

methode hat die Druckmessung den Vorzug größerer Exaktheit¹⁾ resp. leichter und rascher Ausführbarkeit. Auch kann, um Gas zu ersparen, der Raum des Gefäßes kleiner gewählt werden, wobei dann aber die obige Volumkorrektur stärker ins Gewicht fällt.

Der Apparat ist von der Firma Dieskau & Co. in Charlottenburg, Berlinerstraße zu beziehen.

Charlottenburg, Juli 1910. Phys. Inst. d. Techn. Hochschule.

368. Erich Müller und Otto Diefenthäler: Das vermeintliche Bleiferricyanid ein Bleiferricyannitrat.

(Eingegangen am 27. Juli 1910.)

Zwecks Herstellung einer wäßrigen Lösung von Ferricyanwasserstoffsäure wollten wir nach einer in den meisten Lehrbüchern gegebenen Vorschrift Ferricyanblei mit Schwefelsäure zersetzen. Das Ferricyanblei fällten wir aus einer Bleinitratlösung mit einer Lösung des roten Blutlaugensalzes und krystallisierten den entstandenen Niederschlag aus Wasser um, wobei sich schöne Krystalle eines dunkelroten Salzes abschieden. In der Literatur finden sich zwei Ferricyanbleiverbindungen beschrieben: $\text{Pb}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 + 16 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{K}_2\text{Pb}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$. Da laut Untersuchung unser Salz kein Kalium enthielt, so hätte es sich nur um das erste Salz handeln können. Aber eine Bestimmung des Bleies und der Ferricyanwasserstoffsäure ergab ein Verhältnis $\text{Pb} : \text{Fe}(\text{CN})_6 = 2 : 1$. Wir schlossen daraus, daß außer dem Ferricyan ein weiterer anionischer Bestandteil in dem Salz enthalten sein müsse. Die eingehende Untersuchung zeigte denn auch, daß ein Bleiferricyannitrat der Zusammensetzung



vorlag.

Analyse. 1. Blei. a) Abrauchen mit H_2SO_4 und Bestimmen als PbSO_4 .
b) Fälln aus verdünnter, schwach essigsaurer Lösung als PbCrO_4 .

2. Eisen. Abrauchen mit H_2SO_4 und im Filtrat vom PbSO_4 das Eisen als Hydroxyd gefällt resp. titrimetrisch bestimmt.

3. Ferricyan. Aus der Lösung das Blei als Sulfat gefällt und im Filtrat die Ferricyanwasserstoffsäure jodometrisch bestimmt²⁾.

¹⁾ Vergl. Ztschr. f. anorg. Chem. 60, 342 [1908].

²⁾ Erich Müller und Otto Diefenthäler, Ztschr. f. anorgan. Chem. Bd. 67, Heft 4.

4. NO_3 . Lösung alkalisch gemacht, mit Devardascher Legierung reduziert und abdestilliertes Ammoniak titrimetrisch bestimmt.

5. Kohlenstoff und Wasser durch Verbrennen im Sauerstoff mit anschließender Schicht von Cu zur Reduktion der Salpetersäure.

Resultate: Atomgewichte

Pb = 207.10

Fe = 55.85

C = 12.00 Mol.-Gew. von $\text{Pb}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{NO}_3 + 5 \text{H}_2\text{O}$

N = 14.01 = 778.20.

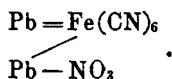
H = 1.008

O = 16.00

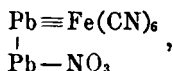
	Gefunden in %	Mittel %	Theorie %
Fe	= 7.45, 7.23, 7.20	7.27	7.17
$\text{Fe}(\text{CN})_6$	= 27.07	27.07	27.23
Pb	= 52.93, 52.92, 52.80, 52.79	52.86	53.23
NO_3	= 7.73, 7.65	7.69	7.97
H_2O	= 11.48, 11.75	11.61	11.57
C	= 9.25, 9.22	9.23	9.25

Daß in dem von uns untersuchten Salz keine Mischkrystalle vorlagen, in denen zufällig das Verhältnis $\text{Pb}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] : \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 = 1$ war, ging daraus hervor, daß beim Umkrystallisieren sich die Zusammensetzung nicht änderte.

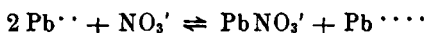
Das Nächstliegende ist, folgende Konstitution anzunehmen:



Es würde sich dann um ein aus folgenden komplexen Ionen entstandenes Salz handeln: $\text{PbFe}(\text{CN})_6'$ und PbNO_3' . Eine andere Möglichkeit der Verkettung wäre die folgende:

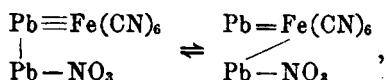


wo das eine Bleiatom auf Kosten des anderen vierwertig ist:

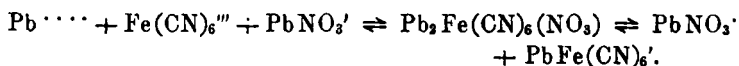


Auf diese letzte Möglichkeit glauben wir deshalb aufmerksam machen zu sollen, weil das Salz zu seiner Ausscheidung längere Zeit gebraucht, und weil, obgleich es selbst tief ponceaurot gefärbt ist, seine wäßrige Lösung hell grünlichgelb erscheint. Die Farbe der Salze wird ja vielfach auf die Möglichkeit eines Valenzwechsels zurückge-

führt, der in unserem Fall durch folgendes Gleichgewicht gegeben wäre:



resp. durch den amphoteren Charakter des Salzes, dem zufolge es in zweifacher Weise dissoziieren kann:



Die Zurückführung der Färbung auf einen Valenzwechsel

Plumboferricyanid \rightleftharpoons Plumbiferrocyanid

ist wegen der Zusammensetzung des Salzes nicht gut möglich.

Ein anderes einheitliches Salz wie das beschriebene konnten wir bisher beim Vermischen von Ferricyankalium- und Bleinitratlösungen nicht erhalten, und es ist anzunehmen, daß das bisher für Bleiferri- cyanid gehaltene Salz Bleiferri- cyanitrat ist.

Stuttgart, 25. Juli 1910. Institut für Elektrochemie und technische Chemie.

369. E. K. Marshall jun. und S. F. Acree:

Über die quantitative Bestimmung von Diazoalkylen¹⁾.

(Eingegangen am 31. Mai 1910.)

Das 1894 von v. Pechmann²⁾ entdeckte, am besten aus Nitroso- methylurethan darstellbare Diazomethan hat sich bekanntlich als ausgezeichnetes Methylierungsmittel erwiesen. In ätherischer Lösung angewendet, setzt es sich fast momentan mit anorganischen und organischen Säuren, mit Phenolen, Wasser, Aminen und anderen Stoffen um, wobei sich unter Entwicklung von Stickstoff gewöhnlich das praktisch reine Methyl-derivat der betreffenden Verbindung bildet. In der letzten Zeit hat man nun vom Diazomethan in gewissem Umfang auch als diagnostisches Hilfsmittel zur Entscheidung von Fragen auf dem Gebiet der tautomeren Substanzen Gebrauch gemacht; aus Arbeiten, die im hiesigen Institut ausgeführt wurden, wie auch aus

¹⁾ Bei dieser Fortführung meiner Studien über das Tautomerie-Problem hat mich die Carnegie-Institution in Washington wiederum mit ihren Mitteln unterstützt; ich möchte ihr hierfür auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank aussprechen.

Acree.

²⁾ Diese Berichte **7**, 1888 [1894]; vergl. auch diese Berichte **28**, 855 [1895].