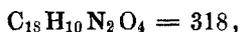


Dampfstromapparat<sup>1)</sup> im siedenden Nitrobenzol hat ausführen lassen und uns folgende Daten mitgetheilt hat:

I.		Constante Siedepunkts- erhöhung	K = 52° M.-G.
0.076 g Sbst.:	9 g Nitrobenzol	0.140	313
»	13.5 »	0.090	325
II.			
0.079 g Sbst.:	9.3 g Nitrobenzol	0.133	332
»	12.0 »	0.103	333
»	15.1 »	0.081	335

Hiernach ist die dimolekulare Formel des Carbindigos,



erwiesen.

### 397. Erwin Rupp und Albert Schiedt: Ueber die Jodometrie von Ferro- und Ferri-Cyaniden.

(Eingegangen am 25. Juni 1902.)

Die praktisch allein verwertbete Bestimmungsweise des gelben Blutlaugensalzes ist die von de Haën<sup>2)</sup> herrührende Titration mittels Permanganat. Die Methode leidet bekanntlich an dem Uebelstande eines ziemlich diffusen Reactionsendpunktes. Das Titrationsgemisch wird zunächst milchig trübe, eine Erscheinung, die unlängst von Grützner<sup>3)</sup> als auf der Bildung des Doppelferrocyanürs,  $K_2MnFe(CN)_6$ , beruhend erkannt wurde; sodann geht die Farbe durch bläulich über gelb und grün in die röthliche Permanganatfärbung über. Uebertitrationsen von 1—3 pCt. sind daher, wie auch letzterwähnter Autor feststellt, eine allgemeine Erscheinung. De Haën verkleinert den Fehler einigermaassen dadurch, dass er mit einer Chamäleonlösung titriren lässt, deren Titer auf reines Blutlaugensalz eingestellt ist. Keinerlei Vortheile bietet der zuweilen empfohlene Zusatz von etwas Eisenchlorid zwecks besserer Endpunktserkennung. Wohl ist der Umschlag der durch Berlinerblaubildung veranlassten Grünfärbung in die rothe Permanganatfarbe ein ziemlich reiner, die Umsetzung des Ersteren ist jedoch eine sehr träge, und Uebertitrationsen sind in Folge dessen wiederum leicht zu gewärtigen.

Wir haben nun, entgegen der in den Lehrbüchern enthaltenen Angabe, dass Ferrocyanalkalium nur durch Chlor und Brom, nicht aber

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. physikal. Chemie 40, 127 [1902].

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 90, 160.

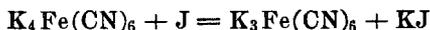
<sup>3)</sup> Archiv d. Pharm. 240, 69.

durch Jod quantitativ in Ferricyankalium überführbar ist, die jodometrische Bestimmung dieses Präparates in der Weise erreicht, dass wir mit einem Ueberschuss von  $\frac{n}{10}$ -Jodlösung oxydiren und nach entsprechend bemessener Reaktionsdauer mit  $\frac{n}{10}$ -Thiosulfatlösung zurücktitriren.

Nachstehende Versuche wurden mit einer Ferrocyankaliumlösung angestellt, welche 42.5 g reinen Salzes im Liter gelöst enthielt. Je 10 ccm dieser Lösung wurden in einer Stöpselflasche mit 20 ccm  $\frac{n}{10}$ -Jodlösung und etwas reinem Natriummonocarbonat zusammengebracht. Die einzelnen Proben wurden sodann nach verschiedenen bemessenen Zeiträumen unter Anwendung von Stärke als Indicator titrirt. Es zeigte sich, dass an  $\frac{n}{10}$ -Jodlösung verbraucht worden waren nach einer Zeitdauer

von 15 Minuten	10.1 ccm	von 1 Stunde	10.1 ccm
» 20 »	10.1 »	» 2 Stunden	10.1 »
» 30 »	10.2 »	» 12 »	10.35—10.40 ccm.
» 30 »	10.1 »		

Constanz der Resultate war also schon nach 15 Minuten langem Stehen zu verzeichnen. Nach der Gleichung



berechnet sich:

422.9 g  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + 3 \text{ aq} = 1 \text{ J}$ ,  $0.04229 \text{ g } \text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + 3 \text{ aq} = 1 \text{ ccm } \frac{n}{10}\text{-Jodlösung}$ ,  $10.1 \text{ ccm } \frac{n}{10}\text{-Jodlösung} = 0.4271 \text{ g } \text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 = 100.25 \text{ pCt.}$

Controllanalysen wurden mittels Kaliumpermanganatlösung nach de Haën ausgeführt und lieferten einen Procentwerth von 100.75. Dieser höhere Werth ist nach den eingangs gemachten Erörterungen nicht verwunderlich.

In einer weiteren Versuchsreihe wurde die Oxydation ohne Zusatz von Bicarbonat vorgenommen, im Uebrigen waren die Titrationsflüssigkeiten wie oben zusammengesetzt. Aus den Rücktitrationen mit Thiosulfat ergab sich, dass an  $\frac{n}{10}$ -Jodlösung verbraucht worden waren nach einer Zeitdauer

von 15 Minuten	10.00 ccm	von 2 Stunden	10.10 ccm
» 20 »	10.05 »	» 3 »	10.10 »
» 30 »	10.10 »	» 12 »	10.10—10.15 ccm.
» 1 Stunde	10.10 »		

In neutralen Lösungen ist also sicher nach einer Stunde auch ohne Alkalisirung Totaloxydation erfolgt.

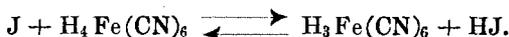
Hieran anschliessend, wurde endlich noch das Verhalten in organisch-saurer Lösung studirt. Es wurden gleiche Proben wie oben ange-

setzt und jedesmal 5 ccm verdünnte Essigsäure bzw. 5 ccm Weinsäurelösung (1 : 5) zugesetzt. Die Ergebnisse waren:

Oxydationsdauer	°/10-Jodverbrauch	
	in essigsaurer Lösung	in weinsaurer Lösung
30 Minuten	9.55 ccm	8.50 ccm
1 Stunde	9.60 »	8.50 »
2 Stunden	9.60 »	8.75 »
3 »	9.75 »	8.65 »
12 »	9.90 »	8.35 »

Hierbei war aber keine vollständige Oxydation eingetreten. Wurden die essigsauen Proben indessen in einer bestens schliessenden Glasstöpselflasche 20 Minuten auf ein schwach angeheiztes Wasserbad gestellt, abgekühlt und zurücktitrirt, so ergab sich ein Jodverbrauch, der einer vollständigen Oxydation entspricht, nämlich 10—10.1 ccm.

Mineralsaure Lösungen konnten selbstverständlich als solche nicht titrirt werden, da in diesem Falle der Process reversibel wird.



Nach dem eben Angeführten vermag man, ihm durch Natriumacetatzusatz diese Eigenthümlichkeit zu benehmen.

Vortheilhafter Weise wird man die Titration in allen Fällen in bicarbonatalkalischer Lösung vornehmen, da hier der Process am raschesten verläuft. Man bemesse den Bicarbonatzusatz nicht zu hoch und nehme die Rücktitration nach 15—20 Minuten vor, da, wie aus erstaufgeführter Reihe ersichtlich ist, nach Verlauf mehrerer Stunden zu hohe Resultate gefunden werden. Diese sind wohl eher die Folge einer Kohlensäureabspaltung aus dem Bicarbonat, als einer Weiterzersetzung des Ferricyanides. Es ist deshalb auch darauf zu achten, dass das Oxydationsgemisch möglichst in Ruhe belassen und nicht geschüttelt werde.

Das Ferrocyankalium ist schon des Oefteren als titrimetrisches Urmaass in Vorschlag gebracht worden, so z. B. durch K. Schröder<sup>1)</sup>. Das für diesen Zweck geeignetste Präparat dürfte ein durch Alkohol aus concentrirter Lösung präcipitirtes Salz sein. Das so gewonnene Krystallmehl stellt wasserfreies, 100-procentiges Salz dar, wie folgende Titrationen zeigen:

9.221 g des Präparates wurden zu 500 ccm (°/20) in Wasser gelöst. 25 ccm dieser Lösung, in vorerwähnter Weise mit 25 ccm °/10-Jodlösung und etwas Bicarbonat nach 15 Minuten zurücktitrirt, hatten ganz constant 12.5 ccm °/10-Jodlösung verbraucht = 0.461 g  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  = 100 pCt.

<sup>1)</sup> Chem. Ztg. 23, 533, 540, 557.

Dieses Präparat wurde auch zur nochmaligen Ausführung von Controlanalysen nach den Methoden von Viteli<sup>1)</sup> und von Kistjakowsky<sup>2)</sup> benutzt.

Ersterer lässt zu einem bekannten Volumen  $\frac{n}{10}$ -Silbernitratlösung solange Ferrocyaniumlösung zufließen, bis einige als Indicator zugesetzte Tropfen von Kupfersulfat- oder Ferrisulfat-Lösung durch Bildung der betreffenden gefärbten Ferrocyanide die Endreaction anzeigen.

20 ccm  $\frac{n}{10}$ -Silbernitratlösung wurden mit 10 ccm verdünnter Salpetersäure angesäuert, mit einigen Tropfen Kupfersulfatlösung versetzt und mit obiger  $\frac{n}{20}$ -Kaliumferrocyanidlösung titirt. Es waren an dieser in allen Versuchen erforderlich 10 ccm, was der theoretischen Menge entspricht, da



Nimmt man jedoch Ferrisalze, z. B. Eisenalaun, als Indicator, so werden nach unseren Erfahrungen inconstante und zu geringe Werthe gefunden, in vorliegendem Falle

$$9.15-9.25 \text{ ccm} = 91.5-92.5 \text{ pCt. } \text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6.$$

Es tritt nämlich Berlinerblaubildung ein, ehe die letzten Reste von Silber umgesetzt sind.

Auch nach Kistjakowsky erhielten wir mit unserer Methode bestens übereinstimmende Werthe. Diese Bestimmungsweise ist ganz analog der Chloridtitration nach Mohr und wie diese nur in neutraler Lösung verwerthbar. Es beanspruchten in Uebereinstimmung mit der Theorie 10 ccm obiger  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ -Lösung, mit einigen Tropfen Kaliumchromatlösung versetzt, 20 bis höchstens 20.05 ccm  $\frac{n}{10}$ -Silberlösung bis zum Eintritt der bekannten Silberchromatfärbung.

#### Ferricyankalium.

Die Titrimetrie des rothen Blutlaugensalzes nach dem Verfahren von Lensen<sup>3)</sup>, das auf einer Reduction mittels Jodwasserstoff resp. Jodkalium in salzsaurer Lösung und Messung des entbundenen Jodes mit Thiosulfat beruht, liefert brauchbare Resultate nur in der von Mohr<sup>4)</sup> angegebenen Form, die eine Umkehrbarkeit des Reactionssystems verhindert, indem das gebildete Ferrocyanid aus dem Reactionssystem entfernt wird. Sie ist indessen kaum gebräuchlich, und man verfährt zumeist in der Weise, dass zu Ferrocyanium reducirt und Letzteres auf bekanntem Wege volumetrisch bestimmt wird.

Als das einfachst zu handhabende Reductionsmittel erwies sich nach unseren Erfahrungen das von Mohr vorgeschlagene<sup>5)</sup> Ferrosulfat in alkalischer Lösung.

<sup>1)</sup> L'Orosi 13, 113.

<sup>2)</sup> Journ. d. Russ. phys.-chem. Ges. 29, 362.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 91, 240.

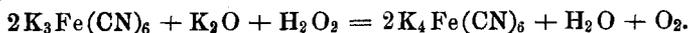
<sup>4)</sup> Lehrbuch der Maassanalyse 2, 120.

<sup>5)</sup> Lehrbuch der Maassanalyse 7, 249.

5 g Ferricyankalium wurden im 250 ccm-Kolben in Wasser gelöst, mit Kali stark alkalisch gemacht, zum Sieden erhitzt und eine Ferrosulfatlösung aus 5 g Eisenpulver in verdünnter Schwefelsäure hinzugefügt. Alsdann wurde auf dem Wasserbade noch 15 Min. weiter erhitzt und nach dem Erkalten auf die Marke aufgefüllt. 25 ccm des alkalischen Filtrates wurden mit Essigsäure neutralisirt, mit etwas Bicarbonat und 25 ccm  $\frac{n}{10}$ -Jodlösung versetzt und, wie unter Ferricyankalium angeführt, zurücktitrirt.

Der Jodverbrauch belief sich auf 15.15 ccm, entsprechend 0.4995 g  $K_3Fe(CN)_6 = 99.9$  pCt. der angewandten Menge, da  $1 K_3Fe(CN)_6 = 1 J, 0.03297$  g  $K_3Fe(CN)_6 = 1$  ccm  $\frac{n}{10}$ -Jodlösung.

Es wurden auch Reductionsproben nach dem Verfahren von G. Kassner<sup>1)</sup> mittels Wasserstoffsperoxyd in alkalischer Lösung ausgeführt, das ausserordentlich rasch zu arbeiten gestattet.



Eine Schwierigkeit scheint uns nur in der richtigen Bemessung der erforderlichen Wasserstoffsperoxydmengen zu liegen. Ist der Ueberschuss hieran zu gross, so nehmen die in Folge der Reduction ziemlich entfärbten Lösungen wieder dunklere Färbung an und sind dann für eine Bestimmung unbrauchbar, weil sie zu hohe Werthe geben. Es wirkt in diesem Falle das Wasserstoffsperoxyd offenbar wieder oxydierend.

10 ccm einer  $\frac{n}{10}$ -Ferricyankaliumlösung wurden mit einigen Cubikcentimetern Normalalkalilauge und 10 ccm ca. 2.5-procentigem Wasserstoffsperoxyd versetzt. Die beinahe momentan entfärbte Lösung wurde zwecks Zerstörung von überschüssigem Peroxyd rasch zum Sieden erhitzt und dann erkalten gelassen. Nach der Neutralisation mit verdünnter Schwefelsäure wurde, wie mehrfach erwähnt, mit Jodlösung titrirt und hiervon 9.95—10 ccm verbraucht. Dieselben entsprechen 99.5—100 pCt. der angewandten Substanzmenge.

Chem. Universitäts-Laborat. (Philos. Abth.), Freiburg i. B.

### 398. Friedrich J. Alway: Ueber Azoxybenzylidenbasen.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Nebraska Wesleyan Universität.]

(Eingegangen am 27. Juni 1902.)

Im Frühling des Jahres 1896 hat Gattermann<sup>2)</sup> durch die elektrolytische Reduction von *p*-Nitrobenzaldehyd einen Körper erhalten, der in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich war und bei der Oxydation mit Eisenchlorid sowohl *p*-Nitroso-

<sup>1)</sup> Arch. d. Pharm. 1890, 182.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 29, 3037 [1896].