von Lanthannitrat und Sm-, Pr- oder Nd-Nitrat in gewissen Verhältnissen), in denen sich die Blaufärbung äußerst langsam, aber nur über rein blaue oder blaugraue Töne entwickelt. Eine nur Bruchteile von Sekunden dauernde schwache Rotfärbung kann man allerdings häufig vor Entwicklung des Blaus auch an Systemen, die nur $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, Na-Acetat, J und NH_3 enthalten, wahrnehmen. Wir halten es jedoch für zweifelhaft, daß diese auf den hohen Dispersitätsgrad des naszierenden basischen Acetats oder des kolloiden Jodes zurückzuführen ist und nicht vielmehr einem Anfangsstadium sehr geringer Jodadsorption entspricht. Ähnliche schwache rötlich-blaue Färbungen treten nämlich auch dann auf, wenn die Jodadsorption überhaupt stark behindert ist, z. B. in Gegenwart von Al-Salzen in gewisser Konzentration, ferner bei sehr geringer Jod-Konzentration, sei es daß nur eine sehr geringe Menge J zugesetzt wurde, sei es, daß der J-Überschuß vorsichtig mit ganz verdünnter $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung entfernt wird. Im letzteren Falle geht bei einer gewissen Jod-Konzentration das schon etwas verblaßte Blau in hellrosa über; schon auf Zusatz von 1–2 weiteren Tropfen ca. $\frac{1}{500}$ -n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung verschwindet die Farbe. Im gleichen Sinne haben sich auch Barger und Eaton¹⁷⁾ ausgesprochen; sie glauben, daß die rosa Jodfarbe beim Indoflavon auf minimaler Jodadsorption beruht, die entweder durch äußerste Erniedrigung des J-Gehaltes der Lösung oder durch Erniedrigung der Wasserstoff-ionen-Konzentration veranlaßt sein kann.

Zusammenfassend kann man also zu der Theorie von Harrison sagen, daß, wenn überhaupt zwischen der Teilchengröße des Jodes und der Jodfarbe ein Zusammenhang besteht, die Teilchengröße des im basischen Lanthanacetat usw. gelösten Jodes jedenfalls nicht von den allgemein bekannten physikalischen und kolloidchemischen Faktoren (Temperatur, Flockungs- und Quellungs Zustand des Adsorbens, Alkohol-Gehalt des wäßrigen Dispersionsmittels etc.) abhängt, sondern von hochspezifischen Einflüssen. Die

¹⁷⁾ Journ. chem. Soc. London **125**, 2407 [1924].

Wirkung, die andere, vor Zusatz des Jodes in der Lösung vorhandene Anionen auf die Jodreaktion der basischen Lanthansalze ausüben, kann wohl nach den in dieser und der früheren Mitteilung angeführten Tatsachen nur so gedeutet werden, daß die betreffenden Anionen am Aufbau der basischen Micellen teilnehmen und ganz bestimmte, chemisch bedingte Strukturverhältnisse des Adsorbens, nicht der kolloide Zustand der betreffenden basischen Salze, die Färbung bedingt, mit der das Jod von den Teilchen adsorbiert oder gelöst wird. Zu dieser Annahme stehen die kontinuierlichen Farbübergänge, die in gewissen La-haltigen Systemen, sei es durch Stehenlassen, sei es durch kontinuierliche Veränderung der Zusammensetzung der Gemische, hervorgerufen werden können, nicht in Widerspruch. Es ist bekannt, daß die chemische Zusammensetzung solcher basischen Salze, sei es die Art und Menge der adsorbierten oder chemisch gebundenen Anionen, sei es der Grad der Kondensation der Hydroxyd-Teilchen zu wasser-ärmeren Produkten, sich sowohl mit der Zeit als auch mit der Konzentration der Reaktions-Teilnehmer kontinuierlich ändern kann. Von solchen chemisch bedingten Unterschieden im Bau der Teilchen des Adsorbens scheint nun die Farbe des aufgenommenen Jodes in ähnlich empfindlicher Weise abhängig zu sein, wie die Farbe der Jodlösungen von der Art des Lösungsmittels. Zwingende Gründe, bei den basischen Lanthansalzen oder der Jod-Stärke die Farbe mit der Teilchengröße des Jodes in Beziehung zu setzen, liegen zur Zeit nicht vor, nachdem sich gezeigt hat, daß auch die Farbe der Jodlösungen in verschiedenen organischen Lösungsmitteln nicht vom Molekulargewicht des gelösten Jodes abhängt¹⁸⁾, sondern wahrscheinlich durch spezifische Wechselwirkungen (Solvat-Bildung) zwischen Jod- und Lösungsmittel-Molekeln bedingt ist¹⁹⁾. Die Bildung bestimmter chemischer Verbindungen zwischen Jod und basischem Salz ist nicht wahrscheinlich, da sonst bei der Mannigfaltigkeit der Färbungen eine unwahrscheinlich große Zahl solcher Verbindungen anzunehmen wäre.

Die Auffassung, daß die Jodreaktion letzten Endes durch die Struktur des Adsorbens bedingt ist²⁰⁾, und zwar durch die Struktur des organischen Grundkörpers, nicht durch die An- oder Abwesenheit von Phosphorsäure-Resten — haben bei der Stärke verschiedene Forscher, insbesondere Pringsheim²¹⁾ und Samec²¹⁾, seit längerer Zeit vertreten und die Jodreaktion sogar bei der Diskussion von Konstitutionsfragen herangezogen (Pringsheim), sind aber nicht unwidersprochen geblieben²²⁾. Erst kürzlich hat jedoch diese Auffassung durch die Befunde von Pictet und Vogel²³⁾ am Dextrinonan, das als einziges unter den bekannten Dihexosanen, und zwar noch in sehr verdünnter Lösung, durch Jod gefärbt wird, eine weitere Stütze erfahren. Sieht man bestimmte strukturelle Verhältnisse als maßgebend für die Jodreaktion an, so sind ins Einzelne gehende Analogien zwischen der

¹⁸⁾ Literatur vergl. Abegg, Handbuch d. anorgan. Chemie, Bd. IV, 2, S. 378 ff.

¹⁹⁾ Bezgl. der Übertragung auf Stärke vergl. von Kaufmann u. Levite, B. 52, 616 [1919].

²⁰⁾ vergl. auch Barger u. Eaton, Journ. chem. Soc. London 125, 2407 [1924].

²¹⁾ Pringsheim u. Goldstein, B. 55, 1446 [1922]; Pringsheim, Die Polysaccharide. 2. Aufl., Berlin 1923.

²²⁾ vergl. z. B. Karrer, Einführung in die Chemie der polymeren Kohlenhydrate, Leipzig 1925.

²³⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas 48, 843 [1929].

Jodfarbe in Abhängigkeit von verschiedenen Faktoren (Temperatur, Salzwirkung usw.) bei chemisch so verschiedenen Stoffen wie Stärke und basischem Lanthansalz nicht zu erwarten und auch tatsächlich nicht vorhanden, trotz mancher äußerlichen Ähnlichkeiten, die zunächst zu einer allgemeinen Behandlung auf rein kolloidchemischer Grundlage verführen können. Welche besonderen Struktur-Verhältnisse die basischen Salze seltener Erden befähigen, das Jod in blauer, roter oder gelber Farbe zu halten, kann allerdings mit den bisher zugänglichen Methoden ebensowenig beantwortet werden, wie dies bei den Stärke-Komponenten und ihren Depolymerisationsprodukten möglich ist.

Als wesentliches Ergebnis der Versuche an den basischen Salzen seltener Erden, auch im Hinblick auf die Diskussion des Jod-Stärke-Problems, betrachten Verfasser die Feststellung, daß schon sehr geringfügige, mit den gewöhnlichen analytischen Methoden kaum erfaßte chemische Veränderungen — man denke nur an den Ersatz des La durch das ihn in den meisten chemischen Reaktionen so ähnliche Pr oder an den Ersatz von Propionat-Ion durch *i*- oder *n*-Butyrat-Ion — die Jodreaktion entscheidend beeinflussen können.

Für das unserer Arbeit entgegengebrachte Interesse sprechen wir Hrn. Prof. H. Freundlich unseren herzlichen Dank aus.

123. Alfred Bertho: Über Azidoderivate der Glucose¹⁾.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayer. Akademie d. Wissenschaften.]

(Eingegangen am 26. Februar 1930.)

Die Einführung der Azidogruppe in das Zucker-Molekül erlaubt infolge der zahlreichen Möglichkeiten, diese Gruppe chemisch zu verändern, die Synthese neuer und grundsätzlich neuartiger stickstoff-haltiger Zucker-Derivate. Dieser Gesichtspunkt war für die Durchführung der vorliegenden Untersuchung maßgebend. Die nachfolgend beschriebenen Azido-Derivate der Glucose stehen in engster Beziehung zu den neuerdings erhöht in den Vordergrund getretenen Halogenosen. Eine Veröffentlichung der teilweise längere Zeit zurückliegenden Versuche erscheint umso mehr angebracht, als in verschiedener Hinsicht eine Reihe interessanter Tatsachen gefördert wurde.

Die Methode, Halogenverbindungen mit Alkaliäziden umzusetzen, hat bei bester Ausbeute und auf einfachstem Weg zu einer großen Anzahl von Azidoverbindungen geführt²⁾. Flüssige oder gelöste Halogenverbindungen setzen sich in Berührung mit Alkaliäzid mehr oder weniger leicht und oft unter starker Wärme-Entwicklung in die entsprechenden Azidoverbindungen um. Von den leicht zugänglichen Aceto-halogenosen war zu erwarten, daß sie diesem Umsatz ev. unter Verwendung eines beiden Komponenten gemeinsamen Lösungsmittels in gleicher Weise zugänglich sind. Als ein festes Gemisch aus frisch bereiteter und nicht vollkommen gereinigter α -Acetobromglucose, die in diesem Zustand erfahrungsgemäß leicht verschmiert,

¹⁾ Erste Mitteilung über stickstoff-haltige Zucker.

²⁾ s. z. B. M. O. Forster u. H. E. Fierz, Journ. chem. Soc. London **98**, 72 [1908]; Th. Curtius u. G. Ehrhart, B. **55**, 656 [1922]; K. F. Schmidt, B. **58**, 2411 [1925]; A. Bertho, Journ. prakt. Chem. [2] **116**, 111 [1927].