

8. H. Limpricht: Quantitative Bestimmung der NO_2 in Nitroverbindungen.

(Eingegangen am 9. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In vorstehender Abhandlung berichtete ich über Versuche, welche von Heinzelmann und Altmann zur quantitativen Bestimmung von NO_2 mittelst Zinnchlorür ausgeführt worden waren. Die in den meisten Fällen befriedigenden Resultate bewiesen die Brauchbarkeit dieser Methode und ich bin überzeugt, dass sie nicht nur bei wissenschaftlichen Arbeiten, sondern auch in der Technik Anwendung finden wird.

Bei flüchtigen Nitroverbindungen war das Verfahren — Erhitzen mit Zinnchlorür in einem verkorkten Kolben — noch mit einigen Unbequemlichkeiten verbunden, die ich auf folgende Weise gehoben habe. Die zu analysirende Substanz wird in einem Röhrchen von etwa 8 Mm. Weite und 3 Cm. Länge, das an einem Ende zugeblasen und am andern mit einem Kork verschlossen ist, abgewogen. Dieses Röhrchen wird darauf nach Entfernung des Korks in ein anderes von 13—15 Mm. Weite und ca. 20 Cm. Länge, das ebenfalls an einem Ende zugeblasen ist, hineinfallen gelassen. Nachdem noch 10 Cc. der titrirten Zinnchlorürlösung aus einer Pipette hinzugelassen sind, wird vor der Lampe das offene Ende des grösseren Rohrs zugeschmolzen. Da es später kaum einen Druck auszuhalten hat, kann es aus dünnem, leicht schmelzbarem Glase bestehen, so dass das Zuschmelzen ohne Schwierigkeiten sich ausführen lässt. — Man erhitzt das Rohr in einem Wasserbade, wobei von Zeit zu Zeit umgeschüttelt wird, um die in dem leeren Theil des Rohrs sich absetzende Nitroverbindung mit dem Zinnchlorür in Berührung zu bringen. Nach beendiger Reduction lässt man das Rohr erkalten, öffnet das eine Ende, bringt den Inhalt ohne Verlust in ein 100 Cc.-Fläschchen und füllt mit dem Wasser, mit welchem das Rohr ausgespült wird, das Fläschchen bis zur Marke. Von diesen 100 Cc. werden nach dem Umschütteln mit einer Pipette 10 Cc. herausgenommen und in ihnen, wie ich früher beschrieben habe, das Zinnchlorür bestimmt.

Das Erhitzen der zugeschmolzenen Röhren im Wasserbade bedarf natürlich keiner Beaufsichtigung und man ist dadurch in den Stand gesetzt, mehrere Analysen gleichzeitig — an einem Tage gewiss ein Dutzend — auszuführen.

Bei den folgenden Analysen wurde dieses modificirte Verfahren angewandt.

Nitrobenzol, $\text{C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)$. Es war rohes, von Kahlbaum bezogenes Nitrobenzol.

1) 0.232 Gr. lieferten 0.08355 Gr. NO_2 .

Das Nitrobenzol wurde rectificirt und das zwischen 205—210° Uebergehende analysirt.

2) 0.3742 Gr. lieferten 0.13568 Gr. NO_2 .

Es wurde nochmals rectificirt und das zwischen 205—208° Siedende zur Analyse genommen.

3) 0.293 Gr. lieferten 0.10885 Gr. NO_2 .

	Berechnet.	Gefunden.		
		I.	II.	III.
NO_2	37.4	36.0	36.3	37.2.

Paranitrotoluol, $\text{C}_7\text{H}_7(\text{NO}_2)$. Gute Krystalle.
0.1495 Gr. lieferten 0.04983 Gr. NO_2 .

	Berechnet.	Gefunden.
NO_2	33.5	33.4.

Metanitränilin, $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2 \cdot \text{NH}_2$.
0.1507 Gr. lieferten 0.04983 Gr. NO_2 .

	Berechnet.	Gefunden.
NO_2	33.3	33.1.

Eine Azosulfobenzolsäure, welche hier von Mahrenholtz untersucht wird, verwandelt sich bei Behandlung mit Zinnchlorür in Hydrazosulfobenzolsäure. Die Menge des aufgenommenen Wasserstoffs lässt sich daher durch Bestimmung des verbrauchten Zinnchlorürs nach derselben Methode bestimmen. Es wurde das Natriumsalz der Azosulfobenzolsäure einmal mit der sauren Zinnchlorürlösung und das zweitemal mit der Zinnchlorürlösung, nachdem sie mit der Seignettesalz-Sodalösung bis zum Verschwinden des anfangs entstandenen Niederschlags versetzt war, mehrere Stunden auf 100° erhitzt. — Bei Anwendung der sauren und alkalischen Lösung wurden nur 2H aufgenommen.

Aus der Gleichung:

$$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2(\text{SO}_3\text{Na})_2 + \text{SnCl}_2 + 2\text{HCl} = \text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2(\text{SO}_3\text{Na})_2 + \text{SnCl}_4$$

berechnet sich, dass 100 Thl. Natriumsalz 30,5 Zinn aus dem Chlorür in das Chlorid verwandeln, oder 0.518 H aufnehmen.

Saure Zinnlösung.

1) 0.878 Gr. Natriumsalz brauchten 0.2655 Gr. Sn.

Alkalische Zinnlösung.

2) 1.150 Gr. Natriumsalz brauchten 0.3481 Gr. Sn.

	Berechnet.	Gefunden.	
Zinn	30.5	30.2	30.2
Wasserstoff	0.518	0.512	0.512.

Die Bestimmung geringer Differenzen im Wasserstoffgehalt bei Verbindungen mit hohem Molekulargewicht durch die Elementaranalyse leidet an dem Uebelstand, dass diese Differenzen häufig in dem Be-

reich der unvermeidlichen Versuchsfehler liegen. Gestattet es aber die Natur der Verbindung mit Zinnchlorür die Quantität des hinzutretenden Wasserstoffs zu ermitteln, so kann dieses, wie vorstehende Analyse zeigt, mit der grössten Genauigkeit geschehen.

Greifswald, den 8. Januar 1878.

9. Alb. Fitz: Ueber Schizomyceten-Gährungen III.

Mit einer Tafel.

(Mittheilung aus dem chem. Institut d. Universität Strassburg.)

(Eingegangen am 26. December; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nachträge zur Mittheilung II¹⁾.

1) Normalbutylalkohol. J. Pierre und E. Puchot²⁾ fanden, dass der bei 108⁰ C. siedende Isobutylalkohol, mit Wasser gemengt, constant bei 90.5⁰ C. siedet; die Volumina Wasser zu Isobutylalkohol im Destillat verhalten sich wie 1:5. Bei dem normalen Butylalkohol war Aehnliches zu erwarten; in der That ergab der Versuch, dass der bei 117⁰ siedende normale Butylalkohol, mit Wasser gemengt, constant bei 93⁰ C. siedet. Um das Verhältniss von Wasser zu Normalbutylalkohol im Destillat zu bestimmen, wurde ein gemessenes Volumen Destillat zur vollständigen Abscheidung des Butylalkohols mit Potasche bis zur Sättigung versetzt und das Volumen des Butylalkohols gemessen; es ergaben sich die Volumina Wasser zu Normalbutylalkohol annähernd wie 1 zu 2.

2) Flüchtige Säure der Glyceringährung. Um zu sehen, ob bei der Glyceringährung auch Essigsäure auftritt, wurde eine grössere Menge flüchtiger Säure darauf untersucht. 130 Gr. wasserfreies Kalksalz, gewonnen aus 900 Gr. Glycerin, wurden mit der berechneten Menge Salzsäure versetzt, die abgeschiedene ölförmige Säure abgehoben, die rückständige Chlorcalciumlösung, in welcher etwa vorhandene Essigsäure zu suchen war, mit einer angemessenen Menge Wasser versetzt und destillirt. Die abdestillirte Säure wurde in das Kalksalz übergeführt und fraktionirt mit Silberlösung gefällt. Die umkrystallisirten Silbersalze gaben folgende Zahlen:

1) 55.9 pCt. Ag.	4) 61.5 pCt. Ag.
2) 56.6 - -	5) 62.0 - -
3) 57.3 - -	6) 63.8 - -

Buttersaures Silber verlangt 55.4, essigsäures 64.7.

Das Auftreten einer geringen Menge von Essigsäure ist somit nachgewiesen.

¹⁾ Diese Berichte X, 276.

²⁾ C. r. t. 78, p. 599.