

äußerst feinen Verteilung mit Blausäure auch bei längerem Stehen keine Schwarzfärbung hervorrufen; hierbei bildet sich lediglich nach etwa 48 Stdn. eine Gallerte, die beim Umschütteln in braune, etwas grünlich aussehende Flocken zerfällt.

Es wird die Aufgabe weiterer Untersuchungen sein, durch andere Methoden, namentlich mit Hilfe von Röntgen-Strahlen¹¹⁾, die eigentlichen Ursachen der beobachteten Erscheinungen aufzuklären.

95. Edgar Wedekind und Heinrich Fischer: Über das Verhalten von Berliner-Blau-Sol gegen einige Metalloxydhydrate.

[Aus d. Chem. Institut d. Forstl. Hochschule Hann.-Münden.]

(Eingegangen am 4. Januar 1927.)

Das in der voranstehenden Untersuchung geschilderte, eigenartige Verhalten von Berliner-Blau-Sol gegen Eisen(III)-oxydhydrat-Paste gab Veranlassung, eine Anzahl anderer Metalloxydhydrate in Bezug auf ihr Verhalten gegen das Hydrosol des Berliner Blaus zu prüfen. Dabei ergab sich, daß die in den Bereich der Prüfung gezogenen Metalloxydhydrate sich durchaus uneinheitlich verhalten. Einige sorbieren das Berliner Blau aus seiner kolloiden Lösung überhaupt nicht; hierzu gehören: Titansäure, Wolframsäure, Tantalsäure und Bleioxydhydrat. Einige andere Metalloxydhydrate sorbieren hingegen ebenso schnell, wie das Eisenoxydhydrat, aber nach einiger Zeit verschwindet die Färbung des Substrates vollständig, ein Vorgang, der durch Erwärmen beschleunigt wird; hierher gehören die Oxydhydrate von Aluminium, Magnesium, Lanthan, Thorium, Cer, Neodym, Praseodym, Yttrium, Gadolinium und Erbium. Eine dritte Klasse von Metalloxydhydraten zeigt zwar keine sichtbare Sorption, ruft aber langsame Entfärbung der blauen kolloiden Lösung hervor; hierher gehören lediglich die Oxydhydrate des Zirkoniums und Dysprosiums, sowie das gelbe Quecksilberoxyd. Auffallend ist bei den zuletzt genannten Substraten, daß man durch starke Kühlung ein deutliches Sorptionsstadium nachweisen kann. Bei 0° färben sich die Substrate unter völliger Entfärbung der darüber stehenden Flüssigkeit. Nach dem Herausnehmen aus dem Kältebad verschwindet die Färbung der Substrate in dem Maße, wie die Zimmer-Temperatur erreicht wird, und zwar irreversibel.

Versucht man sich über die Ursache dieser Erscheinungen Rechenschaft zu geben, so ist das Ausbleiben jeder Sorption bei Titan-, Molybdän-, Tantal- und Wolframsäure verständlich, da diese Substrate negativ geladen sind (kolloides Berliner Blau ist ebenfalls negativ geladen). Auffallend ist aber die Reaktionslosigkeit des Bleioxydhydrates, welches saure organische Farbstoffe sorbiert¹⁾.

Die oben erwähnten Oxydhydrate, welche Berliner Blau ohne weiteres sorbieren, verhalten sich entsprechend den von Rheinboldt und Wedekind aufgestellten Regeln. Nicht ohne weiteres verständlich ist das Verhalten der drei Substrate, welche nur bei 0° sorbieren und bei erhöhter Temperatur Ent-

¹¹⁾ vergl. die Untersuchungen von J. Böhm, Ztschr. anorgan. Chem. **149**, 210 [1925], sowie von O. Baudisch und Lars A. Welo, Philosoph. Magaz. [6] **50**, 399 [1925].

¹⁾ vergl. H. Rheinboldt und E. Wedekind, Kolloidchem. Beih. **17**, 176 [1922].

färbung verursachen. Da gewöhnliche chemische Vorgänge eine viel stärkere Temperatur-Abhängigkeit zeigen, als reine Sorptionsvorgänge, so ist zu vermuten, daß durch die Temperatur-Erniedrigung bei den oben geschilderten Versuchen lediglich ein sekundärer Vorgang (Zerlegung des Berliner Blaus durch das Substrat) so stark verzögert wird, daß bei 0° das primäre Sorptionsstadium sichtbar wird. Dann würde die beobachtete Erscheinung zu denjenigen Vorgängen gehören, in welchen die Sorption die Vorstufe²⁾ einer chemischen Umsetzung ist. Die oben erwähnte Zerlegung des Berliner Blaus macht sich dadurch bemerkbar, daß die braunen Flocken von Eisenoxydhydrat allmählich immer sichtbarer werden. Merkwürdigerweise sind es aber nicht immer die am stärksten basischen Substrate, welche die Zersetzung des Berliner Blaus bei gewöhnlicher Temperatur ohne sichtbares Sorptionsstadium bewirken. Sehr bemerkenswert ist dabei das unterschiedliche Verhalten der Oxydhydrate von Zirkonium und Lanthan, welche durch eine ziemlich starke Basizitätsdifferenz unterschieden sind: das sehr schwach basische Zirkonoxxydhydrat zeigt bei gewöhnlicher Temperatur kein sichtbares Sorptionsstadium, während das stark basische Lanthanhydroxyd zunächst deutlich unter Blaufärbung sorbiert, worauf langsam die sekundäre Entfärbung eintritt. In der Literatur findet sich ein besonders ausgesprochener Fall einer Umsetzung von Berliner Blau mit Quecksilberoxyd; hierbei bildet sich als Endprodukt Mercuricyanid, ein Vorgang, welcher sich aus der äußerst geringen Dissoziation des Mercuricyanides erklären soll³⁾. Die erste Phase einer derartigen Umsetzung tritt bei der Einwirkung von Magnesiumhydroxyd auf Berliner-Blau-Sol deutlich hervor, denn das nach anfänglicher Sorption durch Umsetzung entstandene Magnesiumferrocyanid läßt sich auf Grund seiner Wasser-Löslichkeit im Filtrat des eisenhaltigen Substrates leicht nachweisen.

96. Ernst Weitz und Heinz Werner Schwechten: Über den Ammonium-Charakter der Tri- und Diarylamine (II.)¹⁾.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Halle.]

(Eingegangen am 3. Januar 1927.)

Wie wir vor kurzem mitgeteilt haben²⁾, zeigen die Triarylamine nicht mehr das Verhalten von Aminen, sondern von Ammonium-Radikalen, d. h. sie bilden Salze (von intensiv blauer Farbe) durch Addition eines Säureradikals, während gewöhnliche Amine bei der Salzbildung ein Säuremolekül anlagern. Durch seine Beständigkeit ausgezeichnet und deswegen am geeignetsten für die nähere Untersuchung war das durch Addition von Chlortetroxyd an das Tri-*p*-tolylamin entstehende, in organischen Medien und (schwerer) auch in Wasser lösliche Tri-*p*-tolyl-aminium-perchlorat $[(C_7H_7)_3N]ClO_4$. Während die Zusammensetzung dieser Verbindung auf Grund der 1. c. beschriebenen Umsetzungen, insbesondere der leichten Rück-

²⁾ vergl. E. Wedekind und H. Wilcke, Kolloid-Ztschr. **34**, 83 ff., 283 ff. [1924], **35**, 32 [1924].

³⁾ vergl. Abbeggs Handbuch d. Anorgan. Chemie, Bd. II, S. 627.

¹⁾ Zugleich VIII. Mitteilung über freie Ammonium-Radikale.

²⁾ I. Abhandl. über den Ammonium-Charakter der Triarylamine: B. **59**, 2307 [1926].