

den von Ozon kaum angegriffen. Toluol reagiert merkwürdigerweise mit Ozon unter Abspaltung von Ameisensäure. Methylalkohol wird bekanntlich zu Ameisensäure oxydiert.

Der Nachweis von Methan läßt sich unter Berücksichtigung dieser Reaktionen durch Ozon mit größter Schärfe führen. Liegt ein an Methan sehr armes Gemisch mit Wasserstoffgas vor, so reichert man das Methan zunächst durch Kondensation mit flüssiger Luft an.

Die Oxydierbarkeit des Methans durch Ozon liegt wohl auch der Beobachtung von Gréhaut¹⁾ zugrunde, wonach Methan mit elektrolytischem Sauerstoff viel leichter verbrennt als mit gewöhnlichem Sauerstoff.

Gréhaut hat offenbar den Zusammenhang nicht erkannt. Wir sind zurzeit damit beschäftigt, die bekanntlich ziemlich schwierige gasanalytische Verbrennung des Methans durch Verwendung ozonisierten Sauerstoffs zu vereinfachen²⁾.

Berlin, Technolisches Institut der Universität.

468. O. Hauser und E. Biesalski:

Über den angeblichen Isomerie-Fall beim Kaliumferricyanid.

(Eingegangen am 25. November 1912.)

Locke und Edwards haben eine grüne Modifikation des Kaliumferricyanids beschrieben. Einer Beobachtung von Skraup³⁾ folgend, versetzen⁴⁾ diese Autoren eine Lösung des roten Blutlaugensalzes mit Natriumchlorat und verdünnter Salzsäure und erhielten eine grünlich gefärbte Fällung. In einer zweiten Abhandlung⁵⁾ zeigten sie dann, daß die gleiche Substanz ohne Anwendung von Chlorat durch alleinige Einwirkung von Salzsäure oder überhaupt irgend einer Säure erhalten werden kann. Zur Herstellung empfehlen sie: eine mäßig konzentrierte Lösung von rotem Blutlaugensalz bei 0° mit Salzsäure zu versetzen, mit Alkohol auszufällen und diesen Vorgang eventuell mehrmals zu wiederholen. Es entsteht dann ein Niederschlag, der von kleinen grünlichgelben Krystallnadeln gebildet wird und der die gleiche Zusammensetzung zeigt, wie das rote Blutlaugensalz.

¹⁾ Gréhaut, C. r. 145, 625.

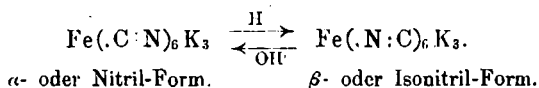
²⁾ Die hier beschriebene, von uns seit langem angewandte Methode des Grubengas-Nachweises ist in das Lehrbuch H. Erdmanns, in dessen Institut wir früher arbeiteten, übergegangen. Vergl. Lehrbuch d. Anorgan. Chemie, IV. Aufl., 432.

³⁾ Ch. Z. 12, 123.

⁴⁾ Am. 21, 193.

⁵⁾ Am. 21, 413.

Später haben sich Bellucci und Sabatini¹⁾ mit dieser grünen Modifikation des Kaliumferricyanids beschäftigt und geglaubt, einen Isomerie-Fall feststellen zu können so, daß das rote Blutlaugensalz — oder die α -Modifikation — der Nitrilform $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ —, das grüne Salz oder das Kalium- β -ferricyanid aber der Isonitrilform $[\text{Fe}(\text{NC})_6]^{3-}$ entspreche. Nach der Ansicht von Bellucci und Sabatini sollen Wasserstoff-Ionen den Übergang der α -(Nitril)-Form in die β -(Isonitril)-Form bewirken, Hydroxyl-Ionen dagegen die entgegengesetzte Reaktion hervorrufen nach dem Schema:



Die Wirkung des Wasserstoff- bzw. Hydroxyl-Ions denken die Autoren sich als eine katalytische. Hierzu ist zunächst zu bemerken, daß der Vorstellung, ein Gleichgewichtszustand werde durch zwei verschiedene Katalysatoren in entgegengesetztem Sinne beeinflußt, erhebliche theoretische Schwierigkeiten im Wege stehen.

Als tatsächliche Unterschiede zwischen den beiden Formen geben Locke und Edwards folgende Beobachtungen an:

1. Die α -Form bildet die bekannten roten Krystalle. Die β -Form dagegen grünliche, nur wenig ausgebildete Kryställchen.
2. Die Lösung der α -Form ist rotgelb, die der β -Form olivgrün.
3. Die Schwermetallsalze der β -Form zeigen gewisse Farbenunterschiede gegenüber der α -Form.

Als weiteren Unterschied gaben dann Bellucci und Sabatini an, daß nur die α -Form den Ferri-imidoäther, $\text{H}_3\text{FeC}_6(\text{NH})_6(\text{OC}_2\text{H}_5)_6 \cdot 2\text{HCl}$, nach Freund²⁾ bilde, nicht aber die β -Form, was mit der von ihnen angenommenen Konstitution in Einklang stehen würde.

Wir fanden diese Beobachtungen im großen und ganzen bestätigt, es fiel uns aber auf, daß sowohl die Lösung der β -Form sowie auch die aus ihr erhaltenen Schwermetallsalz-Niederschläge niemals eine reine Farbe zeigen. Vielmehr beobachtet man immer eine unansehnliche Nuance, wie sie häufig mechanischen Gemengen verschieden gefärbter Substanzen zukommt.

Im Verfolg dieser Bemerkungen kamen wir zu einer ganz andersartigen Deutung dieses angeblichen Isomerie-Falls, und durch eine in der Zwischenzeit erschienene Arbeit von A. Piutti³⁾ wird diese unsere Deutung vollkommen sichergestellt. Piutti untersuchte exakt die Absorptionsspektren der beiden Formen und erhielt das überraschende

¹⁾ R. A. L. 23, 1, 176. ²⁾ B. 21, 936 [1888]. ³⁾ B. 45, 1830 [1912].

Resultat, daß die Extinktionskurve des grünen Salzes vollkommen übereinstimmt mit der des roten Blutlaugensalzes. Lügen wirklich molekulare Unterschiede zwischen den beiden Präparaten vor, so wäre der Befund Piuttis kaum erklärlich. So tiefgreifende konstitutionelle chemische Verschiedenheiten wie Nitril- bzw. Isonitril-Form bedingen bei farbigen Substanzen stets eine Änderung der Extinktionskurve.

In der Tat sind wir in der Lage zu beweisen, daß die grüne Form weiter nichts ist, als durch geringe Mengen von Berliner Blau verunreinigtes rotes Blutlaugensalz und ihre Lösung eine kolloidale Lösung von Berliner Blau in der Lösung jenes Salzes.

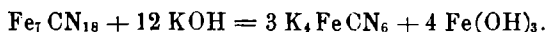
Wie wir fanden, hat eine Lösung von rotem Blutlaugensalz die Eigenschaft, frisch gefälltes Berliner Blau (aus Ferrocyankalium und Ferrichlorid hergestellt) aufzulösen, wobei sie dieselbe olivgrüne Färbung annimmt, welche auch die Lösung der angeblichen β -Form zeigt. Bei der Untersuchung im Spektrophotometer zeigt sich kein Unterschied dieser Lösung gegenüber derjenigen des reinen roten Blutlaugensalzes. Durch die Untersuchung im Kardiod- Ultramikroskop von Siedentopf-Zeiß ließ sich die kolloidale Natur dieser Lösung leicht erweisen, man bemerkt disperse Teilchen von ungefähr $60 \mu\mu$. Bei der Ultrafiltration durch ein Bechholdsches Ultrafilter hinterblieb nach vollkommener Diffusion des Kaliumferricyanids Berliner Blau. Genau dieselben Erscheinungen konnten wir an einer nach Vorschrift von Locke und Edwards hergestellten Lösung des »Kalium- β -ferricyanids« beobachten. Die dispersen Teilchen waren allerdings etwas kleiner — ca. $20-25 \mu\mu$ —, was sich indessen leicht durch die andersartige Bildungsweise der Lösung erklärt. Auch die Ultrafiltration lieferte das vorherzusehende Resultat: deutliche Abscheidung von Berliner Blau.

Als besonderer Beweis für die Existenz einer » β -Ferricyanwasserstoffsäure« werden von Locke und Edwards sowie von Bellucci und Sabatini die Niederschläge angeführt, welche man aus den Lösungen der »grünen« Modifikation erhält. Wie wir schon eingangs erwähnt haben, scheinen die Farbeunterschiede nicht besonders ausgesprochen zu sein, sondern lediglich auf einer etwas schmutzigen Nuancierung derjenigen, welche aus der sogenannten β -Form hergestellt werden, zu beruhen. Entscheidend dürfte hierbei wieder sein, daß aus der künstlich hergestellten Lösung von Berliner Blau in Kaliumferricyanid-Lösung mit Lösungen der als charakteristisch angegebenen Fällungsmittel Niederschläge von genau demselben Farbton erhalten werden, wie aus den Lösungen der » β -Form«.

Lösung der »β-Form« gibt mit	Lösung der α-Form, versetzt mit Berliner Blau, gibt mit
Cd ^{..} grünen Niederschlag	Cd ^{..} grünen Niederschlag
Cu ^{..} gelbgrünen »	Cu ^{..} gelbgrünen »
Fe ^{...} braungelben Niederschlag, beim Kochen blau	Fe ^{..} dunkelgelben Niederschlag, beim Kochen blau
Mn ^{..} braunen Niederschlag	Mn braunen Niederschlag
Hg ₂ ^{..} gelbgrünen »	(Hg ₂) ^{..} grünlichen »
Hg ^{..} nichts	Hg ^{..} nichts
Ag [.] dunkelbraunen flockigen Nieder- schlag, beim Erhitzen hellorange	Ag [.] dunkelbraunen Niederschlag, beim Erhitzen hellorange.

In derselben Weise stimmen im allgemeinen die Farben der übrigen angegebenen Fällungsreaktionen der beiden Formen überein.

Auch die angebliche Umwandlung der »grünen« Form in die rote durch Hydroxylionen läßt sich leicht an dem Modellbeispiel einer Lösung von Berliner Blau in rotem Blutlaugensalz zeigen. Sie beruht nämlich auf nichts anderem als auf der bekannten Zersetzung des Berliner Blaus in Ferrihydroxyd und Ferrocyankalium nach der schematischen Formel:



Da an Stelle des blauen Berliner Blaus das rötlich gefärbte Ferrihydroxyd entsteht, tritt an Stelle der olivgrünen Färbung der Anfangslösungen wieder die ursprüngliche gelbrote Farbe des Blutlaugensalzes hervor. Das Ferrihydroxyd bleibt zunächst in der Blutlaugensalzlösung kolloidal gelöst, was sich wieder durch ultramikroskopische Untersuchung sowie durch Ultrafiltration einwandfrei nachweisen ließ. Die ultramikroskopische Untersuchung ließ den dispersoiden Charakter solcher Lösungen, gleichgültig, ob sie aus dem »β-Salz« oder aus willkürlichen kolloidalen Lösungen von Berliner Blau in rotem Blutlaugensalz durch nachträgliche Versetzung mit Kalilauge erhalten waren, deutlich erkennen; desgleichen hinterblieb bei der Ultrafiltration beider Lösungen Ferrihydroxyd.

Auch die verschiedene Färbung und der (vielleicht) andersartige Habitus der Krystalle der β-Form gegenüber den Krystallisationen des roten Blutlaugensalzes verliert jede Bedeutung, wenn man sich in Erinnerung bringt, daß nach früheren Arbeiten von Retgers¹⁾ und nach den ausgezeichneten neueren Versuchen von Robert Marc²⁾ krystallisierende Substanzen häufig eine spezifische Fähigkeit zeigen, bei ihrer Ausscheidung gleichzeitig in der Lösung anwesende Kolloide an den bereits gebildeten Krystallflächen zu adsorbieren und dadurch die eigene Krystallisationsfähigkeit sehr stark herunter zu setzen.

¹⁾ Ph. Ch. 12, 615.

²⁾ Ph. Ch. 68, 104.

Wir haben feststellen können, daß dieser Umstand auch bei der Krystallisation von rotem Blutlaugensalz aus solchen Lösungen, welche mit Berliner Blau versetzt sind, eintritt, wenn man nach der Vorschrift von Locke und Edwards verfährt. Durch das an den Krystallen des roten Blutlaugensalzes adsorbierte »Berliner Blau« erhält die Krystallisation infolge der Superpositionen der beiden Färbungen die erwähnte schmutzig-grüne Färbung, welche vollkommen mit der des Locke und Edwardschen Präparates übereinstimmt und nach den angeführten ultramikroskopischen und spektrophotometrischen Befunden zweifellos denselben Ursprung hat.

Als einziger chemischer Beweis für das Vorhandensein zweier verschiedener Modifikationen des Kaliumferricyanids bliebe somit nur noch die Bildung eines Ferri-imidoäthers aus dem roten Blutlaugensalz, während die gleiche Reaktion bei der sogenannten grünen Modifikation ausbleiben soll. In der Tat verläuft die Bildung dieses Äthers im ersten Falle viel glatter als bei der durch Berliner Blau verunreinigten Form.

Es rührt das indessen nur daher, daß bei dem letztgenannten Präparat infolge der katalysatorischen Einflüsse der bereits gebildeten Zersetzungsprodukte der weitere Abbau und die weitere Zersetzung des Ferricyanrestes ungemein befördert wird.

Der Ester läßt sich auch aus der zweiten Form herstellen, wenngleich mit viel geringerer Ausbeute. Über die Zersetzung des Ferri- und Ferrocyanrestes durch Säuren werden wir in einer weiteren Mitteilung noch spezielle Angaben machen.

Es ist schon früher bekannt gewesen, das Kalium-ferricyanid-Lösungen beim langen Stehen unter dem Einfluß des Lichtes Berliner Blau abscheiden; von Siedentopf speziell ist festgestellt worden, daß diese Bildung von Berliner Blau über eine kolloidale Lösung desselben in dem Überschuß in der Lösung von rotem Blutlaugensalz führt. Wir stellen fest, daß diese Reaktion besonders leicht bei Gegenwart von Wasserstoffionen verläuft und alsdann Anlaß zu den von Locke und Edwards, Bellucci und Sabatini, Piutti und uns beobachteten Erscheinungen gibt. Die Grünfärbung der Lösungen sowie des festen Salzes erklärt sich sehr einfach aus der Superposition der Färbungen des roten Blutlaugensalzes und des Berliner Blaus. Ähnlich verhält es sich mit den Färbungen der Niederschläge, deren abweichende Nuance sich ganz einfach aus der Adsorption von Berliner Blau ergibt. Auch die merkwürdige Beobachtung Piuttis, von der Gleichheit der Exstinktionskurven der beiden angeblichen Isomeren findet mit obigem eine einwandfreie Deutung. Da schon sehr geringe Mengen Berliner Blau — 0.001 Mole auf 1 Mol Ferri-

cyankalium — vollkommen genügen, die oben erwähnten Erscheinungen hervorzurufen, ist es leicht erklärlich, daß man auf dem Wege der gewöhnlichen quantitativen Analyse den zur Diskussion stehenden Fragen nicht beikommen kann. Durch die Anwendung der ultramikroskopischen und Ultrafiltrations-Methoden, in Verbindung mit der einfachen makroskopischen Beobachtung, dürften indessen alle Zweifel an der Richtigkeit der gegebenen Erklärung beseitigt sein.

Berlin, Technologisches Institut der Universität und anorg. Lab. der Technischen Hochschule.

469. W. Madelung: Über die Darstellung von α -Indol-carbonsäure und 2.3-Dioxy-chinolin aus Oxal-*o*-toluidsäure. Über Indol-Synthesen. II.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 23. November 1912.)

In einer kürzlich in diesen Berichten veröffentlichten Mitteilung¹⁾ habe ich eine neue allgemeine Bildungsweise substituierter Indole beschrieben, die auf einer inneren Kondensation acylierter aromatischer Amine mit *ortho*-ständigen Alkylgruppen beim Zusammenschmelzen mit nicht verseifenden alkalischen Kondensationsmitteln beruht.

Dieses Verfahren, das sich auch weiterhin für die Gewinnung von in α -Stellung substituierten Indolen geeignet erwiesen hat, versagte beim Versuche, aus den Formylderivaten das einfache nicht substituierte Indol zu erhalten. Immerhin kann man noch erwarten, auf einem Umwege das Ziel einer einfachen und glatten Synthese des Indols aus Tolidin zu erreichen.

Von diesem Gesichtspunkte aus dürfte eine Untersuchung von Interesse sein, ob auch die Oxal-*o*-toluidsäure bzw. deren Salze sich bei dieser Behandlung analog denjenigen bisher untersuchten Acylderivaten des *o*-Tolidins verhalten, die sich von einbasischen Säuren ableiten²⁾. Man könnte nämlich in diesem Falle die Bildung von Indol-carbonsäure erwarten, einer Verbindung, die durch ihren Zerfall bei vorsichtiger Destillation zur Darstellung

¹⁾ B. 45, 1128 [1912].

²⁾ J. Mauthner und W. Suida, M. 7, 237 [1886] haben bei der trocknen Destillation aus oxal-*o*-toluidsäurem Barium, wenn auch in schlechter Ausbeute, bereits Indol dargestellt.