

Interesse hingewiesen, welches die Dipyridyl-ferrosalze verdienen, »weil sie durch ihre intensiv rote Farbe und die feste Bindung des Eisens an den Blutfarbstoff erinnern«, ein Interesse, welches noch erhöht worden ist durch die Versuche von Werner, denen zufolge diese Eisensalze in optisch-aktive Spiegelbildisomere spaltbar sind. Meine Beobachtung über das Verhalten der Tri-dipyridyl-ferrosalze gegen Stickoxyd zeigt nun, daß eigentümlicherweise diese roten Salze hinsichtlich der Annäherung an die wichtigste Eigenschaft des Blutfarbstoffes, nämlich das Gasbindungsvermögen, weit zurückbleiben hinter vielen andren nicht oder schwach gefärbten Ferrosalzen, unter denen wir nicht nur viele stickoxyd-addierende, sondern sogar kohlenoxyd¹⁾-bindende jetzt kennen. Die rote Farbe ist also kein zuverlässiger Wegweiser für die künstliche Darstellung von dem Blutfarbstoff im Gasbindungsvermögen ähnlichen Eisenverbindungen.

234. W. Manchot: Demonstrationsversuche mit Ferrostickoxyd-Verbindungen²⁾.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 7. Mai 1914.)

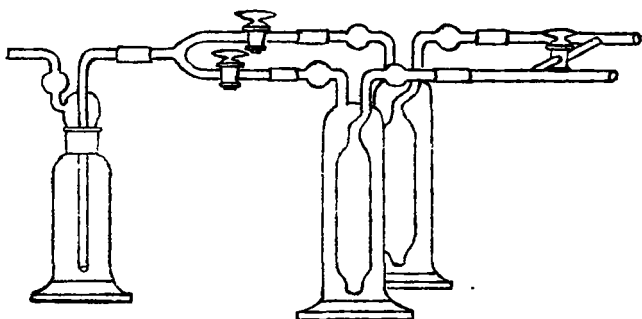
Die Reaktionen des Stickoxyds mit den Ferrosalzen ermöglichen einige leicht und glatt auszuführende Demonstrationsversuche, welche zugleich zur Erklärung des bekannten Salpetersäure-Nachweises dienen und zudem Gelegenheit bieten, das Prinzip des chemischen Gleichgewichtes und die Erscheinungen einer umkehrbaren Reaktion zu erläutern. Man kann z. B. leicht zeigen, daß das Gleichgewicht $\text{FeSO}_4 + \text{NO} \rightleftharpoons \text{FeSO}_4 \cdot \text{NO}$ durch Vermehrung der Eisen-Konzentration sich praktisch vollständig nach rechts verschieben läßt, indem man ein im »Nitrometer« abgesperrtes Volumen reinen Stickoxyds von einer konzentrierten Ferrosulfat-Lösung vollständig absorbieren läßt. Andererseits läßt sich die Umkehrbarkeit der Reaktion in folgender Weise bequem demonstrieren. Die beiden Enden des Apparates rechts in der Figur sind das eine mit einem Wasserstoff-Entwickler (Kipp), das andre mit einem Stickoxyd-Gasometer³⁾ verbunden. Die links aus-

¹⁾ Manchot, B. 45, 2869 [1912]; 46, 3514 [1913].

²⁾ Vergl. die voranstehende Abhandlung.

³⁾ Die für Verbrennungen gebräuchlichen Gasometer mit über dem Gasraum fest angebrachtem Wasser-Reservoir sind für alle diese Versuche ganz ungeeignet. Besser benutzt man ein System von zwei großen, am Boden tubulierten und mit Schlauch verbundenen Flaschen. Farbloses Stickoxyd

tretenden Gase werden in den Tischabzug geleitet. Bei der Vorbereitung des Versuches, bei welcher die links befindliche Waschflasche



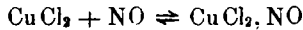
zunächst ausgeschaltet ist, spült man unter Benützung des Brückenhahnes die beiden mit konzentrierter Schwefelsäure beschickten Waschflaschen mit Wasserstoff aus und füllt dann die eine von ihnen nach Schließen des Brückenhahns mit Stickoxyd. Bei der Vorführung des Versuches gibt man in die mit Schliff versehene Waschflasche links von einer Lösung, welche aus 20 g Ferroammoniumsulfat, 3 ccm verdünnter Schwefelsäure und 500 ccm Wasser bereitet ist, verjagt die Luft durch Wasserstoff und läßt dann Stickoxyd so lange eintreten, bis die Eisenlösung intensiv schwarzbraun geworden ist, was in kürzester Frist erfolgt. Zweckmäßig läßt man hierbei den Wasserstoff gleichzeitig in ganz langsamem Tempo weiter laufen, weil sonst zurückströmende Luft braune Dämpfe erzeugen könnte. Ist die intensive Färbung der Lösung genügend sichtbar geworden, so treibt man durch einen lebhaften Wasserstoffstrom das Stickoxyd vollständig aus, wodurch in ca. 3–4 Minuten die Eisenlösung wie im Anfangszustand wasserhell zurückgewonnen wird. Zur Beschleunigung wird beim Austreiben des Stickoxyds das Reaktionsgefäß in ein großes Becherglas mit lauwarmem Wasser (30–40°) gestellt.

In der gleichen Weise läßt sich die rote Färbung zeigen, welche eine Lösung von Ferrosulfat in konzentrierter Schwefelsäure durch

wird am einfachsten bereitet, indem man verdünnte Schwefelsäure auf Natriumnitrit tropfen läßt und das entwickelte Gas durch eine mit Natronlauge beschickte Wulfsche Flasche mit 3 Hälsen leitet, von welchen der eine mit dem Entwickler, der zweite mit dem Hahn des Gasometers verbunden und der dritte mit einem Sperrventil (Schneckenrohr mit Quecksilber) versehen ist. Beim Aufbewahren verringert sich allmählich der Stickoxyd-Gehalt des Gases, wie Moser angegeben hat (vergl. Fr. 50, 407 [1911]). — Was von diesen Versuchen bereits bei früherer Gelegenheit erwähnt ist, erscheint hier in wesentlich vereinfachter und bequemerer Form.

Stickoxyd erhält. Eine hierfür geeignete Lösung wird bereitet, indem man 3 g Ferrosulfat in 10 ccm Wasser und einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure löst und diese Lösung nach dem Erkalten in 500 ccm konzentrierte Schwefelsäure schüttet. Die Mischung erwärmt sich hierbei nur geringfügig und ist nach kurzem Stehen gebrauchsfertig. Zur Erzielung intensiver Rötung braucht man das Stickoxyd kaum $\frac{1}{2}$ Minute lang einzuleiten, dagegen erfordert die Entfärbung zu viel Zeit, weil das Gas aus der dicken, öligen Flüssigkeit nur langsam entweicht.

Das von der roten Ferrosulfat-Stickoxyd-Verbindung bezüglich Färbung und Entfärbung Gesagte gilt auch für die Reaktion zwischen Stickoxyd und Kupfersulfat in konzentrierter Schwefelsäure (man gibt zweckmäßig 2.5 g Kupfervitriol, in 10 ccm Wasser gelöst, zu 500 ccm konzentrierter Schwefelsäure). Von größerem Interesse ist aber beim Kupfer das Chlorid wegen der überraschenden Leichtigkeit und Schnelligkeit, mit der sich entsprechend der Beziehung:



hier Färbung und Entfärbung beliebig oft wiederholen lassen. Man verwendet eine 0.1-prozentige Lösung von $\text{CuCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ in absolutem Alkohol, welche kaum gefärbt ist. Durch Einleiten des Stickoxydes wird sie fast sofort intensiv tintenblau und beim Hindurchjagen von Wasserstoff, zumal bei gleichzeitigem Schütteln, in wenigen Sekunden wieder völlig entfärbt.

Die in der Figur beschriebene Anordnung ist auch sehr bequem, um die je nach dem Mengenverhältnis verschiedenen Reaktionsprodukte von Stickoxyd und Sauerstoff und ihr Verhalten bei verschiedenen Temperaturen zu zeigen, z. B. die prachtvolle Färbung des krystallisierten Stickstofftrioxydes, die farblosen Krystalle von N_2O_4 , welche beim Erwärmen in braunen Dampf übergehen. Man braucht hierfür nur den Wasserstoff durch Sauerstoff zu ersetzen und statt der Waschflasche links U-Rohre anzubringen, welche je nach Bedarf in kaltes oder warmes Wasser, Aceton-Kohlensäure-Mischung oder flüssige Luft eingetaucht werden.