

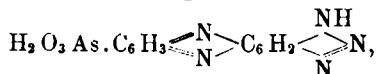
bei scheidet sich die Diacetylverbindung als gelbbraunes, in Alkalien lösliches Pulver ab.

0.1841 g Sbst.: 22.3 ccm N (17.5°, 748 mm). — 0.2672 g Sbst.: 0.1020 g $Mg_2As_2O_7$.

$C_{16}H_{13}O_5N_4As$ (416). Ber. N 13.44, As 18.02.

Gef. » 13.82, » 18.43.

Die Azoimido-Verbindung,



fällt als braunes, in Alkali nicht lösliches Pulver aus, wenn man eine Lösung von 2 g Diaminophenazin-arsinsäure in 20 ccm Eisessig und 50 ccm Wasser mit 15 ccm 2-n. Natriumnitritlösung versetzt.

0.2480 g Sbst.: 0.1102 g $Mg_2As_2O_7$.

$C_{12}H_7O_3N_5As$ (344). Ber. As 21.80. Gef. As 21.44.

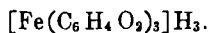
41. Karl Binder und R. F. Weinland:

Über eine neue scharfe Reaktion auf elementaren Sauerstoff.

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

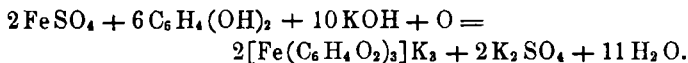
(Eingegangen am 10. Januar 1913.)

Wie wir früher feststellten¹⁾, enthält die tiefrote Lösung, welche auf Zusatz von Alkalien zu einer Lösung von Brenzcatechin und Ferrisalz entsteht, Alkalisalze einer dreibasischen intensiv roten Tribrenzcatechin-ferrisäure der Formel



Von dieser Säure konnten das tertiäre Kaliumsalz, ferner das tertiäre und primäre Natriumsalz und endlich das tertiäre und sekundäre Ammoniumsalz dargestellt werden.

Wir haben dann weiter beobachtet, daß auf Zusatz von Alkalien zu einer Lösung von Ferrosulfat und Brenzcatechin gleichfalls Alkalisalze dieser roten Tribrenzcatechin-ferrisäure entstehen, wobei der zur Oxydation des Ferrosalzes nötige Sauerstoff mit großer Geschwindigkeit aus der Luft aufgenommen wird:

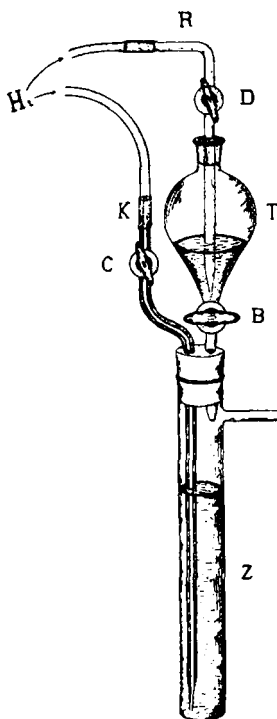


Arbeitet man in einer möglichst sauerstofffreien Atmosphäre, so tritt bei Zusatz der Kalilauge nur eine ganz blaßrote Färbung auf.

¹⁾ B. 45, 148, 1113 [1912].

Bringt man diese blaßrote Lösung an die Luft, so färbt sie sich rasch von oben her tief dunkelrot.

Diese Rottfärbung einer alkalischen Brenzcatechin-Ferrosulfat-Lösung durch elementaren Sauerstoff kann zu einem scharfen Nachweis dieses Gases benützt werden. Wir haben hierzu den beistehend abgebildeten Apparat¹⁾ konstruiert.



Der Glaszylinder *Z* ist etwa 21 cm hoch und hat einen Durchmesser von 2.6 cm. Das Rohr des Scheidetrichters *T* von etwa 100 cm Inhalt endigt kurz unter dem zweimal durchbohrten Gummistopfen im Zylinder *Z*. Das Capillarrohr *K* geht fast bis auf den Boden des Zylinders. *V* ist ein Gasventil, in dem sich Wasser befindet.

Zur Anstellung eines Versuches bringt man in den trocknen Zylinder 0.4 g reinstes oxydfreies Mohrsches Salz und 0.5 g Brenzcatechin.

Man füllt hierauf das Trichterrohr des Scheidetrichters bei geöffnetem Hahn *B* mit ausgekochtem Wasser durch Ansaugen bis oberhalb des Hahns,

worauf man diesen (*B*) verschließt. Der Gummistopfen wird sodann mit Scheidetrichter und Capillare auf den Zylinder gesetzt, worauf Wasserstoff aus einem Kippschen Apparat bei geöffneten Häh-

nen *C* und *A* durchgeleitet wird. Dieser Wasserstoff wird zur Beseitigung des in ihm stets enthaltenen Sauerstoffs durch 2 Waschflaschen, die mit alkalischer Natriumhydrosulfit-Lösung²⁾ ca. 5 cm hoch gefüllt sind, hindurchgeschickt. Hierauf füllt man etwa 60 cm ausgekochtes, mit 5 Tropfen verdünnter Schwefelsäure angesäuertes Wasser in den Scheidetrichter *T* und leitet durch die Glasröhre *R*, die

¹⁾ Der Apparat kann bezogen werden von Glasbläser Ludwig im Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.

²⁾ Dargestellt nach H. Franzen, »Gasanalytische Übungen«, durch Lösen von 50 g Natriumhydrosulfit in 250 cm Wasser und Zusatz von 40 cm Natronlauge (500 g Natriumhydroxyd in 700 cm Wasser).

bis auf den Boden des Trichtergefäßes *T* reicht, ebenfalls Wasserstoff, der durch Hydrosulfit sauerstofffrei gemacht ist. Man kann den Wasserstoff einem einzigen Kippschen Apparat entnehmen, indem man den Strom, nachdem er die Hydrosulfit-Flaschen passiert hat, gabelt. Nachdem der Wasserstoff 15 Minuten durch den Zylinder und durch das Wasser hindurchgeleitet worden ist, schließt man den Hahn *D* und läßt den Strom durch den Zylinder langsamer hindurchgehen durch teilweises Schließen des Hahns *C*. Hierauf öffnet man den Hahn *B* und läßt das Wasser in den Zylinder fließen, schließt aber *B* wieder, noch ehe das gesamte Wasser aus dem Trichtergefäß ausgelaufen ist, so daß das Trichterrohr mit Wasser gefüllt bleibt. Durch Öffnen des Hahns *C* läßt man Wasserstoff in stärkerem Strome durch die Ferrosulfat-Brenzcatechin-Lösung im Zylinder hindurchgehen, füllt hierauf in den Scheidetrichter *T* etwa 15 ccm 15-prozentige Kalioder Natronlauge (dargestellt aus reinstem Ätzalkali und ausgekochtem Wasser) und leitet auch hierdurch Wasserstoff mittels der Röhre *R*. Nachdem der Strom in mäßigem Tempo etwa $\frac{3}{4}$ Stunden hindurchgegangen ist, schließt man die Hähne *C* und *D* und läßt durch Öffnen von *B* die Lauge in den Zylinder fließen, wobei wiederum zu beachten ist, daß der Hahn *B*, ehe alle Lauge aus dem Gefäß ausgeflossen ist, geschlossen werden muß. Man schließt sodann *A*.

Die Lösung des Ferrosulfats und des Brenzcatechins in *Z* färbt sich nach dem Zutritt der Lauge ganz schwach blaßrot. Könnte man das Wasser und die Lauge vollständig von Sauerstoff befreien, und wäre auch das Mohrsche Salz völlig oxydfrei, so müßte die Lösung farblos sein, aber durch die intensive Färbekraft der Tri-brenzcatechinferri-säure werden schon Spuren von Sauerstoff angezeigt. Leitet man den Wasserstoff aus dem Kippschen Apparat nicht durch Hydrosulfitlösung, so beobachtet man beim ruhigen Stehen des Zylinders an der Oberfläche der Reaktionsflüssigkeit allmählich auftretende Rotfärbung. Diese tritt dann auch auf bei der Berührung des Wasserstoffgases mit der Reaktionsflüssigkeit in der Capillare *K*.

Der durch Hydrosulfit gewaschene Wasserstoff zeigt diese äußerst schwache Sauerstoffreaktion nicht. Läßt man den Wasserstoff zu schnell durch die Hydrosulfitlösung hindurchgehen, so kann eine schwache Sauerstoffreaktion erhalten werden.

Aus dem Ferrosulfat wird durch die Lauge bei Gegenwart von Brenzcatechin kein Ferrohydroxyd gefällt. Hieraus geht hervor, daß das Brenzcatechin auch mit dem zweiwertigen Eisen eine komplexe Säure bildet und zwar eine farblose Brenzcatechinferrosäure. Wenn man, wie oben beschrieben, die Kalilauge in den

Zylinder hat fließen lassen, und nur ganz blaßrote Färbung der Flüssigkeit eingetreten ist, auch der Wasserstoff keine, oder keine zu starke Rotfärbung bewirkt hat, ist der Apparat zur Prüfung eines Gases auf Sauerstoff hergerichtet. Man verfährt hierzu folgendermaßen:

Bei geschlossenem Hahn *C* wird der Gaszuleitungsschlauch bei *K* entfernt und ein kurzer Druckschlauch auf *K* aufgesetzt. Hierauf wird die Capillare *K* sowie der Druckschlauch mit Wasser, welches durch Auskochen unter Durchleiten von Wasserstoff von Luft befreit wurde, bis zum Hahn *C* gefüllt. Andererseits leitet man das zu untersuchende Gas, wenn es etwa einer Bombe oder einem Kippschen Apparat entnommen wird, durch eine zweimal rechtwinklig gebogene Capillare, wie sie in der technischen Gasanalyse gebräuchlich ist, einige Zeit hindurch und drückt sodann diese Capillare in den Druckschlauch auf *K*. Nachdem man den Hahn *C* geöffnet hat, reguliert man durch den Hahn *A* den langsamen Zutritt des Gases. Zunächst wird der Wasserstoff, der sich in *K* befindet, hindurchgedrückt, hierauf folgt das Wasser aus dem oberen Stück der Capillare, und schließlich erscheinen die Blasen des zu prüfenden Gases. Man läßt eine Anzahl Blasen hindurchgehen und schließt dann die Hähne *C* und *A*. Nunmehr beobachtet man, ob die Reaktionsflüssigkeit in der Capillare an der Berührungsstelle mit dem Gas sich rot färbt. Bei eintretender Rotfärbung enthält das Gas Sauerstoff. Sind nicht zu kleine Mengen Sauerstoff vorhanden, so treten rote Schlieren in der Capillare auf. Eventuell kann man auch eine Gasblase aus der Spitze der Capillare ganz langsam austreten lassen und beobachten, ob sie sich mit einer roten Zone umgibt. Ist in dem Gase Sauerstoff vorhanden, so wird sich auch die Oberfläche der Reaktionsflüssigkeit allmählich rot färben und es werden auch dort Schlieren auftreten. Ist der Gasdruck zu schwach, so quetscht man den Verbindungsschlauch zwischen der Gasquelle und der Capillare nach der letzteren hin mit den Fingern ab, wodurch das Gas in die Reaktionsflüssigkeit gedrückt wird.

Man kann auch bei *C* einen Dreiwegehahn anbringen, wodurch die Zuführung des zu untersuchenden Gases vereinfacht wird, insofern man dieses zunächst durch den Hahn in die Luft treten läßt und es dann durch Drehen des Hahns in die Reaktionsflüssigkeit einleitet.

Wir haben einige Gase mit dem Apparat geprüft und gefunden, daß der Wasserstoff eines Kippschen Apparates, aus Zink und Schwefelsäure dargestellt, noch nach zweistündiger Entwicklung eine deutliche Sauerstoffreaktion gab.

Einer Bombe entnommener Wasserstoff, der bekanntlich bis zu 2% Sauerstoff enthalten darf, gab eine überaus starke Reaktion.

Ebenso war es leicht, im Tübinger Leuchtgas Sauerstoff nachzuweisen.

In Kohlensäure, wie sie aus einem Kippschen Apparat für Zwecke der Dumaschen Stickstoffbestimmung unter den üblichen Maßregeln gegen Luftgehalt dargestellt wird, konnten wir noch Spuren Sauerstoff mit dem Reagens nachweisen¹⁾.

Auch Sauerstoff, der in Flüssigkeiten gelöst ist, kann mit dem Reagens nachgewiesen werden, z. B. der Sauerstoff im natürlichen Wasser. Zu diesem Zwecke füllt man die Capillare *K* oberhalb des Hahns samt dem Druckschlauch mit dem betreffenden Wasser, steckt einen Vorstoß in den Druckschlauch, füllt in diesen das betreffende Wasser ein und öffnet nun den Hahn *C* vorsichtig, so daß einige Tropfen des Wassers herunterfließen. Sobald diese mit dem Reagens in Berührung kommen, tritt Rotfärbung auf.

Es ist möglich, daß die Reaktion auch zur colorimetrischen quantitativen Bestimmung sehr kleiner Mengen Sauerstoff sich eignet, insofern die Alkalisalze der roten Tribrenzcatechin-ferrisäure leicht rein darzustellen sind²⁾ und Vergleichslösungen ganz bestimmten Gehaltes bereitet werden können. Es ist aber zu bemerken, daß diese Lösungen mit verdünnter Lauge, nicht mit Wasser hergestellt werden müssen, da die roten Salze durch viel Wasser in die violetten der Dibrenzcatechin-ferrisäure übergehen³⁾.

Auch zur quantitativen Bestimmung von Sauerstoff in Gasgemischen läßt sich die alkalische Ferrosulfat-Brenzcatechin-Lösung benützen.

Man füllt hierzu in eine zusammengesetzte Hempelsche Absorptionspipette zuerst eine Lösung von 14.0 g reinem Ferrosulfat und 18.0 g Brenzcatechin in 75 g mit 10 Tropfen verdünnter Schwefelsäure angesäuertem Wasser und hierauf eine mit Eis abgekühlte Lösung von 33 g Kaliumhydroxyd in 75 g Wasser. Hierbei scheidet sich vorübergehend ein farbloses Salz aus. An den Wandungen der Pipette setzen sich Krystalle von Kaliumsulfat an. Als Sperrflüssigkeit dient destilliertes Wasser. Zur quantitativen Absorption des Sauerstoffs muß man 5 Minuten kräftig schütteln. Wir fanden bei mehreren Bestimmungen des Sauerstoffs der Luft eine Absorption von 20.5—20.7 ccm in 100 ccm Luft.

Tübingen, 8. Januar 1913.

¹⁾ Da die Kohlensäure Lauge neutralisiert, wurden in diesem Falle 20 ccm Lauge in das Reaktionsgefäß gegeben.

²⁾ Kaliumsalz siehe: B. 45, 1120 Anm. [1912]; Natriumsalz siehe ebenda 153, 1119 Anm. 2.

³⁾ B. 45, 1114 [1912].