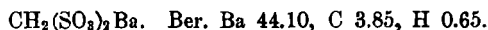
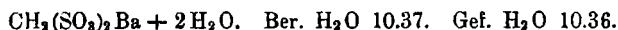


aber nur aus verdünnten Lösungen bei niedriger Temperatur anschließen, oft neben den altbekannten Täfelchen. Die Habitusverschiedenheit ist so groß, daß man glauben könnte, ein durchaus neues Salz vor sich zu haben. Versetzt man die Lösung vor der Krystallisation mit 2 Tropfen doppelnormaler Natronlauge, so entstehen wieder ausschließlich die tafelförmigen Krystalle.

Bei der Analyse weisen die Nadeln genau dieselbe Zusammensetzung auf wie die Tafeln.



Die kristallographische Untersuchung¹⁾ der nadelförmigen Krystalle ergab, daß sie demselben System angehören und dasselbe Achsenverhältnis aufweisen wie die Tafeln. Während aber bei jenen die stark ausgebildete Basis {001}, die Pyramide {111} und das ganz klein ausgebildete Makropinakoid {100} auftreten, beobachtet man an den Nadeln ein Brachyprisma {120} und das ebensogut ausgebildete Makropinakoid {100}; Endflächen fehlen.

Die Kenntnis der neuen Form ist für die Identifizierung der Methandisulfosäure wichtig.

Basel, Anorg. Abteilung der Chemischen Anstalt, September 1915.

283. Fritz Sommer und Heinrich Pincas: Über zwei analytisch wichtige Reaktionen der Stickstoff- wasserstoffsäure.

(Eingegangen am 29. September 1915.)

A. Die Oxydation der Stickstoffwasserstoffsäure durch Cerialsalze.

Bis vor wenigen Jahren wurde zur analytischen Bestimmung der Stickstoffwasserstoffsäure entweder die Flüchtigkeit der Säure oder die Schwerlöslichkeit des Silbersalzes nutzbar gemacht. Nach den ersten Angaben von Th. Curtius haben West²⁾, Dennis³⁾, Dennis und Doan⁴⁾, Dennis und Isham⁵⁾ und Thiele⁶⁾ diese Methoden weiterhin durchgearbeitet.

Der naheliegende Gedanke, auf gasanalytischem Wege Lösungen von Azoimid durch Messung des latenten Stickstoffs zu bestimmen,

¹⁾ bei der wir uns der Beihilfe der HHrn. Prof. H. Preiswerk und stud. phil. W. Grenouillet erfreuten.

²⁾ Soc. 77, 705.

³⁾ Am. Soc. 18, 947.

⁴⁾ Am. Soc. 18, 970.

⁵⁾ Am. Soc. 19, 1.

⁶⁾ B. 41, 2806 [1908].

ließ sich hingegen lange Zeit infolge der Widerstandsfähigkeit der Säure gegenüber chemischen Agenzien nicht verwirklichen.

Erst im Jahre 1908 gelang es Raschig ¹⁾, durch eine eigenartige Reaktion die gasvolumetrische Analyse der Stickstoffwasserstoffsäure durchzuführen. Das Verfahren von Raschig besteht kurz darin, daß er zu einer neutralen oder essigsäuren Azidlösung etwas mehr als die berechnete Menge $\frac{1}{11}n$ -Jodlösung hinzufügt und durch Zugabe eines Körnchens Thiosulfat die Zersetzung des Azoimids zustande bringt. Diese merkwürdige Reaktion stellt einen interessanten Fall von Katalyse vor, da die aus dem Umsatz des Jods mit dem Thiosulfat gebildete Tetrathionsäure die Oxydation des Stickstoffwasserstoffs durch Jod stark beschleunigt.

Da wir für bestimmte Versuche eine schnell arbeitende gasvolumetrische Methode benötigten, haben wir Raschigs Verfahren nachgeprüft und dabei feststellen können, daß man hiermit zu ausgezeichneten Resultaten gelangt, wenn man es in der Hand hat, mit relativ konzentrierten Azidlösungen zu arbeiten. In größeren Verdünnungen dagegen vollzieht sich die Reaktion am Schluß mit derart geringer Geschwindigkeit, daß man das Ende der Analyse nicht einwandfrei feststellen kann. Die Umsetzung verläuft unter solchen Umständen praktisch unvollständig. Außerdem wird der Erfolg der Methode in hohem Grade bedingt durch das Verhältnis der Jod- zur Thiosulfatkonzentration, denn die Tetrathionsäure wird, wie schon Raschig bemerkt, durch das überschüssige Jod leicht zu Schwefelsäure oxydiert und der Katalysator demzufolge zum Verschwinden gebracht.

So konnte eine $\frac{1}{10}n$ -Natriumazid-Lösung noch bequem nach Raschig analysiert werden, während eine $\frac{1}{25}n$ -Lösung erst nach Erhöhung der Jod- und Thiosulfatmenge richtige Werte ergab. Ein unter gleichen Bedingungen ausgeführter Versuch mit $\frac{1}{50}n$ -Azidlösung lieferte nach einer Stunde Reaktionsdauer noch 6 % Stickstoff zu wenig. Die Gasentwicklung aus derselben zur Normalität $\frac{1}{100}$ verdünnten Lösung währte mehrere Stunden, ohne zum völligen Abschluß zu kommen. Bemühte man sich die Resultate dieser unvollständigen Versuche durch weitere Erhöhung der Jodmenge zu verbessern, so ergab sich wieder die Notwendigkeit, entsprechend auch die Thiosulfatmenge zu steigern, um die Katalysatorkonzentration in richtigen Grenzen zu halten. Diese Tatsachen ließen natürlicherweise ein Gefühl analytischer Unsicherheit entstehen, und die sonst so schöne Methode wurde für unsere besonderen Zwecke unbrauchbar²⁾.

¹⁾ Ch. Z. 1908, 1213.

²⁾ Es sei ausdrücklich bemerkt, daß Raschigs Methode zur Analyse fester Salze mit vollem Erfolg verwendet werden kann, da man ja in solchen Fällen starke Verdünnungen zu vermeiden imstande ist.

Wir suchten daher auf anderem Wege zu einer in weiteren Grenzen verwendbaren, gasvolumetrischen Bestimmungsweise zu gelangen und studierten eingehend die Oxydierbarkeit des Azoimids. Nach einer großen Anzahl orientierender Versuche wurde festgestellt, daß die Oxydation des Azoimids durch Kaliumpermanganat unter bestimmten Bedingungen eine glatte und einwandfreie gasvolumetrische Bestimmung des Stickstoffwasserstoffs ermöglichte. Es zeigte sich nämlich, daß Permanganat, welches für sich allein keine analytisch brauchbaren Werte zu liefern vermag, bei Zusatz von Salzen des vierwertigen Cers auch in sehr verdünnten angesäuerten Azidlösungen eine äußerst rasche Gasentwicklung hervorruft und genaue Analysenzahlen ergibt.

In Verfolgung dieser Versuche wurde nun die Tatsache festgestellt, daß die Salze des vierwertigen Cers für sich allein in neutraler und saurer Lösung ein ideales Oxydationsmittel für die Stickstoffwasserstoffsäure sind. Diese Beobachtung haben wir analytisch ausgenutzt und auf ihr die nachstehend geschilderte, gasvolumetrische Bestimmung des Azoimids ausgearbeitet.

Zur Benutzung gelangte das Wagner-Knoopsche Azotometer. Als Gasentwicklungsgefäß wurde ein 200 ccm fassender Stehkolben mit langem Hals angewandt, welcher einen etwa 30 ccm großen, birnenförmigen, mit einem Gummistopfen verschließbaren Glasansatz zur Aufnahme des festen Cerialsalzes enthielt. Der Apparat wurde in üblicher Weise unter Wasser von der Temperatur des Azotometers gestellt und nach dem Temperatúrausgleich durch kräftiges Schütteln das Reagens mit der azoimidhaltigen Flüssigkeit vermischt. Die Umsetzung erfolgte quantitativ nach dem Schema: $2\text{N}_3\text{H} + 2\text{CeO}_2 = 3\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Ce}_2\text{O}_3$. Am flottesten verlief die Reaktion in neutraler Lösung, aber auch bei Gegenwart von Essig- oder Mineralsäure war die Umsetzung bereits nach einer Minute beendet. Von den Salzen des vierwertigen Cers kamen zur Verwendung: Ceriammoniumnitrat, $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$, aq, Cerisulfat, $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ oder die beiden bekannten Ceriammoniumsulfate, und zwar auf 0.1 g Natriumazid ca. 2–3 g Reagens. Im allgemeinen wird man das leicht zugängliche Ceriammoniumnitrat zur Analyse benutzen. Bei Gegenwart von freier Salzsäure oder viel Chlorionen verbietet sich jedoch seine Anwendung, da Ceriammoniumnitrat mit Kochsalz Chlor entwickelt. Hier können die Cerisulfate, die diese Eigenschaft nicht besitzen, mit Erfolg verwendet werden. Mit freier Salzsäure geben jedoch alle Cerialsalze Chlorgas. In diesem Falle kann man die Säure durch überschüssiges Natriumacetat abstopfen und mit Cerisulfat arbeiten. Die Konzentration der Azoimid-

lösung spielt bei der Cermethode keine Rolle, da die Oxydation auch in weitgehend verdünnter Lösung momentan vor sich geht.

Die nachstehenden Analysenwerte geben ein Bild von der Genauigkeit, mit welcher unsere neue Methode arbeitet:

| Abgewogen NaN_3 | Stickstoff | Gef. NaN_3 |
|--------------------------|-------------------------|---------------------|
| 0.06340 g | 34.83 ccm (16°, 757 mm) | 0.06342 g |
| 0.03316 » | 18.50 » (22°, 761 ») | 0.03317 » |

B. Die Umsetzung von Stickstoffwasserstoffsäure mit salpetriger Säure.

Unter den Reaktionen der Stickstoffwasserstoffsäure ist die Umsetzung mit salpetriger Säure insofern von Bedeutung, als bei diesem Vorgang eine typische Aminreaktion vorliegt¹⁾. Als erster hat Thiele²⁾ auf die Reaktion kurz hingewiesen und sie nach qualitativer Durchprüfung nach dem Schema: $\text{N}_3\text{H} + \text{HNO}_2 = \text{N}_2 + \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ formuliert. Anlässlich von Versuchen, die den Reaktionsmechanismus der Azoidimidsynthese aus Hydrazin und salpetriger Säure behandelten, ergab sich die Notwendigkeit, die Thielesche Umsetzung nach der quantitativen Seite gasvolumetrisch zu untersuchen.

Zu diesem Zweck wurden in einem Kölbchen äquivalente Mengen von chemisch reinem Bariumnitrit und Natriumazid in wenig Wasser gelöst. Das Kölbchen war mit einem dreifach durchbohrten Stopfen verschlossen. Die eine Bohrung diente zum Durchleiten von reiner Kohlensäure, welche aus Magnesit entwickelt wurde; durch die andere ging ein Tropftrichter mit Essigsäure; die dritte stand mit einem Azotometer, das mit 50-prozentiger Kalilauge gefüllt war, in Verbindung. Durch Zutropfenlassen der Essigsäure begann die Umsetzung momentan und die entwickelten Gase wurden durch die Kohlensäure in das Azotometergefäß gespült, wobei von dem Stickoxydul infolge der verwandten hohen Kalilaugekonzentration durch Absorption nichts verloren ging³⁾. Von der Gesamtmenge der entwickelten Gase wurde zur Bestimmung des vorhandenen Stickoxyduls ein bestimmt gemessenes Volumen mit Wasserstoff gemischt und die Analyse durch Erhitzen des Gasgemisches auf die Reaktionstemperatur durch eine glühende Drehschmidtsche Platincapillare in üblicher Weise durchgeführt. Die Ergebnisse zweier derartiger Versuche sind in Folgendem zusammengestellt:

¹⁾ Siehe F. Sommer, Über den Imidcharakter der Stickstoffwasserstoffsäure B. 48, 1833, [1915].

²⁾ B. 41, 2681 [1908].

³⁾ Siehe F. Sommer, Z. a. Ch. 88, 129 [1913].

| Versuch | Angew. $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2, \text{aq}$ | Angew. NaN_3 | Zur Mischung angew. $\text{N}_2 + \text{N}_2\text{O}$ | Kontraktion (korr.) gef. | Kontraktion theoret. |
|---------|---|--------------------------|--|-----------------------------|-------------------------|
| 1 | 0.0812 g | 0.0416 g | 14.1 ccm | 7.0 | 7.05 |
| 2 | 0.1004 » | 0.0514 » | 15.4 » | 7.7 | 7.7 |

Die Resultate waren ein vollgültiger Beweis für die Richtigkeit der Thieleschen Reaktion. Es entwickelten sich in der Tat gleiche Volumina Stickstoff und Stickoxydul, wie sie die Reaktionsgleichung: $\text{N}_3\text{H} + \text{HNO}_2 = \text{N}_2 + \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ erfordert.

Der schnelle und glatte Umsatz zwischen Azoidimid und salpetriger Säure legen den Gedanken nahe, diese Reaktion zur Bestimmung der salpetrigen Säure speziell in Form einfacher Nitrite analytisch zu verwenden. Das Prinzip war das folgende:

Die die salpetrige Säure in Salzform enthaltende Lösung mußte mit einer genau bekannten überschüssigen Menge Azidlösung versetzt, die Lösung angesäuert und nach der Reaktion die überschüssige Menge Azid gasanalytisch zurückanalysiert werden. Die Bestimmung wurde im besonderen wie folgt ausgeführt:

Zu einer abgewogenen, in ca. 100 ccm Wasser gelösten Menge von chemisch reinem Bariumnitrit, $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2, \text{aq}$, wurde in einem Gefäß, wie es bei der sub A geschilderten Cer-Methode benutzt wurde, ein Überschuß einer genau bekannten Anzahl Kubikzentimeter Natriumazidlösung aus einer Bürette zugegeben, das Gemisch mit 10 ccm einer $\frac{1}{2}n$ -Säure versetzt und etwa 2 Minuten lang vorsichtig geschüttelt. Sodann wurde die Lösung mit einer gesättigten klaren Barytlösung unter Anwendung von Lackmus alkalisch gemacht und zur Vertreibung des in ihr enthaltenen Stickoxyduls einige Minuten aufgekocht. Hierauf wurde nach Anschluß des Gefäßes an ein Wagner-Knoopsches Azotometer mit Essigsäure angesäuert und der Überschuß des Azids in üblicher Weise mit Cerisalz analysiert. Von der Genauigkeit dieser Methode gibt die folgende Tabelle Rechenschaft. Der Titer der Natriumazidlösung war 6.3420.

Nitrit-Analyse mittels Stickstoffwasserstoffsäure.

| Angewandt $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2, \text{aq}$ g | Verbraucht NaN_3 -Lösung ccm | In Abzug zu bringende ccm Stickstoff (red.) | Gef. HNO_2 g | Ber. HNO_2 g | Fehler |
|---|---|---|-----------------------------|-----------------------------|----------|
| 0.2222 | 28.99 | 34.71 | 0.08439 | 0.08442 | —0.03 mg |
| 0.2111 | 25.89 | 37.54 | 0.08019 | 0.08021 | —0.02 » |

Die hervorragend guten, fast theoretischen Werte der Nitrit-Analyse zeigen, daß die oben beschriebene Methode zuverlässig arbeitet.

Eine andere naheliegende Ausnutzung der Thieleschen Reaktion war ihre Verwendung in der qualitativen Analyse zum Nachweis von Salpetersäure neben salpetriger Säure. Da die Umsetzung, wie wir feststellen konnten, in ganz verdünnten Lösungen verläuft, war das Azid als geradezu ideales Mittel zur Reduktion von salpetriger Säure anzusprechen. Der Gang der Untersuchung nach dieser Richtung war der, daß zu einer chemisch reinen Kaliumnitritlösung nach bestimmten Verdünnungen ein Überschuß einer ihr äquivalenten Natriumazidlösung und etwas Säure gegeben und nach kurzer Zeit mit den üblichen Reagenzien, d. h. mit Jodkaliumstärke oder mit α -Naphthylamin auf salpetrige Säure geprüft wurde. Die angewandten Kaliumnitrit- und Natriumazidlösungen waren etwa $\frac{1}{2}$ -normal.

Bis zu welcher Verdünnung wir gehen durften, ohne nach erfolgter Reaktion auch nur die Spur salpetriger Säure nachweisen zu können, zeigt die folgende Tabelle:

Zerstörung von salpetriger Säure mit Natriumazid in sauren Lösungen.

| $\frac{1}{2}N-KNO_2$ -Lösung ccm | H ₂ O ccm | verdünnte Säure ccm | NaN ₃ -Lösung ccm | Reaktionsdauer in Minuten | Nachweis der HNO ₂ |
|-------------------------------------|-------------------------|------------------------|---------------------------------|---------------------------|-------------------------------|
| 1 | 100 | 10 Essigsäure | 1.5 | 0.2 | negativ |
| 1 | 200 | 5 Schwefelsäure | 1.5 | 1 | negativ |
| 0.1 | 200 | 5 Schwefelsäure | 0.2 | 1 | positiv |
| 0.1 | 100 | 5 Salzsäure | 0.2 | 2 | negativ |
| 0.1 | 500 | 10 Salzsäure | 0.2 | 5 | positiv |
| | | | | 10 | negativ |

Aus der letzten Horizontalreihe ist ersichtlich, daß die Reduktion der salpetrigen Säure noch in 0.0001-normaler Lösung bei nur geringen Mengen von überschüssigem stickstoffwasserstoffsäuren Natrium quantitativ und mit beträchtlicher Geschwindigkeit vonstatten geht.

Da Salpetersäure keinen Einfluß auf die Reaktion hat, kann die Umsetzung mit Erfolg in dem beabsichtigten Sinne für den qualitativen Nachweis von Salpetersäure neben salpetriger Säure angewandt werden. Sie übertrifft in jeder Hinsicht sowohl die bekannte Harnstoffmethode von Piccini, bei der ein Übergang von salpetriger Säure in Salpetersäure infolge der Langsamkeit der Reaktion nicht zu vermeiden ist, sowie besonders auch die Methode von Dey und Sen¹⁾; letztere hauptsächlich deshalb, weil die vollständige Zerstörung des

¹⁾ Z. a. Ch. 71, 236 [1911]; 74, 52 [1912].

überschüssigen Hydrazins¹⁾ ohne Bildung von Salpetersäure Schwierigkeiten bereitet.

Die praktische Durchführung unserer Methode geschieht auf folgende Weise: Der wie üblich bereitete Sodauszug wird mit einem kleinen Überschuß von Natriumazid versetzt und nach einigen Minuten der Rest der Stickstoffwasserstoffsäure fortgekocht. Die Lösung muß jetzt geruchlos sein und darf nach der Neutralisation mit Ferrichlorid keine Rotfärbung erzeugen. Sind diese Bedingungen erfüllt, so kann die Diphenylaminprobe auf Salpetersäure angestellt werden. Daß Bildung von Salpetersäure während der Analyse nicht stattfindet, konnte durch besondere Versuche mit salpetersäurefreien Reagenzien bewiesen werden. Nach der Umsetzung mit Natriumazid und der Entfernung des Azoinids fiel die Diphenylamin-Reaktion unter diesen Bedingungen negativ aus.

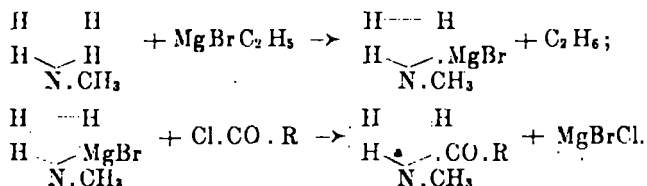
Wissenschaftlich-chemisches Laboratorium, Berlin N., den 28. September 1915.

234. K. Hess: Über die Einwirkung von Grignards Reagens auf tertiäre Pyrrole. Erwiderung an Hrn. B. Oddo.

[Aus dem Chemischen Institut der Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Freiburg i. Br.]

(Eingegangen am 21. Oktober 1915.)

Vor einiger Zeit²⁾ habe ich mit F. Wissing zusammen zum ersten Male an einer Reihe von Beispielen zeigen können, daß aus *N*-Methyl-pyrrol, nachdem dieses vorher mit Grignard-Reaktiv zusammengebracht worden war, mit Säurechloriden in glatter Bildung tertiäre, am Kohlenstoffatom acylierte Pyrrole entstehen. Wir haben uns damals berechtigt gehalten, anzunehmen, daß unter Äthan-Entwicklung zunächst die Kohlenstoffmagnesiumverbindung des *N*-Methylpyrrols entsteht, und daß sich diese mit dem Säurechlorid in der angegebenen Weise umsetzt:



¹⁾ Siehe F. Sommer, Z. a. Ch. 83, 134 [1913], sowie die Auseinandersetzungen, Z. a. Ch. 86, 73–78 [1914].

²⁾ B. 47, 1416 [1914].