

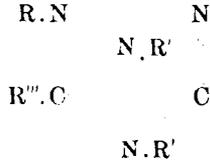
143. M. Busch: Gravimetrische Bestimmung der Salpetersäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Laborat. der Universität Erlangen.]

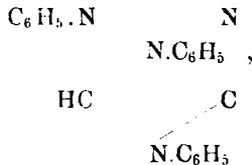
(Eingegangen am 14. Februar 1905.)

Wir ermangeln bisher bekanntlich einer directen Bestimmungsmethode für Salpetersäure, da alle normalen Nitrats von bekannter und constanter Zusammensetzung mehr oder weniger leicht in Wasser löslich sind und infolgedessen eine Fällungsreaction nicht existirt. Dabei besitzt wohl kaum eine andere analytische Bestimmung grössere praktische und wissenschaftliche Bedeutung, und kaum eine andere Säure unterliegt so häufig der Untersuchung in qualitativer und quantitativer Hinsicht, wie gerade die Salpetersäure.

In den vor einiger Zeit von mir aufgefundenen Endiminodihydrotriazolen¹⁾ der allgemeinen Form



bietet sich uns nun eine ganze Gruppe von Basen dar, deren Nitrats durch geringe Löslichkeit in Wasser auffallen, und zwar tritt diese Eigenschaft bei einzelnen Gliedern in solchem Maasse hervor, dass man die Basen direct als Reagens auf Nitrat-Ionen verwenden kann. Als ein glücklicher Umstand ist dabei zu begrüssen, dass von den bisher geprüften Triazolderivaten das schwerst lösliche Nitrat das Diphenyl-endanilo-dihydrotriazol,



bildet, d. h. diejenige Base, die hinsichtlich der Beschaffung des Ausgangsmaterials am leichtesten zugänglich ist. Ausser seiner Schwerlöslichkeit zeigt das genannte Nitrat ferner für die analytische Verwendung so schätzenswerthe physikalische Eigenschaften — hoher Schmelzpunkt, grosse Beständigkeit und ausgezeichnetes Krystallisationsvermögen —, dass ich alsbald Versuche zur Verwerthung des Diphenyl-endanilo-dihydrotriazols in der quantitativen Analyse aufnahm.

Mittlerweile ist nun an der Hand einer ziemlich ausgedehnten Versuchsreihe — zum Theil auch von befreundeten Collegen — fest-

¹⁾ Vergl. die vorhergehende Mittheilung.

gestellt worden, dass die fragliche Base sowohl für den Nachweis wie für die quantitative Bestimmung der Salpetersäure mit gutem Erfolge angewendet werden kann. Mit Rücksicht auf die Einführung in die analytische Praxis habe ich an Stelle der langen wissenschaftlichen Bezeichnung den Namen »Nitron« für die Triazolbase gewählt.

Prüfung auf Nitrat-Ionen mittels Nitron.

Als Reagens verwende man eine 10-procentige Lösung von Nitron¹⁾ in 5-procentiger Essigsäure. 5–6 ccm der zu untersuchenden Flüssigkeit werden mit verdünnter Schwefelsäure (1 Tropfen) angesäuert und 5–6 Tropfen der Nitronlösung hinzugefügt. Bei Gegenwart von Salpetersäure erhält man sofort einen voluminösen, weissen Niederschlag; ist der Gehalt an NO_3 gering, so krystallisirt das Nitronnitrat nach einiger Zeit in glänzenden, feinen Nadelchen aus, und selbst bei einer Verdünnung der Salpetersäure 1:60000 ist der Nachweis noch zu führen; in solchem Falle werden die farblosen, flimmernden Nadelchen des Nitrats nach mehrstündigem Stehen direct oder beim Kippen des Reagensglases an den Gefässwandungen sichtbar. Diese Angaben beziehen sich auf Zimmertemperatur, bei 0° ist der Nachweis noch bei einer Verdünnung 1:80000 möglich. Der Zusatz von Schwefelsäure bewirkt eine bessere Abscheidung des Nitronnitrats, kann aber unterbleiben, falls er für sich schon eine Fällung in der betreffenden Flüssigkeit bedingen sollte.

Leider ist der Eintritt der Reaction nicht eindeutig, da ausser der Salpetersäure noch andere Säuren schwer lösliche Salze mit Nitron bilden, jedoch lassen sich von den in Betracht kommenden Anionen die wichtigeren ohne Schwierigkeit eliminiren bis auf die der Chlorsäure und der Ueberchlorsäure. Im Folgenden sind die Säuren zusammengestellt, welche schwer lösliche Salze mit Nitron bilden, wobei die in Klammern angefügten Zahlen diejenige Concentration der betreffenden Säure angeben, bei welcher eine Fällung durch Nitron nicht mehr erfolgt.

Bromwasserstoff (1:800) kann in bekannter Weise mittels Chlor entfernt werden.

Jodwasserstoff (1:20000) wird am besten durch Jodat (Nitronjodat ist leicht löslich) oxydirt und Jod in bekannter Weise entfernt.

Salpetrige Säure (1:4000) ist durch Hydrazinsulfat (s. unten) zu zerstören.

¹⁾ Nitron wird von der Firma E. Merck in Darmstadt hergestellt; die gelbe Base soll sich in Essigsäure der oben angegebenen Concentration bei gewöhnlicher Temperatur leicht lösen; eventl. ungelöst bleibende Partikelchen filtrirt man ab. Die meist etwas röthlich gefärbte Lösung lässt sich in dunkler Flasche lange Zeit unverändert aufbewahren.

Chromsäure (1:6000) wird zweckmässig durch Hydrazinsulfat reducirt.

Chlorsäure wird bei einer Verdünnung 1:4000, Ueberchlorsäure sogar erst bei einer solchen 1:50000 nicht mehr gefällt.

Von anderen, seltener vorkommenden Säuren wirken störend: Rhodanwasserstoff (1:15000), Ferro- und Ferri-Cyanwasserstoffsäure, sowie Pikrinsäure; das Nitronoxalat, ebenfalls schwer löslich in Wasser, fällt in stark schwefelsaurer Lösung nicht aus.

Quantitative Bestimmung der Salpetersäure.

Bei der Fällung des Nitronnitrats für quantitative Zwecke hat man zunächst darauf zu achten, dass der Niederschlag in gut filtrir- und wasch-barer Form gewonnen wird. Diesen Zweck erreicht man in vollkommener Weise durch Fällen aus heisser Lösung, wobei das Nitrat gleich in glänzenden Nadelchen anschießt, die sich natürlich ausserordentlich glatt filtriren lassen. Da die Löslichkeit des Nitrats in Wasser mit der Temperatur erheblich zunimmt, lässt man die Flüssigkeit zweckmässig in Eiswasser erkalten. Beim Auswaschen des Niederschlages ist ferner der Thatsache Rechnung zu tragen, dass Nitronnitrat in reinem Wasser immer noch eine gewisse Löslichkeit besitzt, man muss demnach einerseits die Menge des Waschwassers auf ein Mindestmaass¹⁾ beschränken und andererseits deshalb von der Verwendung eines Papierfilters absehen. Vorzüglich bewährt sich hier der Neubauer-Tiegel²⁾. Unter Berücksichtigung der eben dargelegten Umstände ergibt sich für die Ausführung der Analyse das folgende einfache Verfahren.

Die Substanz (mit einem Gehalt von ca. 0.1 g Salpetersäure) wird in 80–100 ccm Wasser gelöst, 10 Tropfen verdünnte Schwefelsäure hinzugefügt, nahe zum Sieden erwärmt und die Flüssigkeit mit 10–12 ccm Nitronacetat-Lösung (10-procentige Lösung von Nitron in 5-procentiger Essigsäure) versetzt. Man lässt das Gefäss alsdann $1\frac{1}{2}$ –2 Stunden in Eiswasser stehen, saugt den Niederschlag im Neubauer-Tiegel ab, indem man mit dem Filtrat nachspült und wäscht, nachdem die Flüssigkeit gut abgesaugt, mit 10–12 ccm Eiswasser nach. Das Waschwasser wird in kleinen Portionen aufgegossen, wobei man jedes Mal wartet, bis die Flüssigkeit durch-

¹⁾ Hr. Privatdocent Dr. Gutbier, der sich freundlichst erboten hat, die neue Methode der Salpetersäure-Bestimmungen nach verschiedenen Richtungen hin zu prüfen, hat u. a. auch die von Waschwasser unter verschiedenen Bedingungen aufgenommenen Mengen Nitronnitrat genau festgestellt und wird in Kürze über die Resultate seiner Versuche berichten.

²⁾ Zeitschr. für angew. Chem. 1901, 923.

gesaugt ist. Der Niederschlag¹⁾ wird bei 110° getrocknet, wobei man in $\frac{3}{4}$ Stunden Gewichtsconstanz erreicht.

Die Berechnung erfolgt nach der Formel $C_{20}H_{16}N_4 \cdot HNO_3$, d. h. das gefundene Gewicht an Nitronnitrat $G \times \frac{63}{375}$ ergibt die Menge der vorhandenen Salpetersäure. Das hohe Molekulargewicht des Nitronnitrats bedingt natürlich einen besonderen Vortheil der Methode, da etwa vorkommende Differenzen sich bei der Umrechnung auf Salpetersäure auf $\frac{1}{6}$ reduciren.

Aus einer grösseren Anzahl von Bestimmungen seien in der folgenden Tabelle einige zusammengestellt, die unter verschiedenen Bedingungen ausgeführt wurden. Wenn auch Nitronnitrat bei 0° und überschüssigem Nitron eine sehr geringe Löslichkeit in Wasser besitzt, so mag doch die zum Theil vollkommene Uebereinstimmung der gefundenen Zahlen mit den berechneten einigermaassen auffallen; es scheint hier eine noch nicht aufgeklärte Compensation des zu erwartenden Fehlbetrages stattzufinden.

Nr.	Angewandt KNO ₃ ?	Volumen der Lösung ccm	Angewandte Menge Nitronlösgr. ccm	Gefunden Nitronnitrat	Gefunden HNO ₃	Berechnet HNO ₃	Differenz	Bemerkungen
1	0.1766	80	10	0.6544	0.1099	0.1101	- 0.0002	
2	0.1287	100	12	0.4778	0.0803	0.0803	-	
3	0.1287	100	12	0.4756	0.0799	0.0803	- 0.0004	
4	0.1094	80	15	0.4062	0.0682	0.0682	-	
5	0.1044	100	15	0.3878	0.0651	0.0651	-	
6	0.1144	90	10	0.4241	0.0712	0.0713	- 0.0001	{ Zusatz von 1 g concen. H ₂ SO ₄ . Im Niederschlag keine H ₂ SO ₄
7	0.0895	80	10	0.3345	0.0561	0.0558	+ 0.0003	{ Zusatz von 0.2 g NaCl. Im Niederschlag Cl in Spuren
8	0.0935	170	10	0.344	0.0578	0.0583	- 0.0005	{ Zusatz von 0.2 g NaCl. Niederschlag Cl-frei
9	0.2237	100	10	0.826	0.1387	0.1395	- 0.0008	{ Zusatz von 0.2 g CuSO ₄ . Niederschlag rein
10	0.2194 Ag NO ₃	80	10	0.4862	0.0816	0.0813	+ 0.0003	{ Im Niederschlag Spuren von Ag
11	0.2264 Ag NO ₃	100	10	0.497	0.0835	0.0839	- 0.0004	Niederschlag rein.

¹⁾ Aus dem Nitrat lässt sich das Nitron wiedergewinnen, indem man das Salz mit Ammoniak (nicht Aetzlauge) anschüttelt und die Base mit Chloroform aufnimmt.

²⁾ Sorgfältig gereinigt und getrocknet.

Nachweis und quantitative Bestimmung von Nitrat neben Nitrit mittels Nitron.

Die Bestimmung von Salpetersäure neben salpetriger Säure lässt sich bekanntlich direct nicht ausführen. Es lag nahe, zu diesem Zweck ebenfalls Nitron in Anwendung zu bringen; da jedoch Nitronnitrit in Wasser nicht genügend löslich ist, um die Fällung der Salpetersäure bei Gegenwart von salpetriger Säure vornehmen zu können, so ist man auf die vorherige Entfernung der Letzteren angewiesen. Bei den bisher üblichen Verfahren zur Entfernung oder Zerstörung der salpetrigen Säure wird jedoch stets eine grössere oder geringere Menge derselben in Freiheit gesetzt, wodurch in bekannter Weise die Bildung von Salpetersäure bedingt ist, sodass man bisher geringe Mengen Salpetersäure neben salpetriger Säure überhaupt nicht mit Sicherheit nachzuweisen im Stande ist. Auch bei der von Piccini vorgeschlagenen Modification bei der Zerstörung der salpetrigen Säure mittels Harnstoff konnte stets die Bildung von Salpetersäure mittels Nitron nachgewiesen werden.

Nach mannigfachen Versuchen habe ich schliesslich im Hydrazinsulfat ein Reagens gefunden, mit dessen Hülfe sich das vorliegende Problem in einer praktisch ganz befriedigenden Weise lösen lässt. Da Wasser und Wärme der Bildung von Salpetersäure aus freier salpetriger Säure förderlich sind, so hat man nur darauf zu achten, dass die Umsetzung zwischen Hydrazin und salpetriger Säure sich in concentrirter Lösung ohne erhebliche Temperaturerhöhung und bei stetem Ueberschuss an Hydrazin vollzieht. Unter diesen Bedingungen entsteht Salpetersäure nicht, bzw. nur in so geringen Mengen, dass die Prüfung mit Nitron negativ ausfällt. Nach meinen Beobachtungen lässt sich salpetrige Säure thatsächlich mit keinem der bisher vorgeschlagenen Mittel so schnell und glatt entfernen, und ich glaube deshalb die Anwendung von Hydrazinsulfat beim Nachweis von geringen Mengen Nitrat neben Nitrit allgemein empfehlen zu können. Die Daten der quantitativen Bestimmungen deuten allerdings darauf hin, dass auch bei der neuen Methode die Bildung von Salpetersäure nicht vollkommen ausgeschlossen ist, da sämmtliche Analysen etwas zu hohe Zahlen für Salpetersäure lieferten; die Differenzen sind jedoch so gering, dass sie praktisch kaum in Betracht kommen.

Zur quantitativen — und qualitativen — Bestimmung nimmt man die nitrit- und nitrat-haltige Substanz in wenig Wasser (auf 0.2 g Subst. 5 - 6 ccm Wasser) auf und lässt die Lösung langsam auf feiner pulverisirtes Hydrazinsulfat tropfen, wobei man natürlich in geeigneter Weise Sorge trägt, dass bei der unter lebhaftem Aufschäumen sich vollziehenden Reaction Verluste vermieden werden.

I. 0.0936 g KNO_3 + 0.1 g NaNO_2 wurden in ca. 5 ccm Wasser gelöst und die Flüssigkeit langsam in ein Becherglas auf $\frac{1}{4}$ g fein pulverisirtes und mit Wasser angefeuchtetes Hydrazinsulfat getropft, wobei man das Becherglas in Bewegung hält und mit Leitungswasser kühlt. Nach Beendigung der Stickstoffentwicklung wird das Flüssigkeitsvolumen auf ca. 100 ccm gebracht und alsdann in bekannter Weise heiss mit Nitron gefällt. Gewicht des Nitronnitrats: 0.3497 g.

Ber.: 0.0584. Gef.: 0.0587 g HNO_3 .

II. 0.1242 g KNO_3 + 0.1 g NaNO_2 : 0.4629 g Nitronnitrat.

Ber.: 0.0775. Gef.: 0.0778 g HNO_3 .

Unter anderen Versuchsbedingungen wiesen die Zahlen stets grössere Differenzen auf; von diesen Bestimmungen seien noch zwei angeführt, bei denen das Hydrazinsulfat in die ziemlich concentrirte Lösung der Salzmischung langsam eingetragen wurde. Die Resultate sind hier schon weniger günstig, die Differenz von der wirklich vorhandenen Menge Salpetersäure beträgt etwa das Doppelte wie bei dem oben vorgeschlagenen Verfahren.

I. 0.1004 g KNO_3 + 0.1 g NaNO_2 : 0.3776 g Nitronnitrat.

Ber.: 0.0626. Gef.: 0.0634 g HNO_3 .

II. 0.1221 g KNO_3 + 0.1 g NaNO_2 : 0.4567 g Nitronnitrat.

Ber.: 0.0762. Gef.: 0.0767 g HNO_3 .

Meinem Privatassistenten, Hrn. Dr. G. Mehrrens, bin ich für seine ebenso eifrige wie geschickte Unterstützung bei den vorliegenden Versuchen zu lebhaftem Dank verpflichtet.

144. Carl Neuberg und Max Federer: Ueber *d*-Amyl-phenylhydrazin.

(Aus dem chemischen Laboratorium des Pathologischen Instituts der Universität Berlin.)

[Vorgetragen in der Sitzung vom 28. November 1904.]

(Eingegangen am 14. Februar 1905.)

Zu der in der folgenden Mittheilung beschriebenen Spaltung von racemischen Aldehyden brauchten wir ein bequem zugängliches, optisch actives Hydrazin, dessen Verbindungen voraussichtlich ein gutes Krystallisationsvermögen besitzen; als solches erwies sich das asymmetrische *d*-Amyl-phenylhydrazin, $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix} \text{>CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{NH}_2$.

Actives Amylphenylhydrazin ist bisher nicht bekannt. Das eleganteste Verfahren zur Darstellung asymmetrischer Hydrazine ist das