

dem erstarnten Gemisch des Menthol's und noch unverseiften Menthylesters abgegossen und zur Verjagung des gelösten Menthol's auf dem Wasserbade erhitzt, dann mit Schwefelsäure versetzt und ausgeäthert. Die Aetherlösung hinterliess beim Abdampfen 8.7 g Mandelsäure, deren specifische Drehung $[\alpha]_D = + 3.1^\circ$ betrug. Daraus berechnet sich ein Gehalt von 0.164 g *d*-Säure. Auf die Reindarstellung dieser Säure nach dem vorher beschriebenen Verfahren wurde vorläufig verzichtet.

Der noch unverseift gebliebene Menthylester wurde schliesslich mit überschüssigem alkoholischem Kali verseift, die alkalische Lösung wie eben angegeben vom Menthol getrennt und daraus die Mandelsäure in derselben Weise quantitativ gewonnen. Ihre Menge betrug 2.7 g und die specifische Drehung $[\alpha]_D = - 10.4^\circ$. Die Säure enthielt demnach 0.188 g *l*-Mandelsäure, wie erwartet, etwas mehr, als die erste Fraction an *d*-Säure enthielt.

Berücksichtigt man, dass von 50 g Mandelsäure ausgegangen war, dass davon 33.8 g unverestert blieben, dass aus dem Ester 8.7 g + 2.7 g = 11.4 g Säure zurückgewonnen wurden, so ergiebt sich ein Verlust von 4.8 g, der viel zu gross ist, um durch Versuchsfehler erklärt zu werden. Vielmehr ist derselbe auf Zersetzung der Mandelsäure und ihrer Ester in der Hitze zurückzuführen, wie denn auch der Geruch nach Benzaldehyd in den Reactionsproducten unverkennbar war.

Berlin, den 23. Juli 1899.

328. G. v. Knorre und K. Arndt: Ueber die gasanalytische Bestimmung des Stickoxyds.

(Eingegangen am 14. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Rosenheim.)

Zur quantitativen Bestimmung des Stickoxyds können nach Clemens Winkler¹⁾ folgende 3 Reactionen dienen:

1. Das Stickoxyd wird durch Eisenoxydulsalzlösungen absorbirt.
2. Eine mit Schwefelsäure versetzte Lösung von übermangan-saurem Kalium oxydirt Stickoxyd zu Salpetersäure; die verbrauchte Menge Permanganat wird durch Titration bestimmt.
3. Durch Mischen mit Luft oder Sauerstoff wird Stickoxyd in Stickstoffdioxyd verwandelt.

Die Absorption durch Eisenoxydulsalzlösung und das Messen der eingetretenen Volumverminderung ist nicht anwendbar, wenn

¹⁾ Anleitung zur chemischen Untersuchung der Industriegase, II, 310.

andere Gase vorhanden sind, welche gleichzeitig absorbirt werden z. B. Stickoxydul¹⁾.

Die Titrationsmethode erschien uns für die Untersuchung kleiner Gasmengen (von etwa 20 ccm) ungeeignet.

Aus der durch Mischen mit Luft oder Sauerstoff bei Gegenwart von Wasser eintretenden Contraction lässt sich das Stickoxyd nicht mit Genauigkeit bestimmen²⁾. Dagegen lässt sich durch Titration der bei diesem Vorgange entstehenden Salpetersäure nach den Verfahren von Schlösing³⁾ und von Reichardt⁴⁾ die Bestimmung von Stickoxyd genau durchführen; indessen sind diese Verfahren als umständlich zu bezeichnen.

Wir versuchten nun, die Reactionen zwischen Stickoxyd und Wasserstoff zur quantitativen Bestimmung des Stickoxyds zu verwerthen. Ein Gemenge von Stickoxyd und Wasserstoff wird durch den elektrischen Funken nicht entzündet; bei Gegenwart von viel Stickoxydul explodirt zwar das Gemisch heftig, aber die Verbrennung ist dennoch unvollständig⁵⁾. Ueber die Einwirkung von Platin-schwamm und Palladiumschwamm macht Winkler folgende Angaben:

Stickoxyd giebt mit Wasserstoff, in feinem Strahl auf erhitzen Platinschwamm geleitet, Wasser und Ammoniak unter Erlühen des Platinschwammes⁶⁾.

An anderer Stelle⁷⁾ sagt Winkler etwa: Führte man das Ge-menge von Stickoxyd und Wasserstoff durch eine erhitzte, mit Palladiumasbest gefüllte Capillare, so gelang es schwierig, alles Stickoxyd zu Stickstoff zu reduciren. Ausserdem wurde namentlich im Anfang reichlich Ammoniak gebildet. Unter solchen Umständen war die Erlangung richtiger und constanter Zahlen nicht wohl möglich.

¹⁾ Der Versuch, das Stickoxydul durch Schütteln mit Wasser zu entfernen, misslang, weil einerseits auch Stickoxyd in nicht zu vernachlässigender Menge absorbirt und andererseits Stickoxydul nicht leicht vollständig von Wasser aufgenommen wird. Ein Gemisch von 9.2 ccm Stickoxyd mit 7.8 ccm Stickoxydul ergab nach wiederholtem Schütteln mit Wasser und Messen der Contraction als Volumen des jeweiligen Restes 11.0 ccm, 9.8 ccm, 9.6 ccm, 9.3 ccm, 9.2 ccm, 8.7 ccm.

²⁾ Winkler, Industriegase, II, 313.

³⁾ Journal für prakt. Chemie 62, 142.

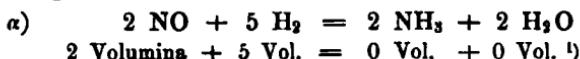
⁴⁾ Zeitschrift für analyt. Chemie 9, 24.

⁵⁾ Bunsen, Gasometrische Methoden, 2. Aufl. S. 96 und 343.

⁶⁾ Industriegase, I, 92.

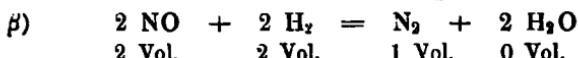
⁷⁾ Industriegase, II, 313.

Ammoniak entsteht aus Stickoxyd und Wasserstoff nach der Gleichung:



Also beträgt die eintretende Contraction das $3\frac{1}{2}$ -fache Volumen des vorhandenen Stickoxyds.

Stickstoff entsteht nach der Gleichung:



Hier beträgt die Contraction das $1\frac{1}{2}$ -fache Volumen des Stickoxyds. Verlaufen die Reactionen α und β neben einander, so lässt sich aus der beobachteten Contraction berechnen, wieviel von einem gemessenen Volumen Stickoxyd nach Gleichung α und wieviel nach β umgewandelt worden ist.

Bei einer Anzahl von Versuchen leiteten wir Mischungen von Stickoxyd mit dem dreifachen Volumen Wasserstoff bei verschiedenen Temperaturen durch eine Winkler'sche Palladiumasbestcapillare und erhielten stets für die Contraction Zahlen, die zwischen den nach α und β berechneten Werthen lagen. Berechneten wir aus den beobachteten Contractionen, wieviel Procent des Stickoxyds jedes Mal in Ammoniak übergeführt wurden, so ergab sich — je nach den Versuchsbedingungen — 21 pCt., 37 pCt., 58 pCt., 62 pCt., 66 pCt. Zur Controlle der Berechnung wurde bei einigen Versuchen die Menge des gebildeten Ammoniaks durch Titration direct ermittelt und auch die Menge des verbrauchten Wasserstoffes bestimmt; die Uebereinstimmung mit der Berechnung war in jedem Falle befriedigend. Eine quantitative Ueberführung des Stickoxyds in Ammoniak gelang demnach in keinem Versuche, vielmehr wurden im günstigsten Falle nur 66 pCt. des Stickoxyds zu Ammoniak reducirt. Aus diesem Grunde soll eine nähere Beschreibung der angewandten Versuchsbedingungen an dieser Stelle unterlassen werden; es sei nur erwähnt, dass die Temperatur des Palladiumasbestes von wesentlichem Einflusse auf den Verlauf der Reaction ist. War einmal eine stärkere Contraction eingetreten, so enthielt der Gasrest kein Stickoxyd mehr.

Da wir nun das Stickoxyd nicht vollständig in Ammoniak umwandeln konnten, so suchten wir das Gemisch von Stickoxyd und Wasserstoff einer so hohen Temperatur auszusetzen, dass etwa entstehendes Ammoniak gleich zerlegt würde, und leiteten das Gas durch eine zur Hellrothgluth erhitzte Drehschmidt'sche Platiu-

¹⁾ Wenn genügend Wasser vorhanden ist, um das gebildete Ammoniak zu absorbiren.

capillare¹⁾). Ein vorläufiger Versuch ergab, dass hier die Contraction etwa das 1½-fache Volumen des angewandten Stickoxyds betrug und kein Ammoniak gebildet wurde. Es schien also die Reaction nach Gleichung β zu verlaufen.

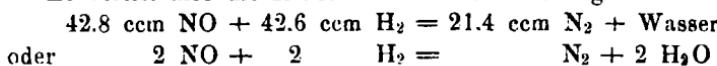
Zur genauen Prüfung des Vorganges wurden gemischt:
 Stickoxyd²⁾ 42.8 ccm
 mit Wasserstoff³⁾ zum Gesamtvolumen 91.9 ccm

Das Gasgemenge wurde sehr langsam durch die roth-glühende Platincapillare geleitet; sein Volumen verminderte sich auf 27.9 ccm
 dieser Rest wurde mit Luft gemischt zum Gesamtvolumen 44.4 ccm.

Nachdem 12.4 ccm elektrolytisch hergestelltes Knaligas zugesetzt waren, explodirte das Gemenge durch den Funken.

Das Volumen verminderte sich auf 34.6 ccm
 folglich betrug die Contraction in der Platincapillare . . . 64.0 ccm
 der verbrauchte Wasserstoff⁴⁾ 42.6 ccm
 der gebildete Stickstoff 21.4 ccm.

Es verlief also die Reaction nach der Gleichung:



Aus der Contraction von 64.0 ccm ergibt sich das Volumen des Stickoxyds zu $64 \times \frac{2}{3} = 42.7$ ccm.

In einem anderen Falle wurden 23.8 ccm Stickoxyd mit 24.9 ccm Wasserstoff gemischt; die Contraction betrug in Uebereinstimmung mit der Berechnung 35.7 ccm.

Wenn anfänglich eine unzureichende Menge Wasserstoff vorhanden war, so kann man durch nachträgliches Zufügen von Wasserstoff und erneutes Leiten durch die Platincapillare die Reaction nach β zu Ende führen. So wurden gemischt: Wasserstoff 19.8 ccm mit Stickoxyd zum Gesamtvolumen von 64.8 ccm
 Volumen nach dem Leiten durch die Platincapillare . . . 33.6 ccm
 nach Zusatz von Wasserstoff 72.0 ccm
 nach erneutem Leiten durch die Capillare 35.6 ccm
 folglich betrug die Contraction $31.2 + 36.4 = 67.6$ ccm
 berechnet $\frac{3}{2} \times 45.0 = 67.5$ ccm.

Bei rascherem Leiten des Gasgemisches durch die Platincapillare wird leicht Ammoniak in nicht zu vernachlässigiger Menge gebildet;

¹⁾ Drehschmidt, diese Berichte 21, 3245.

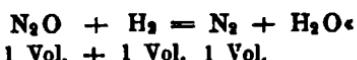
²⁾ Aus reinem Kaliumnitrat mit frisch ausgekochter salzsaurer Eisenchloridlösung hergestellt.

³⁾ Aus reinem Zink und Schwefelsäure in einer Hempel'schen Gas-pipette entwickelt.

⁴⁾ $(91.9 - 42.8) - \frac{2}{3} (44.4 - 34.6) = 42.6$ ccm.

aus diesem Grunde wurde die Contraction bei mehreren Versuchen bis zu etwa 10 pCt. zu gross gefunden. Eine unerlässliche Bedingung für die Erlangung richtiger Ergebnisse ist daher ein vorsichtiges, langsames Leiten des Gasgemisches durch die hellroth glühende Platincapillare.

Die Anwendung der Drehschmidt'schen Capillare erlaubt es, Stickoxyd auch neben Stickoxydul zu bestimmen. »Fürt man«, sagt Winkler¹⁾, ein Gemenge von Stickoxydul und überschüssigem Wasserstoff durch ein glühendes Rohr, das in diesem Falle nur mässig erhitzt zu sein braucht, so erfolgt eine Umsetzung nach der Gleichung:



Die Contraction ist also gleich dem Volumen des Stickoxyduls.

Wir stellten Stickoxydul aus Hydroxylaminchlorid und überschüssiger Eisenchloridlösung her. Wegen der Leichtlöslichkeit des Stickoxyduls in Wasser wurde von nun an über Quecksilber gearbeitet. 10 ccm des so hergestellten Stickoxyduls ergaben mit 21.1 ccm Wasserstoff gemischt durch eine glühende Platincapillare geleitet eine Volumverminderung von 10.5 ccm. Da Stickoxyd mit Wasserstoff durch die Drehschmidt'sche Capillare geleitet, die $1\frac{1}{2}$ -fache Contraction gibt, so lässt sich bei einem Gemenge von Stickoxyd und Stickoxydul aus der Contraction die Zusammensetzung berechnen. Mische ich x ccm Stickoxyd mit y ccm Stickoxydul, so ist:

$$x + y = V \text{ (Volumen des Gemisches),}$$

$$1.5 x + y = C \text{ (Contraction beim Leiten durch die Platin-capillare),}$$

folglich $x = 2(C - V)$.

Eine Controlle ist durch Ermittelung des verbrauchten Wasserstoffes und des entstandenen Stickstoffs gegeben.

Um die Zuverlässigkeit dieser analytischen Methode zu erproben, wurden gemessene Volumina von Stickoxyd und Stickoxydul in 2 verschiedenen Verhältnissen gemischt und aus der Contraction die Zusammensetzung des Gemenges berechnet.

1. Es wurden gemischt 11.9 ccm NO mit 9.3 ccm N₂O, dazu 23.8 ccm H₂. Contraction nach dem Leiten durch die glühende Platincapillare 27.4 ccm. Daraus wurde die Zusammensetzung berechnet: 12.4 ccm NO + 8.8 ccm N₂O.

2. Gemischt 16.3 ccm NO mit 5.1 ccm N₂O, dazu 22.9 ccm H₂. Contraction 29.9 ccm. Daraus berechnet:

$$17.0 \text{ ccm NO} + 4.4 \text{ ccm N}_2\text{O}$$

¹⁾ Lehrbuch der technischen Gasanalyse, 2 Aufl., S. 168.

3. Gemischt 5.0 ccm NO + 14.7 ccm N₂O, dazu 24.0 ccm H₂. Contraction 22.2 ccm, daraus berechnet:

$$5.0 \text{ ccm NO} + 14.7 \text{ ccm N}_2\text{O}.$$

Für genaue Messungen muss man die Fehler berücksichtigen, welche durch den Volumeninhalt der Capillare nebst ihren Verbindungsstücken und die darin enthaltenen Gase verursacht werden; wir haben oben die direct beobachteten Zahlen gegeben, ohne Correctur.

Ist ausser Stickoxyd und Stickoxydul noch Stickstoff im Gemenge enthalten, so kann man aus der Contraction und dem gebildeten Stickstoff bezw. dem verbrauchten Wasserstoff die Zusammensetzung berechnen. Ferner kann man mittels der Drehschmidt'schen Capillare bestimmen:

Stickoxyd neben Stickstoff,

Stickoxydul neben Stickstoff¹⁾,

Stickoxydul neben Sauerstoff usw.

Praktische Anwendungen dieser Methode werden wir in einem späteren Aufsatze bringen.

Charlottenburg, Elektrochemisches Laboratorium der Königl. Technischen Hochschule, 14. Juli 1899.

**829. Oskar Blank und Hermann Finkenbeiner:
Ueber die quantitative Bestimmung von Formaldehyd mit
Wasserstoffsuperoxyd.**

(Eingegangen am 3. August.)

Im Chemischen Centralblatt 1899, II, 248 ist eine Arbeit von A. Harden (Proceedings Chem. Soc. 15, 158—159): »Ueber die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Formaldehyd« referirt, wonach diese Reaction in alkalischer Lösung nur vollständig sein sollte, wenn Formaldehyd im Ueberschuss vorhanden sei, sich daher nicht zur quantitativen Bestimmung von Formaldehyd eigne. Wir verweisen auf unsere ausführliche Abhandlung in diesen Berichten 31, 2979 und halten alle darin enthaltenen Angaben aufrecht, welche wir inzwischen vielfach geprüft haben.

Chemische Fabrik von Hugo Blank,
Hoherlehme, Station Zenthen (Mark).

¹⁾ Wie schon Winkler angiebt, Lehrbuch der technischen Gasanalyse, II. Aufl., S. 168.