

6. Indigoblau wird durch Kaliumferrooxalat zu Indigoweiss reducirt; noch leichter werden Lösungen von Indigoblauschwefelsäure unter Bildung von Indigoweiss entfärbt. Dies ist das erste Beispiel einer raschen und vollständigen Reduktion des Indigoblaus durch ein sauer reagirendes Ferrosalz. — Pikrinsäure wird in der Wärme durch dasselbe ebenfalls rasch reducirt.

Diese Beispiele zeigen, dass das Kaliumferrooxalat ganz eigenartige Reaktionen bewirkt und viele Reduktionsprocesse nur durch diese Verbindung oder unter anderen Modalitäten als durch andere ähnliche Körper eingeleitet und durchgeführt werden können, weshalb es auch zu anderweitigen Versuchen ins Auge gefasst werden soll.

Die Arbeiten wurden im chemischen Laboratorium des Hrn. Professor Dr. J. J. Pohl an der k. k. technischen Hochschule ausgeführt.

Wien, Januar 1880.

138. J. M. Eder: Eine neue Methode zur quantitativen Bestimmung von Eisenoxydul bei Gegenwart von organischen Säuren, sowie Rohrzucker.

[Vorgelegt der k. Akad. der Wissenschaften zu Wien am 15. Januar 1880.]

(Eingegangen am 11. März 1880.)

Alle bekannten Methoden zur Bestimmung von Eisenoxydul neben Eisenoxyd sind theils unausführbar, theils sehr mangelhaft, sobald organische Substanzen zugegen sind. Titrirungen mit Hypermanganat und mit Zinnchlorür sind nicht ausführbar, weil etwa vorhandene organische Säuren in Mitleidenschaft gezogen werden; Bariumcarbonat fällt bei der Gegenwart von Citronensäure, Weinsäure etc. kein Eisenoxyd und eben so verhält es sich mit anderen ähnlichen Methoden. Die Rose'sche Methode (Fällung mit Natriumgoldchlorid) führt wohl in vielen Fällen zum Ziele, wenn sie auch langwierig ist; in dem speciellen Falle der Anwesenheit von Oxalsäure gibt sie viel zu hohe Resultate. Meine Bestrebungen, eine bessere Methode zur Bestimmung kleiner Mengen von Ferrosalzen neben Ferridsalzen zu finden, führten mich zu dem unten beschriebenen Verfahren.

Bei meiner Bestimmungsmethode ging ich von der Beobachtung aus, dass Kaliumferrooxalat in wenigen Augenblicken aus Silbernitratlösungen alles Silber metallisch ausfällt und umgekehrt eine Lösung des Kaliumferrooxalates durch überschüssiges Silbernitrat vollständig zu dem Ferridsalze oxydirt wird, unter gleichzeitiger Ausscheidung von metallischem Silber. Den Verlauf dieses Processes studirte ich in Gemeinschaft mit Herrn Leopold Mayer, von

welchem auch ein Theil der unten mitgetheilten Beleganalysen herührt.

Wird ein von freier Mineralsäure durch Neutralisation ziemlich befreites¹⁾, unorganisches oder organisches Eisenoxydulsalz mit überschüssigem neutralen Kaliumoxalat versetzt, so geht es in Kaliumferroxalat über, welches ein sehr energisches Reduktionsmittel ist. Dieses Ferrosalz zersetzt sich mit überschüssigem Silbernitrat oder Silberoxalat glatt nach der Gleichung



Es entspricht demnach Ein Atom Silber Einem Molekül Eisenoxydul, oder

- a) 1 g Ag = 0.6666 FeO oder = 0.5185 Fe (als Oxydul vorhanden),
 b) 1 g AgCl = 0.5017 FeO oder = 0.3902 Fe (als Oxydul vorhanden).

Dem ausgeschiedenen metallischen Silber sind Silberoxalat oder sonstige unlösliche Silberverbindungen beigemengt, von welchen es durch den Zusatz von überschüssigem Ammoniak befreit werden kann; dieses löst die fremden Silberverbindungen auf und lässt das Metall (eventuell mit Eisenoxyd verunreinigt) zurück. Durch die alkalische Reaktion wird ausserdem noch die Reaktion zwischen Eisenoxydul und dem Silbersalz in den letzten Spuren mit Sicherheit zu Ende geführt. In dem eisenhaltigen, gewaschenen Silberniederschlag kann das Silber durch Lösen in Salpetersäure und Fällern mit Salzsäure mit Leichtigkeit bestimmt werden.

Mitunter kommt es vor (z. B. bei der Gegenwart von Weinsäure, Citronensäure), dass das metallische Silber sich nicht gut absetzt und durch das Filter geht; beim Versuche, den Niederschlag auszuwaschen, geht dann eine tintenartige Flüssigkeit durch die Poren des Filters. In diesem Falle ist es unmöglich, die Bestimmung durchzuführen, wenn nicht der folgende Kunstgriff angewendet wird. Zu der schon mit Ammoniak versetzten Flüssigkeit wird etwas Chlorammoniumlösung hinzugefügt, wodurch sich das reducirte Silber zusammenballt und leicht auf dem Filter gesammelt und gewaschen werden kann, wenn man dem Waschwasser etwas Chlorammonium und Ammoniak zusetzt.

Enthält die zu untersuchende Eisenlösung eine hinlängliche Menge von Weinsäure, so scheidet die successive mit Kaliumoxalat, Silbernitrat und Ammoniak versetzte Lösung reines, metallisches Silber aus, welchem nur minimale, kaum wägbare Spuren von Eisenoxyd beigemengt sind. In diesem Falle braucht man den Niederschlag nur ab-

¹⁾ Bei der Anwesenheit von viel freier Säure, selbst Essigsäure oder Oxalsäure, scheidet sich aus dem Kaliumferroxalat ein Niederschlag von Ferroxalat aus; dieses wirkt nicht mehr so stark reducierend, wie das Doppelsalz und man läuft Gefahr, dass die Reaktion unvollständig verläuft. Eine alkalische Reaktion soll vermieden werden; wenn sie auch nicht viel schadet, so ist sie doch störend, weil sich (vor dem Zusatz von Silbernitrat) Eisenoxydul abscheiden kann.

zufiltriren und das gewaschene Silber direct als Metall zu wägen, ohne es zuvor in Chlorsilber überzuführen.

Durch diese Modification gestaltet sich die Methode bedeutend einfacher. Die zu analysirende, nicht stark saure Lösung wird mit reichlich überschüssigem, neutralen Kaliumoxalat, ferner mit Silbernitratlösung versetzt und einige Minuten sich selbst überlassen; dann wird eine hinlängliche Menge Weinsäure (um die Fällung des Eisenoxydes durch Ammoniak zu verhindern) und schliesslich überschüssiges Ammoniak hinzugefügt. Etwas Salmiak befördert das Zusammenballen des feinzertheilten Niederschlages, welcher (wie oben beschrieben) mit salmiak- und ammonhaltigem Wasser ausgewaschen wird. Aus der Menge des metallischen Silbers berechnet man die Menge des Eisenoxyduls; zur völligen Sicherheit kann das metallische Silber durch Lösen in Salpetersäure und Fällen mit Salzsäure in Chlorsilber übergeführt und als solches gewogen werden.

Ich erwähne ausdrücklich, dass die mit Silbernitrat vermischte Lösung von organischen Eisenverbindungen im starken Lichte zerlegt wird. Trotzdem ist die beschriebene Methode nicht lichtscheu. Die photochemische Zersetzung des Silberoxalates, welches Salz sich hauptsächlich bildet, ist im zerstreuten Tageslicht sehr gering, ebenso die der ammoniakalischen Silberverbindungen. Viele der unten angeführten Analysen wurden ohne besondere Vorsichtsmassregeln am Tageslicht vorgenommen, ohne dass andere Resultate erhalten wurden, als bei dem Arbeiten bei Lichtausschluss. Immerbin soll man sich vor hellem Lichte in Acht nehmen und auch bei der Filtration das Licht durch Ueberkleben des Trichters mit schwarzem Papier und Bedecken desselben schwächen.

Die Methode ist auch bei Anwesenheit von Chloriden durchführbar. Wenn diese zugegen sind geschieht die Reduction des Silbersalzes (Chlorsilbers) erst nach dem Zusatze von Ammoniak vollständig; es ist in diesem Falle besser, so viel Silbernitrat zuzusetzen, dass sich ein reichlicher Ueberschuss davon vorfindet.

Nur bei sehr genauen Analysen mag die Vornahme der Operation in einer Kohlensäureatmosphäre nöthig sein. Wir halten diese Vorsicht für überflüssig, wenn man nach dem Versetzen der Eisenoxydul-lösung mit Kaliumoxalat sofort Silbernitrat zusetzt, damit das Kaliumferrooxalat an der Luft sich nicht oxydiren kann. Die Wechselwirkung zwischen dem Kaliumferrooxalat und dem Silbernitrat geht so rasch vor sich, dass der Sauerstoff der Luft inzwischen keine Oxydation bewirkt¹⁾.

¹⁾ Es ist selbstverständlich, dass die Auflösung des metallischen Eisens oder Eisendoppelsalzes zu den Belegeanalysen in einer Kohlensäureatmosphäre vorgenommen wurde. Bei der Fällung etc. wurde an freier Luft gearbeitet.

Es ist bemerkenswerth, dass auch eine Lösung von Ferrosulfat nach dem Versetzen mit Silbernitrat und Aetzammoniak eine gleichwerthige Menge von Silber fällt, welche nach dem Abfiltriren und Umwandeln in Chlorsilber nach der obigen Gleichung eine Berechnung des Eisenoxyduls gestattet. Jedoch scheint diese Reaction weniger glatt und nicht so vollständig zu verlaufen, als wenn Kaliumoxalat zugegen war und dadurch Kaliumferrooxalat gebildet wurde.

Die Grenzen der Anwendbarkeit dieser Methode liegen darin, dass die den zu untersuchenden Eisenverbindungen beigemengten, organischen Substanzen weder für sich, noch mit Ammoniak aus Silbersalzen in der Kälte metallisches Silber reduciren dürfen, wenn die Resultate der Analyse genau sein sollen.

Die hier mitgetheilten Analysen zeigen die Genauigkeit der Methode, sobald das Eisenoxydul neben Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure, Rohrzucker oder Gemengen dieser Substanzen vorhanden ist, gleichgiltig ob Eisenoxyd oder Chloride zugegen sind oder nicht.

I. Ferrosalz bei Gegenwart von Oxalsäure:

a) Eisen 0.1560 g; Chlorsilber 0.3982 g; gefunden 0.1535 g Eisen. Verlust 0.0007 g.

b) Eisen 0.1134 g; Chlorsilber 0.2875 g; gefunden 0.1122 g Eisen. Verlust 0.0012 g.

II. Ferrosalz mit der 5- bis 6fachen Menge Eisenchlorid vermischt bei Gegenwart von Oxalsäure:

Eisen 0.0946 g; Chlorsilber 0.2375 g; gefunden 0.0927 g Eisen. Verlust 0.0019 g.

III. Ferrosalz bei Gegenwart von Weinsäure:

a) Ferroammoniumsulfat (Eisendoppelsalz) 0.4566 entsprechend 0.0652 Eisen; Silber 0.1230; gefunden 0.0637 Eisen. Verlust 0.0015.

b) Eisen 0.1346; Silber 0.2584; gefunden 0.1340 Eisen. Verlust 0.0006.

IV. Ferrosalz bei Gegenwart von Citronensäure:

Eisen 0.1606; Chlorsilber 0.4102; gefunden 0.1601 Eisen. Verlust 0.0005.

V. Ferrosalz bei Gegenwart von Weinsäure und Citronensäure:

Eisendoppelsalz 0.4567 entsprechend 0.0653 Eisen; Silber 0.1236; gefunden 0.0641 Eisen. Verlust 0.0012.

VI. Ferrosalz bei Gegenwart von Weinsäure, Citronensäure und Rohrzucker.

Eisendoppelsalz 0.4659 entsprechend 0.0665 Eisen; Silber 0.1290; gefunden 0.0668 Eisen. Das in Chlorsilber übergeführte Silber wog 0.1705, welches 0.0664 Eisen entspricht. Verlust 0.0001.

Aus diesen Daten geht hervor, dass die beschriebene Methode befriedigende und genaue Resultate giebt.

Die Versuche, das erwähnte Princip auf die Bestimmung von Uranoxydul neben Uranoxyd anzuwenden, führten vorläufig zu negativen Resultaten.

Die Arbeiten wurden im chemischen Laboratorium des Herrn Professor Dr. J. J. Pohl an der k. k. technischen Hochschule ausgeführt.

Wien, Januar 1880.

139. O. Wallach u. Ad. Liebmann: Ueber die Einwirkung von Alkoholen und Phenolen auf Säureimidchloride.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 13. März.)

Dass die Säureamidchloride mit organischen Basen leicht Amidine liefern, ist früher ausführlich erörtert worden, ebenso dass die Imidchloride, $\text{Cl} \cdots \text{RC} \equiv \text{NR}'$, bei der Behandlung mit Wasser nicht die den Säureamiden isomeren Verbindungen $\text{OH} \cdots \text{RC} \equiv \text{NR}'$ geben, sondern unter gleichzeitiger Molekularumlagerung Säureamide, $\text{O} \equiv \text{RC} \cdots \text{NHR}'$, zurückbilden. Lässt man statt Wasser wasserfreie Alkohole auf die betreffenden Chloride einwirken, so ist eine derartige Umlagerung nicht wohl wahrscheinlich, vielmehr ist zu erwarten, dass sich in diesem Fall nach der allgemeinen Gleichung:



die den Säureamiden Isomeren bilden, Körper also, die den Imidoäthern der HH. Pinner und Klein¹⁾ entsprechend wären. Ein solcher Verlauf der Reaktion würde in so fern Interesse bieten, als damit ein Mittel geboten wäre, gerade diejenigen Isoamide darzustellen, welche nach der schönen Methode von Pinner und Klein (Einwirkung von Salzsäure auf alkoholische Nitrile) nicht gewinnbar sind. Nach letzterer Methode kann man nämlich nur Körper der Formel $\text{OR} \cdots \text{RC} \equiv \text{NH}$ erzeugen, während die Wechselwirkung von Alkoholen und Imidchloriden vorzugsweise auch Körper, welche die Gruppe NR enthalten, hervorbringen würde.

Da die Chloride des Oxamethan besonders leicht darstellbar sind veranlasste uns das, unsere diesbezüglichen Versuche mit diesen zu beginnen.

¹⁾ Diese Berichte X, 1889.