

Harzgängen stösst, kann man mit Sicherheit auf die Nähe einer Wunde schliessen, die zur Zeit als diese Kanäle gebildet wurden, noch nicht geschlossen war. Denn immer ist die Bildung zahlreicher pathologischer Kanäle und damit zusammenhängend das Auftreten von (sekundärem) Harzfluss als Reaktion auf Wundreiz zu betrachten. Der Harzfluss trägt also den Charakter eines Wundbalsams.

Eine mit mehreren Tafeln geschmückte ausführliche Abhandlung über den Gegenstand erscheint gesondert im Druck.

**Mitteilungen aus dem pharmazeutischen Institut der
Universität Strassburg.**

**Ueber physikalische und chemische Veränderungen
der Eisenoxydsalze in ihren Lösungen.**

Von Ed. Schaer.

(Eingegangen den 31. III. 1901.)

Auf die zunehmende Bedeutung der Arbeiten auf dem Gebiete der physikalischen Chemie, als einer notwendigen Ergänzung der bisherigen Chemie im engeren Wortsinne, hinzuweisen, erscheint nicht zum wenigsten in einer pharmazeutischen Fachschrift statthaft, — fehlt es doch nicht an vielfachen Beziehungen der physikalischen zur pharmazeutischen Chemie. Mancherlei wichtige physikalisch-chemische Thatsachen sind zuerst bei arzneilichen chemischen Stoffen anorganischer und organischer Natur beobachtet worden; man denke nur an das Verhalten vieler Körper zum polarisierten Licht, an Fluorescenz, spektrales Verhalten und andere optische Eigenschaften, an Löslichkeitsverhältnisse, Isomerie- und Polymerie-Erscheinungen u. a. m. Es ist deshalb auch wohl die Annahme nicht zu gewagt, dass dem aufmerksamen Beobachter auf dem Felde der Pharmazie auch noch in Zukunft manche interessante Phänomene physikalisch-chemischer Art entgegentreten werden.

Die obigen Bemerkungen dürften teilweise auch für das in dieser Abhandlung zu besprechende, im Titel angedeutete Thema, insbesondere für die Farbenveränderungen der Eisenoxydsalze zutreffen, von denen eine Anzahl seit längster Zeit als chemische Arzneistoffe verwendet und in den Laboratorien der Pharmazeuten dargestellt worden sind. Ueber das physikalisch-chemische Verhalten der Ferrisalze sind

in den letzten Decennien mannigfache Beobachtungen und Erfahrungen veröffentlicht, vielleicht zum Teil auch noch nicht in der Litteratur niedergelegt worden. Im einzelnen auf dieselben einzutreten, kann nicht Aufgabe dieser Abhandlung sein; vielmehr muss hier auf die trefflichen Jahresberichte, sowohl für Chemie als für Pharmazie, der letzten Decennien verwiesen werden, wie auch auf die unser Thema betreffenden Abschnitte der neueren Lehr- und Handbücher der Chemie. Lediglich drei auf Veränderungen der Eisenoxydsalze sich beziehende Studien mögen speziellere Erwähnung finden und zwar deshalb, weil die nachstehenden Beobachtungen sich an diese früheren Versuche direkt anschliessen oder wenigstens durch dieselben angeregt worden sind. Es sind dies 1. eine Anzahl von Mitteilungen des Basler Chemikers C. F. Schönbein († 1868)¹⁾, insbesondere diejenige „Ueber Farbenveränderungen“ (1853 s. Anm.), 2. Beobachtungen von F. A. Flückiger, deren wichtigste neben einer Anzahl früher bekannter Thatsachen in seiner pharmazeutischen Chemie²⁾ angeführt sind, 3. eine eingehendere Arbeit des unlängst verstorbenen Physikers G. Wiedemann über die Dissociation des gelösten Eisenoxydes und deren Erkennung auf magnetischem Wege³⁾.

Fassen wir die Hauptpunkte ins Auge, auf welche sich die nachstehenden Beobachtungsreihen und Versuche beziehen, nämlich den Einfluss der Lösungsmittel, der Erwärmung und gewisser chemischer Stoffe auf die Färbung, sowie auf verschiedene chemische Reaktionen der Eisensalzlösungen⁴⁾, so lassen sich aus den obenerwähnten drei Abhandlungen etwa folgende bemerkenswerte Daten hervorheben, auf welche später teilweise noch zurückzukommen sein wird.

In der oben in erster Linie genannten Schönbein'schen Abhandlung, welche von diversen Farbenveränderungen, besonders durch

¹⁾ Die für unsere Frage wichtigsten Versuche Schönbeins finden sich in nachstehenden Abhandlungen: 1836, Ueber salpetersaure Eisenoxydsalze. Pogg. Ann. d. Phys. u. Chem. **39**, 141; 1843, Ueber die Eisenoxydsalze. Erdm. Journ. f. pr. Ch. **30**, 142; 1850, Ueber die Zerstörung der Indigolösung durch Eisenoxydsalze, Ber. d. Basler Naturf.-G. **9**, 26; 1852, Ueber den im Eisenoxyd usw. enthaltenen erregten Sauerstoff, Erdm. Journ. f. pr. Ch. **55**, 129; Ueber Eisenoxydsalze, ebenda **56**, 357; 1853, Ueber Farbenveränderungen. Erdm. Journ. f. pr. Ch. **61**, 193; 1855, Ueber ein eigentüml. Verhalten der Kleesäure zum Eisenoxyd, ebenda **66**, 275; 1862, Ueber den Einfluss der schwefligen Säure auf das Bleichvermögen der Eisenoxydsalze etc.; ebenda **89**, 1.

²⁾ 2. Aufl. (1888), I., S. 588 ff.

³⁾ Pogg. Ann. d. Phys. u. Chem., Neue F. V., 45.

⁴⁾ Unter der Bezeichnung „Eisulösungen“ oder „Eisensalzlösungen“ sollen in diesem Aufsatze jeweilen nur die Ferrisalze bezw. Eisenoxydsalze in ihren verschiedenen Lösungen verstanden sein.

Erhitzung handelt, wird namentlich auf zwei Erscheinungen hingewiesen, nämlich erstens auf die sehr helle Färbung bezw. Farblosigkeit gewisser fester Ferrisalze, wie z. B. Ferrisulfat und saures Ferrinitrat und die Gelb- bis Braunfärbung, welche durch Erwärmung der trockenen Salze bewirkt wird, sowie auf das Verhalten des Eisenoxydes, welches bei -50° hellgelb, ja nahezu farblos aussieht, dagegen bei Erhitzung auf 500° dunkle, schwärzlich-braune Farbe annimmt, sodann zweitens auf die Veränderung, d. h. Verdunkelung der Farbe von Ferrisalzlösungen, vor allen der Ferrinitratlösungen einerseits durch Erwärmung und andererseits durch Zusatz von schwefliger Säure oder Sulfiten, wobei sich diese Säure ganz abnorm verhält, nämlich die Färbung der Eisenoxysalzlösungen selbst bei kleinen Zusätzen verstärkt, während die Mehrzahl der Säuren die Tendenz einer Abschwächung der Farbe von Ferrisalzlösungen aufweisen, wie denn auch eine durch Sulfit oder freie schweflige Säure verdunkelte Eisenlösung, z. B. Ferrichlorid durch Zufügen einer Mineralsäure sogleich auf die ursprüngliche Färbung reduziert wird. Zugleich weist Schönbein nach, dass die verdunkelten, besonders auch die durch schweflige Säure geröteten Eisenoxysalzlösungen bei Erkältung wieder hell werden und in tieferen Temperaturen zunächst ein hellgelbes, dann farbloses Eis liefern, welches bei Erhitzung (ähnlich wie das farblose Ferrinitrat) wieder rotbraune Färbung annimmt.

Bemerkenswert ist, dass nach der Annahme Schönbein's die jeweilige Färbung der Eisenoxysalze in fester und gelöster Form (ebenso wie des Eisenoxydes selbst) abhängig ist „von dem Grade der chemischen Erregtheit oder des thätigen Zustandes“ des dritten Sauerstoffatoms im Eisenoxyd. In der That wird diese Ansicht scheinbar gestützt durch die merkwürdige verdunkelnde bezw. rötende Wirkung der schwefligen Säure auf die Ferrisalzlösungen, da ja, und zwar hauptsächlich wieder durch die Versuche Schönbein's bekannt ist, wie diese Säure unter verschiedenen Umständen stark „aktivierend“ auf Sauerstoff einzuwirken vermag.

Bekannt ist andererseits, dass nach der allgemeineren neueren Auffassung die durch Erwärmung hervorgerufene, bei Erkältung wieder abnehmende Verdunkelung der Eisenlösungen mit hydrolytischer Dissociation zusammenhängt, bei welcher eine Bildung und Abscheidung von basischen Ferrisalzen bezw. Oxychloriden etc. oder auch von Ferrihydrat, zumeist in löslicher Form stattfindet, sodass der Farbton der Lösungen sich mehr und mehr demjenigen des durch Dialyse erhaltenen löslichen Eisenoxydes oder der Ferriacetatlösung nähert, welche letztere sich bekanntlich in einem Zustande weit vorgeschrittener hydrolytischer Dissociation befindet.

Obwohl nun auch in meinen Erfahrungen einzelne Gegengründe gegenüber der zweifellos zu einseitigen Anschauung Schönbein's gegeben sind, darf doch nicht verschwiegen werden, dass andererseits diese letztere in zahlreichen Beobachtungen ihre Bestätigung zu finden scheint; mit anderen Worten: es sind die Farbenveränderungen der Eisenlösungen, insbesondere bei Erwärmung kompliziertere Vorgänge, als bis jetzt angenommen wurde und ist nicht unwahrscheinlich, dass neben Dissociations-Erscheinungen auch Zustandsveränderungen in dem von Schönbein erwähnten Sinne beteiligt sind.

Die von F. A. Flückiger (l. s. c.) mitgeteilten Beobachtungen brachten im wesentlichen mehrfache Bestätigung der Erfahrung, dass in wässrigen Lösungen der Ferrisalze sowohl durch weitere Verdünnung in der Kälte, als namentlich durch Erwärmung die hydrolytische Dissociation, d. h. die Spaltung in Oxyd, bezw. basisches Salz und Säure erhöht wird und die dabei beobachteten Farbenveränderungen mit diesem Prozesse zusammenhängen. Flückiger stellt die Verdünnungsgrenzen bis zur Farblosigkeit für diverse wässrige und alkoholische Ferrisalzlösungen fest (so z. B. für wässrige Eisenchloridlösung: 1 Teil met. Eisen auf 50,000 Lösung; für wässrige Ferrisulfatlösung: 1 Teil met. Eisen auf 1000 Lösung); sodann weist er darauf hin, dass auch diese farblosen Lösungen bei Erwärmung im Wasserbade noch gelbe Färbung annehmen und dass bei stark verdünnten Lösungen (wie z. B. solchen mit weniger als 4% FeCl_3) die in der Wärme eintretende Farbverstärkung eine bleibende ist, während bei stärkeren Lösungen (z. B. mit 5—10% FeCl_3) nach dem Erkalten wieder die ursprüngliche Farbe zu konstatieren ist, eine Erscheinung, welche durch die während der Abkühlung erfolgende Wiedervereinigung der Dissociationsprodukte, nämlich der Salzsäure und des Eisenoxyds erklärt wird. Ferner wird erwähnt, dass sowohl bei Ferrichlorid als besonders bei Ferrisulfat schon bei gewöhnlicher Temperatur eine spontane Dissociation bei Verdünnung der Lösungen in der Weise sichtbar wird, dass die z. B. mit dem 800—1000fachen Volumen Wasser verdünnten wässrigen konzentrierten Lösungen sowohl im Dunkeln wie im Lichte nach Tagen oder Wochen sich mehr oder weniger stark trüben und infolge von Abscheidung von Hydroxyd schwach gelbbraun werden, wobei letzteres zunächst in ähnlich feiner Verteilung wie in Liq. ferr. dialysat. auftritt, um später zu sedimentieren. Mit Bezug auf letzteren Punkt weist Flückiger auf das noch heute unerklärte Faktum hin, dass nach Erwärmung verdünnter Eisenchloridlösungen auf zirka 100° dieselben auch bei längerem nachträglichen Stehen klar bleiben und kein Hydroxyd abscheiden. Besonders zu hydrolytischer Dissociation geneigt ist nach dem genannten

Autor das Ferrisulfat, namentlich in der Wärme, wie u. a. daraus erhellt, dass die mäfsig konzentrierte Lösung dieses Salzes beim Kochen basisches Sulfat absetzt, sowie dass die farblose Lösung (z. B. 1 Teil met. Eisen auf 100,000 Teile enthaltend) im Wasserbade gelb wird und dabei bald alles Eisen als Hydroxyd abscheidet. Ueberdies ist bekannt, dass die Ferrisulfatlösungen besonders in der Wärme selbst durch kleine Mengen Alkali, auch durch gewisse Salze von leicht alkalischer Reaktion zersetzt bezw. zur Abscheidung von Oxyd veranlasst werden.

Was endlich die Studie von G. Wiedemann (l. s. c.) betrifft, so gingen dessen Versuche erwähnenswerthen darauf aus, den Magnetismus des Eisens in verschiedenen Verbindungsformen festzusetzen und die Ergebnisse so zu kombinieren, dass möglichst richtige Schlüsse auf den Zustand der Eisenverbindungen in Lösungen gezogen werden konnten. Unter Verweisung auf die Originalabhandlung sollen hier nur die wichtigsten Beobachtungen angeführt werden, insoweit dieselben in gewissen Beziehungen zu den nachher zu besprechenden Versuchsreihen stehen.

Aus Wiedemann's Versuchen ergab sich u. a., dass, wenn der Magnetismus des Eisens im Eisenchlorid (etwas freie Salzsäure haltend) = 1 gesetzt wird, derselbe dagegen für Eisen in Form von kolloidalem d. h. löslichem Eisenoxyd zwischen 0,157—0,168 schwankt, somit im Mittel etwa $\frac{1}{6}$ des Magnetismus des Eisens in Chloridform beträgt.

Die Bestimmungen ergaben, dass, nach Maßgabe obiger Daten, bei Ferrichlorid in seinen konzentrierten Lösungen relativ geringe Dissociation zu konstatieren ist, so dass beispielsweise in Lösungen, die 1% met. Eisen entsprechen, etwa 10% des berechneten Eisenoxydes in kolloidaler Form vorhanden ist, während bei stärkerer Verdünnung eine rasche Steigerung der Dissociation eintritt. Als wichtig ist die weitere Thatsache zu erwähnen, dass alkoholische Lösungen des Ferrichlorids selbst bei ziemlich starken Verdünnungen so gut wie nicht dissociiert sind.

Abweichend von dem Eisenchlorid ist nach den Wiedemann'schen Versuchen das Ferrinitrat schon bei ziemlich starken Konzentrationen partiell dissociiert, wobei ebenso wie bei Ferrichlorid mit steigender Verdünnung die relative Dissociation rasch zunimmt.

Was das Ferrisulfat betrifft, so zeigten die vorgenommenen Beobachtungen, dass dieses Salz in wässriger Lösung unter sonst gleichen Umständen noch stärkere Dissociation als das Nitrat aufweist, d. h. noch mehr kolloidal-gelöstes Eisenoxyd enthält, als neutrale Lösungen des Ferrinitrates. Andererseits nimmt die Dissociation bei Verdünnung in weniger erheblichem Grade zu als bei Nitrat und

Chlorid, wie denn z. B. der Dissociationsgrad bei Sulfatlösungen 1. von 5,7 g Fe auf 100 cm³ und 2. von 0,7 g Fe auf 100 cm³ nahezu identisch ist, bezw. einem Anteile von 25% des für beide Lösungen berechneten Eisenoxydes in freiem kolloidalem Zustande entspricht.

Hinsichtlich des Einflusses der Temperatur wurde festgestellt, dass der Magnetismus des Ferrichlorids (in stark saurer Lösung) mit steigender Temperatur gleichmässig abnimmt, während bei kolloidalem Eisenhydroxyd diese Abnahme weniger rasch erfolgt, als bei Ferrisalzen. Was das Verhalten der einzelnen Salze betrifft, so ergab sich, dass beispielsweise eine konzentriertere Chloridlösung (zirka 20% met. Eisen enthaltend) bei der Temperatur von 60° nicht erheblich, bezw. nicht merkbar stärker dissociiert ist, als bei Mitteltemperatur. Bei Ferrinitrat nimmt gleichfalls mit der Temperatur die Menge des dissociierten Salzes bezw. des kolloidal-gelösten Oxydes zu, so dass bei Lösungen mittlerer Konzentration z. B. bei 10° zirka 10%, bei 60° dagegen 20% des berechneten Eisenoxydes in dissociiertem Zustande in der Lösung vorhanden sind. Endlich wurde bei Ferrisulfat gefunden, dass die Menge des durch hydrolytische Dissociation gebildeten Oxydes in der Wärme langsamer zunimmt, als bei den vorhergenannten Eisen-salzen, wobei ein scheinbarer Widerspruch gegenüber Flückiger's Angaben über das Verhalten des Ferrisulfates in der Wärme vermutlich durch die Verschiedenheit der Konzentration der beobachteten Lösungen zu erklären sein wird.

Aus den Wiedemann'schen Versuchsreihen geht endlich auch noch hervor, dass bei Eisenoxydlösungen, welche durch Behandlung von kolloidalem Eisenoxyd mit Säuren erhalten werden, ebenfalls eigentümliche Dissociationsverhältnisse obwalten. Während nämlich bei Lösung kolloidalen Oxydes mit Salzsäure sämtliche Säure durch das Oxyd gebunden zu werden scheint, wächst andererseits bei Salpetersäure- oder Schwefelsäurezusatz zu Lösungen kolloidalen Eisenoxydes zwar die Menge des gebildeten Salzes mit steigender Säuremenge; aber auch bei bedeutenden Säuremengen lässt sich stets noch das Fortbestehen relativ grosser Mengen von Eisenoxyd neben freier Säure konstatieren. So enthielt unter bestimmten Verdünnungsverhältnissen bei 1½ Aequiv. Salpetersäure auf 1 Aeq. Oxyd die Lösung noch etwa 11%, bei 1½ Aeq. Schwefelsäure auf 1 Aeq. Oxyd noch 14%, und selbst bei 8 Aeq. Weinsäure auf 1 Aeq. Oxyd noch 26% dissociiertes Eisenoxyd.

Bei den Oxyden des Chroms, Mangans, Nickels, Kobalts und Kupfers liessen sich auf magnetischem Wege analoge Dissociationserscheinungen in den Lösungen nicht darthun.

Wenn die in vorstehendem nur auszugsweise mitgeteilten Beobachtungen von Schönbein, Flückiger und Wiedemann mit verschiedenen Angaben neuerer Autoren, sowie einzelnen eigenen Erfahrungen zusammengestellt und verglichen wurden, so ergaben sich namentlich bezüglich der Farbenveränderungen der Ferrisalze noch gewisse Widersprüche sowie manche als offene Fragen zu betrachtende Punkte, welche ebensowohl praktisches wie theoretisches Interesse aufwiesen und über die nur weitere, in systematischer Weise vorgenommene Versuchsreihen näheren Aufschluss bringen konnten. Diese Erwägung gab die Veranlassung zur Ausführung einer nicht unerheblichen Zahl von Beobachtungen, welche nachstehend zunächst in ihren Hauptergebnissen besprochen und im Anhange als experimenteller Teil in mehr tabellarischer Form mitgeteilt werden sollen.

Es handelte sich bei den vorzunehmenden Versuchen insbesondere um folgende Punkte:

1. Einfluss der hydrolytischen Dissociation auf die Färbung von Ferrisalzlösungen verschiedener Stärke bei Verdünnung (in gewöhnlicher Temperatur) sowie bei Erwärmung der verdünnten Lösungen.

2. Art der durch Dissociation bezw. durch Verdünnung und Erhitzung wässriger Lösungen bewirkten Färbungen im Vergleiche zu den bei alkoholischen Lösungen auftretenden Färbungen der Lösungen.

3. Farbveränderungen (bezw. Dissociationserscheinungen) bei Erwärmung alkoholischer Lösungen.

4. Einfluss des Wassers und des Alkohols, sowie der Erwärmung auf die Intensität gewisser chemischer Reaktionen der Ferrisalze.

5. Einfluss der Haloidsalze auf Färbung (Dissociationsverhältnisse) bei wässrigen und alkoholischen Lösungen.

6. Einwirkung der schwefligen Säure auf die Färbung sowie auf einzelne Oxydationswirkungen von Ferrisalzen (im Anschlusse an frühere Beobachtungen von C. F. Schönbein).

Für die vergleichende Feststellung der bei den verschiedenen Versuchsreihen beobachteten Färbungen wurde nach längerer Ueberlegung und auf Grund mehrerer Vorversuche die Radde'sche internationale Farbentafel benutzt, welche schon wiederholt zu Farbvergleichen bei analytisch-chemischen Arbeiten sowie auch bei technisch-chemischen Studien über Farbstoffe beigezogen worden ist, wenn gleich die mit diesem Hilfsmittel erzielten Angaben einigen Einwänden zugänglich sein mögen. Eine spektroskopische Bestimmung der Färbungen durch genaue Festsetzung der betreffenden Absorptionsspektren würde an und für sich, weil schärfere Beobachtungen ermöglichend, scheinbar manche Vorzüge aufzuweisen haben; sie kann

aber nach manchen Richtungen die direkte Vergleichung von Färbungen im Tageslicht nicht ersetzen, sie ist ferner nur bei gewissen Farbverdünnungen anwendbar, im übrigen auch abhängig von der physikalischen Beschaffenheit der Lösungen, und überdies würde die genauere spektroskopische Vergleichung zahlreicher Lösungen, welche z. T. bei höherer Temperatur zu beobachten waren, verschiedene Hilfsapparate, namentlich aber einen Zeitaufwand beansprucht haben, der mir in dem hierzu notwendigen Masse neben sonstigen Arbeiten nicht zur Verfügung steht.

Im übrigen hat mir die Anwendung der genannten Farbentafel gezeigt, dass auch die auf diese Weise mit peinlicher Sorgfalt festgestellten Färbungen und Färbungsdifferenzen zur Beantwortung zahlreicher Fragen von theoretischem Interesse sehr wohl zu verwerten sind. Zur Orientierung über die fragliche Methode möge hier daran erinnert sein, dass die Radde'sche internationale Farbenskala aus 42 sog. Gammen mit je 21 von dem dunkelsten Farbton bis zur annähernden Farblosigkeit sich abstuftenden Tönen besteht, so dass sich ungefähr 900 einzelne Farbtöne ergeben. Hierbei stellen die ersten 30 „Gammen“ insofern eine in sich geschlossene Reihe dar, als dieselben mit Zinnober beginnend und jeweilen einen „Kardinalton“ und zwei Uebergänge zur nächstfolgenden Farbe darstellend durch Gelb, Grün etc. hindurchgehend mit den beiden an Violett anschliessenden roten Farben Purpur und Karmin endigen, so dass No. 30 (Karmin, 2. Uebergang nach Zinnober) durch geringe Differenz des Farbtons wieder mit No. 1 (Zinnober, Kardinalton) verbunden ist. Die übrigen Gammen (No. 31 bis 42) stellen verschiedene teils als Grün, teils als Braun bezeichnete Mischfarben dar, welche für die hier zu beobachtenden Farbtöne kaum in Betracht fallen. Innerhalb der einzelnen „Gammen“ sind die durch ihre Intensität verschiedenen bezw. dunkleren und helleren Töne nach Buchstaben benannt, wobei die hellsten Töne mit dem Schlusse des Alphabetes zusammenfallen. In den tabellarisch beigegebenen Aufzeichnungen sind in einigen wenigen Fällen, wo eine scharfe Bestimmung des Farbtons nicht leicht war, 2 Gammen-Nummern oder 2 Buchstaben gleichzeitig angegeben worden.

Wenn ich im nachstehenden zunächst einige Hauptergebnisse der angestellten Beobachtungen und im Anschluss diese letzten selbst in tabellarischer Zusammenstellung mitteile, so verzichte ich dabei auf eingehendere theoretische Erörterungen, für welche lediglich die Vertreter der reinen Chemie und Physik resp. der physikalischen Chemie kompetent sind. Diese letzteren namentlich werden sich vielleicht veranlasst sehen, die einen oder anderen der angeführten Erscheinungen mit den schärferen und systematischen Hilfsmitteln ihrer Disziplin weiter zu

verfolgen und die gewonnenen Beobachtungen zu diskutieren, wobei sich, wie dies bereits Schönbein in seinen Abhandlungen über Farbenänderungen vorausgesagt hat, mancherlei theoretisch bemerkenswerte Resultate ergeben dürften.

I. Die Färbungen der wässrigen Ferrisalzlösungen bei Verdünnung in gewöhnlicher Temperatur, sowie bei Erwärmung verschieden starker Lösungen.

Ferrichlorid.

Bei Beginn der folgenden Mitteilungen mag sogleich bemerkt werden, dass mir nach meinen Beobachtungen die Färbung einer unter bestimmten Bedingungen des Lösungsmittels, der Verdünnung und der Temperatur stehenden Ferrisalzlösung in manchen Fällen von mehreren Einflüssen abhängig zu sein scheint, welche unter Umständen eine Verschiebung der Farbtöne nach entgegengesetzten Richtungen des Spektrums bewirken. Ich mässe mir nicht an, derartige Erscheinungen weiter analysieren zu wollen und begnüge mich mit Anführung der Thatsachen und gelegentlicher Andeutung einer Vermutung. Was die wässrigen Ferrichloridlösungen betrifft, so wird die Färbung der konzentrierteren orangefarbenen Lösungen durch Verdünnung allmählich nach Gelb, also nach dem violetten Ende des Spektrums zu verschoben. Dabei nimmt die Stärke der Färbung bei höheren Konzentrationen (z. B. von 10—1% Eisengehalt) relativ regelmässig ab, während von da an bei den stärkeren Verdünnungen (von 1—0,005% Fe) nur eine schwache Abnahme der Färbung zu konstatieren ist, so dass beispielsweise die Lösung mit 0,05% Eisen und die 5 mal verdünntere Lösung mit 0,01% nahezu gleichen Farbton aufweisen. Es muss somit ein bei Verdünnung der Lösungen wirkender, die Intensität der Färbung erhöhender Faktor vorhanden sein, als welcher nur die hydrolytische Dissociation in Säure und Ferrihydrat betrachtet werden kann. Dabei ist in Berücksichtigung zu ziehen, dass die Ferrisalzlösungen, welche schon bei gewöhnlicher Temperatur stark hydrolytisch dissociiert sind, wie z. B. diejenigen der organischen Ferrisalze besonders des Acetates, sowie die Lösungen des kolloidalen Eisenoxydhydrates (Ferr. dialysat. liquid.), an Stelle der orangegelben und gelben Farbe der Lösungen der anorganischen Ferrisalze, auch bei grösserer Verdünnung eine nach dem roten Ende des Spektrums verschobene Färbung aufweisen. Die damit scheinbar im Widerspruch stehende Beobachtung, wonach das bei Verdünnung der Lösung mehr und mehr der Dissociation unterliegende Ferrichlorid seine Farbe von Orange nach Gelb zu verändert, ist daher wohl so zu deuten, dass die normale Färbung des nicht hydrolytisch dissociierten Ferrichlorids in verdünnter Lösung stark gelb

nach Grün ist und bis zu einem gewissen Grade durch den Farbton des bei teilweiser Dissociation entstehenden Eisenoxydes modifiziert wird.

Was das Verhalten der Ferrichloridlösung bei Erwärmung (auf Wasserbad-Temperatur) betrifft, so zeigen die Versuche, dass die Farbstärke der kalten Lösungen bei höheren Konzentrationen in mäßigem Grade, bei grossen Verdünnungen dagegen sehr bedeutend erhöht wird, was als ein Beweis dafür gelten kann, dass die hydrolytische Dissociation durch Erhitzung um so mehr beschleunigt wird, je schwächer der Eisengehalt der Lösungen ist. Bei Erwärmung verschiebt sich der Farbton regelmässig in der Richtung des roten Teiles des Spektrums, z. B. von 6 (Orange im zweiten Uebergang nach Gelb) nach 3 (Zinnober im zweiten Uebergang nach Orange). Im weiteren konnte die Beobachtung früherer Autoren, z. B. Flückiger's bestätigt werden, wonach bei relativ konzentrierteren Lösungen (0,5—10 % Fe) nach dem Erkalten die Färbung der ursprünglichen Lösung restituiert erscheint, während bei schwachen Lösungen (z. B. von 0,1 % Fe abwärts), die bei Erwärmung auftretende Farbe bei Abkühlung auf mittlere Temperatur entweder unverändert oder etwas abgeschwächt erhalten bleibt, eine Erscheinung, die eine Erklärung in der Annahme gefunden hat, dass bei stärkeren Lösungen die in der Wärme gebildeten Produkte der hydrolytischen Dissociation, Eisenoxyd und Säure, sich in der Kälte wieder vereinigen, wogegen bei den weitergehenden Verdünnungen eine solche Wiedervereinigung nicht mehr oder doch nur partiell erfolgt. Dass es sich aber auch hier vermutlich um verwickeltere Verhältnisse handelt, geht aus der mehrfach beobachteten Thatsache hervor, dass sowohl in der Kälte, als nach dem Erwärmen solcher stärkerer Lösungen, welche normaler Weise nach der Abkühlung wieder den anfänglichen Farbton annehmen, ohne ersichtlichen Grund eine spontane Dissociation mit sichtbarer Abscheidung von Eisenoxyd eintritt, während andererseits nach der Erwärmung schwacher Lösungen, die beim Erkalten dunkel bleiben, eine derartige Abscheidung regelmässig auszubleiben scheint. Eine Erklärung für diesen scheinbaren Widerspruch ist mir bis jetzt noch nicht bekannt geworden.

Die Frage der Farbveränderung der Ferrichlorid- und anderer Ferrisalzlösungen bei der Erwärmung — eine Veränderung, die in besonders auffälliger Weise in der bekannten Eigenschaft, nahezu farbloser Eisenoxydsalzlösungen, durch Erhitzen deutlich braungelbe Farbe anzunehmen, zu Tage tritt, — muss aber noch von einem anderen Gesichtspunkte aus betrachtet werden, der vielleicht bis jetzt mehrfach übersehen worden ist und direkt auf frühere Beobachtungen Schönbein's zurückführt. Dieser Chemiker hat bei mehreren

Anlässen gezeigt, dass manche als Oxydationsmittel wirkende Verbindungen (Säuren, Oxyde und Salze) bei Erhitzung dunklere Färbungen annehmen, welche beim Erkalten wieder ablassen und dass mit dieser Veränderung eine Verstärkung des oxydierenden Vermögens Hand in Hand gehe. Er äusserte deshalb die Ansicht, dass in solchen Fällen die Temperaturerhöhung einerseits eine Lockerung der Sauerstoffbindung und Erhöhung der chemischen Thätigkeit und Beweglichkeit, andererseits eine fortschreitende Auslöschung der Lichtstrahlen bewirke und diese beiden Erscheinungen, als von gemeinsamer Ursache abhängig, mit einander enge verknüpft sein. Er hatte diese Art doppelter Beeinflussung auch bei den Eisenoxydsalzen konstatiert, die bekanntlich eine Reihe von Oxydationswirkungen (Guajak-Bläuung, Jodausscheidung aus Jodiden, Indigo-Bleichung usw.) äussern und gezeigt, dass sowohl Erwärmung als Gegenwart gewisser Verbindungen, so namentlich der schwefligen Säure gewisse Oxydationsreaktionen der Ferrisalze merklich beschleunigen und verstärken, und da die schweflige Säure schon in der Kälte selbst stark verdünnte, fast farblose Ferrisalzlösungen in ihrer Färbung ganz analog der Wärme verändert und besonders deren Oxydationsvermögen erhöht, glaubte er auch die Nachdunkelung hellgefärbter Eisenoxydsalzlösungen durch Erhitzung in erster Linie zu einer den Sauerstoff betreffenden intramolekularen Veränderung in Beziehung setzen zu sollen. Die Richtigkeit der Schönbein'schen Angaben über die Erhöhung gewisser Oxydationswirkungen der Ferrisalze durch Erwärmung ist auch bei dieser Arbeit durch wiederholte Versuche bestätigt worden und im weiteren zeigt der Inhalt einer Versuchsreihe über den Einfluss der schwefligen Säure auf Färbung und chemisches Verhalten der Ferrisalze (s. u.), dass die Einwirkung auf die Färbung durchaus derjenigen analog ist, welche die zweifellos mit fortschreitender Dissociation verbundene Erwärmung jener Lösungen zur Folge hat. Da nun aber die betreffenden Oxydationswirkungen bei den schon in der Kälte stark dissociierten Ferrisalzlösungen weit weniger ausgeprägt sind, so wird man zu der Annahme geführt, dass bei Erwärmung der Ferrisalze möglicherweise neben der Dissociation eine Lockerung des Sauerstoffs und eine Erhöhung seiner chemischen Beweglichkeit einhergeht und die Farbenänderungen von zwei verschiedenen Ursachen abhängig sind. Es wird übrigens später auf diesen Punkt nochmals zurückzukommen sein.

Da die hochkonzentrierten wässerigen Lösungen des Chloralhydrates (65—80%) nach neueren Erfahrungen¹⁾ mancherlei sehr

¹⁾ S. bes. R. Mauch, Ueber physikal.-chem. Eigenschaften des Chloralhydrates und deren Verwertung in pharm.-chem. Richtung. Inaug.-Dissert. Strassburg 1898.

eigentümliche Wirkungen äussern, war es nicht ohne Interesse, auch das Verhalten von Lösungen des einen oder anderen Eisensalzes in dieser Flüssigkeit zu konstatieren. Es zeigte sich dabei allerdings keine auffallende Abnormität. Die Färbung der kalten Lösungen des Ferrichlorids in konzentrierter Chloralhydratlösung (65%) stimmt mit derjenigen der kalten wässerigen Lösungen, abgesehen von einer erkennbaren Verschiebung nach dem wirklichen Gelb (bei den verdünnteren Lösungen) nahezu überein; dagegen wird durch Erwärmung die Färbung besonders der schwächeren Lösungen merklich weniger erhöht, als bei den wässerigen Lösungen, und zugleich erscheint der Farbton relativ wenig nach Rot zu verschoben. Es muss hieraus geschlossen werden, dass das Chloralhydrat dem Ferrisalze einen gewissen Schutz vor hydrolytischer Dissociation in der Wärme, teilweise wohl auch in der Kälte, gewährt und dass möglicherweise die auch hier bei Erwärmung auftretende Farbverstärkung vorzugsweise auf die oben angedeutete zweite Wärmewirkung, d. h. die mit Verdunkelung verbundene Erhöhung der oxydierenden Wirkung des Ferrisalzes zurückzuführen ist.

Ferrisulfat.

Bekanntlich sind die Färbungen der Lösungen dieses Salzes bei gleicher Konzentration (bezw. gleichem Gehalt an Eisen) viel schwächer als bei Ferrichlorid, wie denn beispielsweise bei $\frac{1}{2}$ % Fe-Gehalt die Lösung nur schwach gelblich und nicht stärker gefärbt erscheint, als eine Chloridlösung bei $\frac{1}{2}$ pro Mille Eisengehalt. Die Färbung nimmt bei konzentrierteren Sulfatlösungen (10— $\frac{1}{2}$ % Fe-Gehalt) durch Verdünnung ungefähr in demselben Masse ab, wie bei Chloridlösungen; da aber die verdünnteren Lösungen farblos sind, so lässt sich, abweichend von den erstgenannten, der Einfluss der Verdünnung bzw. der mit derselben Hand in Hand gehenden Dissociation hier nicht mehr konstatieren.

Durch Erwärmung wird die Färbung der Lösungen in ähnlichem Masse wie bei Ferrichlorid verstärkt, sodass noch bei farblosen Lösungen von 1 pro Mille Fe-Gehalt bei Erhitzung wahrnehmbare Gelbfärbung eintritt. Die erwärmten konzentrierteren Lösungen (z. B. von 5—0,5 % Fe-Gehalt) nehmen, wie die Chloridlösungen, beim Erkalten wiederum die ursprüngliche Helligkeit der Farbe an, wogegen der Farbton nach Rot zu (von 6 Orange nach 5 Orange) verschoben bleibt. Verschiedene bis jetzt über die Natur der Ferrisulfatlösungen vorliegende Beobachtungen scheinen zwei nicht unwichtige Thatsachen zu beweisen; erstens, dass die Färbung der verschiedenen Eisenoxydsalze, abgesehen von der Wirkung der hydrolytischen Dissociation, in den in Frage kommenden Lösungsmitteln eine verschiedene ist, und

zweitens, dass der Grad der Dissociation bei verschiedenen Ferrisalzen keineswegs gleiche Farbänderungen bedingt, falls wenigstens die auf dem magnetischen Verhalten der Eisensalze fussenden Angaben Wiedemann's (s. o.) als richtig anzuerkennen sind. Die Chloridlösung, die bei einer gewissen Konzentration durchschnittlich 10% des berechneten Eisenoxyds als Dissociationsprodukt des Eisensalzes enthält, ist erheblich dunkler gefärbt, als die Ferrisulfatlösung, die unter sonst gleichen Verhältnissen ca. 25% des Eisenoxydes in dissociiertem Zustande führt.

Ferrinitrat. (Normales Salz.)

Die wässerigen Lösungen dieses Salzes erscheinen schwächer gefärbt als die Chloridlösungen und zeigen bei stärkerer Konzentration annähernd die Färbungen der entsprechenden Sulfatlösungen. Ein wesentlicher Unterschied gegenüber den beiden letztgenannten Ferrisalzen liegt jedoch darin, dass sowohl Verdünnung als besonders Erwärmung, bedeutend stärkere Dissociation und entsprechende Verdunklung der Farbe bewirken, als bei Chlorid und Sulfat. So erscheinen z. B. Lösungen von 1, $\frac{1}{2}$ und $\frac{1}{10}$ % Eisengehalt nahezu gleich dunkel gefärbt, während bei den analogen Chloridlösungen erhebliche Unterschiede zu konstatieren sind; und ebenso ist eine erwärmte Lösung von 0,1 % Fe-Gehalt selbst noch stärker gefärbt als eine Chloridlösung von 1 % Fe-Gehalt bei gleicher Temperatur! Der Farbton ist bei den erwärmten Lösungen, dem Verhalten des Chlorides und Sulfates entsprechend, nach dem roten Ende des Spektrums verschoben. Dieselbe orangerote Färbung nimmt bekanntlich, wie schon durch Beobachtungen von Schönbein bekannt ist, das an und für sich farblose Salz bei Erhitzung an, um nach der Abkühlung wieder farblos zu werden. Die scheinbar auffallende Erscheinung, dass die wässerigen Lösungen in der Kälte, im Gegensatz zu den Lösungen der bisher genannten Eisensalze, relativ lange, oft auf Wochen hin, klar bleiben, ist wohl zweifellos von dem schwer zu vermeidenden Ueberschusse an freier, den Salzkristallen anhängender Säure herzuleiten. Dass sich im übrigen das Ferrinitrat auch noch nach anderer Richtung merkwürdig verhält, wird weiter unten zu erwähnen sein.

Ferriacetat. (Offizinelle Lösung.)

Wie längst bekannt, sind die Lösungen dieses, sowie mancher anderer organischer Ferrisalze viel dunkler gefärbt, als diejenigen der Salze der Mineralsäuren, eine Thatsache, die in neuerer Zeit mit der weitgehenden hydrolytischen Dissociation des Eisensalzes dieser Lösungen in Verbindung gebracht wird. So entspricht in der Farbstärke eine

Acetatlösung mit 1% Fe-Gehalt einer Chloridlösung von 10% Gehalt, eine Lösung von 0,05% einer solchen von 0,5%, endlich eine Lösung von 0,01% Eisengehalt einer Chloridlösung von 0,1% Fe-Gehalt. Der Farbton erscheint bei diesen Lösungen stark nach Rot verschoben (Zinnober 1—3) und zeigt Analogie mit der Färbung der erwärmten Chlorid- und Nitratlösungen. Das Verhalten der Ferriacetatlösungen in der Wärme und ihre Tendenz, schon durch geringfügige Anstöße zur Abscheidung von Ferrihydrat veranlasst zu werden, ist in der analytischen Chemie hinlänglich beschrieben und stets praktisch verwertet worden. Während aber bei Erwärmung relativ konzentrierterer Lösungen sofort Trübung und nach kurzer Zeit Abscheidung des Eisenoxydes eintritt, so können sehr verdünnte Lösungen (z. B. von 0,01 bis 0,1% Fe-Gehalt) zunächst ohne Färbung erwärmt werden. Es findet dabei eine kaum bemerkbare Erhöhung der Färbung ohne Veränderung des Farbtones statt; die so behandelten Lösungen sedimentieren nach einiger Zeit, d. h. es scheidet sich das Eisenoxydhydrat aus der klar werdenden Flüssigkeit aus. Aus dem erwähnten Verhalten der Ferriacetatlösungen muss somit der Schluss gezogen werden, dass in denselben schon bei gewöhnlicher Temperatur weitgehende hydrolytische Dissociation besteht.

Ferrum dialysat. liquid.

Die durch Dialyse von basischen Ferrisalzen gewonnenen Lösungen von Ferrihydrat zeigen bei gleichem Eisengehalt annähernd gleich starke Färbung wie die Acetatlösungen, mit etwas abweichendem Farbton. Die allmähliche Erwärmung derselben auf Wasserbadtemperatur bewirkt keine sichtbare Veränderung in Stärke und Ton der ursprünglichen Färbung.

II. Die Färbungen der alkoholischen Ferrisalzlösungen bei gewöhnlicher Temperatur. (12°—15°.)¹⁾

Ferrichlorid.

Die Färbung der alkoholischen Lösungen dieses Salzes ist, wie die Beobachtung besonders bei der Herstellung pharmazeutisch-chemischer Präparate längst gelehrt hat, eine merklich stärkere, als diejenige der wässrigen Lösungen, sodass sich annähernd das Verhältnis: 5%ige spir. Lösung (5% Fe-Gehalt) = 10%ige sol. aq.; 0,5%ige sol. spir. = 1%ige sol. aq.; 0,05%ige sol. spir. nahezu = 0,5%ige sol. aq. herausstellt:

¹⁾ Bei den in Alkohol leicht löslichen Ferrisalzen wurde zur Lösung hochgradiger reiner Alkohol (97—98 Vol.-pCt.) verwendet, für die etwas konzentrierteren Lösungen des in Weingeist schwerer löslichen Sulfates dagegen die Stärke des Alkohols soweit nötig herabgesetzt.

es tritt somit die Differenz in der Stärke der Färbung bei verdünnteren Lösungen besonders deutlich hervor. Der Farbton weicht bei den konzentrierteren Lösungen von demjenigen der warmen wässerigen Lösungen, bei den stärkeren Verdünnungen auch von demjenigen der kalten wässerigen Lösungen ab und ist nach dem violetten Teile des Spektrums hin, resp. von Orange nach Gelb verschoben. Es muss darin ein Beweis für die Verschiedenheit der Wirkung der Erwärmung und des Alkohols gesehen werden und im weitern zeigen die optischen Eigenschaften der Ferrichloridlösungen in Verbindung mit den Versuchen Wiedemann's, nach denen die alkoholischen Lösungen dieses Salzes so gut wie garnicht dissociiert sind, dass dem Ferrichlorid in weingeistiger Lösung eine besondere und zugleich eine sehr intensive Färbung zukommt.

Ferrisulfat.

Die alkoholischen Lösungen dieses Eisensalzes zeigen gegenüber den wässerigen Lösungen eine sehr erhebliche Verstärkung der Färbung (so: 0,5%ige sol. spir. = 5%ige sol. aq., 0,1%ige sol. spir. = 1%ige sol. aq.). Dabei erscheint der Farbton im Vergleiche mit den kalten wässerigen Lösungen kaum verändert, gegenüber den erwärmten wässerigen Lösungen aber nach Gelb verschoben. Die Farbstärke nimmt bei den alkoholischen und wässerigen Lösungen in annähernd gleichem Verhältnisse ab. Im übrigen sind die weingeistigen Ferrisulfatlösungen längere Zeit, wenn auch nicht unbegrenzt, ohne Trübung und Sedimentierung haltbar.

Ferrinitrat.

Bei diesem Salze sind mehrere eigentümliche Verhältnisse hinsichtlich seiner alkoholischen Lösungen zu konstatieren. Abweichend von denjenigen der vorgenannten Eisensalze sind dieselben nach relativ kürzerer Zeit, d. h. innerhalb 3—4 Wochen nach ihrer Herstellung unter Ferrihydrat-Abscheidung vollkommen zersetzt. Die noch klaren frisch dargestellten Lösungen zeigen, mit den entsprechenden wässerigen Lösungen verglichen, eine starke Erhöhung der Färbung, wie daraus erhellt, dass die alkoholischen Lösungen mit 0,05 % Eisengehalt den 5%igen, diejenigen mit 0,01 % den 1%igen wässerigen Lösungen in der Farbstärke vollkommen entsprechen!, eine Differenz, die von keinem anderen der bekannteren Ferrisalze auch nur annähernd erreicht wird. Wie bei den wässerigen Lösungen, so stimmen auch hier bei einem Eisengehalt von 0,5—0,05 %, d. h. bei den weitergehenden Verdünnungen, die schwächeren Lösungen mit den 5 mal stärkeren in der Färbung nahezu überein.

Was den Farbton betrifft, so erscheint derselbe, den wässerigen Lösungen gegenüber, bei den konzentrierteren Lösungen (5—0,5 % Fe) nach Zinnober—Orange verschoben, dem Farbton der erwärmten wässerigen Lösungen entsprechend. Bei den verdünnteren Lösungen ist derselbe, von der Farbstärke abgesehen, für beide Lösungsmittel gleichbleibend. Bei den alkoholischen Lösungen von 0,01, 0,05 und 0,1 % Fe-Gehalt sind Farbton und Farbstärke, wenn auch nicht genau übereinstimmend, doch sehr ähnlich, was auf eine besonders starke Dissociation des Salzes gerade in seinen weingeistigen Lösungen hindeutet. Wahrscheinlich handelt es sich hier, wie bei den wässerigen Lösungen dieses und der übrigen Ferrisalze, um schwankende Kombinationen der Färbungen des dissociierten und des nicht dissociierten Salzes.

Ferriacetat.

Die alkoholischen Ferriacetatlösungen weichen weder in der Farbstärke, noch im Farbton von den entsprechenden wässerigen Lösungen nachweisbar ab. Allerdings ist dabei bemerkenswert, dass nach den bei diesem Anlasse wiederholt gemachten Beobachtungen sämtliche weingeistige Acetatlösungen sich bei längerem (mehrmonatlichen) Stehen auf eine Färbung verdunkeln, die zwischen der Färbung der kalten frischen Lösung und derjenigen der erwärmten frischen Lösung liegt. Stärkere Lösungen (wie 0,5 und 1 % Fe) zeigen hierbei leichte Sedimentierung. Es muss somit geschlossen werden, dass der Dissociationsgrad in den frischen wässerigen und alkoholischen Lösungen als annähernd gleich anzunehmen ist, dass aber (in der Kälte) den alkoholischen Lösungen eine etwas grössere Tendenz zur Dissociation innewohnt.

III. Die Färbung der erwärmten alkoholischen Lösungen.

Ferrichlorid.

Bei diesem Salze bewirkt die Erwärmung auf annähernde Siedetemperatur des Alkohols eine bei nicht zu verdünnten Lösungen leicht wahrnehmbare Verstärkung der Färbung, welcher bei der Mehrzahl der Lösungen nach einigen Minuten eine leichtere oder etwas erheblichere Trübung folgt. Zugleich wird der Farbton von 6 Orange—7 Gelb nach 4—6 Orange verschoben und nähert sich somit dem roten Teile des Spektrums, eine Erscheinung, die auf eine Erhöhung hydrolytischer Dissociation hindeutet.

Ferrisulfat.

Die Erwärmung bewirkt bei den weingeistigen Ferrisulfatlösungen eine, wenn auch mässige, doch noch deutlich nachweisbare Verstärkung

der Färbung, mit gleichzeitiger leichter Verschiebung des Farbtones nach Rot bzw. von $\frac{5}{8}$ Orange nach $\frac{4}{8}$ Orange. Nach der Abkühlung tritt nur bei Lösungen von mindestens 5 % Fe-Gehalt die Normalfärbung der kalten Lösung wieder ein, bei den schwächeren Lösungen bleibt die erlangte Färbung auch in der Kälte bestehen, was an das Verhalten verschiedener durch Wärme dissociierter wässriger Ferrisalzlösungen erinnert.

Ferrinitrat.

Das Verhalten der alkoholischen Lösungen dieses Salzes in der Wärme ist in hohem Grade charakteristisch und deshalb vielleicht zu gewissen analytisch-chemischen Zwecken verwendbar.

Nach wenigen Minuten der Erwärmung tritt bei allen zu diesen Versuchen beigezogenen Lösungen (von 0,01 bis 1 % Fe-Gehalt), noch rascher als bei den wässrigen konzentrierteren Acetalösungen, nahezu vollständige Dissociation ein unter Abscheidung von Ferrihydrat aus einer farblosen oder nahezu farblosen, salpetersäurehaltigen Flüssigkeit. Es geht daraus hervor, dass der Alkohol namentlich bei höherer Temperatur, hier mehr als bei den anderen Eisenoxydsalzen die Dissociation bzw. den Zerfall in Oxyd und Säure begünstigt. Erwähnung verdient im weiteren die Beobachtung, dass in den ersten Stadien der Erwärmung vor eintretender Trübung eine Verdunkelung der Farbe deutlich wahrnehmbar ist.

Ferriacetat.

Bei konzentrierteren alkoholischen Lösungen (von 1 % Eisengehalt und mehr) tritt bei Erwärmung sofortige Trübung mit nachfolgender Sedimentierung ein; bei verdünnteren Lösungen ist eine sehr merkliche Verstärkung der Färbung zu beobachten, ohne dass der Farbton verschoben wird. Auch bei diesen Lösungen stellt sich bald nach der Erwärmung zunächst leichte Sedimentierung ein. Es beweisen die betreffenden Versuchsreihen, dass auch bei diesem Eisensalze durch den Alkohol die Dissociation bei höherer Temperatur gefördert wird.

IV. Einfluss der Erwärmung, sowie des Alkohols auf die Intensität gewisser chemischer Reaktionen der Ferrisalze.

Ohne auf die wichtige Frage des Einflusses der sog. elektrolytischen Dissociation oder „Ionisierung“ der Salze auf den Verlauf chemischer Reaktionen hier weiter einzutreten, seien im nachstehenden eine Reihe von Beobachtungen wiedergegeben, welche die bisherigen Erfahrungen zu ergänzen und zu bestätigen geeignet sind, wonach die

Reaktionsfähigkeit in Bezug auf die wichtigeren Reaktionen der Eisenoxysalze um so geringer wird, je mehr sich die gelösten Ferrisalze im Zustande weitgehender hydrolytischer Dissociation befinden, wie dies bei Ferriacetat und anderen organischen Ferrisalzen der Fall ist.

Die Versuche waren so angeordnet, dass jeweilen 1 cm³ der Reagenzlösung mit 5 cm³ der Eisensalzlösung entweder kalt oder nach Erwärmung auf Wasserbad-Temperatur gemischt und die Reaktionsmischung sodann, wie bei den übrigen Versuchsreihen in einer 1 cm hohen Schicht über weisser Fläche auf ihre Farbe geprüft wurde. Dabei wurden die Reagenzlösungen (Ferrocyankalium, Rhodanammonium, Salicylsäure und Gallusgerbsäure) bei den Eisenlösungen No. 1—4 (0,5 bis 10% Fe) in 2%iger, bei den Eisenlösungen 4—8 (0,005 bis 0,1% Fe) in 1%iger Stärke angewendet, wobei die Stärke der auftretenden Reaktionsfärbungen von selbst zu einer Einschränkung der vergleichenden Beobachtungen auf die schwächeren Ferrisalzlösungen führte. Selbstverständlich schwanken bei dem angeführten Verfahren innerhalb einer Versuchsreihe die quantitativen Verhältnisse hinsichtlich des Ueberschusses des Eisensalzes oder des Reagens innerhalb ziemlich weiter Grenzen; es handelte sich jedoch bei diesen Versuchen nicht um eine Vergleichung der Reaktionsfärbungen bei verschiedenen Verdünnungen eines bestimmten Ferrisalzes unter genau gleichem Gewichtsverhältnis von Reagens und Salz, sondern um eine Vergleichung der unter sonst gleichen Umständen entweder in wässriger oder alkoholischer Lösung und entweder bei gewöhnlicher oder bei erhöhter Temperatur eintretenden Reaktionen in speziellem Hinblick auf den Einfluss der Dissociation auf die Intensität der fraglichen Reaktionen.

Zwei den Ferrisalzen noch in grosser Verdünnung zukommende Reaktionen, die Bläuung der Guajakharzlösung sowie die Bläuung der jodidhaltigen Stärkelösung wurden in einzelnen Fällen konstatiert, konnten aber zu vergleichenden Versuchen nicht durchgehend herangezogen werden, da bekanntlich beide Reaktionen durch Temperaturerhöhung infolge Veränderung der Reaktionsprodukte (Guajakblau und Jodstärke) stark beeinflusst werden und bei den alkoholischen Lösungen ebenfalls die Behinderung der Jodamylumbildung, sowie bemerkbare Reduktionswirkungen überschüssigen Alkohols auf das Guajakblau in Frage kommen.

Behufs Vergleichung mit dem Verhalten der verschiedenen Ferrisalze wurde eine Versuchsreihe mit Lösungen löslichen bzw. kolloidalen Eisenoxydes (Ferr. dialysat. liq.) von 0,01 bis 0,1% Fe-Gehalt durchgeführt, welche ergab, dass

1. bei der Ferrocyankalium-Reaktion nur eine grünliche Färbung,
2. bei der Salicylsäure-Reaktion keine Veränderung,
3. bei der Rhodansalz-Reaktion keine Farbveränderung, bezw. höchstens eine schwache Rötung,
4. bei der Tannin-Reaktion ebenfalls keine Farbveränderung, höchstens eine bräunliche Verfärbung,
5. bei der Guajak-Reaktion eine grünliche Färbung bis höchstens sehr schwache Bläuung,
6. bei der Jodkaliumstärke-Reaktion keine Veränderung eintritt, wie dies seit längerer Zeit für dieses Präparat und ähnliche Formen des löslichen Eisenoxydes schon bekannt ist. Unter Verweisung auf die Einzelheiten der am Schlusse zusammengestellten Versuche mögen nachstehend nur einige Hauptergebnisse der einschlägigen Beobachtungen angegeben werden.

Einfluss der Erwärmung.

Bei der Reaktion mit Ferrocyankalium bewirkt die Erwärmung eine erhebliche Abschwächung der Reaktionsfärbung, ganz besonders bei Ferrichlorid. Es verdient hierbei Erwähnung, dass bei mittlerer Temperatur das Ferrichlorid eine viel stärkere Reaktion ergiebt, als Sulfat, Nitrat und Acetat.

Die Rhodansalz-Reaktion erleidet ebenso durch Anwendung höherer Temperatur erhebliche Abschwächung der Färbung und ist bei den Acetatlösungen in der Kälte, wie in der Wärme gänzlich aufgehoben. Auch diese Reaktion tritt in der Kälte bei den Eisenchloridlösungen stärker ein, als bei Sulfat und Nitrat.

In bedeutendem Mafse wird durch die Wärme die Salicylsäure-Reaktion und zwar gleichfalls im Sinne der Abschwächung beeinflusst, und zwar namentlich bei Ferrichlorid; bei diesem Salze tritt in mittlerer Temperatur die Reaktion in erheblich stärkerem Mafse ein, als bei dem Nitrate, besonders aber bei dem Sulfate und Acetate.

Was endlich die Tannin-Reaktion betrifft, so erfolgt dieselbe bei den Chlorid- und Sulfatlösungen in annähernd gleicher Stärke, etwas schwächer bei Ferrinitrat und nur in ganz geringem Mafse bei Ferriacetat. Die Erwärmung der Flüssigkeiten vor ihrer Mischung zur Reaktion hat eine starke Abschwächung der letzteren zur Folge, und zwar am meisten bei Chlorid und Sulfat, in geringerem Mafse bei Nitrat und in kaum sichtbarer Weise bei Acetat.

Die oben erwähnten Resultate können als Beweis dafür gelten, dass die fortschreitende hydrolytische Dissociation auf die genannten Reaktionen eine Hemmungswirkung ausübt. Andererseits aber vermag,

wie ich in Bestätigung früherer schon angeführter Angaben Schönbein's hervorheben will, die Erwärmung gewisse Oxydationswirkungen der anorganischen Eisenoxydsalze, wie namentlich die Entfärbung der Indigolösung durch Oxydation des Indigoblaus in auffälliger Weise zu verstärken und in dieser Richtung eine aktivierende Wirkung auf die Ferrisalze auszuüben.¹⁾

Einfluss des Alkohols.

Bei diesen Versuchsreihen war die Ferrocyanalkium-Reaktion wegen Ausscheidung des Reagens in weingeistiger Lösung ausgeschlossen. Es wurden lediglich die Rhodansalz-, Salicylsäure und Tanninreaktion, sowie behufs Feststellung des Verhaltens der einzelnen Ferrisalze auch die Guajak-Reaktion vorgenommen.

Was die Rhodansalz-Reaktion betrifft, so bewirkt die Anwendung des Alkohols als Lösungsmittel für das Eisensalz und das Reagens bei sämtlichen Ferrisalzen eine erhebliche Erhöhung der Intensität der Reaktion, in erster Linie bei Ferrichlorid (so z. B. bei einer Chloridlösung von 0,01 % Fe-Gehalt von 30 Karmin k/l der wässrigen Lösung zu 30 Karmin c der alkoholischen Lösung). Bei Ferrisulfat und -Nitrat äussert sich die Erhöhung etwas schwächer, aber in nahe übereinstimmender Weise, während bei Ferriacetat die verdünnteren alkoholischen Lösungen mit Rhodansalz ebensowenig reagieren, wie die wässrigen Lösungen.

Die Salicylsäure-Reaktion wird bei Ersetzung wässriger durch alkoholische Lösungen in erheblichem Masse verstärkt, jedoch nur bei den Chlorid- und Sulfatlösungen, während bei den Lösungen des Ferrinitrates eine ebenso auffallende Abschwächung der Reaktion beobachtet wird. Auch bei Ferriacetat findet in alkoholischer Lösung eine Erhöhung der Intensität der Reaktion statt; als bemerkenswert für die Acetatlösungen möge an dieser Stelle hervorgehoben werden, dass dieselben in kalter und warmer wässriger, sowie in alkoholischer Lösung auf Ferrocyanalkium, Salicylsäure und Gallusgerbsäure, dagegen nicht auf Rhodansalz reagieren.

Bei der Tannin-Reaktion bewirkt Alkohol bei den 3 Salzen Chlorid, Sulfat und Acetat eine merkliche Erhöhung der Färbung wogegen sich bei Ferrinitrat, ebenso wie für die Salicylsäurereaktion eine erhebliche Abschwächung zeigt.

Diese Verhältnisse legen wohl die Erklärung nahe, dass in kalten alkoholischen Lösungen des Ferrichlorides, -Sulfates und selbst

¹⁾ Es wurde beobachtet, dass eine derartige Aktivierung durch Erwärmung nicht allein bei den wässrigen Lösungen, sondern auch bei denjenigen in Alkohol, sowie in konzentrierter Chloralhydratlösung zu konstatieren ist.

Acetates, wenigstens in der ersten Periode nach der Herstellung, die hydrolytische Dissociation eine ersichtlich geringere als bei den entsprechenden wässerigen Lösungen ist und damit günstigere Bedingungen für das Zustandekommen der angeführten Reaktionen gegeben sind, während dagegen bei den alkoholischen Ferrinitratlösungen ein höherer Grad der Dissociation zu bestehen scheint, als bei den wässerigen, was nach dem Gesagten eine Verminderung der Intensität der verschiedenen Reaktionen bedingen muss.

Rätselhaft und mit vorstehender Annahme in scheinbarem Widerspruche stehend, bleibt dabei die Beobachtung, dass die Rhodan-Reaktion in der weingeistigen Nitratlösung, gegenüber der wässerigen, erhöht wird, während andererseits die hydrolytisch offenbar stark dissocierte wässrige Acetatlösung auf Rhodanlösung, wenigstens in den stärkeren Verdünnungen nicht reagiert.

In Beziehung auf die Guajak-Reaktion (Bläuung der weingeistigen Guajakharzlösung) zeigen sich bei den verschiedenen Ferrisalzen ebenfalls gewisse Unterschiede, die bis jetzt teilweise übersehen worden sind, da bei diesen Reaktionen meist nur das Eisenchlorid in Frage kommt. Während die wässerigen Lösungen des Ferrichlorides, Sulfates und Nitrates, insbesondere das erstgenannte Salz unter den hier eingehaltenen Versuchsbedingungen mit Guajakharzlösung selbst in den starken Verdünnungen von 0,01—0,05 % Fe-Gehalt noch eine tiefblaue, ja selbst bei 0,005 % Fe noch eine deutliche Färbung ergeben, wogegen die Acetatlösungen gleicher Konzentration, gleichgiltig, ob wässrig oder alkoholisch, keine Reaktion oder höchstens grünliche Verfärbung bewirken, verhalten sich die alkoholischen Lösungen der genannten Salze insofern etwas verschieden, als die Lösungen des Chlorides und Nitrates auch in starker Verdünnung die Guajaklösung tief blau färben, wobei jedoch bei Ferrichlorid das Reaktionsgemisch sehr bald, bei Ferrinitrat sofort wieder entbläut erscheint; eine Veränderung, welche bei Anwendung wässriger Eisensalzlösungen ebenfalls beobachtet wird, jedoch merklich langsamer vor sich geht. Die alkoholischen Sulfatlösungen verhalten sich eigentümlicherweise indifferent gegen Guajaklösung, während die wässerigen Lösungen tiefblaue Reaktionsfärbung ergeben. Aus dem oben erwähnten Unterschiede der wässerigen und alkoholischen Lösungen muss u. a. wohl der Schluss gezogen werden, dass dem Alkohol eine nicht zu übersehende Reduktionswirkung gegenüber dem gebildeten Guajakblau zukommt.¹⁾

¹⁾ Ueber die Reduzierbarkeit des Guajakblaus werden demnächst von E. Paetzold in einer im hiesigen Institute ausgeführten Arbeit (Inaug.-Dissertation) weitere Angaben gemacht werden, welche zur Erklärung verschiedener bei der Guajakreaktion längst beobachteter Erscheinungen dienen können.

V. Einfluss der Haloidsalze auf die Färbung der wässerigen und alkoholischen Eisenoxydsalzlösungen.

Nach den vielfachen Beobachtungen, welche im Laufe der Zeit, nicht zum wenigsten von Schönbein, über gewisse merkwürdige chemische oder physikalisch-chemische Wirkungen von Haloidsalzen gemacht worden sind, war es von einigem Interesse, durch eine besondere Versuchsreihe festzustellen, ob diese Verbindungen auch die Färbung der wässerigen und alkoholischen Ferrisalzlösungen in irgend einer Weise beeinflussen; dies um so mehr, als nach einigen Angaben der Litteratur solche Lösungen in Verdünnungen, welche bei reinem Wasser bis zur Farblosigkeit gehen, bei Gegenwart von Haloidsalz noch deutlich bemerkbare Gelbfärbungen aufweisen sollen. Die im folgenden in aller Kürze wiederzugebenden Resultate der betreffenden Beobachtungen zeigen, dass ein solches Verhalten wenigstens im Rahmen der vorgenommenen Versuche nicht zu konstatieren war und dass die betreffenden Aussagen sich vermutlich mehr auf den Farbton als auf die Intensität der Färbung beziehen.

Hinsichtlich der Ausführung der Beobachtungen ist zu bemerken, dass die wässerigen Lösungen teils Chlorammonium, teils Bromkalium enthielten und zwar bei 5% Fe-Gehalt und mehr je 5%, bei 1% Fe-Gehalt und darunter je 1% dieser Salze, während die alkoholischen Lösungen bei 1% Fe-Gehalt und darunter je 1% Bromsalz (unter Verdünnung des Alkohols mit wenig Wasser) enthielten.

Was zunächst die wässerigen Lösungen der Ferrisalze betrifft, so war (abgesehen von dem in den Tabellen angeführten Verhalten des Nitrates) ein Unterschied zwischen den Chlorammonium und den Bromkalium enthaltenden Lösungen nicht zu konstatieren. Bei den Chloridlösungen konnte eine, allerdings nur sehr mässige (bei den stark verdünnten Lösungen kaum mehr wahrnehmbare) Abschwächung der Färbung beobachtet werden, wogegen bei den Ferrisulfat-Lösungen eine Einwirkung der Haloidsalze auf Farbstärke oder Farbton überhaupt nicht ersichtlich war. Bei den Nitrat-Lösungen ergab sich ebensowenig eine Wirkung auf die Intensität der Färbung, dagegen liess sich eine leichte Verschiebung des Farbtones (von 5 Orange auf 6 Orange¹⁾) beobachten; bei den Acetat-Lösungen endlich bewirken die Haloidsalze (resp. Bromkalium) eine unerhebliche Abschwächung der Farbstärke und ebenso eine unbedeutende Verschiebung des Farbtones (von 3 Zinnober nach 4—5 Orange). Etwas auffallender ist, wenigstens teilweise, der Einfluss der Haloidsalze auf Farbstärke und Farbton

¹⁾ S. die Zusammenstellung der verschiedenen Farben bei den Tabellen.

der alkoholischen Ferrisalzlösungen. Bei den Chlorid-Lösungen findet eine zwar nicht erhebliche, jedoch immerhin sichtbare Abschwächung der Färbung statt und gleichzeitig eine deutlich wahrnehmbare Verschiebung des Farbtones und zwar in umgekehrtem Sinne wie bei einigen wässerigen Eisenlösungen, nämlich von 6 Orange bis 7 Gelb nach 3 Zinnober bis 4 Orange. Auf die Färbung der Sulfat-Lösungen bleiben die Haloidsalze ohne Einwirkung, wogegen die Ferrinitrat-Lösungen (in den Lösungen mit 1 und 0,5% Fe-Gehalt) eine schwache Erniedrigung der Farbstärke erleiden, wobei teilweise, wie bei Chlorid, eine analoge Verschiebung des Farbtones zu beobachten ist (von 4—5 Orange nach 3 Zinnober). Endlich ist auch bei den Acetat-Lösungen noch eine wenig erhebliche, aber sichtliche Erniedrigung der Farbintensität zu verzeichnen, ausserdem auch eine leichte Verschiebung des Farbtones (von 1—3 Zinnober nach 4—5 Orange), somit in gleichem Sinne wie bei den wässerigen Acetatlösungen.

In welcher Weise die erwähnten, bei den wässerigen und alkoholischen Eisenoxydsalz-Lösungen durch Gegenwart von Haloidsalz bewirkten, wenn auch wenig auffallenden Abschwächungen der Farbstärke, sowie die teilweise im entgegengesetzten Sinne verlaufenden Verschiebungen des Farbtones zu erklären, bezw. in wie weit dieselben auf einen schützenden Einfluss hinsichtlich der fortschreitenden hydrolytischen Dissociation oder aber, in den anderen Fällen, auf eine Begünstigung derselben zurückzuführen sind, wage ich nicht zu entscheiden, glaube vielmehr, dass dies erst dann möglich sein wird, wenn auch noch das Verhalten der haloidsalzhaltigen Lösungen der Ferrisalze in der Wärme nach genauen Methoden festgestellt ist. Vorversuche, die in dieser Richtung vorgenommen wurden, scheinen anzudeuten, dass wenigstens bei einzelnen Ferrisalzen, z. B. dem Chlorid, die Wärme auf die haloidsalzhaltigen, wässerigen und alkoholischen Lösungen in analogem Sinne wie auf die reinen Lösungen einwirkt, nämlich bei beiden Gruppen von Lösungen eine Erhöhung der Intensität der Färbung und ausserdem eine Verschiebung des Farbtones nach Rot hin verursacht. Doch ist die erstere Wirkung bei den wässerigen Lösungen, die Haloidsalze enthalten, eine relativ geringere als bei den reinen Lösungen und auch die Verschiebung des Farbtones ist sowohl bei den wässerigen als alkoholischen Lösungen eine etwas schwächere.

Selbstverständlich kommen bei Zusätzen von Haloidsalz zu Ferrisalzlösungen auch solche Farbveränderungen in Frage, welche eventuell durch Entstehung von gewissen Doppelsalzen eintreten können und überdies sind möglicherweise auch anderweitige teils bekannte teils unbekannte eigentümliche physikalisch-chemische Eigenschaften der

Haloidsalze zu berücksichtigen von denen die ersteren unter anderen besonders von Schönbein¹⁾ mitgeteilt worden sind.

VI. Einwirkung der schwefligen Säure auf die Färbung, sowie auf das Bleichvermögen von Ferrisalzen (gegen Indigo).

Wie an früherer Stelle, bei Besprechung der Farbveränderungen durch Erwärmung, angedeutet, gehen die den Schluss der Versuchsreihen bildenden Beobachtungen über den Einfluss der schwefligen Säure auf eine Anregung zurück, welche durch C. F. Schönbein's wiederholte Versuche über chemische und physikalische Eigenschaften der Eisensalze, besonders aber durch eine Arbeit²⁾ gegeben war, in welcher er gezeigt hatte, dass die genannte Säure bei den Ferrisalzen eine Erhöhung der Färbung bewirkt (— wie denn diese Verbindung unter anderm auch in den farblosen Lösungen verschiedener Jodide sowie der Jodwasserstoffsäure Gelbfärbung hervorruft —) und dass mit dieser Veränderung eine starke Steigerung des Bleichvermögens gegenüber Indigolösung verbunden ist, während die Ferrisalze in ihren reinen, wässerigen Lösungen die Indigolösung zwar ebenfalls schon in der Kälte, jedoch nur langsam durch Oxydation des Indigoblaus zu Isatin entfärben.

Weil jedoch s. Z. Schönbein, wie aus seiner Abhandlung zu ersehen, seine Versuche mit Eisenchloridlösungen angestellt und ausserdem über die Natur der Farbveränderungen, welche die schweflige Säure verursacht, keine näheren Angaben gemacht hatte, erschien es wünschenswert, seine Mitteilungen durch Ausdehnung der Beobachtung auf die übrigen Ferrisalze zu ergänzen und überdies zu untersuchen, welche Analogie zwischen der Wirkung der schwefligen Säure und derjenigen der Erwärmung auf die Färbung der Salze bestehen? Letzteres namentlich mit Rücksicht auf die schon erwähnte Frage, in wie weit die in der Wärme je beobachtende Farbänderung der Ferrisalze auf zwei Ursachen: Dissociation in Säure und lösliches Eisenoxyd und Aktivierung bezw. Lockerung des Eisenoxydsauerstoffes des Eisensalzes zurückgeht?

1) S. Schönbein: Weitere Beitr. z. näheren Kenntnis des Jods, Broms u. Chlors; Erdmann's Journ. f. prakt. Chem. **88** (1862), S. 469; sowie meine Abhandlgn.: 1) Ueber einige chemische und physikalische Eigenschaften des Cyanins; Wittstein's V.-J.-Schr. f. pr. Pharm. 1871, Bd. XX, 191 und 2) Beiträge zur Kenntnis der Lösungen; Wittstein's V.-J.-Schr. f. prakt. Pharm. 1872, Bd. XXI, Heft IV.

2) Ueber den Einfluss der schwefligen Säure auf das Bleichvermögen der Eisenoxydsalze etc., Verb. d. naturf. Ges. Basel III (1862), S. 408; auch in Erdmann's Journ. f. prakt. Chem. **89**, S. 1.

Nachdem eine Reihe von Versuchen mit verschiedenen Eisenoxydsalzlösungen von abwechselnder Konzentration, in Bestätigung der Angaben Schönbein's, gezeigt hatte, dass die Erwärmung dieser Lösungen die Energie der Zerstörung des Indigofarbstoffes, im Vergleiche zu kalten Lösungen (10—15°) unter sonst gleichen Verhältnissen sehr merklich erhöht, (und zwar sowohl bei Lösungen der Salze in Wasser als in Alkohol oder z. B. in Chloralhydratlösung), wurden die Versuche über die Wirkung der schwefligen Säure mit Hilfe von wässerigen Lösungen dieser Substanz in der Weise vorgenommen, dass den wässerigen Ferrisalzlösungen von 0,5% Fe-Gehalt aufwärts soviel schweflige Säure zugesetzt wurde, dass deren Prozentgehalt (auf Schwefligsäure-Anhydrid bezogen) ca. 0,5 betrug, während bei den schwächeren Eisensalzlösungen (von 0,1% Fe abwärts) nur ein Zusatz von $\frac{1}{10}$ % SO₂ erfolgte.

In Bezug auf die durch die schweflige Säure bewirkte Farbänderung konnte festgestellt werden, dass im allgemeinen bei Ferrichlorid, Ferrisulfat und Ferrinitrat, besonders bei den beiden letztgenannten anorganischen Ferrisalzen, eine, wenn auch nicht sehr bedeutende, doch sehr leicht sichtbare Verstärkung der Färbung eintritt, während bei Acetat diese Verstärkung nur eine relativ geringe und bei stärker verdünnten Lösungen nicht mehr wahrnehmbar ist. Der Einfluss der schwefligen Säure erhellt u. a. daraus, dass bei Ferrichlorid- und Ferrinitratlösungen von bloss $\frac{1}{2000}$ Fe-Gehalt, bei Sulfatlösungen von $\frac{1}{1000}$ Fe-Gehalt in allen drei Fällen noch eine deutlich bräunlich gelbe Färbung (4 Orange t/u) zu konstatieren ist, wogegen die reinen wässerigen Lösungen vollkommen oder nahezu farblos sind¹⁾. Hinsichtlich der Verschiebungen des Farbtones wurde konstatiert, dass dieselbe im ganzen im gleichen Sinne wie bei der Erwärmung der wässerigen Ferrisalzlösungen erfolgt, wenn auch der Grad der Verschiebung unter den hier befolgten Versuchsbedingungen nicht immer genau derselbe ist. So ergab die Beobachtung für Chlorid einen Uebergang des Farbtones von 4—6 Orange nach 3 Zinnober bis 4 Orange (bei Erwärmung nach 3 Zinnober), für Sulfat von 5 bis 6 Orange nach 2—3 Zinnober (bei Erwärmung nach 5 Orange), für Nitrat von 5 Orange nach 2 Zinnober — 4 Orange (bei Erwärmung nach 3 Zinnober). Aus den Versuchsdaten (s. Tabellen) ergibt sich, dass bei Ferrisulfat durch die schweflige Säure nicht allein die stärkste Erhöhung der Färbung, sondern auch die erheblichste Verschiebung des Farbtones bewirkt wird.

¹⁾ Alle Angaben über Farblosigkeit von Eisensalzlösungen beziehen sich hier auf die speziellen Versuchsbedingungen, d. h. Beurteilung einer wenige Gramme betragenden Flüssigkeit über weisser Fläche.

Den durch schweflige Säure in ihrer Färbung modifizierten Eisensalzlösungen kommt nun auch, wie es bereits Schönbein (l. c.) beobachtet hat, eine bedeutend höhere Aktivität in Bezug auf verschiedene Oxydationswirkungen zu. Es gilt dies u. a. namentlich von dem Verhalten gegen Indigolösung, welche erwähnenswerthen von Ferrisalzlösungen, besonders bei schwächerer Konzentration, nur relativ langsam entbläut wird, falls eine nicht zu verdünnte, vielmehr stark blaue Lösung zur Verwendung gelangt. In der That zeigten die Versuche, dass sämtliche SO_2 -haltige Eisenoxydsalzlösungen, wenn auch nicht immer sofort, doch innerhalb der relativ kurzen Frist von 5 Minuten wechselnde Mengen ein und derselben Indigolösung zu entbläuen vermochten, während die reinen Eisensalzlösungen die gleiche Wirkung erst innerhalb der 10—50fachen, ja oft 100fachen Zeit hervorbringen.

In auffälligstem Grade äussert sich die aktivierende Wirkung der schwefligen Säure bei Eisenchlorid und Ferrisulfat, deren Lösungen von 0,5—5 % Fe-Gehalt je das 10—25fache Volum Indigolösung nach wenigen Minuten entfärben, während die normalen Lösungen diese Veränderung durchschnittlich erst in einem Zeitraum von 200—250 Minuten zu bewirken vermochten. Eigentümlicher Weise verhält sich bei der in Frage stehenden Oxydationswirkung die Ferrinitratlösung der Ferriacetatlösung analog. Beide mit schwefliger Säure versetzte Lösungen vermögen, mit den beiden erstgenannten Lösungen verglichen, höchstens den fünften bis zehnten Teil obiger Mengen von Indigolösung in der gleichen Zeit zu entbläuen und bedürfen zur Entbläuerung grösserer Mengen dieser Lösung nahezu derselben Zeit wie die reinen, keine schweflige Säure führenden Lösungen.

Endlich ergab sich aus Versuchen mit löslichem Eisenoxyd (Ferr. dialysat. liquid.), dass auch die Lösungen kolloidalen Ferrihydrates, bei welchen allerdings eine Farbveränderung durch schweflige Säure wegen unvermeidlicher Trübung nicht festzustellen ist, und welche auch in erwärmtem Zustande keine erhöhte Bleichkraft der Indigolösung gegenüber äussern, bezw. sicher erkennen lassen, durch Zusatz schwefliger Säure in dem angegebenen Sinne aktiviert werden, was ungefähr in demselben Mafse wie bei den Acetat-Lösungen geschieht. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass auch die übrigen löslichen organischen Ferrisalze sich dem Acetate analog verhalten, jedenfalls mit Ausnahme des Ferrioxalates, bei welchem Salze schon 1855¹⁾ von Schönbein

¹⁾ Ueber ein eigentümliches Verhalten der Kleesäure zum Eisenoxyd. Verh. d. naturf. Ges. Basel I (1855), S. 239; Erdmann's Journ. f. pr. Ch. 66 (1855), S. 275.

höchst merkwürdige und abnorme Verhältnisse nach verschiedenen Richtungen beobachtet worden sind. Die schon früher beschriebene, hier von neuem bestätigte beschleunigende und verstärkende Wirkung einer stark reduzierenden Substanz wie der schwefligen Säure auf gewisse Oxydationsvorgänge resp. die oxydierenden Wirkungen gewisser Salze ist nicht die einzige ihrer Art; es sind vielmehr, wiederum im Anschlusse an frühere Angaben Schönbein's, in letzter Zeit eine Anzahl analoger Einflüsse, sowohl bei der schwefligen Säure, als bei anderen Substanzen aufgefunden worden, über welche hier oder anderswo in einer besonderen Mitteilung zu berichten sein wird.

Damit schliesse ich die Besprechung der über die Ferrisalze angestellten Beobachtungen, wohl wissend, dass denselben, ähnlich wie manchen Schönbein'schen Untersuchungen, da oder dort der Vorhalt gemacht werden mag, dass dieselben mehr auf qualitative Verhältnisse gerichtet und allzuwenig mit scharfen quantitativen Hilfsmitteln durchgeführt seien. Ich glaube aber annehmen zu dürfen, dass sie wenigstens zur Kenntnis einiger neuer Thatsachen geführt haben, welche, mit den Präzisionsmethoden der physikalischen Chemie weiter verfolgt, zur Förderung des wissenschaftlichen Materiales beitragen und so zum mindesten mittelbaren Nutzen stiften können.

Strassburg, im März 1901.

**Mitteilungen aus dem pharmazeutisch-chemischen Institut
der Universität Marburg.**

138. Ueber rechtsdrehendes sec. Butylamin.

(Erste Mitteilung.)

Von J. Gadamer.

Vor einiger Zeit¹⁾ habe ich in einer ausführlichen Mitteilung über das Löffelkrautöl berichtet, dass nicht nur das Löffelkrautöl selbst, sondern auch seine Derivate, die Thioharnstoffe, optische Aktivität, nämlich Rechtsdrehung, aufweisen. Eine Ausnahme machte das auf verschiedene Weise aus dem sec. Butylsenföl dargestellte Butylamin, bei dem optische Aktivität nicht beobachtet werden konnte. Dies Verhalten musste einigermaßen auffällig erscheinen, da bei dem Uebergang des sec. Butylsenföls in sec. Butylamin die mit dem asymmetrischen Kohlenstoffatome direkt verbundenen Atome nicht

¹⁾ Arch. d. Pharm. 1899, 92 ff.