

blei die Säure nicht aschenfrei erhalten werden konnte, so wurde sie nach dem Vorgange von Voigt¹⁾ durch Alkohol und gasförmigen Chlorwasserstoff esterificirt. Der so erhaltene Aethylester batte nach dem Umkristallisiren aus Alkohol den von Voigt angegebenen Schmp. 127°.

0.1476 g Sbst.: 0.3104 g CO₂, 0.0810 g H₂O.

C₅H₉N(COOC₂H₅)₃. Ber. C 56.95, H 5.76.

Gef. • 57.35, • 6.09.

677. F. Raschig: Bestimmung der salpetrigen Säure.

(Eingegangen am 28. November 1905.)

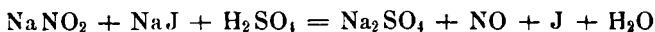
In diesen Berichten 38, 3834 [1905] beschreiben Jacob Meisenheimer und Friedrich Heim ein neues Verfahren, salpetrige Säure zu bestimmen, indem sie dieselbe mit Jodwasserstoff in wässriger Lösung und bei Gegenwart von Kohlensäure in Jod und Stickoxyd umsetzen und Letzteres messen. Nun liegt freilich ein grosses Bedürfniss nach neuen Verfahren auf diesem Gebiete nicht vor; denn wir besitzen einmal die Sultanilsäure-Methode, welche in den Farbenfabriken mit Vorliebe angewandt wird, um Natriumnitrit zu analysiren, und die Permanganat-Methode, welche durch einen kleinen Kunstgriff, von dem nachher noch die Rede sein soll, sehr bequem gestaltet werden kann. Aber es kommen doch Fälle vor, wo beide Methoden versagen, so z. B. wenn salpetrige Säure in einer Lösung bestimmt werden soll, welche Hydroxylamin enthält; einige Zeit können die beiden nämlich neben einander bestehen, bis sie sich schliesslich zu Stickoxydul und Wasser umsetzen. Zur Untersuchung derartiger Lösungen benutze ich seit längerer Zeit dieselbe Reaction der salpetrigen Säure gegen Jodwasserstoff, welche auch Meisenheimer und Heim anwenden, nur mit dem Unterschied, dass ich nicht das Stickoxydgas messe, sondern das ausgeschiedene Jod titriere. Eine solche Titration mit Thiosulfat ist natürlich viel schneller auszuführen, als die Messung des Gases; ich bin daher stets in 5—10 Minuten mit der Bestimmung fertig.

Die Ausführung gestaltet sich folgendermaassen: Man bringt die zu untersuchende Lösung, welche ein Volumen von etwa 100 ccm haben soll und die nicht sauer sein darf, in einen etwa 200 ccm fassenden Erlenmeyer-Kolben, der schon unter der mit Thiosulfat gefüllten Bürette steht, fügt 5—10 ccm einer 10-prozentigen Jodkalium-

¹⁾ Voigt, Ann. d. Chem. 228, 40 [1885].

lösung zu und leitet durch ein bis auf den Boden reichendes Glasrohr einen ziemlich kräftigen Kohlensäurestrom hindurch. Nach 2—3 Minuten lässt man an diesem Glasrohr ein wenig Schwefelsäure herunterlaufen — in der Regel wird 1 ccm $\frac{1}{10}\text{-n}$. Schwefelsäure genügen, um das Jod in Freiheit zu setzen — und nach Verlauf von ferner 2 Minuten beginnt man mit der Titration, wobei man wiederum die Thiosulfatlösung am Glasrohr herab in die Flüssigkeit laufen lässt. Wenn die Jodfärbung fast verschwunden ist, fügt man ein wenig Stärkelösung zu und führt die Bestimmung zu Ende. Alle diese Operationen müssen sich vollziehen, ohne dass man den Kolben in die Hand nimmt und schüttelt; dann bleibt er bis zum Rand ständig mit Kohlensäure gefüllt und jeder Fehler, wie ihn Eindringen von Luft in die Stickoxyd haltende Atmosphäre über der Jodlösung sofort mit sich brächte, wird vermieden. Ein Umschütteln ist auch ganz unnötig, da die Thiosulfatlösung am Glasrohr entlang in die Flüssigkeit tritt und hier durch die Kohlensäureblasen genügend herumgewirbelt wird.

Eine Reihe von Bestimmungen, in dieser Weise mit 20 ccm $\frac{1}{10}\text{-n}$. Natriumnitritlösung vorgenommen, ergaben stets, wie es die Gleichung



verlangt, genau 20 ccm $\frac{1}{10}\text{-n}$. Thiosulfat. Aber es ist durchaus nötig, dass man nach dem Ansäubern etwa 2 Minuten wartet, bis man mit der Titration beginnt, sonst findet man Zahlen, die bis zu 10 pCt. zu hoch sind. Offenbar tritt die obiger Gleichung entsprechende Umsetzung nicht sogleich ein, sondern es entsteht zuerst das bisher nicht bekannte Nitrosyljodid ONJ, welches sich erst nach einer gewissen Zeit unter dem Einfluss des Kohlensäurestromes in das flüchtige Stickoxyd und das nicht flüchtige Jod spaltet¹⁾. Und so lange das Nitrosyljodid noch nicht gespalten ist, scheint es mehr Thiosulfat zu verbrauchen als nachher. Ich hatte anfangs befürchtet, dass die längere Zeit durch die Lösungen geleitete Kohlensäure beträchtliche Mengen an Jod mit sich reissen würde; vergleichende Versuche mit noch längerer Zeit, grösseren Jodmengen und stärkerem Kohlensäurestrom zeigten jedoch, dass die Verluste, wenn man nur einigermaassen Uebung in dieser Titrations-Methode hat, also schnell fertig ist, so klein sind, dass man sie vernachlässigen kann.

Immerhin wird man sich dieses Verfahrens zur Bestimmung der salpetrigen Säure nur bedienen, wenn sich die Anwendung der weit aus bequemeren Oxydations-Methode vermittelst Permanganat verbietet. Dass diese Methode sehr genaue Resultate zeitigt, ist zuerst

¹⁾ Siehe auch Zeitschr. f. angew. Chem. 1904, 1416.

von Lunge¹⁾ nachgewiesen worden. Aber die Form, welche er der Methode gab, ist keineswegs bequem. Er lässt die Nitritlösung (oder die nitrose Schwefelsäure, welche auf gleiche Weise untersucht wird) sehr langsam zu einer bestimmten Menge auf 40° erwärmer saurer $\frac{1}{2}$ n. Permanganat-Lösung laufen, bis diese entfärbt ist. Hier hat man vor allen Dingen den Nachtheil, dass die Fehler der Bestimmung desto grösser werden, je stärker das zu prüfende Nitrit ist; denn es ist klar, dass man, gleiche Permanganatmengen vorausgesetzt, desto weniger Nitritlösung verbraucht, je stärker sie ist. Aber weiter ist ein Uebelstand, dass die Entfärbung des Permanganats sich zuletzt recht langsam vollzieht, dass man daher leicht zu viel Nitrit zusetzt, ohne diesen Fehler durch eine Rücktitration wieder gut machen zu können. Und schliesslich finden nicht selten unliebsame Ausscheidungen von Mangansperoxyd statt, welche nicht immer auf erneuten Nitrosezusatz wieder verschwinden.

Ich vermeide alle diese Uebelstände dadurch, dass ich von vornherein einen etwa 20 pCt. betragenden Ueberschuss von Permanganat in Anwendung bringe. Dann wird, wenn nötig, angesäuert — bei Untersuchung von nitrosen Säuren ist das natürlich überflüssig —, und nach Verlauf von 2 Minuten kann man sicher sein, dass alle salpetrige Säure zu Salpetersäure oxydiert ist. Alsdann bestimmt man den Permanganatüberschuss, wofür eine ganze Anzahl von Methoden angegeben ist, mit Eisenoxydulsalzen, Wasserstoffsuperoxyd und anderen Reduktionsmitteln, die sämmtlich nichts taugen, weil diese Mittel alle nicht schnell genug auf die Mangansperoxyd-Niederschläge, welche sich regelmässig in derartigen Lösungen bilden, einwirken. Das einzige schnell und genau wirkende Verfahren ist von Volhard²⁾ angegeben: Man fügt Jodkalium zu, setzt dadurch die dem Permanganat (oder auch dem ausgeschiedenen Mangansperoxyd) entsprechende Menge Jod in Freiheit und titriert diese mit Thiosulfat.

20 ccm der oben genannten $\frac{1}{10}$ -n. Nitritlösung wurden mit 50 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Permanganatlösung gemischt und durch 1 ccm $\frac{10}{1}$ -n. Schwefelsäure angesäuert. Nach 2 Minuten wurden 5 ccm 10-proc. Jodkaliumlösung zugesetzt, worin sich der ziemlich beträchtliche Niederschlag von Mangansperoxyd schlank auflöste, und dann mit $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat zurücktitriert. Verbrauch 10.1 ccm; Permanganatverbrauch also 39.9 statt 40, wie berechnet. Grössere Säuremengen, längeres Stehenlassen, höhere Permanganat-Ueberschüsse gaben doch stets dasselbe Endergebniss. Lässt man aber Permanganat und salpetrige Säure kürzere Zeit, etwa nur $\frac{1}{2}$ Minute und noch weniger, zusammen, setzt man also

¹⁾ Diese Berichte 10, 1073 (1877).

²⁾ Ann. d. Chem. 198, 333.

das Jodkalium zu früh hinzu, so bekommt man allerdings viel höhere Zahlen für Thiosulfat, also zu kleine für den Permanganatverbrauch. In diesem Falle ist nicht alle salpetrige Säure oxydiert, und der Rest davon setzt seinerseits ebenfalls Jod in Freiheit, welches auch Thiosulfat zur Rücktitration verbraucht. Ein solcher Fehler verräth sich aber immer von selbst, indem die durch Thiosulfat entfärbten Lösungen in kurzer Zeit, oft schon nach wenigen Secunden, wieder blau werden; das in der Flüssigkeit in solchem Fall gebildete Stickoxyd oxydiert sich eben bald weiter zu salpetriger Säure und diese setzt erneut Jod in Freiheit. Eine durch Permanganat vollständig oxydierte Nitritlösung bleibt dagegen nach Jodkaliumzusatz und Rücktitration mindestens eine Viertelstunde völlig farblos.

Ludwigshafen a. Rh., 27. November 1905.

678. Carl Bülow: Condensationsproducte des Oxalsäure-dihydrazids. I.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]
(Eingegangen am 24. November 1905.)

In einer früheren Abhandlung¹⁾ habe ich gezeigt, dass bei der Einwirkung von Hydrazin auf Diacetbernsteinsäureester *N*-Amido-[2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäureester] entsteht.

Diese von Curtius übersehene Reaction verläuft zwischen den genannten Componenten fast quantitativ, wenn man in essigsaurer Lösung arbeitet. Unter gleichen Experimentalbedingungen wirken die Hydrazide von Monocarbonsäuren in analoger Weise auf das 1,4-Diketon ein, wie ich das für Benzoyl- und Phenylacetyl-Hydrazin nachzuweisen versuchte²⁾.

Ich habe nun den einfachsten Repräsentanten der Säuredihydrazide³⁾, das Oxalsäuredihydrazid, welches Curtius und seine Mitarbeiter Schöffer und Schwann nur auf sein Verhalten gegen salpetrige Säure, Quecksilberoxyd, Benzaldehyd, *p*-Oxybenzaldehyd und Zimmaldehyd untersuchten, nach jener oben gekennzeichneten Richtung hin einer Prüfung unterzogen und constatiren können, dass das Endproduct der Reaction zwischen ihm und Diacetbernsteinsäureester

¹⁾ Bülow, diese Berichte 35, 4311 [1902].

²⁾ Bülow, diese Berichte 35, 4317, 4320 [1902].

³⁾ Curtius, Schöffer und Schwann, Journ. für prakt. Chem. [2] 51, 194 [1895].