

dampfs, des Alkoholdampfs und der Luft. Alle für die Columnen  $b - p$  und  $\frac{m G p}{M g}$  geltenden Temperaturen sind gemäss den vorangegangenen Ausführungen die Siedetemperaturen im Dampfmenge von Wasser und der beigeschriebenen Verbindung.

Giessen, 13. December 1877.

### 7. H. Limpricht: Reduction der Nitroverbindungen mit Zinnchlorür und quantitative Bestimmung der Nitrogruppe.

(Eingegangen am 23. Decbr.; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

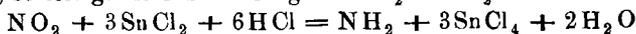
Wenn ich nicht irre, geschah es auf Beilsteins<sup>1)</sup> Empfehlung, dass zur Reduction der Nitroverbindungen Zinn und Salzsäure allgemeiner in Anwendung kamen und, wenigstens bei Arbeiten im Laboratorium, die übrigen Reductionsmittel ziemlich in den Hintergrund drängten. Noch glatter geht die Reaction aber vor sich, wenn man, statt wie Beilstein vorschreibt, granulirtes Zinn und Salzsäure auf die Nitroverbindung einwirken zu lassen, sie mit einer sauren Lösung von Zinnchlorür behandelt.

Diese Beobachtung wurde von Spiegelberg gemacht, als er eine bei anderer Gelegenheit zu besprechende Nitroverbindung nicht mit Zinn und Salzsäure, wohl aber mit saurer Zinnchlorürlösung in die gesuchte Amidoverbindung überführen konnte. Seitdem wird hier immer Zinnchlorürlösung statt Zinn und Salzsäure zu den Reductionen benutzt und zwar mit dem allerbesten Erfolge.

Zu der klaren sauren Zinnchlorürlösung, die etwa 150 Gr. Zinn im Liter enthält, wird die zu reducirende Nitroverbindung gesetzt. In der Regel tritt schon, ohne dass man nöthig hat, zu erwärmen, beim Umschütteln die Reaction ein, die bei Anwendung einigermaassen bedeutender Quantitäten bis zum Aufkochen und Ueberschäumen der Mischung sich steigern kann.

Die Leichtigkeit, mit welcher diese Reaction vor sich geht, legte den Gedanken nahe, sie zur quantitativen Bestimmung der Gruppe  $\text{NO}_2$  in den organischen Verbindungen anzuwenden und ich veranlasste Hrn. Heinzelmänn und später Hrn. Altmann einige Versuche in dieser Richtung auszuführen, die ich im Folgenden mittheilen werde.

Wird eine gewogene Menge einer organischen Nitroverbindung mit einem bestimmten Vol. Zinnchlorürlösung von bekanntem Gehalt erwärmt, so erfolgt die Umwandlung von  $\text{NO}_2$  in  $\text{NH}_3$  nach der Gleichung



und aus der nicht verbrauchten Zinnchlorürlösung, deren Menge durch

<sup>1)</sup> Ann. d. Chemie, 130, 242.

Titriren leicht und scharf zu bestimmen ist, lässt sich dann der Gehalt an  $\text{NO}_2$  in der Nitroverbindung berechnen. Zum Titriren der Zinnchlorürlösung wurde in der Regel nach Jenssens<sup>1)</sup> Vorschrift Jodlösung, zuweilen auch Chamäleon<sup>2)</sup> angewandt.

Die zu den Bestimmungen erforderlichen Lösungen sind:

1) Zinnchlorürlösung. Etwa 150 Gr. Zinn löst man in concentrirter Salzsäure auf, giesst die Lösung klar ab vom Bodensatz und verdünnt sie nach Zusatz von etwa 50 Cc. concentrirter Salzsäure zu 1 Liter.

2) Sodalösung. 180 Gr. wasserfreie Soda und 240 Gr. Seignettesalz löst man zu 1 Liter. Jenssen giebt auf 3 Thle. Soda nur ein 1 Thl. Seignettesalz an, doch gelang es mit einer im zuerst angegebenen Verhältniss bereiteten Lösung bei weitem besser, eine klare, alkalisch reagirende Zinnlösung zu erzielen.

3) Stärkekleister. Derselbe muss verdünnt und filtrirt sein.

4) Jodlösung. 12.7 Gr. Jod werden mit Anwendung von Jodkalium zu 1 Liter gelöst. Von dieser  $\frac{1}{10}$  Normaljodlösung entspricht 1 Cc. = 0.0059 Gr. Sn = 0.0007666 Gr.  $\text{NO}_2$ .

5) Chamäleonlösung. Der Titer wurde vor ihrem Gebrauche mit einer Eisenlösung von bekanntem Gehalt festgestellt. Ueber ihre Anwendung zum Titriren des Zinnchlorürs ist Rieth (l. c.) nachzusehen.

Da die Zinnchlorürlösung ihren Titer ändert, muss derselbe vor Ausführung der Analysen jedesmal mittelst der Jod- oder Chamäleonlösung wieder festgestellt werden.

Von der zu analysirenden Nitroverbindung werden ca. 0,2 Gr. abgewogen und in einem 100 Cc.-Fläschchen mit 10 Cc. der Zinnchlorürlösung übergossen und einige Minuten erwärmt. Nach dem Erkalten füllt man das 100 Cc.-Fläschchen bis zur Marke mit Wasser und hebt nach dem Umschütteln von der so verdünnten Lösung zur Ausführung der Analyse 10 Cc. mit einer Pipette heraus. Diese werden in einem Becherglas mit etwas Wasser verdünnt, dann mit der Sodalösung bis zur vollständigen Auflösung des zuerst entstandenen Niederschlags vermischt und nach Zusatz von etwas Stärkelösung bis zum Eintreten der blauen Färbung mit der  $\frac{1}{10}$  Jodlösung aus einer Bürette versetzt. Oder die 10 Cc. werden mit einer Eisenchloridlösung gekocht und das gebildete Eisenchlorür mit der Chamäleonlösung bestimmt.

Die Berechnung des Gehaltes an  $\text{NO}_2$  in der analysirten Substanz lässt sich jetzt leicht ausführen:

1) Beim Feststellen des Titers der Zinnchlorürlösung wurde gefunden, dass 1 Cc. derselben a Cc.  $\frac{1}{10}$  Jodlösung gebraucht.

1) Journal f pr. Ch. 78, 193. Auch Rieth, Volumetrie, S. 291.

2) Rieth, Volumetrie, S. 290.

2) Zum Titiren des bei der Reduction der Nitroverbindung nicht verbrauchten Zinnchlorürs wurden für 10 Cc. (der auf 100 Cc. verdünnten) Lösung b Cc.  $\frac{1}{10}$  Jodlösung gebraucht.

3) Die Differenz  $a - b$  multiplicirt mit 0.007666 giebt den Gehalt an  $\text{NO}_2$  in der angewandten Menge der Substanz.

Beispiel:

Metanitrosulfobenzolsaures Natrium,  $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{SO}_3\text{Na}$ .

Angewandte Substanz = 0.174 Gr. 1 Cc. der Zinnchlorürlösung verbraucht 18.6 Cc.  $\frac{1}{10}$  Jodlösung,

also  $a = 18.6$ .

Nach der Reduction wurden für 1 Cc. der Zinnchlorürlösung nur noch 14 Cc.  $\frac{1}{10}$  Jodlösung verbraucht,

also  $b = 14$ .

Mithin sind  $(a - b) 0.007666 = 4.6 (0.007666) = 0.03526$  Gr.  $\text{NO}_2$  in den 0.174 Gr. der Substanz.

	Berechnet.	Gefunden.
$\text{NO}_2$	20.44	20.26.

Versuche von Hrn. Heinzelmann ausgeführt.

Orthonitrosulfobenzolsaures Kalium,  $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{SO}_3\text{K}$ .

0.1964 Gr. lieferten 0.03755 Gr.  $\text{NO}_2$ .

	Berechnet.	Gefunden.
$\text{NO}_2$	17.09	17.12.

Metanitrosulfobenzolsaures Natrium,  $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{SO}_3\text{Na}$ .

0.1942 Gr. lieferten 0.03985 Gr.  $\text{NO}_2$ .

	Berechnet.	Gefunden.
$\text{NO}_2$	20.44	20.53.

Paranitrosulfobenzolsaures Ammonium,

$\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{SO}_3\text{NH}_4$ .

0.2782 Gr. lieferten 0.05672 Gr.  $\text{NO}_2$ .

	Berechnet.	Gefunden.
$\text{NO}_2$	20.9	20.38.

Orthonitrobenzoëssäure,  $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ .

0.1602 Gr. lieferten 0.04369 Gr.  $\text{NO}_2$ .

	Berechnet.	Gefunden.
$\text{NO}_2$	27.54	27.27.

Metanitrobenzoëssäure,  $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ .

0.1858 Gr. lieferten 0.05059 Gr.  $\text{NO}_2$ .

	Berechnet.	Gefunden.
$\text{NO}_2$	27.54	27.23.

Metanitrobenzoësaures Barium,  $(C_6H_4 \cdot NO_2 \cdot CO_2)_2 Ba$ .

0.1560 Gr. lieferten 0.03066 Gr.  $NO_2$ .

	Berechnet.	Gefunden.
$NO_2$	19.61	19.65.

Versuche von Hrn. Altmann ausgeführt.

Metanitosulfobenzoësaures Natrium,  $C_6H_4 \cdot NO_2 \cdot SO_3 Na$ .

0.174 Gr. lieferten 0.03526 Gr.  $NO_2$ .

	Berechnet.	Gefunden.
$NO_2$	20.44	20.26.

Nitrobrombenzoëssäure,  $C_6H_3 \cdot NO_2 \cdot Br \cdot CO_2 H$ .

Bei dem ersten Versuch wurden 2 pCt.  $NO_2$  zuviel gefunden. Da dieses möglicherweise dadurch herbeigeführt worden war, dass das Zinnchlorür auch auf das Brom eingewirkt hatte, wurde bei einem zweiten Versuche die Nitrobrombenzoëssäure mit dem Zinnchlorür nur bis zum anfangenden Kochen erwärmt.

0.1665 Gr. lieferten 0.030664 Gr.  $NO_2$ .

	Berechnet.	Gefunden.
$NO_2$	18.69	18.42.

Dinitrosulfobenzolsaures Barium,  $[C_6H_3 \cdot (NO_2)_2 \cdot SO_3]_2 Ba$ .

Das Barium wurde zuerst mit Schwefelsäure ausgefällt und das Filtrat zur Bestimmung von  $NO_2$  angewandt. Bei einem ersten Versuch wurden 3 pCt.  $NO_2$  zu wenig gefunden, wahrscheinlich war die Reduction nicht vollständig gewesen, denn als bei einem zweiten Versuche 3 Minuten mit der Zinnchlorürlösung gekocht wurde, fielen die Resultate befriedigend aus.

0.1142 Gr. lieferten 0.03296 Gr.  $NO_2$ .

	Berechnet.	Gefunden.
$NO_2$	29.1	28.8.

Bei einer isomeren Dinitrosulfobenzolsäure konnte die Bestimmung nicht ausgeführt werden, weil sich die Lösung beim Erwärmen mit dem Zinnchlorür so dunkel färbte, dass beim Titriren weder die Farbe der Jodstärke noch des Chamäleons sicher erkannt werden konnte.

Nitrosulfotoluolsaures Kalium,  $C_6H_3 \cdot NO_2 \cdot CH_3 \cdot SO_3 K$ .

0.0878 Gr. lieferten 0.01533 Gr.  $NO_2$ .

	Berechnet.	Gefunden.
$NO_2$	17.8	17.5.

Metanitosulfobenzolamid,  $C_6H_4 \cdot NO_2 \cdot SO_2 NH_2$ .

Bei den ersten Analysen wurde zu wenig  $NO_2$  gefunden, was der Verflüchtigung eines Theils der Substanz beim Kochen mit dem Zinnchlorür zugeschrieben wurde. Bei einem zweiten Versuche wurde

deshalb das Kölbchen mit einem Korke verschlossen und im Wasserbade erwärmt.

0.281 Gr. lieferten 0.06247 Gr.  $\text{NO}_2$ .

	Berechnet.	Gefunden.
$\text{NO}_2$	22.77	22.23.

Das nicht zur Reduction verbrauchte Zinnchlorür wurde in einem anderen Theile der Lösung mit Chamäleon bestimmt.

0.281 Gr. lieferten 0.06314 Gr.  $\text{NO}_2$ .

	Berechnet.	Gefunden.
$\text{NO}_2$	22.77	22.47.

Orthonitrophenol (Schmpkt.  $45^\circ$ ),  $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH} \cdot \text{NO}_2$ .

Wegen der Flüchtigkeit der Verbindung wurde wieder im verschlossenen Kölbchen erwärmt und da bei Anwendung der Jodlösung das Ende der Reaction an dem Auftreten der blauen Jodstärke nicht genau genug erkannt werden konnte, mit Chamäleon titirt.

0.121 Gr. lieferten 0.03986 Gr.  $\text{NO}_2$ .

	Berechnet.	Gefunden.
$\text{NO}_2$	33.09	32.94.

Metadinitrobenzol,  $\text{C}_6\text{H}_4 (\text{NO}_2)_2$ .

Die Analyse wurde wie die vorige ausgeführt.

0.223 Gr. lieferten 0.12188 Gr.  $\text{NO}_2$ .

	Berechnet.	Gefunden.
$\text{NO}_2$	54.76	54.66.

Nitrobromsulfobenzolsaures Kalium,  $\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{Br}_2 \cdot \text{SO}_3\text{K}$ .

Es wurde mit Chamäleon titirt.

0.254 Gr. lieferten 0.02376 Gr.  $\text{NO}_2$ .

	Berechnet.	Gefunden.
$\text{NO}_2$	9,62	9,32.

Nitrodibromsulfobenzolsaures Ammonium,

$\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{Br}_2 \cdot \text{SO}_3\text{NH}_4$ .

0.2727 Gr. mit Jodlösung titirt lieferte 0.03334 Gr.  $\text{NO}_2$

- - - Chamäleon - - 0.03296 - -

	Berechnet.	Gefunden.
$\text{NO}_2$	12.17	12.23 12.08.

Nicht alle zu den Analysen herangezogenen Verbindungen lieferten so gute Zahlen wie die hier angeführten, es ist aber sehr wahrscheinlich, dass die Fehlerquellen bei Wiederholungen gefunden werden. — Hr. Altmann ist mit der Fortsetzung dieser Versuche beschäftigt und ich hoffe, dass das Verfahren auch zur Analyse der technisch wichtigen Nitroverbindungen sich wird anwenden lassen.

Greifswald, 22. December 1877.