

Methanol bei 119—121°. In konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe (Halo-chromie) löslich.

5.161 mg Sbst.: 15.335 mg CO<sub>2</sub>, 2.960 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 80.9, H 6.4. Gef. C 81.1, H 6.4.

Verhalten des 1.4-Bis-[diphenyl-methyliden]-cyclohexans gegen Kalium.

2.8 g 1.4-Bis-[diphenyl-methyliden]-cyclohexan werden unter Stickstoff in absol. Dioxan (200 ccm) mit 2 g Kalium-Natrium-Legierung 5 Wochen unter zeitweiligem Schütteln stehen gelassen. Der braunrote Röhreninhalt wird hierauf mit Methanol zersetzt, bis die Farbe verschwunden und das überschüssige Metall gelöst ist. Nach Zusatz von Wasser scheidet sich ein farbloses Öl ab, das langsam erstarrt. Man saugt das Kohlenwasserstoff-Gemisch ab und unterwirft es einer fraktionierten Krystallisation aus Äthanol. Die erste Fraktion (70%) vom Schmp. 248—250° ist identisch mit dem *trans*-1.4-Dibenzhydryl-cyclohexan vom Schmp. 248—250°.

Die zweite Fraktion vom Schmp. 146—147° schmilzt in Mischung mit dem 1.1.6.6-Tetraphenyl-2.5-dimethyl-hexadien-(1.5) vom Schmp. 145—146° bei 142—143.4°. Die Nichtidentität beider Kohlenwasserstoffe folgt weiterhin aus dem Verhalten der Verbindung 146—147° gegen Alkali-metall. Eine Probe liefert nach mehrtägigem Schütteln mit Kalium-Natrium-Legierung in Äther unter Stickstoff eine hellrote Verbindung, die nach der Alkoholyse und der Reinigung aus Äthanol farblose Krystalle vom Schmp. 164—166° bildet. Eine Weiteruntersuchung war nicht möglich, da nur Milligramme zur Verfügung standen. Aus demselben Grunde wurde auch die dritte Fraktion vom Schmp. 104.3—106° nicht weiter untersucht.

#### 418. A. Thiel und E. van Hengel: Grundlagen und Anwendungen der Absolutcolorimetrie, XVI. Mittel.<sup>1)</sup>: Über die absolutcolorimetrische Bestimmung des Eisens.

[Aus d. Physikal.-chem. Institut d. Universität Marburg.]

(Eingegangen am 16. November 1937.)

##### 1) Die Sulfosalicylsäure-Methode.

Mit der Absolutcolorimetrie des Eisens nach dieser Methode hat sich der eine von uns in Gemeinschaft mit O. Peter schon vor einiger Zeit beschäftigt<sup>2)</sup>. Inzwischen ist uns eine Arbeit von F. Alten, H. Weiland und E. Hille<sup>3)</sup> bekannt geworden, die wir seinerzeit übersehen hatten<sup>4)</sup>. Die Ergebnisse dieser Autoren weichen insofern von den unsrigen ab, als das von ihnen empfohlene Verfahren auf die Empfindlichkeit der mit Sulfosalicylsäure in saurer Lösung entstehenden Ferrifärbung (rot) wie auch der in alkalischer Lösung auftretenden Gelbfärbung (Gesamteisenbestimmung als Ferrikomplex) gegen organische Oxysäuren (Citronensäure, Weinsäure)

<sup>1)</sup> XV. Mittel: A. Thiel, Marburger Sitzungsber. **71**, 85 [1936].

<sup>2)</sup> A. Thiel u. O. Peter, Ztschr. analyt. Chem. **103**, 161 [1935].

<sup>3)</sup> Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **215**, 81 [1933].

<sup>4)</sup> Wir danken den HHrn. Autoren für die Übersendung eines Abdrucks ihrer Arbeit.

Rücksicht nimmt, indem zur Ausschaltung solcher Einflüsse von vornherein Citronensäure (Citrat) zugesetzt wird. Ferner wird in alkalischer wie in saurer Lösung mit ausreichender Pufferung gearbeitet. Beide Maßnahmen erkennen wir als praktisch wertvoll an und folgen in diesem Punkte den Vorschlägen der genannten Autoren.

Dagegen ist es uns nicht möglich gewesen, uns von der Richtigkeit der Angabe von Alten, Weiland und Hille zu überzeugen, daß auch Ferrosalz in saurer Lösung mit Sulfosalicylsäure eine Rotfärbung gibt, die derjenigen des Ferrikcomplexes praktisch gleicht, nur eine wesentlich geringere Stärke zeigt, immerhin aber (nach den genannten Autoren) zur Einführung einer Korrektur bei der Auswertung der Ferrifärbung in Gegenwart von Ferrosalz nötig.

Es unterliegt wohl keinem Zweifel, daß eine solche Komplikation einen Mangel der Methode bedeuten würde, die damit ihre sonstige Einfachheit einbüßte. Wir führen z. Tl. darauf die Wahrnehmung zurück, daß sich die Sulfosalicylsäuremethode in der Praxis augenscheinlich nicht der Sympathie erfreut, die sie in Wirklichkeit verdient. Denn sonst wäre es schwer verständlich, daß neuerdings die durch das Ausschüttelverfahren (mit  $\text{SO}_2$ -gesättigtem Äther) komplizierte und nur wenig empfindlichere Rhodanmethode stark in den Vordergrund gerückt wird<sup>5)</sup>.

Nach unseren Beobachtungen gibt Ferrosalz mit Sulfosalicylsäure in der von Alten, Weiland und Hille empfohlenen Ausführungsform der Analyse keine Rotfärbung, die zur Anbringung von Korrekturen nötigte. Der offenbare Irrtum der genannten Autoren ist anscheinend dadurch entstanden, daß sie ihre Ferrisalzlösungen zur Gewinnung von Ferrosalz mit Magnesiumspänen behandelten, wobei sich ein Teil des Ferrisalzes der Umsetzung entzogen haben oder etwas Ferrosalz nachträglich wieder oxydiert haben muß. Nimmt man nämlich die Reduktion mit einem zuverlässigen, in homogener Lösung wirkenden und im Überschuß zufügbaren Reagens, wie Hydrosulfit, vor, so ergibt die entstandene reine Ferrolösung mit Sulfosalicylsäure keine Spur von Rotfärbung, sondern bleibt völlig farblos, um erst nach einiger Zeit, in dem Maße, in dem das überschüssige Hydrosulfit und weiterhin das Ferrosalz durch den Luftsauerstoff oxydiert wird, eine zeitlich zunehmende Rötung zu zeigen. Diese läßt sich durch Zugabe von Hydrosulfit immer wieder beseitigen.

<sup>5)</sup> vergl. H. Ginsberg, Metallwirtsch. 16, 1107 [1937], zusammenfassender Bericht. Mit der Rhodanmethode kann man noch 0.9  $\gamma$  Eisen in 150 ccm Lösung bei 250 mm Schichtlänge im Pulfrich-Photometer mit einer Genauigkeit von  $\pm 10\%$  nachweisen. Unter den gleichen Bedingungen erfordert die Sulfosalicylsäuremethode (Gesamteisen-Bestimmung; s. S. 2495) 2  $\gamma$  Eisen in 150 ccm Lösung bei rund 500 mm Schichtlänge, läßt also unter den Bedingungen der Messung im Pulfrich-Photometer noch 4  $\gamma$  Eisen nachweisen. Auch in diesem Falle ist mit rund  $\pm 10\%$  Meßgenauigkeit gerechnet; bei der Rhodanmethode kommen hinzu die methodischen Fehler, die das Ergebnis etwas zugunsten der einfacheren Sulfosalicylsäuremethode verschieben, so daß sich der rechnerische Vorsprung der Rhodanmethode verringert. Gleichzeitig erkennt man, daß der geringere Lösungsbedarf (nur etwa ein Viertel) ein Vorzug der Colorimetermethode ist. Die absolute Leistung ist hier trotz der geringeren Färbekraft des Sulfosalicylsäurekomplexes fast ebenso groß wie die der Rhodanmethode im Pulfrich-Photometer. Mit der Rhodanmethode würde man im Absolutcolorimeter noch 0.25  $\gamma$  Eisen in 2 g Substanz, also noch 0.000012%  $\pm$  0.000001%, nachweisen können.

Das bedeutet also, daß man durch die in saurer Lösung entstehende Rotfärbung lediglich das in diesem Augenblick vorhandene Ferri-Eisen faßt, und daß gleichzeitig anwesendes Ferro-Eisen keine Störung bewirkt und daher auch nicht zur Einführung einer Korrektion nötigt. Damit aber hat die Sulfosalicylsäuremethode ihre ursprüngliche Einfachheit wiedergewonnen und dürfte sich in dieser Form in der Praxis bewähren und neue Freunde gewinnen.

In der besonderen Ausführung folgen auch wir jetzt den Vorschriften von Alten, Weiland und Hille, auf die wir hier ausdrücklich verweisen.

Im Hinblick auf die durch die Gegenwart eines Zusatzes von Citronensäure und die eingeführte Pufferung bewirkten Farbänderungen ergeben sich nunmehr Änderungen der „abgestimmten Schichthöhen“. Ferner haben wir gefunden, daß sich für die Bestimmung des Gesamteisens in alkalischer Lösung noch besser als das früher empfohlene Lichtfilter SF 3 für weißes Licht die streng monochromatische Beleuchtung mit der Quecksilberlinie  $\lambda = 436 \text{ m}\mu$  eignet<sup>6)</sup> (Quecksilberlicht-Filter QF 436). Die maßgebenden Daten sind nunmehr folgende:

a) Ferribestimmung in saurer Lösung:

Lichtfilter	Wellenlänge m $\mu$	abgest. Schichthöhe	10 mm Graulösung gleich
SF 4	493	20.9 mm	1 mg/100 ccm
SF 5	509	22.1 mm	1 mg/100 ccm

b) Gesamteisen in alkalischer Lösung:

Lichtfilter	Wellenlänge m $\mu$	abgest. Schichthöhe	10 mm Graulösung gleich
SF 3	462	8.25 mm	1 mg/100 ccm
QF 435	436	6.10 mm	1 mg/100 ccm

Für die Durchführung des Verfahrens der „abgestimmten Schichthöhen“ sind vielleicht folgende Hinweise nützlich.

Wünscht man die Bestimmung mit einer Genauigkeit von etwa  $\pm 1\%$  auszuführen, so hat man dafür zu sorgen, daß bei der Messung auf der Graulösungsseite nicht wesentlich unter 10 mm Schichthöhe herauskommen; denn Einstellung und Ablesung erfolgen mit einem Fehler von etwa  $\pm 0.1 \text{ mm}$ . Man muß also die abgestimmte Schichthöhe gegebenenfalls vervielfachen, also z. B. in saurer Lösung mit SF 4 statt 20.9 mm Versuchslösung den doppelten Wert, d. h. 41.8 mm, anwenden, falls der Gehalt der Lösung an Ferri-Eisen nur 0.5 mg/100 ccm ist. Die auf der Graulösungsseite abgelesenen cm Schichthöhe muß man dann durch 2 dividieren, um sofort die mg/100 ccm entnehmen zu können.

Das Verfahren gestaltet sich praktisch also derart, daß man zunächst die Versuchslösung auf die abgestimmte Schichthöhe einstellt und die äquivalente Graulösungsschicht ermittelt. Beträgt diese unter 1 cm = 10 mm, so vergrößert man die Höhe der Versuchslösung auf ein solches Vielfaches der abgestimmten Schichthöhe, daß mindestens 1 cm Graulösung herauskommt. Den abgelesenen Wert dividiert man durch den Vervielfachungsfaktor und erhält dann unmittelbar den Gehalt der Lösung an Ferri-Eisen in mg/100 ccm.

<sup>6)</sup> vergl. XV. Mittel., S. 89. Die hier angegebene Wellenlänge 435 m $\mu$  ist in 436 m $\mu$  zu berichtigen.

Beispiele.

a) Die Versuchslösung wurde auf die abgestimmte Schichthöhe für Filter SF5, also 22.1 mm, eingestellt. Auf der Graulösungsseite ergab sich ein Wert von 26.8 mm. Der Gehalt der Versuchslösung an Ferri-Eisen beträgt 2.68 mg/100 ccm.

b) Eine zweite Versuchslösung lieferte bei dem gleichen Verfahren einen Graulösungswert von 6.5 mm. Eine neue Messung mit  $2 \times 22.1 = 44.2$  mm Versuchslösung ergab 13.1 mm Graulösung. Der Gehalt der Versuchslösung an Ferri-Eisen beträgt mithin  $1.31/2 = 0.655$  mg/100 ccm.

c) Eine dritte Versuchslösung ergab bei 22.1 mm Schichthöhe nur etwa 0.5 mm Graulösung. Es muß also mindestens die 20-fache abgestimmte Schichthöhe angewandt werden, d. h. 442 mm Versuchslösung. In einem gewöhnlichen Colorimeter ist das natürlich nicht möglich, da hier (im einstufigen 100 mm-Colorimeter) nur das 4-fache oder (im 3-stufigen Colorimeter mit 5 cm-Bechern) allenfalls das 6-fache des Wertes 22.1 mm eingestellt werden kann. In solchen Fällen ist man auf die Verwendung von Vorsatzröhren für Colorimeter<sup>7)</sup> angewiesen, die in den Abmessungen von 10 cm, 20 cm und 50 cm zur Verfügung stehen, so daß man durch Kombination solcher Vorsatzröhren mit den Tauch-Bechern eines Colorimeters jede Schichthöhe bis zu 550 bzw. 600 mm auf der Versuchslösungs-Seite herstellen kann. Auf der Graulösungs-Seite wird ein gleicher Satz von Röhren mit reinem Lösungsmittel zugeschaltet. Die Messung mit  $20 \times 22.1 = 442$  mm Versuchslösung möge einen Graulösungswert von 10.8 mm liefern. Dann ist der Gehalt der Versuchslösung an Ferri-Eisen  $1.08/20$  mg = 0.054 mg in 100 ccm oder 54  $\gamma$ /100 ccm.

d) Eine vierte Versuchslösung ist so stark gefärbt, daß bei Anwendung der abgestimmten Schichthöhe von 22.1 mm der Graulösungswert höher als 40 mm wird, d. h. die Helligkeit der Gesichtsfelder im Colorimeter zu einer genauen Messung nicht mehr ausreicht. Man arbeitet daher hier mit der halben abgestimmten Schichthöhe von 11.05 mm und findet dabei einen Graulösungswert von 23.6 mm. Hieraus berechnet sich der Ferri-Eisen-Gehalt der Versuchslösung zu  $2 \times 2.36 = 4.72$  mg in 100 ccm.

e) Bei noch höheren Konzentrationen, bei denen man einen wesentlich unter 10 mm liegenden Bruchteil der abgestimmten Schichthöhe anwenden müßte, so daß die Einstellgenauigkeit unter  $\pm 1\%$  sinken würde, verdünnt man die Versuchslösung in solchem Verhältnis, daß der Fall unter eines der vorangegangenen Beispiele fällt. Findet man also z. B., daß man, um 25 mm Graulösung zu erhalten, nur etwa 3 mm Versuchslösung anwenden darf, so verdünnt man die Lösung auf das 10-fache, nimmt eine Schichthöhe von 22.1 mm und möge damit nunmehr 17.0 mm Graulösung finden. Der Gehalt der Versuchslösung an Ferri-Eisen berechnet sich hieraus zu  $10 \times 1.70 = 17.0$  mg in 100 ccm.

Die Empfindlichkeit der Methode, d. h. die kleinste FeIII-Konzentration, die man noch mit  $\pm 1\%$  Genauigkeit messen kann, ergibt sich aus der maximalen Schichtdicke, die man anwenden kann. Beträgt diese das 25-fache der abgestimmten Schichthöhe, also 550.5 mm, so kann man noch etwa 0.04 mg/100 ccm messen. Die Ferri-Eisen-Menge, die auf solche Weise noch ermittelt werden kann, ist, da zur Füllung von Vorsatzröhren und Tauchbechern in diesem Falle etwa 80 ccm erforderlich sind, rund 0.03 mg = 30  $\gamma$ .

Die Empfindlichkeit der Nachweisreaktion, d. h. die kleinste überhaupt noch sicher erkennbare Menge von Ferri-Eisen (ohne Rücksicht auf die Meßgenauigkeit) beträgt (entspr. etwa 1 mm Graulösung) rund 3  $\gamma$ .

Wie man bei einem Vergleich der abgestimmten Schichthöhen für die Ferribestimmung in saurer und die Gesamteisen-Bestimmung in alkalischer

<sup>7)</sup> XV. Mittel., S. 89. Inzwischen stehen Vorsatzeinrichtungen mit einer Gesamtschichtlänge bis zu 1000 mm zur Verfügung.

Lösung erkennt, ist die Empfindlichkeit der letzteren Methode wesentlich höher, nämlich mehr als 3-mal so groß, wenn man im günstigsten optischen Bereich, d. h. mit dem Quecksilberlichtfilter QF 436, arbeitet. Man ist also hier imstande, noch  $10 \gamma$  Gesamteisen exakt zu bestimmen und etwa  $1 \gamma$  mit Sicherheit nachzuweisen.

Nach unseren Beobachtungen gibt die eisenfreie Lösung beim Arbeiten in saurer wie auch in alkalischer Lösung keine meßbare Extinktion. Die Verwendung einer Kompensationslösung (nach der Vorschrift von Alten, Weiland und Hille) ist also bei der Absolutcolorimetrie überflüssig.

## 2) Andere Methoden.

Nachdem auf Grund der vorstehend wiedergegebenen Erfahrungen die Sulfosalicylsäuremethode ihre ursprüngliche Einfachheit und Bequemlichkeit wiedererlangt hat, besteht kaum mehr das Bedürfnis nach einer weniger einfachen und demgegenüber keine wesentlichen Vorteile bietenden Methode, wie der Rhodanmethode (Ausschüttelverfahren). Wir gehen daher auf diese Methode nicht ein. Dagegen existieren noch zwei andere Bestimmungsverfahren, das eine für Ferri-Eisen, das andere für Ferro-Eisen, die besondere Vorzüge besitzen und daher hier Erwähnung finden sollen.

a) Ferribestimmung mit 7-Jod-8-oxy-chinolin-sulfonsäure-(5)<sup>8)</sup>: Ferrisalzlösungen geben mit „Jodoxinsulfosäure“ (man verwendet zweckmäßig das Natriumsalz) in nicht zu stark saurer Lösung eine tiefgrüne Farbe, die sehr charakteristisch ist, zumal da grüne Färbungen selten vorkommen. Ferro-Ionen sind ohne Wirkung. Die Lösung soll gegen Methylorange eben deutlich sauer reagieren (Säurestufe 3 bis 4), was man durch Anfärben einer Probe oder durch Tüpfeln feststellt.

Starke Säuren sind mit Ammoniak abzustumpfen. Sonstige fremde Kationen, die häufiger vorkommen, stören ebenfalls nicht<sup>9)</sup>. Dagegen beeinflusst ein Gehalt an Tartraten, Citraten und ähnlichen Anionenverbindungen die Farbstärke ungünstig. Wahrscheinlich könnte man diese Einflüsse in analoger Weise wie bei der Sulfosalicylsäuremethode „normieren“; wir haben darauf aber verzichtet, weil wir für derartige Fälle die unter b) angegebene Methode bevorzugen.

Man versetzt eine Probe der Versuchslösung, die nicht mehr als 4 mg Ferri-Eisen enthalten soll, mit 6 ccm einer 2-proz. Lösung des Reagens und füllt auf 100 ccm auf. Die Färbung bildet sich sofort in voller Stärke aus und ist lange Zeit beständig.

Zur Messung benutzt man die Filter SF 9 ( $\lambda = 600 m\mu$ ) oder SF 10 ( $\lambda = 617 m\mu$ ), in deren Durchlässigkeitsbereichen die schwach gelbe Reagenslösung keine meßbare Extinktion besitzt. Die Verwendung einer Kompensationslösung erübrigt sich also.

Die abgestimmte Schichthöhe beträgt bei SF 9: 4.62 mm und bei SF 10: 4.89 mm. Dann entspricht jedes cm Graulösung einem Ferrigehalt von 1 mg/100 ccm.

<sup>8)</sup> J. H. Yoe, Journ. Amer. chem. Soc. 54, 4139 [1932].

<sup>9)</sup> Kupfer in größerer Menge bedingt eine Störung durch Bildung eines farblosen Niederschlages. Es muß also irgendwie entfernt werden.

Da man noch mit dem 100-fachen dieser Schichthöhen arbeiten kann, lassen sich also noch Gehalte bis zu  $10 \gamma$  in 100 ccm und absolute Mengen von etwa  $8 \gamma$  Ferri-Eisen messen. Die Empfindlichkeit der Nachweisreaktion beträgt rund  $1 \gamma$  in 100 ccm oder  $0.8 \gamma$  absolute Menge.

Die Unterordnung des Farbkomplexes unter das Beersche Gesetz ist innerhalb der Meßgenauigkeit vollkommen.

Zur Bestimmung von Ferro-Eisen neben Ferri-Eisen braucht man ersteres nur zu oxydieren und das Gesamteisen als Ferri-Eisen zu bestimmen, nachdem man vorher den ursprünglichen Ferri-Eisengehalt ermittelt hat.

b) Ferrobestimmung mit  $\alpha, \alpha'$ -Dipyridyl<sup>10)</sup>: Dieses Verfahren ist ohne Zweifel die gleichzeitig einfachste und empfindlichste, von Störungen am wenigsten beeinflusste aller optischen Eisenbestimmungsmethoden.

Nur Ferrosalze geben mit dem Reagens, das in nahezu neutraler Lösung zur Wirkung gebracht werden soll, eine intensive Rotfärbung, die viele Stunden lang unverändert bleibt. Fremde Kationen (außer Mangan) stören nicht, erfordern aber einen entsprechenden Überschuß des Reagens, worauf Rücksicht zu nehmen ist. Zinksalze verursachen eine Trübung oder geben einen farblosen Niederschlag. Organische Oxysäuren sind ohne Einfluß auf die Farbstärke. Jodide in größerer Konzentration, Rhodanide und einige seltener vorkommende Anionen geben Fällungen oder störende Farberscheinungen.

Die abgemessene Versuchslösung, die nicht mehr als 1 bis 2 mg Eisen (als Ferro- oder zugleich auch als Ferrisalz) enthalten soll, wird zunächst auf Neutralität gegen Lackmuspapier gebracht, mit 5 ccm einer 0.5-proz. wäßrigen Dipyridyl-Lösung versetzt und auf 100 ccm aufgefüllt. Tritt keine Rotfärbung ein, so ist kein Ferrosalz zugegen. Eine entstandene Rotfärbung wird unter Verwendung des Filters SF 5 ( $509 \mu\mu$ ) ausgewertet. Die abgestimmte Schichthöhe ist 3.45 mm; dann entspricht jedes cm Graulösung einem Ferrogehalte von 1 mg in 100 ccm. Da man reichlich die 150-fache Schichtdicke verwenden kann, geht die Empfindlichkeit der Meßmethode bis zu etwa  $6 \gamma$  in 100 ccm oder  $5 \gamma$  absoluter Ferroisen-Menge, die Empfindlichkeit der Nachweisreaktion bis zu  $0.6 \gamma$  in 100 ccm oder  $0.5 \gamma$  absoluter Menge<sup>11)</sup>.

Das zugleich noch vorhandene Ferri-Eisen (und damit das Gesamteisen) findet man, indem man mit Hilfe einer Messerspitze von reinstem Natriumhydrosulfit (auf klare Lösung achten!) direkt im Colorimeterbecher reduziert und die Messung wiederholt. Die Auswertung dieser Messung liefert das Gesamteisen, die Differenz gegen die Ferromessung das Ferri-Eisen. Statt des festen Hydrosulfits kann man auch eine 10-proz. Lösung des Reduktions-

<sup>10)</sup> R. Hill, *Proceed. Roy. Soc. London (B)* **107**, 205 [1930].

<sup>11)</sup> Zum Vergleich mit der Rhodanmethode im Pulfrich-Photometer diene die Angabe, daß unter den gleichen Bedingungen mit der Dipyridylmethode etwa noch  $1.5 \gamma$  (statt  $0.9 \gamma$ ) nachweisbar sein würden. Diese kleine Differenz wird durch die methodischen Vorzüge der Dipyridylmethode mehr als aufgewogen. Darauf beziehen sich die einleitenden Bemerkungen zu Abschnitt 2) b).

mittels benutzen (5 ccm auf 100 ccm Versuchslösung), muß dann aber natürlich die Volumvermehrung der Versuchslösung in Rechnung stellen.

In einigen Sonderfällen, wie bei der Extraktion des Eisens aus an sich unlöslicher Substanz (biologisches Material), muß das in Acetatpufferlösung suspendierte Versuchsgut mit einer Mischung von Hydrosulfit und schwefeliger Säure (5 ccm 10-proz. Hydrosulfitlösung, 1 ccm gesättigte  $\text{SO}_2$ -Lösung, auf 100 ccm aufzufüllen) behandelt werden, um den Ferrokomplex in die Lösung überzuführen.

In der Komplexbindung ist das Ferro-Eisen gegen nachträgliche Oxydation geschützt, so daß man mit Hilfe der Dipyridylmethode den augenblicklichen Ferrogehalt einer Lösung fixieren kann, ohne während der Aufbewahrungszeit den Luftsauerstoff absperrern zu müssen. Die Komplexfärbung ist viele Stunden unverändert haltbar.

Leider hat diese ausgezeichnete Methode vorläufig noch einen Fehler, der ihre allgemeine Verwendbarkeit einschränkt: das Reagens  $\alpha, \alpha'$ -Dipyridyl ist so teuer, daß jede Bestimmung zurzeit nicht weniger als 0.40 RM. kostet. Das ist natürlich für die praktische Anwendung — abgesehen von Sonderfällen, in denen die hohe Empfindlichkeit der Methode entscheidend für die Wahl ist — ein ernstes Hindernis.

Wir hoffen, daß Bemühungen um die Verbilligung des Reagens erfolgreich sind; dann wird die Dipyridylmethode sich sehr bald zahlreiche Freunde erwerben.

#### 419. Felix Seidel und Adolf Brösamle: Chemische und textilchemische Studien an neuen Textilhilfsmitteln und Farbstoffen (II. Mittel.).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 16. November 1937.)

In einer ersten Mitteilung<sup>1)</sup> hat der eine von uns mit O. Engelfried über die Beobachtung berichtet, daß durch Acylieren mittels Stearoylchlorids und Pyridins und ebenso durch Alkylierung mittels Octadecylbromids und Pyridins aus verschiedenen aromatischen Mono- und Diamino-Verbindungen Präparate erhalten werden können, die je nach der Art der angewendeten Grundsubstanz in höherem oder geringerem Grad die Fähigkeit besitzen, gleich substantiven Farbstoffen auf tierische Faser und auf Cellulosefaser „aufzuziehen“. Schwierigkeit bereitet die chemische Deutung der Produkte, zu denen die Behandlung mit Octadecylbromid und Pyridin führte; denn diese Substanzen enthielten Pyridin, jedoch in verschleierte Form, insofern als dieser Bestandteil aus ihnen nicht beim Behandeln mit Alkalilaugen, sondern nur beim trocknen Erhitzen frei wurde. Es mußte deshalb z. B. unentschieden gelassen werden, ob das komplexe

<sup>1)</sup> B. 69, 2567 [1936].