Die aus den obigen Versuchen berechneten Reaktionsgeschwindigkeiten sind in vorstehender Tabelle verzeichnet worden.

Bei den Versuchen bei 140° müssen zur Aufhebung der Anisotropie ziemlich große Zusätze gemacht werden, und das Trajekt, innerhalb dessen zwei Schichten, eine anisotrope und eine isotrope, sich ausbilden, ist deshalb hier von bedeutender Ausdehnung — daher die Angaben „unbestimmt“ in der Tabelle.

In dem beistehenden Diagramm sind die Reaktionsgeschwindigkeiten als Funktion des Zusatzes wiedergegeben worden.

* * *

Die Zunahme der Leitfähigkeit des reinen p-Azoxyphenetol ist zuerst etwa gleich groß wie diejenige der Pikrinsäurelösung, nimmt aber mit der Zeit ab und wird schließlich null. Ob dies von der anfänglichen Anwesenheit und

allmählichen Zerstörung eines positiven Katalysators verursacht wird, habe ich nicht mit Sicherheit feststellen können. Der Umstand, daß bei einem kleinen Zusatz von Pikrinsäure die Leitfähigkeit mit der Zeit linear zunimmt, und zwar so, daß die Zunahme, wie oben hervorgehoben wurde, mit dem Anfangswert des reinen p-Azoxyphenetols fast identisch ist, spricht aber zugunsten einer solchen Auffassung. Die Leitfähigkeitszunahme der Pikrinsäurelösungen sollte also nicht — wie ich früher vermutete ²⁾ — von einer Zersetzung der Pikrinsäure, sondern von einer Zersetzung des p-Azoxyphenetols herrühren.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Upsala, Dezember 1916.

Chemisches Universitätslaboratorium.

²⁾ Koll.-Zeitschr. 18, 54 (1916).

Ueber kolloide Ferriferrizyanide.

Von R. Haller (Großenhain).

(Eingegangen am 29. November 1916.)

Versetzen wir eine Lösung von Ferrozyankalium mit einer solchen von Ferrichlorid, so erhalten wir Berlinerblau, das Ferrisalz der Ferrozyanwasserstoffsäure, den bekannten blauen Niederschlag. Umgekehrt erhält man ein ähnliches Pigment, das Ferrosalz der Ferrizyanwasserstoffsäure Turnbull's Blau, beim Füllen von Ferrosalz mit Ferrizyanid. Andererseits geben Ferrosalz und Ferrozyanid einen frisch, weißen Niederschlag, der jedoch wenig stabil ist, rasch verbaut und nach einiger Zeit vollständig in Berlinerblau übergeht. Anders aber reagieren Ferrisalz und Ferrizyanid aufeinander; man erhält eine braun gefärbte Lösung.

Die obenerwähnten Verbindungen haben schon mannigfaltige Bearbeitungen erfahren¹⁾; die aus Ferrisalz und Ferrizyanid entstehende braune Färbung wurde, soviel mir bekannt, noch nicht eingehend untersucht. Ich wurde auf das absonderliche Verhalten dieser Lösung durch die merkwürdige Cross-Bevan'sche Jutereaktion²⁾ aufmerksam. Jutefaser färbt sich nämlich, in gleiche Teile der $\frac{1}{10}$ n. Lösungen von Ferrichlorid und Ferrizyankalium eingelegt, nach kurzer Zeit intensiv schwarzblau. Diese Färbung besteht nun merkwürdigerweise aus

Turnbull's Blau, dem Ferrosalz der Ferrizyanwasserstoffsäure. Die Bildung dieses Pigments hat aber nur stattfinden können, wenn das Ferrisalz zu Ferrosalz reduziert wurde. In welcher Weise das geschieht, ist mit Sicherheit nicht festzustellen. Zweifellos aber sind es gewisse Bestandteile der Jutefaser, welche diese Umwandlung bewirken³⁾.

Gießt man gleiche Volumina der $\frac{1}{10}$ n.-Lösungen von Kaliumferrizyanid und Ferrichlorid zusammen, so beobachtet man die Bildung einer klar braunen Lösung. Läßt man beide Lösungen so zusammen reagieren, daß man zu der Ferrichloridlösung erst nur wenig Ferrizyankalium zufließen läßt, so bemerkt man, daß sich erstere Lösung zunächst grün färbt und erst bei Zusatz der Restmenge Ferrizyankalium die braune Färbung auftritt. Dieses Gemisch ist aber nicht sehr stabil; nach einiger Zeit wird man an der Oberfläche der Lösung eine metallisch glänzende Haut beobachten können, die unter dem Mikroskop typische Kristallstrukturen zeigt. Nach und nach sammelt sich am Boden des Gefäßes ein dunkelgrüner Niederschlag, der nach früheren Untersuchungen⁴⁾ aus einem Ferriferrizyanid, dem Berlinergrün, besteht. Wird diese Lösung mit der Haut in Berührung gebracht, so färbt sich letztere rasch

¹⁾ Meßner, Zeitschr. f. angew. Chem. 1895, 9, 126; Chem.-Ztg. 1913, 137 u. ff.; Seidel, Dissert. (Weitha i. Th. 1914).

²⁾ Cross-Bevan, Zellulose (1903).

³⁾ Färber-Zeitg. 1915, Heft 12 u. 13.

⁴⁾ Chem.-Ztg. loc. cit.

blau. Ein Zusatz von wässriger schwefliger Säure bewirkt beinahe augenblicklich die Bildung eines dunkelblauen Niederschlages, durch Reduktion des Ferrisalzes, aus Turnbull's Blau bestehend. In analoger Weise reagiert Wasserstoffsperoxyd.

Die mikroskopische Untersuchung der in dieser Lösung sich dunkelblau färbenden Jute-faser zeigte nun ein mit substantiven Baumwollfärbungen außerordentlich ähnliches Bild. Da wir es bei den letzteren mit Adsorptionen aus kolloiden Lösungen zu tun haben, so lag die Vermutung nahe, daß auch im ersteren Falle die Färbung durch Adsorption kolloider Substanz entstanden sein könnte.

Um diese Vermutung auf ihre eventuelle Richtigkeit hin zu prüfen, wurde das frische Gemisch beider Lösungen unter dem Ultramikroskop untersucht. Man wird die braune Lösung zunächst erfüllt finden mit großen Mengen Submikronen, die ein pfirsichblütenfarbenes Licht ausstrahlen. Die einzelnen frisch hergestellten Lösungen, analog untersucht, zeigten sich nahezu optisch leer. Beobachtet man das Gemisch in dieser Weise einige Zeit, so wird man bald die Bildung feinerer, dann größerer Aggregate beobachten, welche nun ein weißes Licht ausstrahlen. Makroskopisch ist am Aussehen der zur Beobachtung gelangten Lösung noch keine Veränderung zu sehen.

Interessant ist es, den „status nascendi“ der Mizellen unter dem Ultramikroskop direkt zu beobachten. Läßt man die Lösungen unter dem Deckglas zusammenfließen, so wird man im Momente der Vereinigung derselben keine Veränderung beobachten können. Sehr bald aber bildet sich ein diffuser Lichtkegel, der bald eine pfirsichblütenähnliche Färbung annimmt. Jetzt wird man auch das Vorhandensein von Teilchen außerordentlich hoher Dispersität bemerken. Der Zerteilungsgrad wird aber rasch geringer und die lebhaftige Bewegung der Teilchen nimmt im selben Grade ab, um zum Teil mit der Bildung von in weißem Lichte leuchtenden größeren Aggregaten die Bewegung ganz einzustellen. Schon aus dieser raschen Veränderung des Dispersitätsgrades läßt sich erklären, warum die Beständigkeit der braunen Lösung keine bedeutende ist. In Lösungen, die schon einige Zeit sich selbst überlassen waren, läßt sich durch die ultramikroskopische Untersuchung nachweisen, daß immer noch Submikronen in ansehnlicher Zahl vorhanden sind. Die disperse Phase hat sich also nur zum Teil ausgeschieden, ein bestimmter Anteil, ob der-

selben Zusammensetzung wie der abgeschiedene sei dahingestellt, bleibt kolloid gelöst. Die über dem Niederschlag stehende, noch bräunlich gefärbte Lösung reagiert mit Jute gleichwie eine frisch dargestellte, obwohl die Zeit bis zur vollendeten Dunkelblaufärbung etwas reichlicher bemessen sein muß.

Unterwirft man die frisch dargestellte braune Lösung in den bekannten Schleicher & Schüllschen Pergamenthülsen der Dialyse, so wird man anfangs reichliche Mengen Ferrizyankalium die Membran passieren sehen. Nach einiger Zeit färbt sich die Membransubstanz selbst blau, außerdem beobachtet man innerhalb derselben die Bildung eines blauen Bodensatzes. Setzt man die Dialyse unter ständiger Erneuerung des Außenwassers so lange fort, bis in demselben ein Gehalt an K_3FeCy_6 nicht mehr nachgewiesen werden kann, so enthält die Membran, abgesehen von dem gebildeten Niederschlag, eine blaß gelbgrüne Flüssigkeit, in welcher noch deutlich ein Gehalt an K_3FeCy_6 festgestellt werden kann, woraus das $FeCl_3$ aber vollkommen verschwunden ist. Ein Gehalt der Lösung an kolloid gelöstem $Fe(OH)_3$ ist aus dem Grunde sehr unwahrscheinlich, weil ein Ferrihydroxydsol durch außerordentlich geringe Mengen K_3FeCy_6 ausgeflockt wird, außerdem müßte die Färbung derselben, auch bei einer nur geringen Mizellenkonzentration, eine intensivere und jedenfalls mehr braunrote sein. Das Dialysat, nach gründlicher Filtration durch gehärtete Filter, mit dem Ultramikroskope untersucht, zeigt massenhaft Submikronen geringerer Dispersitätsgrade. Diese Lösung wird von Elektrolyten nicht ausgeflockt, scheint also emulsoidartigen Charakter zu besitzen.

Aus den bisherigen Untersuchungen kann man Folgendes als die mutmaßlichen Vorgänge bei der Mischung der $1/10$ n. Lösungen von K_3FeCy_6 und $FeCl_3$ annehmen:

Im Momente der Vereinigung findet die Bildung einer kolloiden Lösung statt. Es bilden sich vermutlich zwei disperse Phasen von verschiedenem Verhalten. Während die eine derselben, das Berlinergrün, nach und nach ausflockt und als dunkelgrüner Niederschlag am Boden des Gefäßes sichtbar wird, bleibt die andere, unbekannter chemischer Zusammensetzung, als emulsoides Kolloid in Lösung und läßt sich durch Dialyse von Begleitsubstanzen trennen. Die nähere Untersuchung des Dialysates behalte ich mir vor, und hoffe in einem späteren Zeitpunkt darüber berichten zu können.

Es war nun weiter zweifellos von Interesse, Versuche zu machen, den im ersten Moment der Vereinigung der erwähnten Lösungen entstehenden braunen Körper, der sich, wie wir gesehen haben, rasch verändert, zu isolieren. Den Körper aus der braunen wässrigen Lösung abzuscheiden, erscheint wegen der geringen Stabilität desselben wenig erfolgversprechend.

Da aus der braunen Lösung absoluter Alkohol einen anfangs braunen, rasch oliv und dann blau werdenden Niederschlag fällt, wurde versucht, aus alkoholischer FeCl_3 -Lösung die Substanz nach Zusatz von wenig, möglichst konzentrierter wässriger K_3FeCy_6 -Lösung abzuscheiden. Man erhält auch wirklich nach kurzem Stehen des Gemisches einen braunen Brei, der unter dem Mikroskop keinerlei kristallinische Struktur zeigt. Versucht man aber denselben durch Filtration von der überschüssigen Flüssigkeit zu trennen, so wird der Filtrerrückstand rasch oliv und blau und man erhält bei dem Versuch zu trocknen ein Gemisch aller möglichen Uebergänge vom Ferriferizyanid bis zum Turnbull's Blau.

Ebensowenig erreicht man seinen Zweck durch Ueberschichten der braunen Lösung mit absolutem Alkohol. Aussichtsvoller ist es, sowohl eine alkoholische Lösung des Ferrichlorids, als auch eine solche eines alkohollöslichen Ferrizyanides zu verwenden. Als letzteres eignet sich am besten Lithiumferrizyanid, das in bedeutenden Mengen in absolutem Alkohol löslich ist. Beim Mischen der konzentrierten alkoholischen Lösungen beider Salze bildet sich eine intensiv rotbraune Lösung, die nach kurzer Zeit von selbst, rascher auf Zusatz von Aether, einen dunkelbraunen Körper ausscheidet. Derselbe läßt sich abfiltrieren, mit Aether-Alkohol waschen und bis zu einem gewissen Grade auf Tonteller trocknen. Nach und nach färbt er sich aber oliv, dann blau, welche Veränderungen an dünnen Aufstrichen auf Tonteller gut zu beobachten sind. Das Trocknen des Niederschlages im Exsikator über Schwefelsäure führt zu einer schwärzlichen, krümeligen Masse, die auf Tonteller einen grün-olivnen Strich gibt. Man erkennt daraus, daß das Trocknen der braunen Substanz ohne Veränderung außerordentlich schwierig ist. Eine chemische Analyse derselben dürfte daher kaum zuverlässige Resultate geben.

Auch bei der Bildung des braunen Körpers in alkoholischer Lösung läßt sich unter dem Ultramikroskop die Bildung der pfirsichblütenfarbenen leuchtenden dispersen Phase feststellen.

Die Beobachtung muß der raschen Verdunstung des Lösungsmittels wegen in der Weise vorgenommen werden, daß die Lösungen getrennt unter das Deckglas gebracht werden und der Moment der Vereinigung beider zur Beobachtung gewählt wird.

Um doch einige Anhaltspunkte über die Natur dieser Körper und ihre Veränderungen zu gewinnen, wurde eine auf obenbeschriebene Weise aus den alkoholischen Lösungen abgeschiedene Substanz, die aber auf dem Tonteller noch den rein braunen Strich zeigte, mit NaOH in wässrige Suspension zersetzt und man erhielt neben braunem Fe(OH)_3 eine Lösung, die nach Ansäuern mit FeSO_4 -Lösung einen dunkelblauen Niederschlag von Turnbull's Blau gab. Behandelt man in analoger Weise eine längere Zeit getrocknete und an der Luft aufbewahrte Substanz, so erhält man auf Zusatz von FeSO_4 -Lösung einen blaßblauen Niederschlag. Im ersteren Falle haben wir zweifellos ein Ferriferizyanid vor uns, im letzteren Falle gibt die Reaktion allerdings deswegen keinen vollkommenen Aufschluß, weil eventuell vorhandenes extraradikales Ferrisalz durch das in alkalischer Lösung oxydierend wirkende Ferrizyanid wenigstens teilweise, unter eigener Reduktion, zu Ferrisalz oxydiert werden kann.

Es muß befremden, daß bei der Dialyse der braunen Lösung eine nicht unbeträchtliche Menge K_3FeCy_6 die Membran passierte und mußte daraus gefolgert werden, daß die Reaktion keine quantitative sein kann. Andererseits ist das Umgekehrte der Fall bei Anwendung alkoholischer Lösungen von Ferrichlorid und Lithiumferrizyanid. Nach der Reaktionsgleichung:

wäre ein quantitativer Verlauf der Reaktion zu erwarten, und wird dieselbe in alkoholischer Lösung auch in diesem Sinne verlaufen. Einen gewissen Aufschluß über diese abnormalen Verhältnisse erhält man durch Kapillarisieren der braunen Lösung mittelst eines 3 cm breiten Filtrierpapierstreifens, der während etwa zwei Stunden in die Lösung gehängt wird. Nach dieser Zeit macht man die Beobachtung, daß sich deutlich zwei Zonen auf dem Streifen abheben; eine untere, grünoliv gefärbte, die nach einiger Zeit eine blaue Farbe annimmt, und über derselben eine blaß grüngelbe. Untersucht man diese letztere, die übrigens ihre Farbe im Gegensatz zur unteren nicht verändert,

so wird man finden, daß sie lediglich K_3FeCy_6 enthält, da mit K_4FeCy_6 ein Gehalt an Ferrisalz auch in Spuren nicht festzustellen ist. Die untere Zone aber wird auf Betupfen mit K_4FeCy_6 , natürlich bevor sie sich blau gefärbt hat, einen intensiv dunkelblauen Fleck geben. Man findet also durch diesen Versuch abermals bestätigt, daß nur ein Teil des K_3FeCy_6 in Reaktion tritt.

Untersucht man nun weiter in dieser Weise sowohl die $\frac{1}{10}$ n. $FeCl_3$ -Lösung, als auch die von K_3FeCy_6 , so wird man finden, daß letztere vollkommen normal im Filtrierpapierstreifen steigt. Anders dagegen verhält sich die $\frac{1}{10}$ n. $FeCl_3$ -Lösung. Nach ca. 2—3 Stunden wird man ebenfalls zwei Zonen beobachten können. Die längere untere ist blaß gelb gefärbt und begrenzt durch einen braunen, unregelmäßigen Rand. Oberhalb desselben sieht man eine farblose Zone, begrenzt von einem durch Staubeilchen gebildeten blaßgrauen Rand. Letztere Zone ist nicht nur über die $FeCl_3$ -Zone gestiegenes Wasser, sondern enthält Salzsäure, die durch Abschneiden der Zone, Einlegen in ein mit Wasser beschicktes Reagensglas und Nachweis mittelst $AgNO_3$ -Lösung festgestellt wird.

Vermindert man nun auf Grund dieses Befundes die Menge des K_3FeCy_6 etwa in der Weise, daß man statt gleichen Teilen der $\frac{1}{10}$ n.-Lösungen beispielsweise auf 37 ccm $FeCl_3$ $\frac{1}{10}$ n. nur 13 ccm K_3FeCy_6 mischt und wieder kapillarisiert, so wird man beobachten, daß die K_3FeCy_6 -Zone sehr klein geworden ist. Bei weiterem Wechseln der Mischungsverhältnisse würde man bald den Punkt treffen, bei welchem beide Zonen zusammenfallen.

Aus den Kapillaritätsversuchen, die das Ergebnis der Dialyse gewissermaßen vervollständigen, geht hervor, daß die $\frac{1}{10}$ n.-Lösung des $FeCl_3$ wohl kaum noch das Salz in seiner normalen Form enthält. Wir müssen annehmen, daß ein bestimmter Teil desselben als basisches Salz in Lösung sei. Dies Salz dürfte wahrscheinlich folgende Konstitution haben:

Ich bezweifle, daß das zweite dieser beiden Salze anwesend ist, weil dasselbe kaum noch in Lösung bleiben würde. Doch dürfte die nach längerem Stehen der $\frac{1}{10}$ n. $FeCl_3$ -Lösung sich bildende Trübung der vorher klaren Flüssigkeit auf Bildung dieses Salzes zurückzuführen sein.

Wenn wir nun in dieser $FeCl_3$ -Lösung das gekennzeichnete basische Salz annehmen, so

werden wir die früher aufgestellte Gleichung des braunen Körpers in folgender Weise modifizieren müssen:

Verwendet man zum Kapillarversuch Lösungen höherer Konzentration, z. B. zehnprozentige, und mischt dann von denselben 5 ccm $FeCl_3$ -Lösung und 10 ccm K_3FeCy_6 -Lösung, so wird man eine Trennung der beiden Zonen wie bei den $\frac{1}{10}$ n.-Lösungen nicht mehr beobachten, da in dieser Konzentration die Bildung eines basischen Salzes nicht stattfindet.

Aus allen diesen Versuchen geht nun zweifellos hervor, daß die Vorgänge und die Art der gebildeten Körper bei Anwendung von verdünnten und konzentrierten Lösungen verschiedene sind. Im ersten Falle wird ein bestimmter Teil des K_3FeCy_6 nicht in Reaktion treten, da ein entsprechender Teil des $FeCl_3$ nicht mehr als solches, sondern als basisches Salz in der Lösung enthalten ist. Dieses K_3FeCy_6 finden wir in der oberen Zone des Filtrierpapierstreifens, sowie im Außenwasser bei der Dialyse.

Ich habe nun versucht, dieses vermutliche Ferriferrizyanid nach anderen Methoden darzustellen, denn es ist wohl denkbar, daß die Bildungsweise, wie sie bisher geübt, was den quantitativen Verlauf der Reaktion anbelangt, ungünstige Resultate gibt.

Das nächstliegende war, die Substanz durch Fällung einer Lösung von Bleiferrrizyanid mit Ferrisulfat, weniger gut mit $FeCl_3$ herzustellen. In dieser Weise erhält man eine braune Lösung von demselben Aussehen, wie die bisher beschriebene.

Ein anderer interessanter Weg führte ebenfalls zu demselben Resultate. Durch Lösen von $Fe(OH)_3$ in H_3FeCy_6 sollte ebenfalls Ferriferrizyanid, die braune Lösung also auch entstehen. Ich verwendete nun nicht das feste Hydroxyd, sondern ein $Fe(OH)_3$ -Sol, das mit H_3FeCy_6 in in wässriger Lösung versetzt wurde. Es erfolgte sofort Ausflockung des $Fe(OH)_3$. Nach und nach bildet sich über dem Niederschlag eine braunrote Verfärbung der erst gelblichen Flüssigkeit und nach einiger Zeit nimmt die ganze überstehende Flüssigkeit diese Farbe an. Oefteres Schütteln befördert diesen Vorgang bedeutend.

Diese beiden, nach den vorbeschriebenen Methoden dargestellten braunen Lösungen zeigen

unter dem Ultramikroskop dasselbe Verhalten wie die durch Mischen der $1/10$ n. Lösungen erhaltene braune Flüssigkeit. Uebereinstimmend lassen diese Flüssigkeiten mit der Zeit einen grünen Niederschlag fallen. Die Reaktion mit Jutfaser ist allen eigentümlich.

Die zuletzt beschriebene Darstellung wird besonders durch die Art ihrer Entstehung interessant. Aus einem Sol entsteht durch Ausflockung und darauffolgende chemische Reaktion wiederum eine kolloide Lösung eines chemisch vollkommen verschiedenen Körpers, dessen Stabilität allerdings wesentlich geringer ist, als die des, als Ausgangsmaterial dienenden, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Sols.

Auch hier wieder dokumentiert sich die Vorliebe der komplexen Eisenzyanverbindungen, in kolloider Form aufzutreten. Während aber Berlinerblau und Turnbull's Blau nur auf Umwegen in diese Form übergeführt werden können, gelingt dies beim Ferriferrizyanid durch bloßes Mischen der Komponenten, ja sogar beim Lösen von $\text{Fe}(\text{OH})_3$ in H_3FeCy_6 .

Gerade aus der kolloiden Lösung des Ferriferrizyanids gelingt es durch partielle Reduktion außerordentlich leicht, kolloide Gemische von Berliner- und Turnbull's Blau zu erhalten. Versetzt man nämlich eine dieser braunen Lösungen, am besten ihrer größeren Verdünnung wegen die erstangewandte, durch Mischen der $1/10$ n.-Lösungen hergestellte, mit nur so viel Natriumhydrosulfit, daß nur ein Teil der beiden Ferrigruppen reduziert wird, so fällt kein Niederschlag aus, man erhält vielmehr eine kolloide Lösung, die durch Dialyse leicht rein zu erhalten ist. Weiteren Zusatz von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, bis zur vollständigen Reduktion zu Berlinerweiß, dem Ferrosalz der Ferrozyanwasserstoffsäure, führt ebenfalls zu einer kolloiden Lösung, die aber als leicht oxydabel keine große Stabilität besitzt.

Der Nachweis, daß in den braunen Lösungen Ferriferrizyanid zum überwiegenden Teil enthalten ist, ist mit den bekannten Reaktionen leicht zu führen. Fällt man zunächst aus der braunen Lösung, am besten wählt man in diesem Falle die mittelst des $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Sols hergestellte, mit K_4FeCy_6 das extraradikale Eisen als Berlinerblau vollständig aus, so bleibt über dem Niederschlag eine gelbgrüne Lösung, die nur K_3FeCy_6 enthält, was aus dem orangeroten Niederschlag mit AgNO_3 und dem gelbgrünen mit CuSO_4 deutlich hervorgeht. Andererseits läßt sich durch die blutrote Färbung mit Rhodansalzen

das Ferrisalz unzweideutig nachweisen. Der blaue Niederschlag von Turnbull's Blau, den man mit Ferrosalzen erhält, bekräftigt die erste Reaktion auf Ferrizyanid. Noch andere Reaktionen deuten weiter in dieser Richtung. Sowohl SO_2 als auch H_2O_2 , welche beiden Reagenzien das Ferrizyanid nicht reduzieren, während das extraradikale Eisen in die Ferroform übergeführt wird, bewirken naturgemäß die Entstehung von Turnbull's Blau. Es unterliegt nach all diesen Reaktionen keinem Zweifel mehr, daß in den dargestellten braunen Lösungen Ferriferrizyanid nahezu ausschließlich enthalten ist.

Der Analogie halber wurden noch Versuche mit anderen komplexen Zyaniden in derselben Richtung vorgenommen und ergaben dieselben ähnliche Resultate wie mit K_3FeCy_6 . Verwendet man an dessen Stelle das entsprechende Chromsalz K_3CrCy_6 , so erhält man mit FeCl_3 eine bräunliche Lösung, die unter dem Ultramikroskop vollkommen auflösbar ist. Ein ähnliches Resultat erhält man bei Verwendung von CuCl_2 anstatt FeCl_3 . Die Lösung ist blaß grünlich gefärbt und ebenfalls völlig auflösbar. In beiden Fällen bilden sich nach kurzer Zeit größere Aggregate, genau wie dies beim Ferrizyankalium der Fall war.

Ganz anders reagieren die komplexen Zyanide des Co, Ni, Cu, Ag. Sie geben mit FeCl_3 sowie mit den entsprechenden Chloriden bzw. Sulfaten und Nitraten verschieden gefärbte Niederschläge.

K_3CoCy_6 gibt beispielsweise mit FeCl_3 eine blaßbraune, mit CoCl_2 eine blaßrosa Fällung.

K_2NiCy_4 gibt mit FeCl_3 einen gelben, mit NiSO_4 einen grünlichen Niederschlag.

$\text{K}_4\text{Cu}_2\text{Cy}_6$ gibt mit FeCl_3 eine schwärzliche Fällung, mit CuSO_4 eine solche von braunschwarzer Farbe.

KAgCy_2 gibt mit FeCl_3 gelbbraune, mit AgNO_3 eine weißliche Fällung.

Auch in anderer Hinsicht trifft man unter diesen sonst so ähnlich konstituierten Körpern auf auffallende Unterschiede. Wir wissen, daß gerade das K_3FeCy_6 als Sauerstoffüberträger in der Textilindustrie bei der Bildung von Anilinschwarz eine große Rolle spielt. Gibt man zu einer Lösung von Natriumchlorat Anilinsalz⁵⁾ und läßt dasselbe in ersterer auflösen, so beobachtet man keinerlei Einwirkung. Erwärmt man die Mischung und gibt einen Tropfen einer

⁵⁾ Unter dem Namen Anilinsalz versteht man in der Technik Anilinchlorhydrat.

Ferrizyankaliumlösung zu, so wird sich sehr bald die Lösung dunkelbraun und schwarz färben und einen schwarzen Niederschlag, das bekannte Anilinschwarz, bilden. Nimmt man an Stelle von K_3FeCy_6 das entsprechende K_3CrCy_6 , so wird unter denselben Bedingungen nur eine dunkelbraune Färbung resultieren; zur Bildung von Anilinschwarz selbst aber kommt es nicht. Obwohl gerade im vorliegenden Falle Kupfersalze als außerordentlich energische Sauerstoffüberträger wirken, man verwendet in der Textilindustrie gewöhnlich das langsam wirkende Cu_2S , während andere Cu-Salze so energische Wirkung entfalten, daß das Gewebe zerstört wird, beobachtet man mit dem oben angeführten $K_4Cu_2Cy_6$ keinerlei Wirkung. Ebenso wenig reagieren die anderen weiter oben angeführten komplexen Co-, Ni- und Ag-Zyanide. Diese Unterschiede sind zweifelsohne bemerkenswert und stehen jedenfalls in Verbindung mit dem andern, vom K_3FeCy_6 abweichenden, Verhalten dieser Salze.

Wir können zum Schlusse die Resultate der vorliegenden Versuche folgendermaßen zusammenfassen:

In der nach den verschiedenen Methoden hergestellten braunen Lösung ist beinahe ausschließlich ein Ferriferrizyanid enthalten. Dieses Ferriferrizyanid ist in der Lösung in kolloider Form enthalten und läßt sich leicht, durch unvollständige Reduktion des extraradikalen Ferrirestes sowie des Ferrizyanrestes zu einem ebenfalls in kolloider Form vorhandenen Gemisch von Berliner- und Turnbull's Blau überführen. Weitergehende Reduktion führt zu kolloidem Berlinerweiß.

Das aus verdünntem $FeCl_3$ und K_3FeCy_6 entstehende Produkt scheint andere Zusammensetzung als das aus konzentrierten Lösungen gebildete zu besitzen.

Aus den alkoholischen Lösungen von Ferrisalz und Ferrizyanid scheidet sich nach Mischung beider das reine Ferriferrizyanid als brauner, gallertartiger, strukturloser, nur kurze Zeit unverändert haltbarer Niederschlag ab.

Den erhaltenen Resultaten gemäß kann festgestellt werden, daß die Entstehung des beschriebenen dispersen Systems keineswegs an eine bestimmte Reaktion gebunden ist. Vielmehr tritt das Ferriferrizyanid stets in kolloider Form auf. Das System ist aber ein labiles, was schon aus den ultramikroskopischen Beobachtungen, dann aus der stetig fortschreitenden Bildung von ausfallendem Berlinergrün in den benannten Lösungen ersichtlich ist. Ob nach den gemachten Erfahrungen die von Treadwell⁶⁾ für die Reaktion aufgestellte Formel:

das richtige Bild vom Verlauf der Einwirkung beider Salze aufeinander wiedergibt, ist zweifelhaft.

Ob wir es mit dem in kolloider Form in den braunen Lösungen enthaltenen Ferriferrizyanid und dem aus demselben sich abscheidenden grünen Niederschlag mit identischen Körpern zu tun haben, bleibt späteren Untersuchungen vorbehalten.

⁶⁾ Treadwell, Lehrbuch der analyt. Chemie I. (Wien 1899), 87.

Ansichten über Adsorptions- und Dissoziations-Gleichgewichte.¹⁾

Von A. Reyckler (St. Nikolaas, Belgien). (Eingegangen am 7. Dezember 1916.)

I.

Für die Verteilung eines löslichen Stoffes zwischen zwei Lösungsmitteln gilt bekanntlich die Gleichung

$$C_1 = \alpha C_2,$$

in welcher C_1 und C_2 die Phasenkonzentrationen und α eine Konstante vorstellen. Wenn man diesen Ausdruck logarithmiert und darauf differenziert, so bekommt man

$$\ln C_1 = \ln C_2 + \ln \alpha = \ln C_2 + \text{konst}$$

$$\frac{dC_1}{C_1} = \frac{dC_2}{C_2}$$

$$dC_1 : dC_2 = C_1 : C_2.$$

Hieraus ist abzuleiten, daß, wenn ein vorhandenes Gleichgewicht durch den Zusatz einer geringen Menge der verteilbaren Substanz modifiziert wird, die beiderseitigen Konzentrationserhöhungen dC_1 und dC_2 sich zueinander verhalten wie $C_1 : C_2$. Letztere Größen stellen demnach ein Maß der Aviditäten vor, mit welchen die beiden Phasen bestrebt sind, sich ihren Anteil des löslichen Körpers zuzueignen.

¹⁾ Man vergleiche meine Broschüren *Contributions à l'étude des solutions et Phénomènes adsorptionnels* (H. Lamertin, Brüssel 1916).