

### 321. Gerhard Krüss: Titerstellung der Lösungen von Kaliumpermanganat.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. d. Akadem. der Wissensch. in München.]

(Eingegangen am 10. Juni.)

Während die Methoden der Maassanalyse eine grössere Anzahl gleichartiger quantitativer Bestimmungen in verhältnissmässig kurzer Zeit auszuführen gestatten, besitzen sie den Nachtheil, dass ihre Anwendung bei der Ausführung weniger Analysen durch die Herstellung der erforderlichen Titerlösungen immerhin ziemlich viel Zeit in Anspruch nimmt. Als ein Verfahren, nach welchem man in wenigen Minuten die Titer gefärbter Flüssigkeiten mit Genauigkeit ermitteln kann, möchte ich im Folgenden die Bestimmung derselben auf spectralanalytischem Wege in Vorschlag bringen. Es gestattet uns bekanntlich die quantitative Spectralanalyse durch Ermittlung der Extinctionscoefficienten (E) in bestimmten Regionen des Spectrums von Lösungen, deren Lichtabsorptionsverhältnisse (A) bekannt sind, die Concentrationen (C) der untersuchten Flüssigkeiten zu bestimmen, denn es ist:

$$E \cdot A = C.$$

Eine derartige Titerstellung arbeitete ich für die Lösungen des Kaliumpermanganates aus, erstens weil diese in der Oxydometrie eine so vielseitige Verwendung finden, eine schnelle Titerstellung für sie deshalb in der analytischen Praxis sehr oft erwünscht ist, zweitens weil man wegen der Unreinheit des käuflichen Permanganates keine Normal-, sondern nur empirische Lösungen desselben darstellt und zur Ermittlung ihres Gehaltes also wiederum anderer Titerflüssigkeiten bedarf.

Das Spectrum des Kaliumpermanganates wurde schon von K. Vierordt<sup>1)</sup> in den Bereich seiner Untersuchungen über die Spectren von Mischflüssigkeiten gezogen, jedoch bestimmte er die Constanten derselben, wie er selbst mittheilt, mit Ausnahme zweier Fälle nur durch die einmalige Untersuchung einer einzigen, jeweil für die betreffende Region passenden Concentration. Eine erneute quantitative Untersuchung der Absorptionsverhältnisse des Kaliumpermanganates erschien mir deshalb um so mehr am Platze, als jeder Fehler, welcher bei ihren Bestimmungen begangen, auch auf die unter Zugrundelegung der ihnen entsprechenden Werthe ausgeführten quantitativen Analysen übertragen wird.

Vor Allem stellte ich mir reines Kaliumpermanganat dar und zwar nach der Methode von Gregory. Als Kriterium dafür, dass

<sup>1)</sup> Die Anwendung des Spectralapparates u. s. w. Tübingen 1873.

dasselbe nicht Spuren anderer Permanganate, wie dieses beim käuflichen Product meistens der Fall ist, beigemischt enthielt, galt das folgende Verhalten. Die Lösung des Permanganates wurde mit Alkohol zersetzt, der ausgeschiedene Braunstein abfiltrirt, letzterer vollständig ausgewaschen und das Filtrat zusammen mit dem Waschwasser zur Trockene verdampft. Der Rückstand zeigte in seinem Emissionspectrum nur die beiden Linien des Kaliums.

Ein derartiges Kaliumpermanganat wurde mehrfach aus lauwarmem Wasser umkrystallisirt und hierdurch in schönen, violetten, kleinen Krystallen mit grünem Flächenschimmer erhalten. Bis zur Gewichtconstanz getrocknet, wurde von demselben eine Normallösung von 1 mg in 1 ccm hergestellt, welche als Ausgangslösung für die in der folgenden Tabelle enthaltenen Messungen diente. Als Controlle, dass in der That eine Lösung von 0.001 g Gehalt vorlag, dass also keine Zersetzung des Permanganates eingetreten war, wurden 50 ccm derselben dazu verwendet, um Jod aus einer schwefelsauren Lösung von Jodkalium auszuscheiden. Die Menge dieses Jods wurde mittelst einer durch Kaliumdichromatnormallösung frisch eingestellten Lösung von Natriumhyposulfit bestimmt:

	I.	II.	III.	IV.	Mittel
Gebrauchte Cubiccentimeter der Natriumhyposulfitlösung	24.85	24.8	24.7	24.8	24.79

Die Lösung des unterschwefligsauren Natriums besass einen Titer für Jod von 0.008103 g; es entspricht also dem Mittelwerthe von 24.79 ccm eine gefundene Jodmenge von 0.20087 g. Hiernach hatte 1 ccm der angewandten Permanganatlösung 0.0040175 g Jod ausgeschieden, sie selbst besass also einen Gehalt von 0.001004, oder abgerundet den richtigen Gehalt von 0.001 g in einem Cubikcentimeter.

Diese Kaliumpermanganatlösung, sowie mehrere aus derselben hergestellte verdünntere Lösungen wurden nach der Vierordt'schen Methode der quantitativen Spectralanalyse untersucht und folgende Extinctionscoefficienten, sowie Absorptionsverhältnisse gefunden:

(Siehe die Tabelle auf Seite 1582.)

Die Werthe der Absorptionsverhältnisse weichen zum Theil etwas von den von Vierordt gefundenen Zahlen ab, was seine Ursache darin haben kann, dass das Permanganat, welches Vierordt verwendete, vielleicht Verunreinigungen enthielt, respective spurenweise zersetzt war; er führte für die Reinheit seines Productes wenigstens keine controllirende Versuche auf. Ferner sagt Vierordt, dass er die Grösse der Extinctionscoefficienten mit Ausnahme zweier Fälle nur durch je eine Messung feststellte. Die in umstehender Tabelle enthaltenen Werthe sind die Mittelwerthe aus je vier Beobachtungen.

## Absorptionsspectrum von Kaliumpermanganat.

Spectralregion <sup>1)</sup>	In 1 cem der Lösung sind enthalten:												Absorptions- verhältniss <sup>4)</sup>	
	0.001 g		0.00025 g		0.000125 g		0.0000625 g							
	Licht- stärke <sup>2)</sup>	Extinctions- coëfficient <sup>3)</sup>	Licht- stärke	Extinctions- coëfficient										
λ 680.7	λ <sub>1</sub> 650.1	33.7	0.47238	77.0	0.11351	—	—	—	—	—	—	—	—	0.002159
λ 650.1	λ <sub>1</sub> 613.2	19.1	0.71897	67.5	0.17070	—	—	—	—	—	—	—	—	0.001427
λ 613.2	λ <sub>1</sub> 596.4	8.3	1.08093	53.2	0.27409	—	—	—	—	—	—	—	—	0.0009186
λ 596.4	λ <sub>1</sub> 582.8	—	—	39.3	0.40561	68.8	0.16242	—	—	—	—	—	—	0.0006845
λ 582.8	λ <sub>1</sub> 572.9	—	—	19.3	0.71445	44.6	0.35067	—	—	—	—	—	—	0.0003532
λ 572.9	λ <sub>1</sub> 558.6	—	—	3.8	1.42022	—	—	—	—	—	—	—	—	0.000176
λ 558.6	λ <sub>1</sub> 544.8	—	—	—	—	4.0	1.39794	—	—	23.8	0.62343	—	—	0.0000945
λ 544.8	λ <sub>1</sub> 535.6	—	—	—	—	4.5	1.34679	—	—	27.5	0.56067	—	—	0.0001013
λ 535.6	λ <sub>1</sub> 524.1	—	—	—	—	3.4	1.46853	—	—	20.0	0.69897	—	—	0.0000872
λ 524.1	λ <sub>1</sub> 516.8	—	—	—	—	3.9	1.40694	—	—	21.0	0.67779	—	—	0.0000904
λ 516.8	λ <sub>1</sub> 501.6	—	—	—	—	6.7	1.17393	—	—	29.3	0.53314	—	—	0.0001116
λ 501.6	λ <sub>1</sub> 494.7	—	—	—	—	14.1	0.85079	—	—	39.0	0.40894	—	—	0.0001498
λ 494.7	λ <sub>1</sub> 486.5	—	—	4.3	1.36654	—	—	23.0	0.63828	47.7	0.32149	—	—	0.0001909
λ 486.5	λ <sub>1</sub> 480.9	—	—	6.7	1.17393	—	—	28.7	0.54212	53.9	0.26842	—	—	0.0002251
λ 480.9	λ <sub>1</sub> 474.8	—	—	15.4	0.81248	—	—	44.0	0.35655	—	—	—	—	0.0003277
λ 474.8	λ <sub>1</sub> 462.1	—	—	28.0	0.55285	—	—	53.8	0.26922	—	—	—	—	0.0004582
λ 462.1	λ <sub>1</sub> 456.5	—	—	43.8	0.35853	—	—	68.3	0.16558	—	—	—	—	0.000725
λ 456.5	λ <sub>1</sub> 450.4	—	—	53.0	0.27573	—	—	74.5	0.12785	—	—	—	—	0.0009409
λ 450.4	λ <sub>1</sub> 438.2	19.8	0.70334	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.001422

<sup>1)</sup> λ und λ<sub>1</sub> bedeuten den optischen Ort des linken und rechten Randes der zur Beobachtung benutzten Spectralregion, und zwar sind die diesen Stellen des Spectrums entsprechenden Wellenlängen in Millimtern ausgedrückt.  
<sup>2)</sup> Die unter »Lichtstärke« aufgeführten Werthe bezeichnen procentisch, wieviel Licht von einer 1 Centimeter dicken Schicht der Absorptionsflüssigkeit in den betreffenden Regionen nicht absorbiert wird.

<sup>3)</sup> Der Extinctionscoëfficient ist gleich dem negativen Logarithmus der übrig bleibenden Lichtstärke.

<sup>4)</sup> Zur Berechnung der Absorptionsverhältnisse wurden in jedem Falle aller in einer Region bei den verschiedenen Concentrationen gefundenen Extinctionscoëfficienten benutzt.

Für Messungen am geeignetsten erwiesen sich die Regionen:

$$\begin{aligned} \lambda 494.7 & - \lambda_1 486.5 \\ \lambda 486.5 & - \lambda_1 480.9 \\ \lambda 480.9 & - \lambda_1 474.8. \end{aligned}$$

Es wurden unter Zugrundelegung der in diesen Bezirken gefundenen Absorptionsverhältnisse folgende Gehaltsbestimmungen von Lösungen, welche aus käuflichem Permanganat hergestellt waren, ausgeführt und dieselben stets auf dem oben erwähnten Wege durch Titration mittelst Natriumhyposulfit controllirt. Drei gesonderte Lösungen wurden hergestellt, indem je 2 Gramm Permanganat in ungefähr einem Liter Wasser zur Lösung gebracht wurden. Je 5 Cubikcentimeter dieser Flüssigkeiten mit Wasser auf das Sechzehnfache verdünnt, liessen genügend Licht zur quantitativen, spectralanalytischen Bestimmung ihres Gehaltes durch:

Lösung	Zur Beobachtung benutzte Spectralregion	mit Berücksichtigung der Verdünnung gefundene Concentration	durch Titration mit $\text{NO}_2\text{S}_2\text{O}_3$ gefundenen Concentration
I.	$\lambda 494.7 - \lambda_1 486.5$	0.00195	—
—	$\lambda 486.5 - \lambda_1 480.9$	0.00184	—
—	$\lambda 480.9 - \lambda_1 474.8$	0.00188	—
Mittel aus den Beobachtungen in den drei Regionen:		0.00189	0.00191
II.	$\lambda 494.7 - \lambda_1 486.5$	0.00218	—
—	$\lambda 486.5 - \lambda_1 480.9$	0.00218	—
—	$\lambda 480.9 - \lambda_1 474.8$	0.00219	—
Mittel aus den Beobachtungen in den drei Regionen:		0.00218	0.00217
III.	$\lambda 494.7 - \lambda_1 486.5$	0.00227	—
—	$\lambda 486.5 - \lambda_1 480.9$	0.00230	—
—	$\lambda 480.9 - \lambda_1 474.8$	0.00226	—
Mittel aus den Beobachtungen in den drei Regionen:		0.00228	0.00229

Durch Ausführung auch nur weniger Messungen erlangt man bei einiger Uebung in derartigen Bestimmungen sehr gut mit den Resultaten der so vorzüglichen Titerstellung mittelst Hyposulfit übereinstimmende Zahlen. Für einen in quantitativen Spectralanalysen Ueübten wird es sich hingegen empfehlen, die Bestimmungen der

Extinctionscoefficienten in zwei verschiedenen Regionen drei bis vier Mal zu wiederholen und das Mittel der gefundenen Werthe zur Berechnung der Concentration zu verwenden. Da die Bestimmung eines Extinctionscoefficienten nur einige Secunden Zeit in Anspruch nimmt, so ist es nach eigener Erfahrung auch in diesem Falle möglich, innerhalb weniger Minuten den Gehalt der Flüssigkeit mit mindestens derselben Genauigkeit zu ermitteln, wie dieses die Einstellungen von Permanganatlösungen mittelst Normallösungen von Mohr'schem Salz oder durch Lösungen von Eisendraht in Schwefelsäure gestatten. Auch bei Anwendung käuflichen Permanganates erhält man, wie aus obigen Beispielen ersichtlich, genügend genaue Resultate.

Um aus der Bestimmung eines Extinctionscoefficienten sofort die am häufigsten gesuchten Titer einer Permanganatlösung in Bezug auf verfügbaren Sauerstoff oder denjenigen für Eisen berechnen zu können, reducirte ich die in der oben mitgetheilten Tabelle enthaltenen Absorptionsverhältnisse der sensibelsten Regionen:  $\lambda$  494.7 —  $\lambda$ , 486.5,  $\lambda$  486.5 —  $\lambda$ , 480.9,  $\lambda$  480.9 —  $\lambda$ , 474.8, mit den entsprechenden Faktoren, welche die Beziehungen des Permanganates zum abgebbaren Sauerstoff desselben, resp. die Beziehungen des Permanganates zum Eisen bei der Oxydation der Oxydulverbindungen des letzteren ausdrücken.

Absorptionsverhältnisse des Kaliumpermanganates,  
reducirt für die directe Titerbestimmung desselben in  
Bezug auf

Zur Beobachtung benutzte Spectralregion	Sauerstoff	Eisen
$\lambda$ 494.7 — $\lambda$ , 486.5	0.00004833	0.0003383
$\lambda$ 486.5 — $\lambda$ , 480.9	0.00005699	0.0003989
$\lambda$ 480.9 — $\lambda$ , 474.8	0.00008296	0.0005807

Der Extinctionscoefficient, welchen man in einer der drei erwähnten Regionen des Spectrums einer Kaliumpermanganatlösung beobachtet, ist also nur mit dem in obiger Tabelle enthaltenen entsprechenden Factor zu multipliciren, um den Titer dieser Lösung in Bezug auf Sauerstoff, beziehungsweise Eisen zu erhalten. Die oben angeführten Bestimmungen des Permanganatgehaltes einer Flüssigkeit auf spectralanalytischem Wege sind genügende Belege für die richtige Ermittlung des Titers nach dieser Methode. Immerhin führe ich im Folgenden noch einige Beispiele auf, an denen ich ausserdem die Richtigkeit der spectroscopischen Titerstellung von Permanganatlösungen erprobte.

Eine Lösung von Ammoniumferrosulfat zeigte nach gewichtsanalytischer Bestimmung in 50 ccm einen Gehalt von 0.2707 g Eisen. Durch Titration mittelst verschiedener auf spectralanalytischem Wege eingestellter Permanganatlösungen wurden in den gleichen Volumen derselben Flüssigkeit gefunden:

- I. 0.2716 g Eisen
- II. 0.2712 g »
- III. 0.2699 g »
- IV. 0.2706 g »

Ein Magneteisenerz, welches nach der Gewichtsanalyse 68.81 pCt. Eisen enthielt, zeigte bei der Titration nach obiger Methode einen Gehalt von 68.70 pCt.

Frisch umkrystallisiertes Ammoniummolybdat, welches 54.36 pCt. Molybdän enthalten soll, besass nach der Titration mittelst spectroscopisch eingestellter Permanganatlösung einen Molybdängehalt von 54.65 pCt. In frisch bereitetem Mohr'schem Salz wurde auf gleiche Weise gefunden 14.40, berechnet 14.29 pCt. Eisen.

### 322. Reinhard Klopsch: Kurze Mittheilung über das Benz- $\beta$ -naphthylamid und das $\beta$ -Dinaphthylamin.

(Eingegangen am 12. Juni.)

Bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf  $\beta$ -Naphthylamin entsteht unter Salzsäureentwicklung Benz- $\beta$ -naphthylamid. Dasselbe ist bisher in kleinen, strohgelben Körnchen erhalten worden, welche bei 141—143° schmelzen<sup>1)</sup>.

Diese beiden Angaben sind dahin zu berichtigen, dass das Benz- $\beta$ -naphthylamid in reinem Zustande völlig farblose Nadeln bis zu 1 cm Grösse bildet und constant bei 157° schmilzt.

Durch Lösen des unreinen Reactionsproducts in Alkohol, Ausfällen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol ist die Verbindung nicht rein zu erhalten. Es scheiden sich dabei immer, wenn auch in geringer Menge, braune Verunreinigungen mit aus. Beim Umkrystallisiren aus Benzol oder Eisessig bleiben die letzteren dagegen gelöst, und man erhält sehr leicht die oben angegebenen farblosen Nadeln. Die Ana-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 59.