

volumenwerthe, wie ferner die grosse Differenz im Molecularvolumen des festen Salzes und des Salzes in der gesättigten Lösung, welches mehr oder weniger verschwindet, sobald die bezüglichen Werthe für das krystallisirte Salz in Betracht gezogen werden.

### 113. Ch. M. v. Deventer: Ueber eine wenig bekannte Reaction auf Nitrite und ihre Anwendungen.

(Eingegangen am 28. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

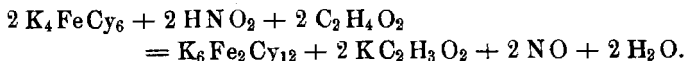
#### 1. Die Schäffersche Reaction.

Wenn man zu einer sehr verdünnten Lösung von Kaliumnitrit einige Tropfen Ferrocyankaliumlösung und dann ein wenig Essigsäure hinzusetzt, färbt sich die Flüssigkeit intensiv gelb. Diese Erscheinung wurde schon 1851<sup>1)</sup> von Schäffer beschrieben, und seitdem ist die Reaction in mehrere Handbücher aufgenommen, wiewohl ihre Anwendung nur äusserst beschränkt gewesen zu sein scheint.

Der Entdecker scheint die Natur der Reaction nicht erforscht zu haben, wahrscheinlich deshalb, weil er sie nur beobachtet hat bei solchem Grade der Verdünnung, dass andere Producte der Einwirkung nicht hervortraten, sonst würde er ohne Zweifel eingesehen haben, dass die Reaction eine sehr wichtige ist und zu manchem Zwecke sich verwenden lässt.

#### 2. Erklärung der Schäffer'schen Reaction.

Es ist nämlich diese Reaction nicht anders als die Oxydation von gelbem zu rothem Blutlaugensalz durch salpetrige Säure, welche auch in der Kälte glatt verläuft, unter Nebenbildung von Stickoxyd, NO, nach dem Schema:



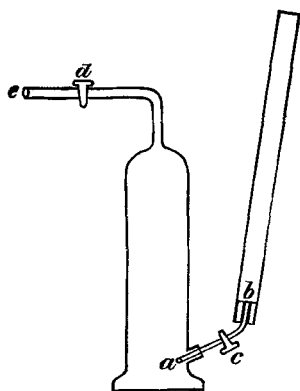
Es entspricht also eine Molekel Ferrocyankalium einer Molekel salpetriger Säure und aller Stickstoff wird in Stickoxyd übergeführt. Dass dieses Schema wirklich die Thatsachen ausdrückt, ergibt sich daraus, dass das Stickoxyd quantitativ nach der gegebenen Gleichung sich bildet (siehe weiter unten). Auch gelang es leicht, die Bildung von Ferricyankalium nachzuweisen, indem man eine Lösung vom gelben Salze, nachdem sie einige Zeit mit etwas Kaliumnitrit und Essigsäure geschüttelt und nachher erhitzt war, damit das gelöste Stickoxyd entweichen könnte, mit überschüssigem Eisenchlorid versetzte: den blau-

<sup>1)</sup> Jahresbericht für Chemie 1851; Ann. d. Chem. 1851.

grünen Niederschlag von colloïdalem Berlinerblau liess man sich absetzen, und die überstehende Flüssigkeit wurde abgossen. Dieselbe war braun, färbte sich mit Eisenchlorid noch dunkler, lieferte aber mit Ferrosulfatlösung einen schweren reinblauen Niederschlag von Berlinerblau. — Die Bildung einer Nitroprussidverbindung konnte man dagegen nicht nachweisen.

### 3. Anwendung der Schäffer'schen Reaction zur Darstellung des Stickoxyds als Präparat.

Die Leichtigkeit, womit bei dieser Reaction das Stickoxyd sich bildet, macht es möglich, in bequemer Weise eine Quantität jenes Gases darzustellen. Zu diesem Zwecke füllte ich einen kleinen Gas-



behälter mit gesättigter Chlornatrium-Lösung. Dann wurde die Röhre *ab* umgedreht und der Hahn *c* geöffnet. An *e* befestigte man einen Trichter und liess, nachdem der Hahn *d* geöffnet war, hintereinander starke Ferrocyankalium-Lösung, Essigsäure und Nitrit-Lösung in den Behälter hineinfließen. Die Menge des Nitrits wurde so gewählt, dass der Behälter nahezu mit Stickoxyd gefüllt werden konnte. Die Einwirkung tritt unmittelbar ein, und indem die reagirenden Flüssigkeiten auf der schweren Chlornatrium-Lösung schwimmen, wird letztere

allmählich vom Gase verdrängt. Mit 1 g Kaliumnitrit kann man in kurzer Zeit etwa 200 ccm eines Gases herstellen, das von Ferrosulfatlösung vollständig absorbiert wird und somit als völlig rein zu betrachten ist. Es empfiehlt sich, den Behälter während der Reaction in horizontaler Lage öfters kräftig zu schütteln.

Wenn man einen Strom von Stickoxydgas bekommen will, so kann man denselben herstellen, indem man in einen Essigsäure enthaltenden Kolben aus einem Scheidetrichter ein Gemisch von Ferrocyankalium- und Nitrit-Lösung hineinfließen lässt. Auch hier ist kräftiges Schütteln unentbehrlich, und deshalb mag in dieser Hinsicht vielleicht die Darstellungsweise, welche von Emich<sup>1)</sup> erfunden ist, der oben beschriebenen vorzuziehen sein.

### 4. Qualitative Anwendung der Schäffer'schen Reaction. Unterscheidung von salpetriger Säure und Salpetersäure in mässigen Concentrationen.

Wie gesagt, hat schon Schäffer in den fünfziger Jahren gezeigt, dass auch in äusserst verdünnter Nitrit-Lösung Ferrocyankalium und

<sup>1)</sup> Monatshefte f. Chem. 1892; 13, 73.

Essigsäure eine intensive Gelbfärbung hervorrufen. Es versteht sich, dass die Löslichkeit des Stickoxydes eine gewisse Concentration der Nitrit-Lösung erfordert, damit Gasentbindung eintritt. Diese Löslichkeit ist ziemlich gross; für reines Wasser beträgt sie etwa fünf Volumprocente <sup>1)</sup>; in der Flüssigkeit, wie die benutzten Reagentien sie erzeugen, scheint sie ein wenig grösser zu sein <sup>2)</sup>; doch ist die Gelbfärbung noch immer sehr intensiv, wenn eine Gasentbindung nicht constatirt werden kann. Nach meinen Versuchen wird noch eine momentane, wenn auch schwache Gasentwicklung beobachtet, wenn das Gesamtvolum von Nitrit-Lösung, Ferrocyankalium und Essigsäure 20 ccm beträgt und etwa 4 mg Kaliumnitrit enthält. Die halbe Quantität Kaliumnitrit offenbart sich, ausser durch die Gelbfärbung, durch Gasbläschen, welche nach einer Stunde an der Glaswand sich abgesetzt haben. Es ist also klar, dass, indem die Stickoxyd-Entwicklung nicht die salpetrige Säure anzeigen kann, wenn dieselbe nur in Spuren da ist, wie in den natürlichen Gewässern, sie ein schönes Reagens liefert für grössere Quantitäten, indem die Gegenwart von Nitraten ganz ohne Einfluss auf die Nitrit-Reaction ist. Die Stickoxydentwicklung bietet also ein sehr schönes Mittel dar, um bei nicht zu geringer Concentration die Nitrite in der Kälte neben Nitraten qualitativ nachzuweisen.

#### 5. Quantitative Anwendung der Schäffer'schen Reaction.

Es giebt eine Menge Methoden zur Bestimmung von salpetriger Säure und Nitriten, von denen ich nur die Permanganatmethode von Péan de St. Gilles hervorheben will, denn die anderen, wenn sie auch gute Resultate geben, stehen der Schäffer'schen Reaction entweder in Einfachheit der Ausführung oder der erforderlichen Reagentien nach. Die Schäffer'sche Reaction bietet nämlich ein sehr einfaches Mittel, um Nitrite in Lösungen zu bestimmen, welche nicht zu verdünnt sind, und hat noch einen Vortheil über die Permanganatmethode. Denn letztere ist zwar sehr schön, jedoch nur, wenn man, wie der Autor selbst es beschrieben hat <sup>3)</sup>, bei grosser Verdünnung arbeitet und indem man Chamäleonlösung in Ueberschuss zusetzt und mit Ferrolösung zurücktitrirt. Wenn man so arbeitet, braucht man aber zwei Titrirflüssigkeiten, und titrirt man nur mit Permanganat allein bis zur bleibenden Rosafärbung, so begegnet man dem Uebelstand, dass die letzten Tropfen so langsam verschwinden, dass man oft im Ungewissen ist, ob die Reaction beendet ist oder nicht <sup>4)</sup>.

Die Schäffer'sche Reaction gestattet ein rasches gasometrisches Verfahren, indem man das Stickoxyd misst, welches durch die Ein-

<sup>1)</sup> L. Winkler, Zeitschr. für physik. Chem. 9, 173.

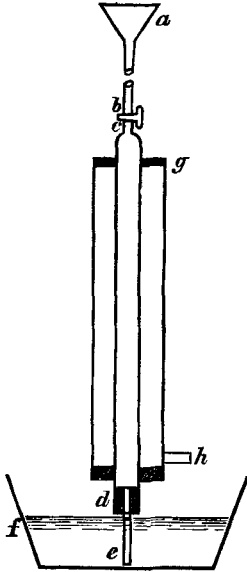
<sup>2)</sup> Wenigstens wenn das Gas in der Flüssigkeit entsteht.

<sup>3)</sup> Jahresb. f. Chem. 1858, S. 581.

<sup>4)</sup> Vergl. ebendas. S. 583. Siehe auch Kubel-Tiemann, 3. Aufl., S. 154.

wirkung von Ferrocyanid und Essigsäure in Freiheit gesetzt wird. Es ist nicht nöthig, über Quecksilber zu arbeiten; eine starke Ferrocyanid-Lösung genügt zu dem Zwecke.

Ich bekam gute Resultate mit folgendem Verfahren.



Ich benutze ein Eudiometer mit Glashahn, wie nebenstehende Zeichnung es vorstellt. Dieser wird geschlossen, der Theil *cde* mit der Ferrocyanidlösung<sup>1)</sup> angefüllt und das Ganze in eine mit derselben Flüssigkeit versehene Wanne eingestellt. Die Nitritlösung, deren Menge nach einem Vorversuche in gewünschter Grösse gewählt wird<sup>2)</sup>, lässt man durch den Trichter *a* in das Eudiometer hineinfließen; man spült mit geringen Mengen Wasser, dann mit Essigsäure und endlich mit einigen ccm starker Ferrocyanidlösung nach. Letztere Flüssigkeit fällt durch die Lösung von Nitrit und Essigsäure hindurch und so erzielt man die Mischung der reagirenden Körper. Die reagirenden Flüssigkeiten schwimmen sämmtlich auf der starken Ferrocyanidlösung, und jene wird von dem sofort sich entbindenden Gase nach unten

abgedrückt. Wenn die Gasentwicklung anfängt langsamer vor sich zu gehen, soll man während etwa 20 Minuten den Apparat heftig nach links und nach rechts schütteln, ohne ihn aus der Wanne zu nehmen. Wenn das Flüssigkeitsniveau nicht mehr herabsinkt, lässt man durch *a* langsam so viel Wasser hineinfließen, dass die schwere Ferrocyanidlösung fast vollständig aus dem Eudiometer verdrängt ist. Dann schliesst man bei *e* mit dem Daumen, nimmt den Apparat aus der Wanne, schüttelt ihn einige Zeit kräftig in verticaler Richtung, stellt ihn wieder in die Wanne, lässt Wasser durch die gläserne Hülle strömen, bestimmt seine Temperatur und liest das Stickoxydvolum nach einiger Zeit ab. Das ganze Experiment ist in weniger als einer Stunde beendet.

Wenn man so arbeitet, hat man am Ende im Eudiometer eine Flüssigkeit, welche von Wasser nicht sehr verschieden ist, und deren Löslichkeitscoefficient für Stickoxyd mit dem des reinen Wassers gleich gesetzt werden kann. Man soll das abgelesene Gasvolum corrigiren für Temperatur, Druck, Wasserdampfspannung, die Höhe der Wasser-

<sup>1)</sup> Die benutzte Lösung war ungefähr 14 pCt. stark.

<sup>2)</sup> Die Menge war so ausgewählt, dass das Stickoxyd etwa 20 ccm einnahm, indem das Eudiometer circa 57 ccm enthielt.

columnne im Eudiometer und nach beendeter Rechnung fünf Volumprocente der am Ende im Eudiometer befindlichen Wassermenge dem Resultate der Rechnung hinzufügen.

Mehrere Versuche, in der beschriebenen Weise ausgeführt, ergaben Resultate, welche untereinander und auch mit den nach dem Verfahren von Péan de St. Gilles erzielten Ergebnissen vollkommen übereinstimmten. Ich glaube also das gasometrische Verfahren empfehlen zu können für den Fall, dass titrirte Flüssigkeiten nicht vorhanden sind.

#### 6. Anwendung der Schäffer'schen Reaction zur Untersuchung des natürlichen Wassers.

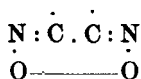
Mit dem Studium dieser Anwendung bin ich noch jetzt beschäftigt und hoffe ich bald in der Lage zu sein, über dieselbe zu berichten.

Amsterdam, Universitätslaboratorium, 26. Februar 1893.

#### 114. Angelo Angeli: Ueber die Oxydationsproducte einiger, die Gruppe $C_2N_2O_2$ enthaltenden Substanzen.

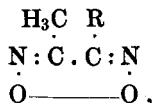
(Eingegangen am 8. März; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Die Oximhyperoxyde können als Abkömmlinge des sechsgliedrigen Ringes<sup>1)</sup>



betrachtet werden, welcher, wie ich im Nachstehenden zeigen werde, in manchen Fällen beständiger als der Benzolring sich erweist.

Ich habe nämlich gefunden, dass einige fettaromatische Hyperoxyde der allgemeinen Formel



wie z. B. diejenigen, welche sich von Isosafrol, Bromisafrol, Nitroisafrol, Isapiol, Nitroisapiol etc. herleiten, bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat bald die entsprechenden aromatischen Carbonsäuren liefern, bald aber, unter geeigneten Bedingungen, in eine und dieselbe Säure übergeführt werden, welche nur durch Zerstörung des aromatischen Restes gebildet werden kann.

<sup>1)</sup> Ich enthalte mich vor der Hand, einen besonderen Namen für diese Atomgruppierung vorzuschlagen, da auf dem internationalen Congress zu Genf keine Beschlüsse bezüglich der Nomenclatur der gemischten Ringverbindungen gefasst worden sind.