

Isonitrokörper verhalten. Auch hier sind meine Abhandlungen also bedeutend früher, als diejenige der HHrn. Hantzsch und Veit, erschienen.

Es sei hier auch hervorgehoben, dass die Methode, mittels der Veränderung der elektrischen Leitfähigkeit Isomerisationen nachzuweisen, — eine Methode, welche in den Händen des Hrn. Hantzsch und seiner Schüler so schöne Resultate gegeben hat, — zuerst von mir in der oben citirten Abhandlung (*Rec. trav. chim.* 14, 129) beschrieben worden ist.

Groningen, 6. October 1900. Universitätslaboratorium.

#### 477. O. Kühling: Ueber eine Methode zur maassanalytischen Bestimmung der phosphorigen Säure.

(Eingegangen am 15. October.)

Phosphorige Säure wird von vielen, selbst schwachen Oxydationsmitteln zu Phosphorsäure oxydirt. Die Umwandlung erfordert jedoch zur Vollendung meist längere Zeit, und das mag der Grund sein, weshalb bisher keine oxydimetrische Methode zur Bestimmung dieser Säure beschrieben worden ist.

Thatsächlich verläuft die Oxydation unter den gewöhnlichen Bedingungen der oxydimetrischen Methode zu träge, um für die titrimetrische Bestimmung in Betracht zu kommen; man kann aber mit Hilfe der Permanganatmethode zum Ziel gelangen, wenn man die Bedingungen in ähnlichem Sinne variirt, wie es Volhard bei seiner Manganbestimmung gethan hat.

Erhitzt man eine wässrige Lösung von phosphoriger Säure mit oder ohne Zusatz von Schwefelsäure, so vollzieht sich die Oxydation selbst bei reichlichen Schwefelsäuremengen unter Abscheidung von Braunstein. Enthält die Lösung aber grössere Schwefelsäuremengen, so geht die Umsetzung ganz wie bei den Volhard'schen Methoden nicht quantitativ im Sinne der unten angegebenen Gleichung vor sich, bei geringen Schwefelsäuremengen setzt sich der Braunsteinniederschlag nicht ab.

Ein einfaches Mittel hilft über den letzteren Uebelstand hinweg. Ich meine, dass das mangelhafte Absetzen der Anwesenheit des bei der Reduction des Permanganats entstehenden Aetzkalis zuzuschreiben ist. Zur Beseitigung des Letzteren kann man sich mit Vortheil des bereits von Volhard angewendeten Zinksulfats bedienen, welches sich mit dem Alkali zu Zinkhydroxyd und Kaliumsulfat umsetzt und, in genügender Menge angewendet, eine vorzügliche Abscheidung des mit Zinkhydroxyd durchsetzten Braunsteins bewirkt.

Die Oxydation der phosphorigen Säure geht auch bei höheren Temperaturen nicht momentan vor sich, sondern erfordert stets längere Zeit. Es ist deshalb zwecklos, die Operation in der Siedehitze vorzunehmen; man arbeitet besser bei Wasserbadtemperatur und zwar um so mehr, als beim Kochen des braunsteinhaltigen Gemisches leicht sehr heftiges Stossen eintritt. Die Beendigung der Reaction lässt sich an der bleibenden Rothfärbung erkennen, die in dem sich rasch klärenden Gemisch ganz scharf zu erkennen ist. Doch darf, da die zur Umsetzung nöthige Zeit in demselben Maasse wächst, in welchem die noch vorhandene Menge unoxydirter phosphoriger Säure einerseits und die zugesetzten Permanganatmengen andererseits abnehmen, die Rothfärbung erst dann als bleibend angesehen werden, wenn sie noch nach wenigstens 10 Minuten fortgesetztem Erwärmen auf siedendem Wasserbade bestehen bleibt. — In den meisten Fällen habe ich es vorgezogen, die zu titirende Lösung von vornherein mit einem nicht zu grossen Ueberschuss von Permanganat zu versetzen. nach vollendeter Oxydation den entstandenen Braunstein abzufiltriren, auszuwaschen und auf jodometrischem Wege zu bestimmen. Vermeidet man hierbei einen grösseren Permanganatüberschuss, verdünnt nach beendeter Reaction und lässt erkalten, so kann man zum Filtriren ein gewöhnliches Filter benutzen, ohne eine Einwirkung der schwachen Permanganatlösung auf die Filtersubstanz befürchten zu müssen. Andernfalls verwendet man Asbestfilter.

Demgemäss verfährt man in folgender Weise: Man bringt die zu titirende Lösung, welche bei meinen Versuchen 0.07—0.32 g phosphorige Säure in 20, bezw. 40 ccm enthielt, in einen Erlenmeyer-Kolben von 250 ccm Inhalt, versetzt bei den geringeren Säuremengen mit 20, bei grösseren mit 40 ccm einer 10-procentigen Lösung von krystallisirtem Zinkvitriol und giebt zu dieser Mischung:

entweder zunächst eine zur vollständigen Oxydation unzureichende Menge einer titrirten Permanganatlösung, erhitzt unter zeitweiligem Schütteln auf dem Wasserbad, bis die Flüssigkeit farblos erscheint, giebt von Neuem Permanganat hinzu, erhitzt wieder und setzt diese Behandlung mit zuletzt sehr geringen Permanganatmengen fort, bis die Lösung auch nach 10—15 Minuten langem Erhitzen nicht mehr entfärbt wird,

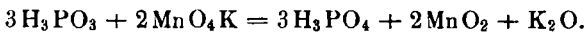
oder man giebt von vornherein einen Ueberschuss von Permanganat hinzu, erhitzt unter zeitweiligem Umschütteln auf dem Wasserbade, kühlt nach vollendeter Oxydation sorgfältig ab, verdünnt mit etwa dem gleichen Volumen Wasser, filtrirt, wäscht den Braunstein sorgfältig aus, bringt ihn mit dem Filter in den gleichfalls wiederholt nachgespülten Erlenmeyer zurück und übergieset ihn hier mit einer angesäuerten Jodkaliumlösung. Beim Schütteln löst sich der Braunstein bereits in der Kälte unter Abscheidung der äquivalenten Jod-

menge. Das ausgeschiedene Jod wird schliesslich mit Thiosulfat titrirt, wobei es zweckmässig ist, zunächst einen Ueberschuss von Thiosulfat zuzugeben und den Letzteren mit Jodlösung zurückzumessen, da das vom Filter aufgesaugte Jod nicht momentan, sondern erst nach einigem Schütteln reducirt wird. — Man kann übrigens auch an Stelle des Braunsteins den abfiltrirten Permanganat-Ueberschuss jodometrisch bestimmen.

Die Operationsdauer (bei Anwendung überschüssigen Permanganats) richtet sich nach der Menge der phosphorigen Säure. Bei Anwendung von 0.08–0.16 g Säure war die Oxydation nach  $\frac{1}{2}$ –1-stündigem Erhitzen beendet, bei 0.3 g Säure erhitzt man besser  $1\frac{1}{2}$  Stunden.

Die Anwesenheit geringer Schwefelsäuremengen beeinträchtigt die Umsetzung nicht, dagegen bewirken Salzsäure und Chloride merkliche Störungen, weshalb die Methode zur Analyse von Sublimatlösungen nicht verwendbar ist.

Die Umsetzung entspricht der Gleichung:



3.82 Theile phosphoriger Säure entsprechen also 2 Molekülen Permanganat, bezw. Braunstein. Ist die Permanganatlösung auf Jod eingestellt ( $2\text{MnO}_4\text{K} = 10\text{J}$ ), so sind bei der directen Titrirung 127 Theile Jod  $\frac{3.82}{10}$  Theilen phosphoriger Säure äquivalent, sodass 1 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.-Jodlösung 0.3.8.2 mg phosphoriger Säure entspricht. — Titrirt man den abgeschiedenen Braunstein, so entspricht (da 2 Moleküle  $\text{MnO}_2$ , 4 Atomen Jod äquivalent sind) jeder Cubicentimeter der  $\frac{1}{10}$ -n.-Thiosulfatlösung  $\frac{3}{4}$ .8.2 mg phosphoriger Säure.

Die zur Untersuchung dienenden Lösungen wurden aus krystallisirter, phosphoriger Säure bereitet; sie enthielten von vornherein geringe Mengen Phosphorsäure.;

a) Je 50 ccm der zur ersten Reihe benutzten Lösung gaben, mit Königswasser oxydirt, 0.2732 g Magnesiumpyrophosphat, ohne vorherige Oxydation 0.0038 g Magnesiumpyrophosphat, woraus sich für 20 ccm ein Gehalt von 0.07894 g  $\text{H}_3\text{PO}_3$  berechnet.

I. 20 ccm dieser Lösung wurden mit 20 ccm einer 10-procentigen Zink-sulfatlösung und unter Erwärmen bis zur bleibenden Röthung mit Permanganat versetzt. Titer der Permanganatlösung: 25 ccm = 34.6 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.-Thiosulfat. Verbraucht wurden:

|                        |              |                                     |
|------------------------|--------------|-------------------------------------|
| 22.85 ccm Permanganat, | entsprechend | 0.07773 g $\text{H}_3\text{PO}_3$ . |
| 22.9 » » »             | »            | 0.07796 » »                         |
| 23.05 » » »            | »            | 0.07848 » »                         |
| 22.9 » » »             | »            | 0.07796 » »                         |

II. 20 ccm Lösung, 20 ccm Zinksulfat und 25 ccm Permanganat wurden  $\frac{1}{2}$ -1 Stunde erhitzt und der Braunstein jodometrisch bestimmt. Dazu wurden verbraucht:

|   |                       |
|---|-----------------------|
| 12.85 ccm $\frac{1}{10}$ -n.-Thiosulfat, entsprechend | 0.07903 g $H_3PO_3$ . |
| 12.9 » » » »  | 0.07934 » »           |
| 12.9 » » » »  | 0.07934 » »           |
| 13.0 » » » »  | 0.07995 » »           |

III. 20 ccm Lösung, 20 ccm Zinksulfat und 20 ccm Permanganat, wie unter II behandelt, aber die abfiltrirte Permanganatmenge jodometrisch bestimmt und von den ursprünglich zugesetzten abgezogen. Verbraucht:

|                                     |                     |
|-------------------------------------|---------------------|
| 22.85 ccm Permanganat, entsprechend | 0.07773 g $H_3PO_3$ |
| 23.1 » » » »                        | 0.07865 » »         |

b) Von der zur zweiten Reihe benutzten stärkeren Lösung gaben je 50 ccm

|                    |                                 |
|--------------------|---------------------------------|
| nach der Oxydation | 0.5385 g Magnesiumpyrophosphat, |
| ohne »             | 0.0075 » »                      |

Demnach sind

|           |                      |
|-----------|----------------------|
| in 20 ccm | 0.1571 g $H_3PO_3$ , |
| » 40 »    | 0.3142 » »           |

enthalten.

1. 20 ccm Lösung, 20 ccm Zinksulfat und überschüssiges Permanganat wurden 1 Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Zum Titriren des abgechiedenen Braunsteins verbraucht:

|  |                      |
|--|----------------------|
| 25.7 ccm $\frac{1}{10}$ -n.-Thiosulfat, entsprechend | 0.1581 g $H_3PO_3$ . |
| 25.6 » » » »   | 0.1574 » »           |
| 25.3 » » » »   | 0.1556 » »           |
| 25.7 » » » »   | 0.1581 » »           |
| 25.7 » » » »   | 0.1581 » »           |

Wurde unter gleichen Bedingungen nur  $\frac{1}{2}$  Stunde erhitzt, so wurden verbraucht:

25.1 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.-Thiosulfat, entsprechend 0.1482 g  $H_3PO_3$ .

40 ccm derselben Lösung, 40 ccm Zinksulfat und überschüssiges Permanganat,  $1\frac{1}{2}$  Stunden erhitzt, verbrauchten zur Titrirung des abgechiedenen Braunsteins:

|  |                      |
|--|----------------------|
| 50.9 ccm $\frac{1}{10}$ -n.-Thiosulfat, entsprechend | 0.3131 g $H_3PO_3$ . |
| 50.9 » » » »   | 0.3131 » »           |

II. 20 ccm Lösung, 20 ccm Zinksulfat bis zur bleibenden Röthung mit Permanganat versetzt. Verbrauchte Permanganatlösung (25 ccm = 35.05 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.-Thiosulfat):

45.7 ccm entsprechend 0.1576 g  $H_3PO_3$ ,

bezw. Permanganatlösung (25 ccm = 17.65 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.-Thiosulfat):

90 ccm entsprechend 0.1563 g  $H_3PO_3$ .

40 ccm Lösung, 40 ccm Zinksulfat verbrauchten Permanganatlösung (20 ccm = 28.7 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.-Thiosulfat):

89 ccm entsprechend 0.3142 g  $H_3PO_3$ .

Dass geringe Mengen Schwefelsäure unschädlich sind, beweisen folgende Analysen:

20 ccm der ersten Lösung, mit 20 ccm Zinksulfat und 5 Tropfen ca. 20-procentiger Schwefelsäure erhitzt, verbrauchten zur Titrirung des abgeschiedenen Braunsteins:

12.7 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.-Thiosulfat, entsprechend 0.07811 g  $\text{H}_3\text{PO}_3$ .

20 ccm der zweiten Lösung, 20 ccm Zinksulfat, 5 Tropfen Schwefelsäure verbrauchten:

25.7 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.-Thiosulfat, entsprechend 0.1581 g  $\text{H}_3\text{PO}_3$ .

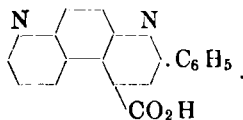
Anorganisches Laboratorium der techn. Hochschule zu Berlin.

**478. C. Willgerodt und Siegfried Jablonski:**  
**Ueber Chino-*p*:*a*-*a*-phenyl- und Chino-*p*:*a*-*a*-methyl-Chinolin- $\gamma$ -**  
**carbonsäure<sup>1)</sup> und Derivate derselben.**

(Eingegangen am 10. October.)

O. Doebner<sup>2)</sup> stellte schon seit dem Jahre 1887 durch directe Combination primärer aromatischer Amine mit Aldehyden und Brenztraubensäure  $\alpha$ -Alkyl- $\gamma$  carbonsäuren der Chinoline dar. — Wir haben die Doebner'sche Synthese auf das *p*-Amidochinolin angewandt und sind so zu Chino-*p*:*a*-*a*-alkylchinolin- $\gamma$ -carbonsäuren gelangt, von denen wir auch Derivate dargestellt haben.

Chino-*p*:*a*-*a*-phenylchinolin- $\gamma$ -carbonsäure,



Zur Darstellung der Chino-*p*:*a*-*a*-phenylchinolin- $\gamma$ -carbonsäure wurden je 33 g *p*-Amidochinolin, gelöst in 500 ccm absolutem Alkohol, langsam mit einer Lösung, bestehend aus 20 g Brenztraubensäure, 24 g Benzaldehyd und 500 ccm absolutem Alkohol, vereinigt und darauf 6 Stunden in einem geräumigen Kolben mit langem Rückflusskühler auf einem Dampfbade erhitzt. — Zur Reinigung wird die aus der Lösung ausfallende Säure so lange mit Alkohol gewaschen, bis derselbe farblos abläuft, darauf führt man sie in ihr Natriumsalz über und fällt aus der heissen, wässrigen Lösung desselben die Chino-*p*:*a*-*a*-phenylchinolin- $\gamma$ -carbonsäure mit Salzsäure aus. So gewonnen, stellt die Säure ein gelbliches mikrokristallinisches Pulver dar, das bei

<sup>1)</sup> Chemiker-Zeitung 24 [1900], No. 29 und No. 41.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 20, 277; Ann. d. Chem. 242 etc.