

212. M. Busch: Oxydation der salpetrigen Säure durch Wasserstoffperoxyd; Bestimmung von Nitrat neben Nitrit.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 28. März 1906.)

Gelegentlich der Ausarbeitung einer analytischen Methode zur Bestimmung des Stickstoffgehalts von Nitrocellulosen wurde ich vor die Aufgabe gestellt, eine glatte Oxydation der salpetrigen Säure zu Salpetersäure durchzuführen. Von der Anwendung von Permanganat musste ich in meinem speciellen Falle aus verschiedenen Gründen abstehen. Bei den angedeuteten Versuchen habe ich nun in dem Wasserstoffperoxyd ein Reagens gefunden, mit dessen Hülfe man in ebenso bequemer wie zuverlässiger Weise salpetrige Säure quantitativ in Salpetersäure überführen kann, und zwar vollzieht sich der Process



in saurer Lösung bei einer Temperatur von 60—70° fast momentan.

Wird eine nitrithaltige Flüssigkeit mit überschüssiger neutraler Wasserstoffperoxyd-Lösung versetzt, auf 70° erwärmt und mit stark verdünnter Schwefelsäure angesäuert, so ist weder das Entweichen von nitrosen Gasen zu bemerken, noch bei beendeter Operation eine Spur salpetriger Säure nachzuweisen; als Reagens wurde Sulfanilsäure-*α*-naphtylamin nach Lunge benutzt, das bekanntlich recht empfindlich ist.

Der in Rede stehende Oxydationsprocess erlaubt nun, die salpetrige Säure in Form von Salpetersäure gravimetrisch mittels Nitron zu bestimmen; man verfährt dabei folgendermaassen:

Die Substanz (mit einem Gehalt von 0.1—0.2 g Nitrit) wird in ca. 50 ccm Wasser gelöst, 20 ccm einer 3-prozentigen neutralen Lösung von Wasserstoffperoxyd¹⁾ hinzugefügt und die Flüssigkeit nun auf 70° erwärmt. Als dann lässt man mittels Tropftrichter 20 ccm reine, 2-prozentige Schwefelsäure am Boden des Gefäßes einlaufen, wobei übrigens nicht einmal besondere Vorsicht erforderlich ist, erhitzt bis nahe zum Sieden und fällt mit 12 ccm Nitronacetat-Lösung²⁾.

Für die folgenden Analysen stellte ich mir eine Nitritlösung aus reinstem Silbernitrit her. 2.130 g AgNO₃ wurden in ca. 400 ccm Wasser gelöst, das Silber mit Chlorkalium gefällt und das Filtrat vom Chlorsilber auf 500 ccm aufgefüllt. Bei den Bestimmungen wurden je 50 ccm dieser Lösung angewandt, entsprechend 0.1175 g KNO₂ und 0.0650 g HNO₂.

¹⁾ Es wurde stets das Merck'sche Präparat verwandt.

²⁾ Diese Berichte 38, 681 [1905].

| Angewandt g HNO ₃ | Gefunden Nitronnitrat | Gefunden HNO ₂ | Diff. |
|---------------------------------|--------------------------|------------------------------|---------|
| I. 0.0650 | 0.5158 | 0.06465 | 0.00035 |
| II. 0.0650 | 0.5170 | 0.06480 | 0.00020 |

Auch mehrere Analysen von Alkalinitrit, die von Prakticanten des hiesigen Laboratoriums mittels Nitron ausgeführt wurden, ergaben Werthe, die mit den auf volumetrischem Wege gefundenen übereinstimmten. Im Einzelfalle wird man dieser Methode auch den Vorzug geben, sofern man Titerflüssigkeiten nicht zur Hand hat.

Praktischen Werth hat die Methode aber jedenfalls da, wo es sich um die Bestimmung von Salpetersäure neben salpetriger Säure handelt. Bei der Ausführung einer derartigen Analyse ermittelt man in einer Hälfte der Lösung die salpetrige Säure volumetrisch mittels Permanganat, in der anderen bringt man nach der Oxydation mit Wasserstoffsperoxyd die Gesammtmenge der beiden Säuren als Nitronnitrat zur Wägung. Aus der Differenz ergibt sich dann die Menge der vorhandenen Salpetersäure. Da die Bestimmung der Salpetersäure mittels Nitron zu den am schnellsten und einfachsten auszuführenden gravimetrischen Methoden gehört, die selbst in der Hand des weniger Geübten befriedigende Werthe liefern, so besitzt der vorgeschlagene Weg vor den bisher bekannten unverkennbare Vorzüge.

Eine gewisse Vereinfachung würde die Methode noch erfahren, wenn man in der bei der Titration mit Kaliumpermanganat sich ergebenden Flüssigkeit direct die Salpetersäure mittels Nitron fällen könnte; bei der starken Verdünnung der betr. Lösungen würde jedoch zu dem gedachten Zweck ein erhebliches Einengen erforderlich sein. Hat man vollends die Titration nach der Raschig'schen Modification¹⁾ vorgenommen, so würde vor der Fällung mit Nitron noch Jodion zu entfernen sein²⁾.

Die oxydirende Wirkung des Hydroperoxyds spielt nun eine wichtige Rolle bei einer neuen Methode zur Bestimmung des Stickstoffgehalts der Nitrocellulosen. Wird Nitrocellulose durch Kochen mit Alkalilaugen zersetzt, so entstehen neben Alkalinitrat wenig Ammoniak und ganz erhebliche Mengen von Alkalinitrit³⁾. Versuche, die ich im vergangenen Sommer mit Hrn. Dr. S. Schneider ausgeführt habe, haben nun gezeigt, dass bei dem erwähnten Verseifungsprocess durch die Gegenwart von Wasserstoffsperoxyd einerseits die Bildung von Ammoniak vollkommen vermieden wird und andererseits auch

¹⁾ Diese Berichte 38, 3913 [1905].

²⁾ Diese Berichte 38, 862 [1905], sowie Gutbier, Zeitschr. für angew. Chem. 1905, 494.

³⁾ Vergl. C. Häussermann, diese Berichte 36, 3956 [1903].

die Zersetzung der Cellulose sich schneller und glatter vollzieht. Die Flüssigkeit enthält aber einen grossen Theil des Stickstoffs der Nitrocellulose in Form von Nitrit, das nun beim Ansäuern der Lösung der Oxydation durch Wasserstoffsuperoxyd unterliegt. Auf diese Weise ist es also möglich, den Gesammt-Stickstoff der Nitrocellulose in der ursprünglichen Form zu fassen und mittels Nitron zur Wägung zu bringen. Die genaueren Daten über die Ausführung und die Resultate derartiger Analysen werden a. a. O. mitgetheilt.

213. F. Kehrmann: Ueber Methylen-Azur.

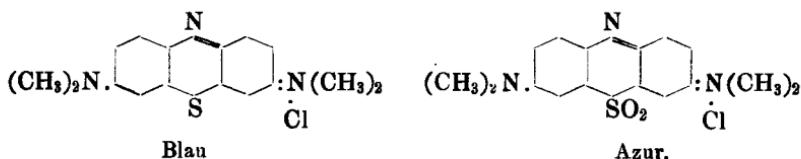
[Gemeinsam mit A. Duttenhöfer bearbeitet.]

(Eingegangen am 4. April 1906.)

Unter den Zersetzungspredikten der Methylenblau-Base, welche entweder durch gleichzeitige Einwirkung von Aetzalkalien und Luft¹⁾ oder durch Behandeln mit Silberoxyd²⁾ entstehen, fand A. Bernthsen einen eigenthümlichen blauen Farbstoff von stark basischem Charakter, welchem er, wohl mit Rücksicht eines Theils auf seine Nuance, anderntheils auf seine Zugehörigkeit zur Methylenblau-Familie, den Namen »Methylen-Azur« gab.

Gleichzeitig mit Azur entstehen immer einerseits Leuko-Methylen blau, andererseits Methylen-Violett. Es gelang dem Entdecker, den neuen Farbstoff von seinen beiden Begleitern mittels eines ziemlich umständlichen Verfahrens annähernd zu trennen und in Form seines Jodids zu analysiren.

Aus den erhaltenen Resultaten zog er den Schluss, dass sich die Substanz von Methylenblau durch einen Mehrgehalt von zwei Atomen Sauerstoff unterscheide. Die einfachste und damals auch plausibelste Erklärung hierfür war auf die Annahme basirt, dass sich die beiden Sauerstoffatome an den zweiwerthigen Schwefel des Blaus angelagert und denselben so in die Sulfon-Gruppe verwandelt hätten. Die beiden folgenden Formel-Bilder geben die damals von Bernthsen als wahrscheinlich angesehenen Beziehungen des Blaus zum Azur wieder.



¹⁾ Ann. d. Chem. 230, 169.

²⁾ Ann. d. Chem. 230, 170 [1885].