

daß man Ionen-Momentreaktionen durch sehr große Verdünnung der Lösungen nicht zu Zeitreaktionen gestalten kann.

Es ist wahrscheinlich, daß die oben beschriebenen Zeitreaktionen bei der Carbonatbildung überwiegend von der Hydratation des Kohlendioxyds abhängen, sei es, daß diese Hydratation im homogenen System echter Lösungen erfolgt, sei es, daß das Kohlendioxyd entgegen der üblichen Auffassung inhomogen als Gas in wässriger Lösung suspendiert ist. Im letzteren Falle wäre eine Lösung von Kohlendioxyd in Wasser als kolloide bzw. dispersoide anzusehen, und damit würden die von uns aufgefundenen Zeitreaktionen eine vor treffliche Erklärung finden. Ultramikroskopische Beobachtungen an Kohlendioxyd-Lösungen ergaben keine Entscheidung. Sehr gutes, destilliertes und filtriertes Wasser erweist sich bei starker Beleuchtung und schwacher Okularvergrößerung im Spalt-Ultramikroskop als nicht völlig optisch leer, eine Erscheinung, die man geneigt ist, der Kieselsäure aus den Glasgefäßen zuzuschreiben, die aber ebensowohl von suspendierten Gasen, Stickstoff, Sauerstoff und Kohlendioxyd aus der Luft herkommen könnte.

29. D. Vorländer: Die Berlinerblau-Reaktion.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Halle a. S.]

(Eingegangen am 4. Januar 1913.)

Eine wässrige Lösung von Eisenchlorid enthält Ferri-Ionen, die Lösung von Ferrocyanalkalium oder Ferrocyanwasserstoff enthält Ferrocyan-Ionen: also erfolgt die Bildung des Berlinerblaus momentan als Ionen-Reaktion — so sagt man nach der zurzeit herrschenden chemischen Dogmatik. Jedoch dem widerspricht die analytische Praxis: bringt man stark verdünnte Eisenoxydsalz-Lösungen und Ferrocyanalkalium-Lösungen in Gegenwart verdünnter Salzsäure wie üblich zusammen, so beobachtet man, daß eine Blau- oder Grünfärbung der Mischung oft erst nach Minuten oder Stunden wahrnehmbar wird. Man soll deshalb »die Mischung einige Zeit ruhig stehen lassen«, so daß die Flocken von Berlinerblau am Boden des Reagierrohres sichtbar werden.

Die Verzögerung in der Abscheidung des Berlinerblaus wird gewöhnlich durch die Annahme erklärt, daß der Farbstoff zunächst in feinster Verteilung als Hydrosol in der verdünnten Lösung suspendiert und somit wenig sichtbar sei, dann aber als Gel koaguliere und in blauen Flocken erscheine.

Ich habe gefunden, daß die Umsetzung von Ferrisalzen mit Ferrocyanalkalium in wässriger Lösung eine Zeitreaktion ist, welche durch Säuren und Salze verlangsamt oder verhindert wird. Diese Berlinerblau-Bildung beruht also nicht auf einer einfachen Ionen-Momentreaktion.

Die Umsetzung von Ferrisalzen mit Ferrocyaniden, eine Zeitreaktion.

Bringt man einen Tropfen¹⁾ einer $\frac{1}{5}$ Mol. im Liter enthaltenden Lösung von Ferrocyanalkalium (8.5 g in 100 ccm) in 400 ccm Wasser, so kann man diese stark verdünnte Lösung mit 1—5 ccm einer verdünnten Eisenchlorid-Lösung (2 ccm käufl. Eisenchlorid-Lösung, spez. Gew. 1.50, in 2.5 l Wasser) versetzen, ohne daß sich Berlinerblau entwickelt. Verhältnismäßig rasch tritt die Blaufärbung auf mit etwas konzentrierterer Eisenchlorid-Lösung (2.0 ccm käufl. Lösung in 200 ccm Wasser). Eine bedeutende Verzögerung erfolgt, wenn man der Ferrocyanalkalium-Lösung vor der Mischung mit dem Ferrisalz eine Lösung von Chlorkalium oder verdünnter Salzsäure zufügt. Die mit Chlorkalium versetzten Mischungen bleiben minutenlang gelblich, färben sich dann gelbgrünlich und geben nach mehreren Stunden einige blaugrüne Flocken. Falls die Reaktion von dem zeitlichen Verlauf der Gelbildung abhinge, so müßten umgekehrt Säuren und Salze, da sie die Gelbildung beim Berlinerblau begünstigen, auch die Bildung des Farbstoffs beschleunigen.

Für die folgenden Versuche mit Säuren wurde 1.0 ccm der $\frac{1}{5}$ -molekularen Ferrocyanalkalium-Lösung auf 2 l verdünnt (Ferrocyanalkalium-Lösung I). Die Konzentration der verdünnten hellgelben Eisenoxydsalz-Lösungen kann in weiten Grenzen variiert. Wenn nicht andere Zahlen angegeben sind, so wurde die Lösung von 2.0 ccm Eisenchloridlösung (spez. Gew. 1.50) in 200 ccm Wasser angewendet.

Die verzögernde Wirkung der verschiedenen Säuren erkennt man leicht daran, daß man zu je einem abgemessenen Volum von Ferrocyanalkalium-Lösung I ein bestimmtes Volum Wasser oder dasselbe Volum Essigsäure oder verdünnte Salzsäure oder verdünnte Schwefelsäure usw. zusetzt gleichzeitig mit ein und derselben Menge Eisenoxydsalz-Lösung: Die Mischung mit Wasser wird am schnellsten, die mit Essigsäure etwas langsamer, und die mit den starken Mineralsäuren am langsamsten gebläut.

In anderer Ausführung der Versuche wurde eine colorimetrisch bestimmte Berlinerblau-Lösung zunächst mit reiner Natronlauge zer-

¹⁾ 10 Tropfen = 0.6 ccm.

legt, dann mit verschiedenen Säuren übersättigt und von Zeit zu Zeit colorimetrisch der wiedergebildete Teil des Berlinerblaus ermittelt. In essigsaurer Lösung wurden im günstigsten Falle 90—93 %, in salzsaurer Lösung unter den gleichen Bedingungen nur 45—50 % wiedergebildet.

Die reaktionshindernde Wirkung der verdünnten Salzsäure verschiedener Konzentration ersieht man aus den folgenden Versuchen, die sich auch als Vorlesungsversuche eignen:

Man bringt in 5 Bechergläser von 500—600 ccm Inhalt je 100 ccm der Ferrocyanalkalium-Lösung I und setzt zu dem 1. Glase 50 ccm Wasser zugleich mit 2 ccm Eisenchlorid-Lösung, wodurch sehr rasch eine blaue Mischung entsteht. Zu den 4 anderen Gläsern gießt man gleichzeitig je eine Mischung von

10 ccm verdünnter Salzsäure (spez. Gew. 1.045 g)	+	40 ccm Wasser	+	2 ccm Eisenchlorid-Lösung,
20 " " "	+	" (spez. Gew. 1.045 g)	+	30 ccm Wasser
			+	2 ccm Eisenchlorid-Lösung,
30 " " "	+	" (spez. Gew. 1.045 g)	+	20 ccm Wasser
			+	2 ccm Eisenchlorid-Lösung,
50 " " "	+	" (spez. Gew. 1.045 g)	+	ohne Wasser
			+	2 ccm Eisenchlorid-Lösung,

wodurch die Entstehung des Berlinerblaus bedeutend verzögert wird im Vergleich zu dem Versuch ohne Salzsäure im 1. Glase.

Die Blaufärbung entwickelt sich dann in den Gläsern 2—4 um so langsamer — etwa im Laufe einer halben Stunde —, je mehr Salzsäure die Mischung enthält. Somit wird verständlich, daß man bei Ferrocyanalkalium-Lösungen von weitgehender Verdünnung, wie sie in der Praxis des Laboratoriums oft vorkommen, mit Eisenchlorid und verdünnter Salzsäure überhaupt keine Blaufärbung oder nur eine unbestimmt grünliche Färbung erhält. In solchen Lösungen dauert die Reaktion stundenlang, so daß erst am andern Tage einige von der Salzsäure koagulierte Flöckchen von Berlinerblau erscheinen.

Verdünt man 200 ccm Ferrocyanalkalium-Lösung I mit Wasser auf 1 l (Ferrocyanalkalium-Lösung II) und vermischt z. B. 250 ccm dieser Lösung II mit 50 ccm verdünnter Salzsäure vom spez. Gew. 1.04 g, so gibt Eisenchlorid-Lösung keine oder nur eine undeutliche, sehr schwache gelbgrüne Färbung. Eine derartige Mischung, die man auch durch Auflösen von 0.04 g löslichem Berlinerblau in 5 l Wasser, Zusatz von Natronlauge und Übersättigen mit verdünnter Salzsäure darstellen kann, enthält beide Agenzien, Eisenoxydsalz und Ferrocyanid, noch in unverbundener Form und auch in unveränderter Oxydationsstufe. Man kann darin mit Ferrosalz — wie später gezeigt

wird — das unveränderte Ferrocyanalkali, mit Ferricyankalium die Abwesenheit von Ferrosalz, mit Rhodanlösung¹⁾ — selbst bei Gegenwart überschüssigen Ferrocyanalkalis — das Ferrisalz nachweisen. Das Berlinerblau bildet sich also nicht momentan, sondern es bildet sich allmählich und wird dann auch allmählich ausgeflockt.

Man könnte nun meinen, die Berlinerblau-Reaktion sei eine umkehrbare Reaktion, insofern die verdünnte Salzsäure (bezw. Salzlösung) das bereits gebildete Berlinerblau zum Teil rückwärts in Eisenchlorid und Ferrocyanwasserstoff zerlege; durch die Ausflockung des Farbstoffs würde dieser Gleichgewichtszustand allmählich zu Gunsten des Berlinerblaus verschoben. Wir haben daher einige Versuche gemacht über die Zerlegung des Berlinerblaus durch Salze und Salzsäure. Daß konzentrierte Salzsäure das Berlinerblau mit gelber Farbe löst, ist altbekannt. Aber verdünnte Salzsäure wirkt innerhalb der oben, angegebenen Konzentrationen auf eine wäßrige, verdünnte Lösung von dialysiertem, löslichem Berlinerblau — gewonnen sowohl aus Ferrocyanalkali und Ferrisalz²⁾, als auch aus Ferrocyanalkali und Ferrosalz³⁾ — kaum ein.

Die Lösung von Berlinerblau (Konzentration kolorimetrisch entsprechend 0.0035 g Indigocarmine im Liter) wurde einerseits mit Wasser, anderseits mit dem gleichen Volumen verdünnter Salzsäure bezw. Chlorkalium-Lösung vermischt, sodann colorimetrisch verglichen. Innerhalb einiger Stunden, so lange der Farbstoff aus den Lösungen nicht ausflockte, war ein Unterschied nicht wahrnehmbar. Auch der Farbton ändert sich kaum.

Um die Reaktion längere Zeit zu verfolgen, wurde eine Dextrinlösung als Schutzkolloid zugefügt; dann ergab sich nach 2-tägigem Stehen keine, nach 4 Tagen eine geringe Abnahme der Farbintensität und zwar bei Salzsäure stärker als bei Chlorkalium. An dieser Abnahme schien jedoch das Dextrin nicht unbeteiligt zu sein, da der Verlust an Farbstoff mit der Menge des Dextrins ein wenig wuchs.

Die nach 1—2 Tagen über dem ausgeflockten Berlinerblau stehende salzsäure farblose Lösung enthielt Spuren von freien Ferrocyanverbindungen und Ferrisalzen, welche nach wiederholtem Dekantieren mit verdünnter Salzsäure (spez. Gew. 1.03) immer wieder erschienen. Ganz ohne Wirkung auf Berlinerblau ist also die verdünnte Salzsäure nicht. Die Wirkung ist aber so geringfügig, daß sie zur Erklärung

¹⁾ Eine nennenswerte Zeitreaktion wurde bei der Entstehung von Rhodan-eisenfarbungen aus salzsaurer Eisenchloridlösung und Rhodankalium nicht wahrgenommen.

²⁾ K. A. Hofmann, Heine und Höchtlen, A. 837, 8 [1904].

³⁾ K. A. Hofmann und Resenscheck, A. 340, 269 [1905].

der beobachteten Zeitreaktionen nicht ausreicht. Auch bei Zusatz von überschüssiger verdünnter Salzsäure (spez. Gew. 1.03) zu einer im Gang befindlichen Reaktionsmischung kann das bereits gebildete Berlinerblau nicht wieder zur Zerlegung gebracht werden. Ähnlich wie Salzsäure verhalten sich andere verdünnte Mineralsäuren und verdünnte organische Säuren. Die besondere Wirkung der konzentrierteren Säuren auch Berlinerblau bedarf noch des näheren Studiums¹⁾.

Leider läßt sich der Verlauf der Berlinerblau-Bildung aus Ferrisalz und Ferrocyanalkali in Gegenwart von Säuren oder Salzen mit dem Colorimeter nicht genauer verfolgen, weil der Farbton der grünlich-blauen Lösungen während der Entstehung des Farbstoffs sich fortwährend ändert. Quantitative Messungen durch Titration des Ferrocyanids mit saurer Kupfervitriol-Lösung sind in Angriff genommen worden.

Die Umsetzung von Ferrosalzen mit Ferrocyaniden;
beste Ausführungsform der Berlinerblau-Reaktion.

In allen Anleitungen zur Analyse wird der größte Wert darauf gelegt, daß das mit Ferrocyanalkalium umzusetzende Eisensalz als Ferrisalz vorliegt. Nur dieses soll eine empfindliche Probe auf Berlinerblau geben, weil im Gegensatz dazu die Ferrosalze mit Ferrocyanalkalium einen weißen Niederschlag geben, der sich zwar allmählich durch Oxydation blau färbt, dessen Färbung aber im allgemeinen für analytisch wertlos gehalten wird.

Ich habe bei Beginn der Untersuchung an diesem Vorurteil festgehalten und versucht, die keineswegs empfindliche und analytisch günstige Umsetzung von Ferrisalzen mit Ferrocyanalkalien zu verbessern. Dies konnte geschehen durch Massenwirkung überschüssig zugesetzten Ferrisalzes, durch Verminderung der Säure-Konzentration oder durch Anwendung von Essigsäure, Phosphorsäure, Salpetersäure u. a. an Stelle der üblichen Salzsäure. Der Überschuß von Ferrisalz erwies sich als wirksam, aber nicht als zweckmäßig, weil zumal in salzsaurer und essigsaurer Lösung die gelbrote Farbe der Lösungen die Blaufärbung verdeckt. Da in den zu prüfenden Lösungen von Ferrocyanalkalien meistens Alkalilauge bzw. Carbonate vorhanden sind, so bilden sich mit den Säuren Acetate, Phosphate und andere Salze, welche störend wirken. Größere Mengen von Salzen, auch von Salzen organischer Säuren verhindern überhaupt die Bildung des

¹⁾ Zeitreaktionen bei der Zerlegung der Eisenoxydsalze organischer Säuren kann man bei Zusatz von verdünnter Salzsäure zu den mit Ferrichlorid gefärbten alkoholisch-wässrigen Lösungen von Acetessigester n. a. beobachten.

Berlinerblaus. Es war deshalb unmöglich, die Berlinerblau-Entstehung aus Ferrisalzen und Ferrocyanid in salzsaurer Lösung dadurch zu begünstigen, daß die überschüssige Salzsäure nachträglich mit Sodalösung neutralisiert wurde.

Es hat sich nun herausgestellt, daß die Berlinerblau-Reaktion von Ferrosalzen mit Ferrocyanalkalien in Gegenwart von Säuren oder Salzen weit empfindlicher ist, als die analytisch übliche Berlinerblau-Reaktion von Ferrisalzen mit Ferrocyanalkalien. Die Umsetzung von Eisenvitriol-Lösung mit Ferrocyanalkalium-Lösung erfolgt auch bei Gegenwart von überschüssiger verdünnter Salzsäure in sehr verdünnten Lösungen momentan, und die allmählich nachfolgende Oxydation der kleinen Mengen Ferroferrocyanid durch den in Lösungen stets reichlich vorhandenen Luftsauerstoff geht rascher vor sich — bei größerem Überschuß von Ferrosalz innerhalb weniger Sekunden, bei geringerem nach 2—3 Minuten —, als die stundenlang schleichende Umsetzung der Eisenoxydsalze mit Ferrocyaniden in saurer Lösung.

Jene Ferrocyanalkalium-Lösung II, welche nach dem Zusatz überschüssiger verdünnter Salzsäure kaum noch mit Ferrisalzen gefärbt wird, gibt mit Ferrosulfatlösung sogleich eine schön hellblaue Lösung. Verdünnt man die Lösung II um das 10- und 20-fache, so versagt die Reaktion mit Ferrisalzen in Gegenwart von Salzsäure schon bei 10-facher Verdünnung, während die Reaktion mit Ferrosulfat, namentlich bei Zusatz eines größeren Überschusses davon, noch deutlich Ferrocyanid anzeigt. Die Möglichkeit, daß die blaß-grünliche Färbung konzentrierter Lösungen von Eisenoxydsalz etwa Spuren von Berlinerblau vortäuscht, ist bei den gewöhnlichen analytischen Arbeiten mit verdünnten Lösungen ausgeschlossen.

Die Anwesenheit von etwas verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure begünstigt die Blaufärbung und Empfindlichkeit, denn in neutraler Lösung geben Ferrosulfat und Ferrocyanalkalium zunächst eine wenig charakteristische olivgrüne Lösung und dann grünliche Flocken. Mit wenig verdünnter Salzsäure färben sich die grünen Flocken allmählich blau, verteilen sich mit blauer Farbe in der Lösung und sinken schließlich als dunkelblaue Flocken zu Boden. Mit viel verdünnter Salzsäure (spez. Gew. 1.031) wird die Oxydationsgeschwindigkeit des Ferroferrocyanids geringer; die Verstärkung der Färbung dauert etwa 3 Minuten, doch ist die Empfindlichkeit nur wenig vermindert. Durch Vergrößerung der Ferrosulfatmenge wird die Empfindlichkeit gesteigert. Im günstigsten Falle ließ sich etwa ein Millionstel Mol. $K_4Fe(CN)_6$ im Liter der Lösung nachweisen. Dagegen ist mit Ferrisulfatlösung unter Säurezusatz die Empfindlichkeit je nach der Menge der Säure 5—

100-mal kleiner. Bei Anwendung von $\frac{1}{2}$ —1 l Flüssigkeit läßt sich das Erscheinen der ersten Blau- oder Grünfärbung sicherer erkennen, als bei einem Reagensglas-Versuch.

Es kann die analytisch mißachtete Reaktion der Ferrosalze mit Ferrocyanalkalien als die beste Ausführungsform der Berlinerblaureaktion für alle Fälle, wo säure- und salzreiche Lösungen vorliegen, empfohlen werden zum Nachweis von Cyan- oder Ferrocyanverbindungen und von Stickstoff bei der Lasseigne-Probe.

Zusammenfassung der Vorteile der Ferro-Ferrocyanidreaktion.

1. Ferrocyanalkalien reagieren mit Ferrosalzen in saurer Lösung schneller als mit Ferrisalzen;

2. die Umsetzung der Ferrosalze mit Ferrocyanalkalien wird durch einen Überschuß von Säuren und Salzen wenig beeinflußt, während die Umsetzung der Ferrisalze mit Ferrocyanalkalien durch Säuren und Salze bei größerer Verdünnung der Lösungen nicht nur verzögert, sondern auch vollständig verhindert werden kann;

3. durch Vergrößerung der Konzentration des Ferrosalzes kann die Empfindlichkeit der Probe wesentlich gesteigert werden, während ein Überschuß von Ferrisalz, dessen gelbe Farbe sich besonders durch Salzsäurezusatz verdunkelt, die Blaufärbung verdeckt oder undeutlich grünlich erscheinen läßt;

4. die Umwandlung der Ferrosalze in Ferrisalze ist für den Nachweis der in Spuren vorhandenen Eisensalze mit Ferrocyanalkalium unnötig.

Nachweis von Cyanverbindungen oder von Stickstoff.

Die wäßrige Lösung der Cyanide wird, wie üblich, mit etwas Alkalilauge und einigen Tropfen Ferrosulfatlösung 1—2 Minuten gekocht; um die Cyanide in Ferrocyanalkalien zu verwandeln. Hierbei ist von vornherein wenig Alkalilauge zuzusetzen und die Menge der Neutralsalze möglichst zu beschränken. Offenbar in der Besorgnis, es könne etwas von den Ferrocyanalkalien verloren gehen, wird empfohlen, die alkalische Flüssigkeit nicht von dem schleimigen Eisenoxyduloxyd-hydrat zu filtrieren, sondern die Mischung von Lösung und Niederschlag direkt mit verdünnter Salzsäure zu übersättigen. Die Folge davon ist, daß viel zu viel Salzsäure zur klaren Lösung des in verdünnter Salzsäure keineswegs leicht löslichen Eisenoxyduloxyd-hydrats hinzugeschüttet wird. Daher ist es bei weitem besser, die alkalische Ferrocyanid-Lösung zunächst von dem Eisenoxyd-Niederschlag zu filtrieren, das Filtrat mit verdünnter Salzsäure anzusäuern und mit 3—10 Tropfen frischer, kalt gesättigter Lösung von Eisenchlorür oder Eisenvitriol zu versetzen (nicht Eisenglchlorid!). Wer den Unter-

schied in der Wirkung von Eisenoxydulsalz und Eisenoxydsalz an einer verdünnten, salzauren Ferrocyanidlösung einmal gesehen hat, wird niemals wieder zur Flasche mit dem Eisenchlorid greifen.

Die Besorgnis, daß das Ferrocyanalkalisalz etwa durch Adsorption an dem schleimigen Ferro-Ferri-Oxyhydrat verloren gehen könnte, mußte zerstreut werden. Wir haben äußerst verdünnte Lösungen von Ferrocyanalkalium — deren Gehalt gerade noch erkennbar war — mit anwachsenden, relativ großen Mengen von Eisenvitriol, Eisenchlorid und überschüssiger Natronlauge unter verschiedenen Bedingungen der Temperatur zusammengebracht und konnten einen Verlust von Ferrocyanalkalium im Filtrat nach dem Auswaschen des Niederschlags nicht nachweisen; es sei dann, daß sehr große, für die Praxis der Reaktion überhaupt nicht mehr in Frage kommende Mengen von Oxyhydraten als Niederschläge vorliegen.

Noch ein anderes Bedenken war zu berücksichtigen: die Meinung ist verbreitet, daß zum Zustandekommen des Berlinerblaus aus Ferrocyanalkalium die Gegenwart von Ferro- und Ferrisalz nützlich sei. Ich habe hierfür nicht das geringste Zeichen finden können.

Die Umsetzung von Ferrosalzen mit Ferricyaniden.

Sehr empfindlich ist auch die Umsetzung der Ferrosalze mit Ferricyanalkalium. Man kann in Anwesenheit von wenig Salzsäure wie beim Ferrocyanalkalium bis zu ein Millionstel Mol $K_3Fe(CN)_6$ im Liter nachweisen. Die Reaktion verläuft wie die der Ferrosalze mit Ferrocyanalkalium momentan, und sie wird wenig beeinflußt von Säuren und Salzen. Man darf daraus folgern, daß die Zeitreaktion zwischen Ferrisalzen und Ferricyaniden nicht von der Bildung des kolloiden Berlinerblaus als solchen abhängt, sondern ausschließlich von dem

Zustand der Ferrisalzlösungen.

Daß eine Ferrisalzlösung »freie Ferri-Ionen« enthält, wie jetzt in jeder analytischen Fibel zu lesen ist, dürfte von der Wirklichkeit weit abstehen. Was in wäßrigen Lösungen von Eisenoxyd-, Aluminiumoxyd- und Chromoxydsalzen u. a. herumschwimmt, ist mehr denn je problematisch. Mit der Annahme der Hydrolyse dieser Salze ist nur ein erster Schritt zur Erklärung geschehen. Daß diese Hydrolyse durch Zusatz verdünnter Säuren einfach zurückgedrängt wird unter Bildung normaler Salze, ist unwahrscheinlich. Die oben beschriebenen Versuche mit Eisenchlorid und Salzsäure beweisen, daß der Überschuß von Salzsäure keineswegs zur Bildung eines normalen, salzartigen Eisenchlorids führt, welches momentan mit Ferrocyanwasserstoff reagieren müßte wie ein Eisenoxydulsalz. Wohl möglich ist die Existenz von komplexen Eisenoxychlorid-Hydraten in der ge-

wöhnlichen sauren Lösung oder von Eisenchlorid-chlorwasserstoff, zumal in der mit überschüssiger Salzsäure versetzten Lösung. Durch das Wasser bezw. durch die Hydrolyse wird zweifellos noch ein anderer Prozeß in der Lösung eingeleitet. Obgleich man in den Eisenchloridlösungen mit dem Ultramikroskop keine deutlichen Ultramikronen erkennen kann¹⁾), so muß doch der Bildungsprozeß einer kolloiden Lösung bei der Hydrolyse beginnen, denn man gewinnt durch Entfernung der Salzsäure im Dialysator oder mit Ammoniak eine vollkommene kolloide Lösung von Eisenoxydhydrat aus der Eisenchloridlösung.

Die Eisenoxydsalz-Lösungen können demnach als unvollkommen kolloide Lösungen aufgefaßt werden, deren Teilchen noch äußerst klein und fein verteilt, im Ultramikroskop kaum sichtbar, indessen bereits viel größer sind, als in den normalen molekular-dispersen Salzlösungen. Diese Inhomogenität würde den Anlaß geben zum zeitlichen Verlauf der Umsetzung mit Ferrocyanwasserstoff. Bei Zusatz von Säuren und Salzen werden die kolloiden Eisenoxychlorid-Teilchen durch Adsorption von Säure- und Salz-Molekülen bezw. Ionen um so mehr umhüllt und gesättigt, je größer die Menge dieser Zusätze ist. Deshalb verläuft die Umsetzung der Ferrisalzlösungen mit Ferrocyaniden langsamer, wenn man die Konzentration der Säuren und Salze erhöht. Oberhalb einer bestimmten Konzentration der Zusätze wird eine Reaktion nicht mehr eintreten: die Eisenoxychlorid-Teilchen und Ferrocyanionen werden unverbunden neben einander bestehen, wie die Erfahrung gezeigt hat. Überdies könnten Säuren und Salze die Hydrosol-Teilchen des Eisenoxychlorids dichter und schwerer angreifbar machen, ferner auch abgesehen von den Änderungen im Kolloid-Zustand die Beständigkeit der etwa vorhandenen komplexen Eisenoxydsalze erhöhen und damit die Reaktion erschweren.

Untersuchung der verwendeten Lösungen von Eisensalzen mit dem Ultramikroskop.

Ferrocyanalkalium- und Ferricyanalkalium-Lösungen sind für sich und nach dem Zusatz von verdünnten Säuren, soweit das zur Lösung und Verdünnung benutzte Wasser es gestattet, optisch leer. Die beginnende Zersetzung der Ferrocyanwasserstoffsäure mit Salzsäure erkennt man sogleich an dem Auftreten von Amikronen, dann auch von Submikronen. Die Eisenchlorid-Lösung ist gleichfalls fast optisch leer und unterscheidet sich nach der Verdünnung mit viel Wasser kaum von diesem. Zusatz von Kochsalzlösung oder verdünnter Salzsäure bedingt keine

¹⁾ vergl. den folgenden Abschnitt.

Aenderung. Ferrisulfat-Lösung dagegen gibt bei der Verdünnung mit zunehmender Wassermenge ein immer deutlicher werdendes ultramikroskopisches Bild, welches nach Verlauf der Zeithydrolyse auch direkt an der Trübung der Lösung sichtbar wird. Die Bildung der kolloiden Lösungen von Berlinerblau aus Ferro- oder Ferrichlorid hat eine dichte Abscheidung von Submikronen zur Folge, deren Beobachtung an sehr verdünnten Lösungen unter Umständen analytisch wertvoll sein kann, indessen in der Empfindlichkeit nicht viel weiter reicht, als die Beobachtung der bläulichen oder grünlichen Färbungen mit dem unbewaffneten Auge.

Einwirkung von Ferrocyanwasserstoffsäure und anderen Säuren auf kolloide Eisenoxydhydrat-Lösungen.

Die Betrachtungen über den Zustand der Eisenoxydsalz-Lösungen gaben den Anlaß, auch das Verhalten wirklicher kolloider Eisenoxydhydrat-Lösungen gegen freie Ferrocyanwasserstoffsäure¹⁾ zu prüfen. In dem Lehrbuch der Kolloidchemie von R. Zsigmondy²⁾ finde ich über das Eisenoxyd-Hydrosol folgende Sätze:

„Schon der Geschmack des Hydrosols deutet darauf hin, daß in der Lösung Ferri-Ionen nur in sehr geringer Menge vorhanden sind Andere Beweise können aber erbracht werden durch Reagenzien z. B. durch Ferrocyanalkalium, welches in weitgehend dialysiertem kolloiden Eisenoxyd, insbesondere Metoxyd, keine merkliche Veränderung hervorruft, während Spuren von Ferri-Ionen bekanntlich sofort an der Bildung von Berlinerblau erkannt werden können.“

Abgesehen von dem begreiflicherweise irrtümlichen Satz über den Nachweis von Ferri-Ionen muß hierbei die Anwendung von Ferrocyanalkalium auffallen. Ferrocyanalkalium kann mit Eisenoxydhydrat kein Berlinerblau geben, denn dieses würde durch das freiwerdende Kaliumhydroxyl sogleich wieder zerstört werden. Ferrocyanalkalium bewirkt wie andere Neutralsalze in Eisenoxyd-Lösungen eine Ausflockung des Eisenoxydhydrogels. Ich habe verschiedene Sorten von Eisenoxydhydrat-Lösungen mit Lösungen von frisch dargestellter freier Ferrocyanwasserstoffsäure zusammengebracht und gefunden, daß hier ebenso wie mit sauren Eisenoxydsalz-Lösungen eine sehr schöne Zeitreaktion in Gang kommt, welche ohne weiteres verständlich ist, weil es sich um eine deutlich inhomogene, vollkommen kolloide Eisenoxydhydrat-Lösung handelt. 5 Tropfen einer einprozentigen bräunlichen Lösung von dialysiertem Grahamschen Eisenoxydhydrat werden mit 10 ccm wäßriger 0.08-proz. Lösung von frischer Ferrocyanwasserstoffsäure zusammengebracht. Die Mischung

¹⁾ A. 87, 127.

²⁾ Leipzig, Otto Spamer, 1912, S. 180.

färbt sich zunächst dunkler bräunlich, nimmt binnen 5 Minuten braun-olive Farbe an und erscheint schließlich nach $\frac{1}{4}$ Stunde rein blau; bei Überschuß von Eisenoxydhydrat grünlich. Setzt man zu solchen im Gang befindlichen Mischungen 1—2 Tropfen verdünnter Salzsäure (spez. Gew. 1.031) oder Essigsäure, so wird die Reaktion beschleunigt, dann aber mit überschüssiger Salzsäure im Vergleich mit Wasser stark verzögert. Neutralsalze, wie Kochsalz, Tetramethyl-ammonium-bromid oder Ferrocyanalkalium wirken ebenfalls stark verzögernd; die beschleunigende Wirkung kleiner Mengen fehlt bei den Neutralsalzen. In welcher Weise die Beschleunigung durch Säuren zu deuten ist, läßt sich nicht sagen; die Verzögerung durch größere Mengen von Säuren und Salzen entspricht dem Verhalten der gewöhnlichen Eisenoxydsalz-Lösungen.

Die aus Ferriacetat¹⁾ gewonnenen Eisenoxydhydrat-Lösungen verhalten sich gegen Ferrocyanwasserstoff ebenso wie die Grahamschen Lösungen.

Wie mit Ferrocyanwasserstoff reagiert das Eisenoxydhydrat-Hydrosol auch zeitlich mit Salzsäure, Salpetersäure u. a., doch nicht etwa unter Bildung gewöhnlicher Eisenoxydsalze, sondern von Adsorptions-Hydrogelen. Solche Zeitreaktionen zwischen Base und Säure kann man besonders schön an den nach Grimaux aus Ferri-alkoholat²⁾ dargestellten kolloiden Eisenoxyd-Lösungen erkennen. Eine auf Chlorgehalt titrierte absolut-alkoholische Lösung von 1 Mol. wasserfreiem Eisenchlorid wird mit einer auf Natrium titrierten absolut-alkoholischen Lösung von 3 Mol. Natriumalkoholat vermischt. Nach 8-tägigem Stehen filtriert man von dem ausgeschiedenen Chlornatrium ab und engt die dunkelbraune Lösung im Vakuum-Exsiccator nötigenfalls ein. Einige Tropfen dieser alkoholischen Lösung geben in 100 ccm Wasser eine gelbbräunliche, klare, kolloide Lösung, welche sich bei vielen Reaktionen gleich, bei anderen Reaktionen völlig verschieden von dem kolloiden Grahamschen Eisenoxyd-Hydrosol verhält. Entweder wird das Alkoholat durch Wasser nicht zerlegt, oder es liegt eine andere Form des Eisenoxydhydrat-hydrosols vor. Auffallend ist im Unterschied von den Grahamschen Lösungen, daß die wäßrigen Alkoholat-Eisenoxyd-Lösungen mit Ammoniak, Ammoniumcarbonat-Lösungen, kolloiden Schwefelarsen- und Molybdänblau-Lösungen nicht leicht ausgeflockt werden, Eigenschaften, welche die leicht fällbaren Grahamschen Lösungen durch Zusatz von etwas Alkohol keinesfalls annehmen. Die Alkoholat-Eisenoxyd-Teilchen könnten nach diesem Verhalten

¹⁾ Péan de St. Gilles, Jahresber. 1855, 401.

²⁾ Bl. 41, 157.

negativ geladen sein, da sie mit den Lösungen negativer Kolloide keine Fällungen geben¹⁾.

Gegen Ferrocyanwasserstoff in wäßriger Lösung verhält sich das Alkoholat-Eisenoxyd ebenso wie Grahams Eisenoxyd (Zeitreaktion, Beschleunigung und Verzögerung). Verdünntere absolut-alkoholische Lösungen färben sich mit Ferrocyanwasserstoff sehr bald dunkel schwärzlichblau, dann hellblau; in konzentrierteren alkoholischen Lösungen entsteht eine schwarzblaue Fällung, die sich mit einigen Tropfen verdünnter Salzsäure hellblau färbt und bei Zusatz von wenig konzentrierter rauhender Salzsäure farblos auflöst. Die wäßrigen braunen Lösungen des Alkoholat-Eisenoxyds verwandeln sich durch verdünnte Salzsäure, Schwefelsäure und leichter noch durch verdünnte Salpetersäure allmählich in fast farblose und klare Lösungen unter Bedingungen, bei denen das Grahamsche Eisenoxyd aus seinen Lösungen ausgeflockt, aber kaum entfärbt wird. Die farblosen sauren Lösungen des Alkoholat-Eisenoxyds sind nicht identisch mit gewöhnlichen, durch Salpetersäure entfärbten Eisenoxydsalz-Lösungen. Letztere sind unter dem Ultramikroskop fast optisch leer; erstere, die mit Säuren nach Verlauf einer Zeitreaktion entfärbten Alkoholat-Eisenoxyd-Lösungen, bestehen aus kolloiden Lösungen mit großen Submikronen. Verfolgt man den Prozeß der Entfärbung mit Salzsäure oder Salpetersäure unter dem Ultramikroskop, so sieht man die von feineren und gröberen Teilchen des Oxyhydrats herkommenden Licht- und Nebelstreifen allmählich in einen von glänzenden, großen Teilchen erfüllten, nebelfreien Streifen übergehen. Am erstaunlichsten ist, daß man diese kolloiden Lösungen sogar durch Kochen mit überschüssigen verdünnten Säuren nicht leicht in gewöhnliche Eisenoxydsalzlösungen oder in das Grahamsche Eisenoxydhydrat verwandeln kann. Das ultramikroskopische Bild ist nach dem Kochen und Wiedererkalten unverändert.

Hrn. Dr. R. Häberle sage ich für die eifrige Mitarbeit bei der vorstehenden Untersuchung den allerbesten Dank.

¹⁾ Die nähere Untersuchung steht in Aussicht.