

dessen auf 212° gestiegen ist. Das Jodopseudocumol ist in Aether und Benzol unlöslich, in Chloroform ist es sehr schwer löslich und scheidet sich aus solcher Lösung in Form feiner, geschlängelter Nadelchen oder Fädchen aus. Heisse alkoholische Lösungen dieser Verbindung erstarren beim Erkalten zu durchsichtigen Gallerten von solcher Consistenz, dass man die Gefässe, worin sie sich befinden, umdrehen kann, ohne dass Flüssigkeiten ablaufen. Nach dem vollständigen Verjagen des Alkohols hinterbleiben weissliche Massen zurück.

Beim Titiren des bei 212° ohne Knall verpuffenden Jodopseudocumols wurden 11.69 pCt. statt 11.51 pCt. Sauerstoff gefunden.

Um die im Vorstehenden besprochenen Körper mit ihren hauptsächlichsten Eigenschaften rasch überblicken zu können, gebe ich folgende Tabelle:

Verbindung	Farbe	Form	Zersetzungspunkt
$C_6H_2(CH_3)_3JCl_2$. .	gelb	Pulver oder Prismen	$67-68^{\circ}$
$C_6H_2(CH_3)_3JO$. . .	hellgelb	amorph	Schmp. d. bereits umgesetzten Subst. geg. 171°
$C_6H_2(CH_3)_3JO_2$. .	weiss	weiche Nadelchen oder Fädchen	Explosionspunkt 212° .

358. F. W. Küster: Zur jodometrischen Bestimmung von β -Naphtol.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut zu Marburg a. L.]

(Eingegangen am 4. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. C. Friedheim.)

In diesen Berichten (23, 2754) beschrieben vor einigen Jahren J. Messinger und G. Vortmann ein Verfahren, das gestatten sollte, ausser anderen Phenolen auch das β -Naphtol in alkalischer Lösung jodometrisch scharf zu bestimmen. Bei einem Versuch, die fragliche Methode zu benutzen¹⁾, stiess ich aber auf unerwartete Schwierigkeiten, und ich erhielt Resultate, welche mit den aus guten Gründen zu erwartenden nicht recht in Einklang zu bringen waren. Ich ging deshalb zur Prüfung der Methode über.

0.2910 g sorgfältigst gereinigtes und frisch im Vacuum destillirtes β -Naphtol wurden in 3 ccm 3.6fach normaler Natronlauge (also etwa 5 NaOH auf 1 $C_{10}H_7OH$) gelöst und mit Wasser auf 300 ccm aufgefüllt. Von dieser Lösung wurden wechselnde Mengen nach der l. c.

¹⁾ Für andere Phenole, als β -Naphtol, habe ich die Methode nicht anzuwenden versucht.

gegebenen Vorschrift bei 60° mit $\frac{1}{10}$ n-Jodlösung versetzt und nach dem Abkühlen und Ansäuern mit etwa $\frac{1}{20}$ n-Thiosulfatlösung zurücktitirt. Die Resultate ergeben sich aus der folgenden Zusammenstellung:

Versuchsreihe 1.

No.	β -Naphтол ccm	$\frac{1}{10}$ n-Jod ccm	Thiosulfat ccm	β -Naphтол		gef.: ang. mal 100
				gef.	ang.	
0	—	10	20.26	—	—	—
1	10	10	15.75	0.0107	0.0097	110.4
2	20	10	11.17	0.0216	0.0194	111.1
3	25	10	8.40	0.0281	0.0242	116.1
4	50	20	16.55	0.0569	0.0485	117.1
5	75	30	23.00	0.0896	0.0727	123.2
6	100	40	32.67	0.1148	0.0970	118.2

Es wurde also stets bedeutend mehr β -Naphтол gefunden als wirklich angewendet worden war, und zwar schwankt das Verhältniss der gefundenen zu der angewendeten Menge innerhalb ziemlich weiter Grenzen, wie die letzte Spalte (gef.: ang.) mal 100 zeigt. Es folgt hieraus, dass der Wirkungswerth von Jod gegen β -Naphтол ein veränderlicher, von Concentrationsverhältnissen abhängiger ist. Dies wurde auch vollständig bestätigt durch die

Versuchsreihe 2¹⁾.

No.	β -Naphтол g	$\frac{1}{10}$ n-Jod ccm	Thiosulfatlösung			β -Naphтол gefunden
			Verbrauch	Δ gegen 0	Δ für 0.01 g β -Naphтол	
0	—	25	50.15	—	—	—
1	0.0102	»	44.15	6.00	5.88	0.0102
2	0.0300	»	34.87	15.28	5.09	0.0305
3	0.0414	»	30.36	19.79	4.78	0.0413
4	0.0430	»	29.64	20.51	4.77	0.0431
5	0.0719	»	18.79	31.36	4.36	0.0716
6	0.0812	»	15.47	34.68	4.27	0.0811

Die in Spalte 2 angegebenen Mengen β -Naphтол wurden in je 0.6 ccm Natronlauge (3.6fach normal) und 100 ccm Wasser gelöst, bei 60° mit 25 ccm $\frac{1}{10}$ n-Jodlösung versetzt und nach dem Abkühlen und Ansäuern mit etwa $\frac{1}{20}$ n-Thiosulfatlösung zurücktitirt. Wie die vorletzte Spalte zeigt, ist der Minderverbrauch Δ an Thiosulfatlösung für je 0.01 g angewandten β -Naphтоls durchaus nicht constant, sondern in hohem Grade von der Concentration der β -Naphтолösung abhängig. Dass Messinger und Vortmann gerade immer 3 Atome Jod auf 1 Mol. β -Naphтол verbrauchten, war also lediglich Zufall;

¹⁾ Ueber die letzte Spalte vergleiche weiter unten.

wohl aber muss hervorgehoben werden, dass man immer sehr gut mit einander stimmende Resultate erhält, so lange man mit nahe gleichbleibenden Concentrationen arbeitet, wie jene Forscher es ja auch wirklich thaten.

Mir lag nun aber daran, das β -Naphthol in äusserst verdünnten, sehr verschieden concentrirten, wässrigen Lösungen zu bestimmen, die im Liter nur 0.01 bis 0.5 g Substanz enthielten, und es gelang mir auf dem von Messinger und Vortmann eingeschlagenen Wege trotz des wechselnden Wirkungswerthes von Jod gegen β -Naphthol letzteres in je 100 ccm seiner verdünntesten Lösungen bis auf wenige Zehntel-Milligramme sicher zu ermitteln.

Um mein Ziel zu erreichen, arbeitete ich noch mehrere Versuchsreihen ähnlich wie die vorige durch, stellte die Resultate graphisch dar und gelangte von der ausgeglichenen Curve zu der folgenden Interpolationstabelle, welche direct den Minderverbrauch an Thiosulfatlösung in Beziehung setzt zu dem gefundenen β -Naphthol, bei jedesmaliger Anwendung von 100 ccm Lösung des letzteren, 0.6 ccm Natronlauge (3.6 fach normal) und 25 ccm $\frac{1}{10}$ Jodlösung. Der Verlauf der Differenzen Δ zeigt, wie regelmässig sich der Wirkungswerth des Jods mit der Concentration ändert.

Tabelle zur Berechnung des gefundenen β -Naphthols aus dem Minderverbrauch an Thiosulfatlösung.

Thio- sulfat ccm	β -Naphthol g	Δ $\frac{1}{10}$ mg	Thio- sulfat ccm	β -Naphthol g	Δ $\frac{1}{10}$ mg	Thio- sulfat ccm	β -Naphthol g	Δ $\frac{1}{10}$ mg
0	0.0000	13	12	0.0231	22	24	0.0519	26
1	13	15	13	253	23	25	544	26
2	28	17	14	276	23	26	570	26
3	45	18	15	299	23	27	596	27
4	63	19	16	322	24	28	623	27
5	82	20	17	346	24	29	649	27
6	102	21	18	370	24	30	675	28
7	123	21	19	394	24	31	701	28
8	144	21	20	418	25	32	729	28
9	165	22	21	443	25	33	756	29
10	187	22	22	468	25	34	783	29
11	209	22	23	494	25	35	812	—

Mit Hilfe dieser Tabelle habe ich nun die in Versuchsreihe 2 angewendeten Mengen β -Naphthol rückwärts berechnet und in der letzten Spalte jener Reihe aufgeführt. Die Uebereinstimmung der gefundenen mit den wirklich angewendeten Mengen ist eine ganz vorzügliche, übrigens ohne Schwierigkeit zu erreichende.

Die Tabelle ist nun noch einer anderen Prüfung unterzogen worden. Von einer bei Zimmertemperatur (19°) gesättigten Lösung von β -Naphthol

in Wasser nahm ich ansteigende Volumina, 10, 20, 30 bis 100 ccm, füllte mit Wasser immer bis auf 100 ccm auf und bestimmte das β -Naphthol wie oben. Das Ergebniss ist zusammengestellt in der folgenden

Versuchsreihe 3.

No.	β -Naphthol ccm	Wasser ccm	Thiosulfat		β -Naphthol gef. g	Verhältniss- zahlen
			Verbrauch	Δ gegen 0		
0	—	100	50.15	—	—	—
1	10	90	46.74	3.41	0.0052	0.98
2	20	80	44.01	6.14	105	1.98
3	30	70	41.41	8.74	160	3.02
4	40	60	39.03	11.12	212	4.00
5	50	50	36.73	13.42	263	4.96
6	60	40	34.43	15.72	316	5.96
7	70	30	32.06	18.09	372	7.01
8	80	20	30.02	20.13	421	7.94
9	90	10	27.64	22.51	481	9.07
10	100	—	25.47	24.68	538	10.14

Wie die letzte Spalte zeigt, stehen die gefundenen Mengen β -Naphthol zu einander sehr nahe in dem verlangten Verhältniss von 1 : 2 : 3 : 4 u. s. w., so dass also die oben gegebene Tabelle sehr wohl den an sie gestellten Anforderungen genügt. Zwei weitere Versuchsreihen gaben übrigens gleich gute Resultate, die Verhältnisszahlen der einen waren 1.02, 2.01, 3.02, 3.97, 4.97, 6.01, 7.02, 7.99, 9.16 und 10.02.

Die von Messinger und Vortmann nach dem Ansäuern und vor der Rückmessung des Jodes vorgeschriebene Filtration wird übrigens, wenigstens beim β -Naphthol, zweckmässig unterlassen; denn die Resultate fallen viel gleichmässiger aus, wenn man nicht filtrirt. Das als flockiger Niederschlag ausfallende jodirte Product schliesst nämlich hartnäckig Jod ein, das sich nur sehr schwer auswaschen lässt. Ich fand es zweckmässiger, nach dem Ansäuern direct mit einem kleinen Ueberschuss von $\frac{1}{20}$ n-Thiosulfatlösung zu versetzen und nach kurzem Stehen mit $\frac{1}{50}$ n-Jod zurückzumessen. Wenn auch der grünliche, in der Flüssigkeit suspendirte Niederschlag die Bildung der blauen Jodstärke etwas weniger scharf hervortreten lässt, so wird man doch, namentlich im durchfallenden Lichte, selten über den Mehr- oder Minderzusatz auch nur eines Tropfens der $\frac{1}{50}$ Jodlösung im Zweifel sein.

Der Wirkungswerth von Jod gegen β -Naphthol ist nun nicht nur von der relativen Concentration des letzteren abhängig, sondern auch die Menge des angewendeten Jods, ganz besonders aber die der Natronlauge beeinflusst ihn in hohem Grade, wie aus besonderen, hier nicht aufgeführten Versuchsreihen hervorgeht. Die schliesslichen Resultate der Titrationen hängen also in nicht vorherzusehender Weise von drei Factoren ab, so dass bei Nichtbeachtung dieser verwickelten

Beziehungen ein unentwirrbares Durcheinander entsteht, das dazu führen könnte, an der Verwerthbarkeit der Einwirkung von Jod auf β -Naphthol für titrimetrische Zwecke überhaupt zu verzweifeln. Aus dem Vorstehenden ist aber ersichtlich, dass sich auch auf Reactionen, die unter verschiedenen Bedingungen quantitativ ganz verschieden verlaufen, sehr wohl unbedingt zuverlässige Titrimethoden gründen lassen, wenn man nur die Mühe nicht scheut, durch systematisches Vorgehen die Abhängigkeit der Resultate von allen Aenderungen der Verhältnisse, die eintreten können, festzulegen.

**359. Johannes Thiele und Arthur Lachman:
Ueber das Nitramid.**

[Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Academie der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 9. Juli.)

Vor Kurzem theilten wir mit¹⁾, dass sich aus dem Urethan durch Salpeterschwefelsäure leicht Nitrourethan, $\text{NO}_2 \cdot \text{NHCOO C}_2\text{H}_5$, gewinnen lässt. Seitdem ist es uns gelungen, dasselbe in Nitramid, $\text{NO}_2 \cdot \text{NH}_2$, überzuführen.

Versetzt man eine concentrirte wässrige Lösung von Nitrourethan oder einem seiner Salze mit stark überschüssiger, concentrirter, methylalkoholischer Kalilösung, so krystallisirt nach kurzem Stehen in Eis nitrocarbaminsaures Kalium, $\text{NO}_2 \cdot \text{NK} \cdot \text{COOK}$, in schönen Blättern aus. Wird dieses Salz in Wasser gelöst, so zerfällt es augenblicklich unter starker Erhitzung in Kaliumcarbonat und Stickoxydul.

Trägt man das Kalisalz dagegen in ein Gemisch von Eis und überschüssiger Schwefelsäure ein, so zerfällt die frei werdende Nitrocarbaminsäure in Nitramid und Kohlensäure. Der mit Ammoniumsulfat gesättigten Lösung wird das Nitramid durch sehr anhaltendes Ausäthern entzogen. Die Auszüge hinterlassen nach dem Verdunsten des Aethers im Luftstrome das Nitramid in schönen, wasserhellen Prismen. Durch Auflösen in Aether und Fällen mit Ligroïn werden glänzende, weiche Blätter erhalten, die bei 72° unter Zersetzung schmelzen. Die geringsten Spuren Feuchtigkeit drücken den Schmelzpunkt sehr stark herab. Nitramid ist schon bei Zimmertemperatur etwas flüchtig, es löst sich leicht in Aether, Alkohol, Wasser, Aceton, schwerer in Benzol, nicht in Ligroïn. Die wässrige Lösung reagirt stark sauer. Nitramid ist äusserst zersetzlich, schon durch Mischen mit CuO , PbCrO_4 , selbst mit Glaspulver, zerfällt es unter starker

¹⁾ Diese Berichte 27, 1519.