

Mit concentrirter Salzsäure erhitzt wurde Phenol und Anilin, mit Alkohol und concentrirter Salzsäure erhitzt wurde Benzol und Anilin erhalten. Ob der von früheren Angaben (91<sup>0</sup>) etwas abweichende Schmelzpunkt lediglich auf eine Verunreinigung des Präparates, etwa durch Amidoazobenzol, zurückzuführen ist, möchte ich vor der Hand dahingestellt sein lassen. Es wird sich dies durch eine Vergleichung mit den auf anderem Wege erhaltenen Präparaten entscheiden lassen. Vorläufig scheint mir dieser Weg der einfachste zu sein, um ein reines Diazoamidobenzol zu erlangen, und es ist wohl zu erwarten, dass sich auf gleiche Weise noch andere Diazoamidokörper werden darstellen lassen. — Die Versuche, die analogen Derivate des *o*-Toluidins und des Xylidins zu erhalten, haben bisher befriedigende Resultate nicht ergeben, sie sollen indess fortgesetzt werden. Dagegen scheint es, als ob die Sulfoeyanide der Amine bei der gleichen Reaktion krystallisirende Verbindung geben.

Bemerkenswerth erscheint mir diese Reaktion übrigens in zweifacher Hinsicht. Abgesehen davon, dass sie das verschiedene Verhalten des Diazokörpers Phenolen und Aminen gegenüber illustriert, zeigt sie, wie verschieden die Homologen des Anilins unter gleichen Verhältnissen sich erweisen, und wie sehr die Natur der Produkte durch die Wahl der angewendeten Reagentien beeinflusst wird. Ersetzt man nämlich das im vorstehenden Versuche angewendete Natriumacetat durch Natronhydrat, so wird direkt Amidoazobenzol erhalten.

Berlin, Pharmakologisches Institut der Universität.

### 158. Léon Crismer: Anwendung des neutralen Kaliumchromats zur Herstellung titrirter Jodlösungen.

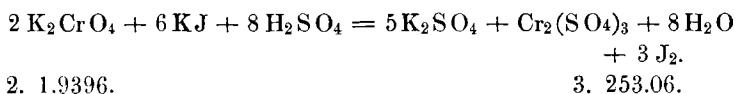
(Eingegangen am 9. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die volumetrische Bestimmungsmethode von Bunsen, welche auf der Anwendung von Jod und Natriumhyposulfit beruht, wird häufig angewandt. Sie bietet jedoch den grossen Uebelstand, dass sie ein sehr flüchtiges Element, das Jod, erfordert, dessen Reinheit häufig zweifelhaft ist und welches sich nicht in Lösung hält. Man erhält in der That Lösungen von verschiedenem Gehalt vermittelt des Natriumhyposulfits, je nachdem man einfach sublimirtes Jod anwendet, oder solches Jod, welches über geschmolzenem Kaliumjodid sublimirt ist, nachdem man dieses mit Schwefelsäure getrocknet hatte, oder endlich solches Jod, welches im Vacuum über trockenem Kaliumjodid destillirt ist. Man erhält sogar verschiedene Resultate, wenn man die titrirte Jodlösung unmittelbar nach der Darstellung benutzt, oder wenn man

einige Minuten wartet, da das Jod sich schnell aus seinen Lösungen verflüchtigt.

Als Zulkowsky<sup>1)</sup> versuchte, die Chromsäure durch Kaliumjodid quantitativ zu bestimmen, und das in Freiheit gesetzte Jod durch Hyposulfit titrirte, hatte er schon den Gedanken geäußert, dass man das abgewogene Jod durch das in der vorher angegebenen Reaktion erhaltene Jod ersetzen könne. Nach Zulkowsky muss man, um gute Resultate zu erhalten, nicht zu sehr verdünntes Bichromat anwenden, innerhalb gewisser Grenzen der Verdünnung bleiben und Salzsäure zum Ansäuern benutzen. Die angegebenen Analysen, welche sich überhaupt auf die Bestimmung der Chromsäure bezogen, waren weder zahlreich noch übereinstimmend genug, um diese Methode annehmen zu lassen.

Ich habe mich neuerdings mit der Einwirkung des neutralen Kaliumchromats auf Kaliumjodid beschäftigt, um Eisen volumetrisch zu bestimmen, und ich habe gefunden, dass eine Hundertstel-Normallösung von Kaliumchromat (1.9396 g auf ein Liter) auf Kaliumjodid, welches mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert ist, genau nach folgender Formel einwirkt:



Nach dieser Reaktion würde ein Molekül Kaliumchromat, 193.96, drei Atome Jod, 379.59, in Freiheit setzen und 1 ccm der Hundertstel-Normallösung von Kaliumchromat würde 0.0037959 g Jod entsprechen.

Es ist bei dieser Reaktion gleichgültig, ob man mit verdünnter Salzsäure oder mit verdünnter Schwefelsäure ansäuert; jedoch enthält die Salzsäure häufig Eisenchlorid oder Chlor, welche beide bei Gegenwart von Kaliumjodid Jod in Freiheit setzen. Aus diesem Grunde habe ich die verdünnte Schwefelsäure vorgezogen. Die Reaktion findet übrigens mit den meisten Säuren statt, selbst mit organischen Säuren. So färben sich einige Cubikcentimeter einer Jodkaliumlösung, welche von Kaliumjodat frei ist, und welcher man Stärkelösung und einige Tropfen der Hundertstel-Normallösung von Kaliumchromat zugesetzt hat, sofort blau, wenn man mit Phosphorsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Baldriansäure, Milchsäure, Weinsäure, Citronensäure, Bernsteinsäure, selbst mit Benzoëssäure ansäuert. Bei der letzten Säure erscheint die Färbung langsam.

Wenn man bei dieser Reaktion eine Zehntel-Normallösung von Kaliumchromat anwendet, und wenn man das in Freiheit gesetzte Jod mit Natriumhyposulfit und Stärke titrirte, so wird es sehr schwer, das

<sup>1)</sup> Zeitschrift für analyt. Chemie, Bd. 8, S. 74.

Ende der Reaktion zu beobachten; man erhält dann, weil man den Moment nicht wahrnehmen kann, in welchem nur noch Spuren von Jod in Lösung sind, wegen der intensiven Färbung des gebildeten Chromsulfats, an Stelle einer Blaufärbung durch die Stärke einen schwärzlichen Niederschlag; und da dann die grüne Farbe des Chromsulfats nicht mehr vorhanden ist, so kann man nicht mehr genau die Entfärbung der Stärke beobachten.

Dagegen geht die Titrirung sehr gut von Statten, wenn man Hundertstel-Normallösungen anwendet. Die Art und Weise des Verfahrens ist die folgende.

20 Cubikcentimeter Jodkaliumlösung zu 10 pCt., welche mit 10 Cubikcentimetern Schwefelsäure 1:4 angesäuert sind, setzt man zu 20 ccm Hundertstel-Normallösung von Kaliumchromat. Jetzt lässt man Natriumhyposulfitlösung in die Jodlösung laufen, bis die rothe Farbe in eine sehr klare, grünlich-gelbe umgeschlagen ist. Dann fügt man 1 ccm frisch bereitete Stärkelösung hinzu und fährt nun in der Bestimmung, wie von Bunsen angegeben, fort, bis die dunkelblaue Färbung in ein sehr schwaches Azurblau übergeht; man unterscheidet sehr leicht diesen Uebergang von einer Farbe zur andern. Ein Tropfen der einen oder der andern Lösung genügt, um sie entstehen und verschwinden zu lassen.

|    |   |                             |                                   |                               |  |
|----|---|-----------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|--|
| a. | 1.  | 20 ccm Kaliumchromatlös.    | erfordern                         | 19.64 ccm Natriumhyposulfitl. |  |
|    | 2.  | 20 »                        | »                                 | 19.6 »                        |  |
|    | 3.  | 20 »                        | »                                 | 19.6 »                        |  |
|    | Dieselben Lösungen ergaben nach 10 Tagen: |                             |                                   |                               |  |
|    | 4.  | 20 ccm Kaliumchromatlösung, | 19.6 ccm Natriumhyposulfitlösung. |                               |  |
| 5. | 20 »                                      | »                           | 19.6 »                            |                               |  |

Nach weiterem Verlauf einiger Tage wurde das Natriumhyposulfit bestimmt durch eine Kaliumchromatlösung, deren Kaliumchromat aus seiner wässerigen Lösung durch Alkohol gefällt war.

|    |    |                          |           |                               |
|----|----|--------------------------|-----------|-------------------------------|
| b. | 1. | 20 ccm Kaliumchromatlös. | erfordern | 19.66 ccm Natriumhyposulfitl. |
|    | 2. | 20 »                     | »         | 19.69 »                       |
|    | 3. | 20 »                     | »         | 19.7 »                        |
|    | 4. | 20 »                     | »         | 19.7 »                        |
|    | 5. | 20 »                     | »         | 19.7 »                        |

Nach dem Ansäuern mit Weinsäure war die Endfärbung ein sehr schwaches Rothgelb. In diesem Falle erforderten

1. 20 ccm Kaliumchromatlösung 19.5 ccm Natriumhyposulfitlösung.
2. 20 » » 19.5 » »

Nach dem Ansäuern mit Oxalsäure war die Endfärbung ein sehr schwaches Rothviolett. Es erforderten

- 20 ccm Kaliumchromatlösung 19.5 ccm Natriumhyposulfitlösung.

Wenn man das Mittel aus den Bestimmungen (a) zieht, und wenn man annimmt, dass 1 ccm der Kaliumchromatlösung 0.0037959 g Jod in Freiheit setzt, so findet man, dass 1 ccm der Natriumhyposulfitlösung 0.003871 g Jod entspricht.

Nach den Bestimmungen (b) würde 1 ccm der Natriumhyposulfitlösung 0.003865 g Jod entsprechen.

Das Natriumhyposulfit wurde darauf mit Jod titriert, welches zwei Mal sublimiert und mehrere Tage im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet worden war. Das Jod wurde auf einem Uhrglase gewogen, in Jodkalium aufgelöst und titriert.

0.2513 g Jod erforderten 65.1 ccm Natriumhyposulfitlösung, von welcher also 1 ccm 0.003860 g Jod entsprechen würde. Dieser Titre ist schwerlich mit dem zu vergleichen, welcher in den Bestimmungen (a) erhalten wurde, da diese mehrere Tage vorher ausgeführt waren.

Ferner habe ich Jod mit geschmolzenem Jodkalium vermischt. Die Mischung wurde im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Dann wurde sie in eine an einem Ende geschlossene Röhre gebracht und das Vacuum in dieser Röhre hergestellt (12 mm Druck). Die Röhre wurde geschlossen und das Jod in der Röhre im Sandbade sublimiert. Dieses sublimierte Jod wurde in einen kleinen, luftdicht zu schliessenden Kolben gebracht, von Neuem mit Schwefelsäure getrocknet und gewogen.

Dann wurde es in eine Jodkaliumlösung von 20 pCt. (20 ccm) geschüttet und die titrierte Natriumhyposulfitlösung in dem Maasse zugesetzt, als das Jod sich ausschied, um einen Verlust durch Verflüchtigung des Jods zu vermeiden.

1. 0.1407 g Jod erforderten 36.6 ccm Natriumhyposulfitlösung, also 1 ccm Natriumhyposulfitlösung entsprach 0.00384 g Jod.

Die Natriumhyposulfitlösung wurde von Neuem mit der Kaliumchromatlösung titriert.

a) 50 ccm der Hundertstel-Normallösung von Kaliumchromat erforderten 49.3 ccm der Natriumhyposulfitlösung,

b) 50 ccm der Hundertstel-Normallösung von Kaliumchromat erforderten 49.3 ccm der Natriumhyposulfitlösung.

Es entspricht danach 1 ccm der Natriumhyposulfitlösung 0.003849 g Jod.

Wenn wir uns dieses letzten Titres der Natriumhyposulfitlösung bedienen, um in den Bestimmungen (1) und (2) das gewogene Jod zu berechnen, so finden wir, dass in (1) die 36.6 ccm Natriumhyposulfitlösung 0.14087 g Jod, und dass in (2) die 35.6 ccm Lösung 0.13702 g Jod entsprechen.

Diese Zahlen zeigen zur Genüge, dass die Reaktion eine zur quantitativen Bestimmung geeignete ist.

Um eine titrirte Jodlösung zu bereiten, genügt es, 100 ccm der Hundertstel-Normallösung von Kaliumchromat in einen kalibrierten Kolben von 150 oder 300 ccm Inhalt zu bringen, welcher 20 ccm einer Jodkaliumlösung von 20 pCt. und 20 ccm im Verhältniss 1:4 verdünnter Schwefelsäure enthält, und bis zur Marke den Kolben mit destillirtem Wasser zu füllen. Wenn man einen Kolben von 150 ccm Inhalt nimmt, erhält man eine Fünfzigstel-Normaljodlösung, mit einem Kolben von 300 ccm Inhalt eine Hundertstel-Normaljodlösung.

### 159. Léon Crismer: Bestimmung des Eisens und der Stannosalze durch Kaliumchromat.

(Eingegangen am 13. März.)

Man bestimmt gewöhnlich die Stannosalze in alkalischer Lösung mit Jod nach Lenssen<sup>1)</sup> oder auch mit Eisenchlorid, indem man das gebildete Eisenchlorür mit Kaliumpermanganat nach Löwenthal und Stromeyer<sup>2)</sup> titriert.

Umgekehrt bestimmt man das Eisen durch Zinnchlorür und Jod nach Fresenius. Es ist dieses die beste Methode, um Eisen in Gegenwart von Aluminium, Silicium oder der Metalle der Eisengruppe volumetrisch zu bestimmen.

Alle diese Methoden geben ausreichend genaue Resultate. Man kann jedoch einfacher diese Bestimmungen mit Kaliumchromat ausführen, wenn man auf folgende Weise verfährt.

Die Ferrisalzlösung, welche höchstens 40—60 ccm betragen darf, wird bis zum Sieden erhitzt. Dann lässt man aus einer kalibrierten Bürette eine Zinnchlorürlösung von beliebigem Gehalte in die Eisenlösung laufen, bis dieselbe entfärbt ist, und fügt einen kleinen Ueberschuss hinzu.

Die Lösung wird dann rasch abgekühlt und derselben 5 ccm einer Jodkaliumlösung 1:5, 1 ccm Stärkelösung und 10 ccm im Verhältniss 1:5 verdünnter Salzsäure zugefügt.

Hierauf lässt man aus einer kalibrierten Bürette die Zehntel Normallösung von Kaliumchromat tropfen, bis die Lösung blau gefärbt ist. Das Kaliumchromat setzt das Jod des Jodkaliums in Freiheit; das

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chemie LXXVIII.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 117, 261.