

Zusammenfassung.

1. γ -Pyridyl-carbinol wurde in guter Ausbeute durch reduktive Entschwefelung von Isonicotin-thiolsäure-methylester mit *Raney*-Nickel erhalten. Es erwies sich als identisch mit einem auf bekanntem Wege dargestellten Präparat.

2. Durch Umsatz von γ -Picolin mit Phenyl-Lithium und Behandeln des so erhaltenen Produkts mit CO_2 konnte 2-Phenyl-pyridin-4-essigsäure dargestellt werden.

Universität Basel, Anstalt für anorganische Chemie.

87. Über die kolorimetrische Bestimmung der Stöchiometrie einiger Farbkomplexe

von Yvonne Schaeppi und W. D. Treadwell.

(7. II. 48.)

Im Folgenden soll über die Bestimmung der stöchiometrischen Zusammensetzung einiger Farbkomplexe berichtet werden, welche durch Messung des Maximums der Farbstärke in Mischungen der farberzeugenden Komponenten mit konstanter Gesamtkonzentration erhalten worden sind. In günstigen Fällen dürfte es auch möglich sein, aus der Verflachung des Extinktionsverlaufes beim Maximum einen Wert für die Dissoziationskonstante des reversibel entstehenden Farbkomplexes abzuleiten.

Mischt man ein Kation K und ein Anion A von gleicher molarer Konzentration in variablen Volumenverhältnissen $x : (a-x)$ bei konstantem Mischungsvolumen a , so lässt sich in zahlreichen Fällen das Mischungsverhältnis mit der maximalen Farbstärke recht genau bestimmen und die zugehörige stöchiometrische Zusammensetzung des Komplexes angeben, wie die folgende Betrachtung zeigt:

Wenn das Kation K mit dem Anion A den Komplex K_mA_n bildet, so misst:

$$\left(\frac{x}{a}\right)^m \cdot \left(\frac{a-x}{a}\right)^n = y \quad (1)$$

die Bildungstendenz des Komplexes und liefert damit auch ein relatives Mass für die Farbstärke, welche die Mischung zu bilden vermag. Für das Maximum von y liefert $dy/dx = 0$ den zugehörigen Wert von:

$$x = a \left(\frac{m}{m+n} \right) \quad (2)$$

Sofern nun die Bildung des Farbkomplexes praktisch quantitativ aus den Komponenten der Mischung erfolgt, ist durch x und $(a-x)$ das stöchiometrische Verhältnis von Anion und Kation im Komplex bestimmt. Im Folgenden sind Beispiele mit $x = a/2$, also $m = n$, $m/n = 1$; ferner $x = a \cdot 2/3$, also $m = 2n$, $m/n = 2$ beschrieben.

Mit dieser Methode haben wir die stöchiometrische Zusammensetzung der Peroxyverbindungen von Titan(IV)-schwefelsäure, Vanadinsäure, Niobsäure und Molybdänsäure in hochverdünnten Lösungen bestimmt. Analoge Messungen wurden mit Berlinerblau und *Turnbulls-Blau* ausgeführt.

1. Titansulfat.

Aus $5 \cdot 10^{-3}$ -m. Titansulfat in ca. 30-proz. Schwefelsäure und $5 \cdot 10^{-3}$ -m. H_2O_2 wurden Gemische mit kontinuierlich ansteigendem Mischungsverhältnis $\eta = (Ti):(H_2O_2)$ hergestellt. Hierbei zeigte die Mischung $\eta = 1$ ein ausgesprochenes Maximum der Färbung. Zur Messung der Extinktion wurden Schichten von 10 und 20 mm unter Verwendung der Quecksilberlampe und des Blaufilters Hg 436 kolorimetriert. Im Gegensatz zu den Peroxyverbindungen der Vanadin- und Molybdän-säure erwiesen sich die Färbungen der entstehenden Acidopertitansäure selbst bei Zusatz von Schwefelsäure bis über 40% als praktisch konstant. Erst bei viel höheren Konzentrationen entfärbt die Schwefelsäure den Titanperoxykomplex.

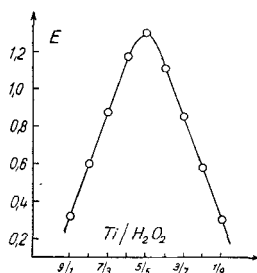
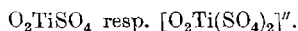


Fig. 1.

In Fig. 1 ist der Verlauf der Extinktion, bezogen auf eine Schicht von 10 mm, als Funktion des angewandten Mischungsverhältnisses dargestellt. Gemäss der Lage des Absorptionsmaximums enthält der Farbkomplex auf 1 Atom $Ti \cdots 1$ Mol H_2O_2 .

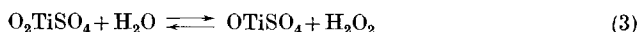
In den hochverdünnten, stark schwefelsauren Lösungen, mit denen wir arbeiten, dürfte das Titan als Sulfat oder als Titanylschwefelsäure $[OTi(SO_4)_2]H_2$ vorliegen, welche mit dem Wasserstoffsuperoxyd die entsprechenden Peroxykomplexe bilden:



Die Färbung entsteht in analoger Weise auch bei Verwendung anderer starker Säuren, woraus ersichtlich ist, dass sie nicht durch

die Gruppierung der gesamten Sauerstoffatome um das Zentralatom, sondern lediglich durch den Ersatz des Titanylsauerstoffs durch die Peroxygruppe bewirkt wird. Ein Überföhrungsversuch mit dem Titanperoxykomplex in schwach schwefelsaurer Lösung zeigte eine geringfügige Wanderung zur Kathode. In der angewandten 0,1-n. H_2SO_4 war somit der Farbkomplex vorwiegend als Peroxytitansulfat vorhanden.

Der Anstieg und Abfall der Extinktionskurve zu beiden Seiten des Maximums verläuft nahezu linear, mit einer nur geringen Verflachung in der unmittelbaren Nähe des Maximums. Diese Abstumpfung deutet auf eine unvollständige Bildung des Farbkomplexes hin, welche an dieser Stelle, da keine Überschusskomponente vorhanden ist, besonders ausgeprägt sein muss. Hier liegt also offenbar eine Hydrolyse des Farbkomplexes vor im Sinne der Gleichung:



Vergleicht man die beobachtete maximale Extinktion $E = 1,30$ beim Mischungsverhältnis $\eta = 1$ mit dem theoretischen Wert $E_0 = 1,36$, welcher aus der Extrapolation der linearen Kurvenäste bis zum Schnittpunkt erhalten wird, und bildet den Quotienten, wobei γ den Dissoziationsgrad des Titanperoxykomplexes darstellt:

$$\frac{E}{E_0} = \frac{1-\gamma}{1} = 0,942,$$

so lässt sich damit die Hydrolysenkonstante von Gl. (3) angeben.

Es ist:

$$K = \frac{[\text{OTiSO}_4] \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]}{[\text{O}_2\text{TiSO}_4]} = \frac{c \cdot \gamma^2}{1-\gamma} = 0,892 \cdot 10^{-5}, \quad (4)$$

wobei $c = 0,5 \cdot 5 \cdot 10^{-3} = 2,5 \cdot 10^{-3}$ -m. die theoretische Konzentration des Farbenkomplexes im Maximum bedeutet.

Mit Benützung der Konstanten K kann nun die beträchtliche freie Bildungsenergie A des Farbkomplexes O_2TiSO_4 im Sinne des unteren Pfeiles von Gl. (3) angegeben werden. Bei 20° C finden wir:

$$A = -RT \ln K = 4,573 \cdot 293 \cdot 5,05 = 6775 \text{ gcal.}$$

Nach orientierenden Extinktionsmessungen, die wir ausgeführt haben, gelten ganz ähnliche Werte für die Bildungsenergie der Titanperoxykomplexe in Gegenwart von andern starken Säuren.

2. Ammoniumvanadat.

Beim Ansäuern eines neutralen Wasserstoffsuperoxyd-Vanadatgemisches tritt eine stetige, rasch zunehmende Intensität der Färbung auf, wie aus Fig. 2 zu ersehen ist. Die Zunahme der Färbung im Bereich der verdünnten sauren Lösungen wurde in gleicher Weise

mit Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure und Perchlorsäure erhalten und ist hier lediglich eine Funktion der Acidität. In 1-proz. Schwefelsäure war der stationäre Maximalwert der Färbung schon erreicht und erfuhr durch weitem Zusatz der Schwefelsäure bis zu ca. 20% keine merkliche Änderung. Mit Konzentrationen der Schwefelsäure von 25% an tritt dann aber nach Fig. 2 ein rascher Abfall der Färbung ein, indem nun offenbar die Peroxygruppe durch das Bisulfat-ion verdrängt wird.

Zu unsern Versuchen wurde $6,67 \cdot 10^{-3}$ -m. Ammoniumvanadat und Wasserstoff-superoxyd der gleichen molaren Konzentration verwendet unter Zusatz von Schwefelsäure, sodass alle Mischungen einen konstanten Gehalt von 20% Schwefelsäure enthielten. Die Färbungen wurden in Schichten von 1 und 2 cm mit der Quecksilberlampe unter Verwendung des Blaufilters Hg 436 gemessen. In Fig. 2 ist die Extinktion, bezogen auf die Schicht von 1 cm, gegen das Mischungsverhältnis $\eta = (V):(H_2O_2)$ aufgetragen. Wie man sieht, besteht bei $\eta = 1$ ein ausgeprägtes Maximum der Extinktion.

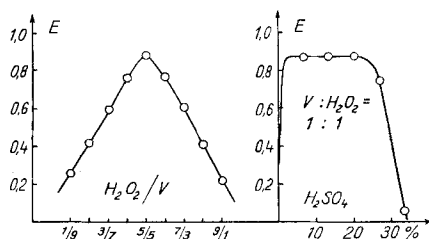


Fig. 2.

Überführungsversuche in schwach schwefelsaurer Lösung zeigten eine geringfügige Wanderung des Farbkomplexes zur Kathode.

Schon früher haben *J. Meyer* und *A. Pawletta*¹⁾ aus der Bestimmung des Farbmaximums von Vanadinsäure-Peroxydmischungen und dem konduktometrischen Verhalten von Vanadat beim Zusatz von Schwefelsäure erkannt, dass die Färbung von Peroxyvanadin(V)-sulfat $(VO_2)_2(SO_4)_3$ herrührt. Da die Gelbfärbung von Vanadat-lösungen mit Wasserstoffsuperoxyd in gleicher Stärke auch beim äquiaciden Zusatz von andern starken Säuren auftritt, darf man wohl den Farbkomplex allgemein als O_2VX_3 formulieren.

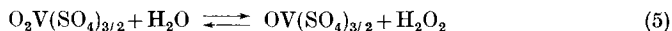
Aber auch bei der Bildung von anionischen Komplexen mit der Vanadylgruppe wäre die Bildung von orange gefärbten Peroxykomplexen vom Typ $[O_2VX^5]''$ aus den entsprechenden Vanadylkomplexen $[OVX^5]''$ zu erwarten. In der Tat bleibt die Orange-färbung des Vanadinperoxykomplexes beim Zusatz von Fluorion bestehen, im Gegensatz zum Verhalten des Titans, das mit Fluorion sofort $[TiF_6]''$ bildet.

¹⁾ Z. phys. Ch. **125**, 49 (1927).

Die beobachtete Extinktion $E = 0,885$ im Maximum der Kurve von Fig. 2 und die theoretische Extinktion $E_0 = 0,940$ beim Schnittpunkt der beiden Kurvenäste liefern den Quotienten

$$\frac{E}{E_0} = \frac{1-\gamma}{1} = 0,941.$$

In analoger Weise zu Gl. (4) kann daraus die Hydrolysenkonstante K des Acidopervanadinsulfats berechnet werden. Entsprechend der Gleichung:



erhält man für die Hydrolysenkonstante:

$$K = \frac{[\text{OV}(\text{SO}_4)_{3/2}] \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]}{[\text{O}_2\text{V}(\text{SO}_4)_{3/2}]} = \frac{c\gamma^2}{1-\gamma} = 1,23 \cdot 10^{-5}, \quad (6)$$

wobei die theoretische Konzentration des Farbkomplexes im Maximum $c = 0,5 \cdot 6,67 \cdot 10^{-3} = 3,34 \cdot 10^{-3}$ -m. beträgt.

Für die freie Bildungsenergie des Farbkomplexes gemäss dem untern Pfeil von Gl. (5) erhält man bei 20°C :

$$A = -RT \ln K = 6579 \text{ gcal.}$$

3. Niobsäure.

Reines Niobpentoxyd wurde mit Kaliumbisulfat aufgeschlossen, die Schmelze vorsichtig in konz. Schwefelsäure gelöst und hierauf mit verdünnter Schwefelsäure auf eine Konzentration von 0,1-m. Niobsäure in 30-proz. Schwefelsäure gebracht. Damit wurden Lösungen von 0,1-m. H_2O_2 unter Konstanthaltung der Schwefelsäurekonzentration gemischt und die resultierenden Färbungen mit der Quecksilberlampe unter Verwendung des Filters Hg 436 gemessen.

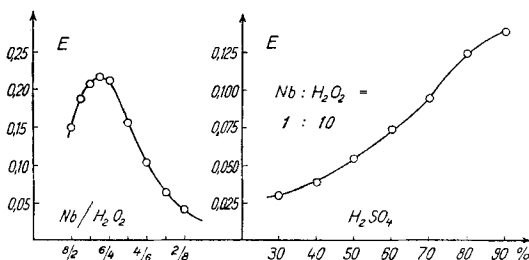
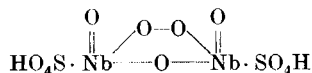


Fig. 3.

In Fig. 3 ist die Extinktion, bezogen auf eine Schicht von 1 cm, gegen das Mischungsverhältnis $\eta = (\text{Nb}) : (\text{H}_2\text{O}_2)$ aufgetragen. Wie man sieht, besteht bei $\eta = 6,70/3,35 = 2$ ein Maximum der Extinktion. Die Intensität der Färbung wird durch einen steigenden Schwefelsäuregehalt der Lösung von 30–90 % wesentlich verstärkt. Es steigt hierbei die Extinktion von $E = 0,025$ auf 0,125. Diese Extinktionswerte liegen indessen wesentlich tiefer als bei den vorher-

gehenden Beispielen und scheinen auf eine andere Art der Bindung der Peroxygruppe hinzuweisen. In der 30-proz. Schwefelsäure wird man das Niob als Hydrogensulfatverbindung anzunehmen haben. Der Wert von $\eta = 2$ weist auf eine dimere Niobschwefelsäure hin, in welcher die beiden Niobatome durch eine Peroxybrücke verbunden sind. Die Niobylsauerstoffe scheinen intakt geblieben zu sein. Für den Farbkomplex beim Maximum der Extinktion würde sich so, in Analogie zum Zirkonperoxysulfat, die folgende Formel ergeben:



Der verbliebene Niobylsauerstoff lässt sich erst in alkalischer Lösung durch die Peroxygruppe ersetzen, wobei das von *Sievers* und *Müller*¹⁾ beschriebene Na_3NbO_8 gebildet wird. Wegen der bestehenden Unsicherheit bezüglich der Natur des Niobsulfats in der Ausgangslösung muss auf die Berechnung einer Hydrolysenkonstante verzichtet werden.

4. Molybdänsäure.

Schon vor längerer Zeit hat *J. Bode*²⁾ in rohen, vergleichskolorimetrischen Bestimmungen mit ca. 0,1-m. Lösungen festgestellt, dass äquimolare Mischungen von Molybdänsäure und Wasserstoffsuperoxyd ein Maximum der Farbstärke zeigen. Hierbei wurde auch auf die Zunahme der Färbung mit steigender Konzentration der Schwefelsäure hingewiesen.

Um eine Vorstellung von der Grössenordnung der Bildungsenergie des Farbkomplexes zu erhalten, haben wir speziell stark verdünnte Molybdänsäure in starker Schwefelsäure untersucht. Zu dem Zweck wurden 0,01-m. Lösungen von reinstem Molybdäntrioxyd mit gleich konzentriertem Wasserstoffsuperoxyd in wechselnden Verhältnissen, in einer konstant auf 50% gehaltenen Schwefelsäure, gemischt und die resultierende Gelbfärbung mit der Quecksilberlampe, unter Verwendung des Filters Hg 436 gemessen. Das Maximum der Farbstärke wurde hierbei bei einem Mischungsverhältnis $\eta = \text{Mo}:\text{H}_2\text{O}_2 = 1$ beobachtet.

In Fig. 4 ist auf der linken Seite der Verlauf der Extinktion in Funktion des Mischungsverhältnisses dargestellt und auf der rechten Seite die empfindliche Abhängigkeit der Färbung von der Konzentration der Schwefelsäure bei Verwendung eines Mischungsverhältnisses der oben genannten Lösungen von $\text{Mo}:\text{H}_2\text{O}_2 = 7:3$. Die Kurve zeigt den Verlauf der Extinktion bis zu einer Konzentration der Schwefelsäure von 60%. An den flachen Teil der Kurve bis zu ca. 30% H_2SO_4 schliesst sich ein rapider Anstieg, der bis zu 60% H_2SO_4 verfolgt wurde. Dieser Verlauf der Extinktion ist jedoch

¹⁾ Z. anorg. Ch. **173**, 297 (1928).

²⁾ Z. phys. Ch. **37**, 299 (1901).

in empfindlicher Weise von der Konzentration der anwesenden Molybdänsäure abhängig. Hierbei dürfte es sich um eine zunehmende Bildung von Molybdänsulfosäure aus der Polymolybdänsäure der Lösung handeln.

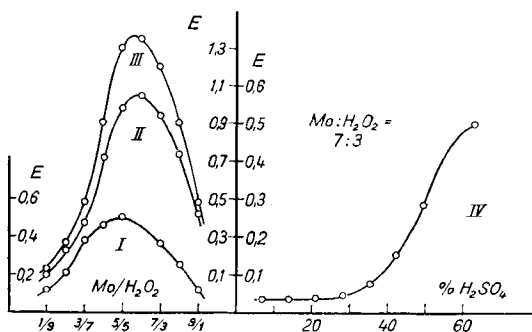


Fig. 4.

- Kurve I : $(\text{H}_2\text{MoO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2) = 5 \cdot 10^{-3}\text{-m.}$; $\text{H}_2\text{SO}_4 = 50\%$.
 „ II : „ „ „ $= 0,066\text{-m.}$; $\text{H}_2\text{SO}_4 = 0,33\text{-m.}$
 „ III: „ „ „ $= 0,066\text{-m.}$; $\text{HClO}_4 = 0,33\text{-m.}$
 „ IV: $(\text{H}_2\text{MoO}_4 = 7 \cdot 10^{-3}) + (\text{H}_2\text{O}_2 = 3 \cdot 10^{-3})$; $\text{H}_2\text{SO}_4 = 0-60\%$.

Der Anstieg der Extinktion mit dem Säuregehalt zeigt sich schon bei kleineren Konzentrationen der letzteren, und zwar als Funktion der Acidität der Lösung.

Ausgehend von 0,1-m. Ammonmolybdat $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ wurde in analoger Weise wie in Fig. 4 die Extinktion in 0,33-m. Schwefelsäure und Perchlorsäure gemessen und orientierende Versuche auch noch mit stärkerer Schwefelsäure ausgeführt, wobei die folgenden Resultate erhalten wurden:

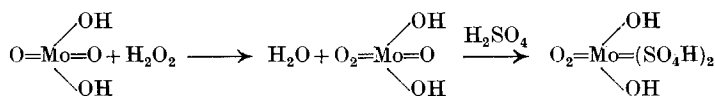
Tabelle 1.

Summen-Konzentration $\text{Mo} + \text{H}_2\text{O}_2$	Maximum der Extinktion $\text{Mo} : \text{H}_2\text{O}_2 =$	Säure-Konzentration	Extinktion des Maximums $d = 1 \text{ cm}$
0,066-m.	5,7 : 4,3 5,5 : 4,5	0,33-m. H_2SO_4 0,33-m. HClO_4	1,05 1,37
0,05-m.	5,5 : 4,5	1,3-m. H_2SO_4	0,88
0,066-m.	5,4 : 4,6	3,3-m. H_2SO_4	4,39

Zumal wenn mit etwas höheren Konzentrationen der Molybdänsäure gearbeitet wird, zeigt sich bei den Mischungen mit überschüssigem Wasserstoffsuperoxyd zuerst ein flacher Anstieg der Extinktion

bis zum Verhältnis $3 \text{ Mo} : 7 \text{ H}_2\text{O}_2$, was auf die Beimischung einer höheren Peroxyverbindung hinweist. Das Maximum der Extinktion zeigt sich dann nicht genau bei $\text{Mo} : \text{H}_2\text{O}_2 = 1,0$, sondern deutlich nach etwas grösseren Werten verschoben. Mit steigender Acidität und stark verdünnten Lösungen von $\text{H}_2\text{MoO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ verschiebt sich das Extinktionsmaximum nach $\text{Mo} : \text{H}_2\text{O}_2 = 1$.

Der absteigende Ast der Extinktionskurve mit überschüssiger Molybdänsäure verläuft im Gegensatz zum ansteigenden Ast nahezu linear. In hochverdünnten Lösungen der Molybdänsäure, die zugleich stark schwefelsauer sind, bildet sich mit Wasserstoffsuperoxyd nahezu quantitativ ein Monoperoxykomplex, dessen Farbstärke wahrscheinlich durch den Eintritt der Hydrogensulfatgruppe in den Komplex begünstigt wird, etwa im Sinne der folgenden Formeln:



Beim Überführungsversuch in schwach schwefelsaurer Lösung zeigte der Farbkomplex keine deutliche Tendenz zur Wanderung.

In der 4. Nebenreihe ist nur das erste Glied zur Bildung einer löslichen, stark gefärbten Peroxysäure befähigt; in der 5. und 6. Nebenreihe ist diese Eigenschaft auf die zwei ersten Elemente der Reihe ausgedehnt.

In der folgenden Tabelle sind die beobachteten maximalen Extinktionswerte E der untersuchten Peroxykomplexe und die entsprechenden, durch Extrapolation der Kurven erhaltenen, theoretischen Maximalwerte E_0 zusammengestellt.

Tabelle 2.

Persäure von	Mole/L	H_2SO_4 % der Lsg.	E/cm	E_0/cm	$E_0/\text{mol},$ cm	E_0 bei optimaler Konz. der H_2SO_4
Titan . .	$0,25 \cdot 10^{-2}$	25	1,30	1,38	$5,52 \cdot 10^2$	$5,52 \cdot 10^2$ bei 1—30% H_2SO_4
Vanadin .	$0,33 \cdot 10^{-2}$	20	0,88	0,94	$2,85 \cdot 10^2$	$2,85 \cdot 10^2$ bei 1—20% H_2SO_4
Niob . .	$0,66 \cdot 10^{-1}$	33	0,22	0,24	3,63	$0,159 \cdot 10^2$ bei 90% H_2SO_4
Molybdän	$0,5 \cdot 10^{-2}$	50	0,49	0,54	$1,08 \cdot 10^2$	$1,8 \cdot 10^2$ bei 63% H_2SO_4

E = Extinktion mit Quecksilberlampe und Filter Hg 436; E_0 = extrapolierter Maximalwert von E .

5. Eisen(III)-cyanoferrat(II), (Berlinerblau).

Eisen(III)-salz und Cyanoferrat(II) in ca. 10^{-3} -m. Lösung vermögen in einem weiten Mischungsbereich tagelang haltbare, klare Blaulösungen zu bilden, von einer Farbstärke, die für quantitative Messungen gut geeignet ist.

Aus den Beobachtungen von W. Bachmann¹⁾ kann man entnehmen, dass in stark verdünnter Lösung erzeugtes Berlinerblau sehr hochdispers sein muss, da ihm bei solchen Lösungen die Auflösung des *Thyndall*-Kegels im Ultramikroskop selbst unter den günstigsten Bedingungen nicht mehr gelang. Es scheint vielmehr die Blaufärbung nicht an die Bildung eines Sols gebunden zu sein. Bei hinreichender Verdünnung wird man die Bildung eines blauen, molekulardispersen Komplexes als vorwiegend annehmen dürfen, welcher bei der Fällung in kleinen Mizellen durch Alkaliionen keine erhebliche Farbänderung erfährt. Nach der Klarheit und Farbkonstanz sind unsere Berlinerblau-Lösungen von solcher Beschaffenheit gewesen.

Als Stammlösung dienten $0,5 \cdot 10^{-3}$ -m. Eisen(III)-sulfat, das zur Vermeidung von Hydrolyse mit Schwefelsäure schwach angesäuert war, ferner reines Kaliumcyanoferrat(II). Davon wurden Gemische mit $(\text{Fe}^{\cdots}) : ([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}) = 9/1$ bis $1/9$ hergestellt und die Extinktion der Blaulösungen in einer Schicht von 2 cm unter Verwendung der Quecksilberlampe mit dem Gelbfilter Hg 578 gemessen. Die erhaltenen Extinktionswerte sind in Fig. 5 gegen das Mischungsverhältnis aufgetragen. Beim Mischungsverhältnis $(\text{Fe}^{\cdots}) : ([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}) = 1:1$ zeigt sich ein sehr scharf ausgeprägtes Maximum der Blaufärbung.

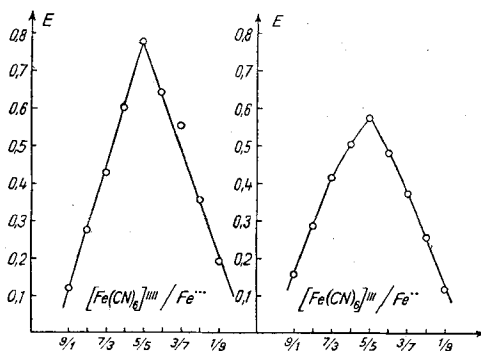


Fig. 5.

Der Aufstieg und Abfall der Kurven zu beiden Seiten des Maximums verläuft nahezu linear, ohne dass bei der gewählten Konzentration eine merkliche Verflachung der Kurve im Maximum zu erkennen wäre. Danach muss die Bildungsenergie des Farbkomplexes aus den reagierenden Ionen, unter Berücksichtigung der Verhältnisse beim Titan weit über 7 kcal betragen.

Es entstand nun noch die Frage, ob in den klaren Blaulösungen das stöchiometrische Verhältnis der beiden Eisenatome zueinander durch die Natur des Alkaliions beeinflusst wird, wie dies bei der Fällung von Schwermetallkationen mit Cyanoferrat(II)-ion in charakteristischer Weise der Fall ist²⁾.

¹⁾ Z. anorg. Ch. **100**, 77 (1917).

²⁾ W. D. Treadwell und D. Chervet, Helv. **5**, 633 (1922); W. D. Treadwell, Helv. **6**, 550 (1923).

Es wurden daher noch analoge Versuchsreihen für die Blaufärbungen mit $0,5 \cdot 10^{-3}$ -m. FeCl_3 und gleichkonzentrierten Lösungen von Natrium- und Lithiumcyanoferrat(II) und mit der freien Cyanoferrat(II)-säure angesetzt, während die oben beschriebene Versuchsreihe mit Kaliumcyanoferrat ausgeführt worden war.

Auch mit diesen Mischungen wurden blanke, stabile Blaulösungen erhalten, mit dem Maximum der Färbung beim molaren Verhältnis: $(\text{Fe}^{\cdot\cdot}) : ([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{'''}) = 1 : 1$.

Ein Einfluss der Alkaliionen auf die Zusammensetzung der maximalen Blaufärbung wurde somit bei der Konzentration von $0,25 \cdot 10^{-3}$ -m. des Blaukomplexes nicht beobachtet, während der Einfluss der Natur der Alkaliionen auf das in konzentrierterer Lösung zur Fällung gebrachte Berlinerblau sehr deutlich ist. Diese Beobachtungen scheinen die oben gemachte Annahme eines molekular-dispersen Blaukomplexes zu stützen. Als Träger der Blaufärbung glauben wir in unsern Lösungen das komplexe Anion $\text{Fe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]'$ annehmen zu dürfen.

6. Eisen(II)-cyanoferrat(III), (*Turnbulls*-Blau).

Auch mit $0,5 \cdot 10^{-3}$ -m. FeCl_2 und $0,5 \cdot 10^{-3}$ -m. $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ konnten in weiten Mischungsverhältnissen klare Blaulösungen hergestellt werden, die aber nicht so stabil waren wie die äquimolaren Lösungen des Berlinerblaus. Zur Bestimmung des Farbmaximums wurden daher die Färbungen unmittelbar nach der Mischung der Lösungen benützt. Ihre Extinktion konnte in einer Schicht von 2 cm mit der Quecksilberlampe unter Verwendung des Gelbfilters Hg 758 genau gemessen werden. In Fig. 5 sind diese Extinktionswerte gegen das Mischungsverhältnis der Lösung aufgetragen. Auch bei diesem Blau wurde beim molekularen Verhältnis $(\text{Fe}^{\cdot\cdot}) : ([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{'''}) = 1 : 1$, ein scharf ausgeprägtes Maximum der Extinktion beobachtet. Der Anstieg und Abfall der Kurven zu beiden Seiten des Maximums war hier freilich nicht so vollkommen linear wie beim Berlinerblau. Es hängt dies wohl mit der am Komplex des *Turnbulls*-Blaus vor sich gehenden Veränderung zusammen.

Zum mindesten in der frisch hergestellten Lösung glauben wir, in Analogie zum Berlinerblau, das komplexe Anion: $\text{Fe}^{\text{II}}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]'$ als Träger der Blaufärbung in unsern hochverdünnten Lösungen annehmen zu dürfen. Durch eine beginnende kolloidale Ausflockung des Kaliumsalzes wird jedenfalls die Extinktion nur wenig geändert.

Während nun die Extinktion des Berlinerblaus mindestens 1–2 Tage vollkommen unverändert blieb, zeigte diejenige des *Turnbulls*-Blaus im Verlaufe der ersten Stunden einen deutlichen Anstieg, der bei einem Versuch während 18 Stunden verfolgt werden konnte. Fig. 6 zeigt den hierbei eingetretenen Anstieg der Extinktion. Das

Turnbulls-Blau zeigte indessen bei Wiederholungen des Versuches Neigung zur teilweisen Ausflockung nach wenigen Stunden.

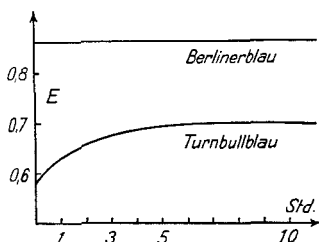
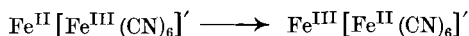


Fig. 6.

In Fig. 6 lag der Komplex des *Turnbulls*-Blaus in derselben molaren Konzentration wie oben das Berlinerblau, nämlich in $0,25 \cdot 10^{-3}$ -m. Lösung vor, sodass die beiden Färbungen direkt verglichen werden konnten. $0,25 \cdot 10^{-3}$ -m. Berlinerblau zeigte beim Maximum der Farbstärke eine molare Extinktion von 4,54, die merklich grösser war als der entsprechende Wert des frisch erzeugten *Turnbulls*-Blaus ($E_{\text{mol. max.}} = 4,39$).

Beim Anstieg der Extinktion des *Turnbulls*-Blaus wurde auch nach längerem Warten der stabile Extinktionswert des Berlinerblaus nicht erreicht. Der Anstieg könnte von einer langsamen Umwandlung des Farbkompleses gemäss:



herrühren. Diese Umladung der Eisenatome würde eine stärkere elektrostatische Anziehung des peripheren Eisenkations hervorrufen und damit die farbbedingende Wechselwirkung der beiden Eisenatome begünstigen. Zugleich dürfte durch eine solche Umladung auch die Stabilität des Komplexes erhöht werden.

Der Anstieg der Extinktion könnte aber auch von der Bildung von Mizellen des Kaliumsalzes:



herrühren. Es liess sich noch nicht entscheiden, in welchem Maße diese beiden Vorgänge an der Farbvertiefung des *Turnbulls*-Blaus beteiligt sind.

Immerhin darf man aus unseren Messungen entnehmen, dass in hochverdünnten, äquimolaren Lösungen die Extinktion des Berlinerblaus merklich grösser ist als diejenige des frisch gebildeten *Turnbulls*-Blaus. Der Komplex des *Turnbulls*-Blaus scheint die Tendenz zu haben, sich in den stabileren Komplex des Berlinerblaus umzuwandeln. Zur selben Schlussfolgerung gelangt D. Davidson¹⁾ auf Grund von komplexchemischen Betrachtungen.

¹⁾ J. Chem. Ed. 14, 277 (1937).

Zusammenfassung.

1. Es wurde die Extinktion hochverdünnter, schwefelsaurer Lösungen von Ti^{IV} , V^{V} , Nb^{V} und Mo^{VI} unter wechselnden Zusätzen von H_2O_2 gemessen. Mit Benützung der auftretenden Maxima der Färbungen wurde versucht, die farbtragenden Komplexe zu formulieren und Werte der Bildungsenergie näherungsweise zu ermitteln.

2. Analoge Versuche mit hochverdünnten, klaren Lösungen von Berlinerblau und *Turnbulls-Blau* ergaben Farbmaxima, entsprechend dem Komplex: $\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]'$, mit der Tendenz von $\text{Fe}^{\text{II}}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]'$ in $\text{Fe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]'$ überzugehen.

Laboratorium für anorganische Chemie
Eidg. Techn. Hochschule, Zürich

88. Über das Sempervirin

von V. Prelog.

(7. II. 48.)

In einer gemeinsam mit *R. Goutarel* und *M.-M. Janot* vor kurzem veröffentlichten vorläufigen Mitteilung¹⁾ wurde über einige Versuchsergebnisse berichtet, welche erlaubten, für das Sempervirin, das gelbe Alkaloid aus *Gelsemium sempervirens*, Ait., die Formel I vorzuschlagen. Die dort angeführten allgemeinen Angaben sollen hier durch die Beschreibung der in unserem Laboratorium durchgeführten Versuche vervollständigt werden.

Die schon längere Zeit bekannte Base besitzt die Formel $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}_2$ und gehört zu den verhältnismässig selten in der Natur vorkommenden sauerstoff-freien Alkaloiden. Die früheren Untersuchungen haben ergeben, dass es sich um eine optisch inaktive Verbindung handelt, welche Salze mit 1 Äquivalent Säure bildet und mit Methyljodid ein Monojodmethylat liefert²⁾. Interessant ist das Absorptionsspektrum im Ultraviolett, in welchem das Sempervirin eine Reihe von starken Absorptionsbanden zeigt³⁾.

Das Absorptionsspektrum wurde in unserem Laboratorium neu aufgenommen. Die Absorptionskurve ist in sauren und neutralen,

¹⁾ Exper. 4, 24 (1948).

²⁾ Vgl. *V. Hasenfratz*, Bl. [4] 53, 1084 (1933); *W. G. C. Forsyth*, *S. F. Marrian* und *T. S. Stevens*, Soc. 1945, 579.

³⁾ *M.-M. Janot* und *A. Berton*, C. r. 216, 564 (1943).