

ten Rückflusskühler verbunden war. Die Thermometerkugel tauchte in die Flüssigkeit. Sowie diese aus der Kältemischung genommen wurde, begann eine langsame Blasenentwicklung, während das Thermometer sehr allmählich anstieg. Dabei verringerte sich aber trotz Rückflusskühler die Menge der Flüssigkeit zusehends. Zwischen 20 und 21° wurde das Sieden lebhafter, das Thermometer blieb längere Zeit constant. Wir haben deshalb diese Temperatur als Siedepunkt angegeben.

Das spezifische Gewicht des Methylazids wurde zu 0.869  $\left(\begin{smallmatrix} 80 \\ 150 \end{smallmatrix}\right)$  gefunden.

Eine in einem dünnwandigen Glaskölbchen durch einen Quecksilberschluss abgesperrte Menge Methylaziddampf wurde im Metallbade über 500° hinaus erhitzt, ohne dass eine Zersetzung eintrat. Erst als die Glaswände direct mit einer Gasflamme in Berührung kamen, trat heftige Explosion ein. Die Explosionstemperatur liegt also beträchtlich über 500°.

Bei diesen Versuchen hat sich Hr. Dr. Felix Reuthe betheilig, dem auch an dieser Stelle hierfür Anerkennung und Dank ausgesprochen werden sollen.

## 270. P. Jannasch und A. Jahn: Ueber die Reduction der Chlorate, Bromate und Jodate behufs quantitativer Bestimmung ihres Halogengehaltes.

[I. Mittheilung.]

(Eingegangen am 3. April 1905.)

Will man chlorsaures Kalium nach der früher üblichen Methode mit Zink und Essigsäure zu Chlorid reduciren, so stellt sich heraus, dass zu einer quantitativen Chlorbestimmung ziemlich langes Erwärmen mit dem Reductionsgemisch erforderlich ist. So gelang es uns bei Anwendung von 0.5 g Kaliumchlorat, Ueberschuss von metall. Zink und 10 ccm Eisessig erst nach 2½-stündigem Kochen, eine vollständige Reduction des Chlorates zu erzielen.

Nachtheilig bleibt vor allem das Vorhandensein sehr grosser Mengen von Zinkchlorid, lästig das schliessliche Abfiltriren des überschüssigen metall. Zinks. Auch ist zur Verjagung des in der Lösung gebliebenen Wasserstoffes ein vorsichtiges Kochen des Filtrates unter Zusatz von concentrirter Salpetersäure anzurathen, ehe die Lösung mit Silbernitrat gefällt wird, fernerbin die reichliche Menge von Essigsäure in der Flüssigkeit, sowie eine Verunreinigung durch Bleisalz zu beachten.

Obige Misstände waren für uns die Veranlassung, nach vortheilhafteren Reductionsarten der Halogenate zu suchen. Wie aus der nachstehenden, übersichtlichen Zusammenstellung unserer Ergebnisse hervorgeht, sind unsere Bemühungen mit vielfachen Erfolgen belohnt worden, sodass nunmehr für die Analyse der Chlorate, Bromate und Jodate dem Analytiker eine Auswahl von Methoden zur Verfügung steht.

Die ersten Reductionsversuche wurden mit Salpetersäure vorgenommen, in der Erwägung, dass die hierbei frei werdende salpetrige Säure reducirend wirkt<sup>1)</sup>.

Es zeigte sich, dass gewöhnliche concentrirte Salpetersäure auf die Lösungen von chloresäuren und jodsauren Salzen keine Wirkung ausübt; dagegen erfolgt hier bei bromsaurem Kalium in der Wärme eine weitgehende Reduction, welche sich aber unter den gewöhnlichen Verhältnissen quantitativ nur schwierig verwerthen lässt, da sie mit einer gleichzeitigen Bildung von freiem Brom verbunden ist.

Viel günstigere Resultate wurden mit rother, rauchender Salpetersäure erzielt; denn chloresaures und bromsaures Kalium unterlagen dabei einer vollständigen, quantitativen Reduction, jedoch nicht das jodsaure Salz.

Ganz dasselbe Ergebniss war bei Anwendung concentrirter Salpetersäure und Erhitzen unter Druck in einer Bombe zu verzeichnen; wieder gelang eine quantitative Chlor- und Brom-Bestimmung, nicht dagegen eine solche von Jod. Letztere wurde erst erzielt, als wir das jodsaure Kalium nach der Art der organischen Halogenbestimmung mit rother, rauchender Salpetersäure unter Druck erhitzen.

Die reducirende Wirkung der Salpetersäure in den obigen Fällen ist wohl darauf zurückzuführen, dass dieselbe aus dem Chlorat etc. die Halogensäure in Freiheit setzt und diese alsdann die Zersetzung erleidet, was bei der Chlorsäure am leichtesten, bei der Jodsäure dagegen nur schwierig stattfindet.

Als weiteres Reductionsmittel gelangte Wasserstoffsperoxyd in Anwendung. In alkalischer Lösung ist hier eine völlige Reduction nicht möglich, dagegen gelingt eine quantitative Chlorbestimmung bei Chloraten in verdünnter, salpetersaurer Lösung unter gleichzeitiger Beachtung gewisser Vorsichtsmaassregeln vollständig. — Die Reaction ist auch in gleicher Weise bei den Bromaten ausführbar, doch kann die Wirkung mit Sicherheit nicht bloss dem Wasserstoffsperoxyd zugeschrieben werden, da ja, wie erwähnt, Salpetersäure allein schon reducirend wirkt. Gleichzeitig entweicht hierbei schwer zurückzuhaltendes bezw. ausserhalb zu bindendes Brom. Jodsaures Kalium wird von Wasserstoffsperoxyd nicht angegriffen.

<sup>1)</sup> Vergl. auch Toussaint: Liebig's Jahresberichte der Chemie 1866, 799.

Vollkommen umgekehrt verhalten sich aber die drei Halogene gegenüber Hydrazinsulfat: in alkalischer Lösung werden jodsaures und bromsaures Kalium leicht reducirt, während sich das chloresaure Salz nur in ganz geringem Maasse zersetzt.

In ganz eigenartiger Weise verläuft die Reaction mit Hydrazinsulfat in saurer Lösung, wobei eine reichliche Entwicklung von Stickstoffwasserstoff stattfindet.

Ein ähnliches Verhalten wie Hydrazinsulfat weist weiterhin die Ameisensäure auf: jodsaures und bromsaures Salz werden von ihr in einfacher, wässriger Lösung quantitativ reducirt, Chlorate dagegen so gut wie garnicht angegriffen. Bei dem Jodate geht die Reduction sogar bis zur Ausscheidung von metallischem Jod; deshalb ist die quantitative Bestimmung nur unter Anwendung gewisser Vorsichtsmaassregeln möglich.

Aldehyde (zur Anwendung kamen Acetaldehyd sowie Traubenzucker) ergaben weder in essigsaurer, noch salpetersaurer Lösung eine Reduction; indessen gelingt die Bestimmung des Chlors durch Traubenzucker und Essigsäure unter Anwendung von Druck in einer Bombe.

Die günstigsten Resultate ergab schliesslich die Reduction mit Hydroxylaminsulfat. Die Versuche wurden in zweierlei Weise ausgeführt, einmal in saurer und ferner in ammoniakalischer Lösung. Hierbei stellte sich heraus, dass die Reductionswirkung in saurer Lösung bedeutend stärker war als in ammoniakalischer; bei dem Jodate führte sie sogar bis zu metallisch sich abscheidendem Jod. Da eine solche tiefgehende Reduction quantitativ unerwünscht ist, so wird man hier die ammoniakalische Lösung vorziehen. Anders dagegen bei dem Chlorate, wo die Wirkung der letzteren sich als zu schwach erweist; hier muss man die saure Lösung anwenden. Bei Bromaten wirkt freie Salpetersäure schon für sich zu Bromid reducirend, man hat also bei diesen der ammoniakalischen Lösung den Vorzug zu geben.

### *I. Reductionen mit concentrirter oder mit rother, rauchender Salpetersäure.*

#### 1. Chloresaures Kalium.

Gewöhnliche concentrirte Salpetersäure übt auf chloresaures Kalium keinen Einfluss aus, auch nicht in der Wärme. Dies ist aber der Fall, wenn man das Kaliumchlorat unter Druck der Wirkung der Salpetersäure aussetzt.

Die angewandte Substanz wurde zusammen mit ca. 0.4 g Silbernitrat und 2–3 ccm concentrirter Salpetersäure 6 Stunden in einer Bombe bis auf 275° erhitzt.

1. Analyse: 0.2840 g  $\text{KClO}_3$ : 0.3311 g  $\text{AgCl}$  = 28.83 pCt. Cl (Theorie = 28.92).

II. Analyse: 0.2536 g  $\text{KClO}_3$ : 0.2959 g  $\text{AgCl}$  = 28.85 pCt. Cl (Theorie = 28.92).

Weiterhin ist bei Einwirkung rother, rauchender Salpetersäure auf Kaliumchlorat ohne weiteres die Reduction zu Chlorid erreichbar, vorausgesetzt, dass die Säure in überschüssiger, reichlicher Menge zugegen ist.

Bei den drei ersten Analysen, wo uns dieser Umstand noch unbekannt war, fielen in Folge dessen die Resultate zu niedrig aus<sup>1)</sup>.

Analyse I: 0.4448 g  $\text{KClO}_3$  mit 50 ccm Wasser und 26 ccm rother, rauchender Salpetersäure gaben hierbei 0.5253 g  $\text{AgCl}$  = 28.98 pCt. Cl (Theorie = 28.92).

Analyse II: 0.2655 g  $\text{KClO}_3$ : 0.3096 g  $\text{AgCl}$  = 28.83 pCt. Cl (Theorie = 28.92).

## 2. Bromsaures Kalium.

Ganz analoge Versuche wurden nun auch auf das Kaliumbromat ausgedehnt. Dieselben hatten das bemerkenswerthe Resultat, dass hier bereits durch Kochen mit gewöhnlicher concentrirter Salpetersäure eine reducirende Wirkung einsetzte, was sich durch eine deutliche Bromentwickelung kund that.

Bei den folgenden quantitativen Versuchen musste daher das Hauptaugenmerk darauf gerichtet sein, das Entweichen von Brom zu verhindern. Zu diesem Zwecke wurde zunächst auf den Kolben, in welchem die Reaction vor sich geht, ein langer Liebig'scher Kühler mit eingeschliffenem Kühlrohr aufgesetzt, und die Umsetzung wie folgt geleitet:

0.2331 g  $\text{KBrO}_3$  wurden in 25 ccm Wasser gelöst, mit einem guten Ueberschuss (50 ccm) von concentrirter Salpetersäure eine halbe Stunde schwach gekocht, mit Silbernitrat gefällt und die Flüssigkeit dabei stärker verdünnt, was zu niedrige Zahlen gab<sup>2)</sup>.

Die weiteren Versuche liefen darauf hinaus, das Brom aus der Flüssigkeit vollständig zu entfernen und für sich zu absorbiren. Zu diesem Zwecke wurde an das obere Ende des Kühlrohrs ein Péligot-Rohr angeschliffen und in dasselbe zur Absorption des Broms schwach verdünnte Natronlauge gebracht. Um zu vermeiden, dass sich dabei bromsaures Natrium bildet, fügten wir der Natronlauge 30-procentiges Wasserstoffsperoxyd hinzu, das hier in statu nascendi reducirend wirkt. Bei der Ausführung der Analysen wurde das Kaliumbromat jedes Mal in 25 ccm Wasser gelöst und zunächst in dem mit Rückflusskühler und Péligot-Rohr verbundenen Kolben mit 50 ccm concentrirter Salpetersäure gekocht, bis das frei werdende Brom sich in Tröpfchen im Kühlrohr absetzte. Alsdann stellten wir die Wasserkühlung ab und lei-

<sup>1)</sup> Siehe die Resultate der betreffenden Versuche in A. Jahn's Inaug.-Dissertation, Heidelberg 1903, Verlag von Hörning.

<sup>2)</sup> Siehe Jahn's Inaug.-Dissertation a. a. O.

teten allmählich alles Brom in die Vorlage über. Wenn keine Bromdämpfe mehr entweichen, erhitzt man noch einige Zeit mit verstärkter Flamme, da sonst die Flüssigkeit des Péligot-Rohrs zurücksteigt. Schliesslich ist die Vorlageflüssigkeit in einem Becherglase zu sammeln, anzusäuern und mit Silbernitrat zu fällen. Trotz dieser Vorsichtsmaassregel konnte aber eine quantitative Bestimmung nicht erreicht werden, obwohl die Zersetzung an sich quantitativ erfolgt, weil der Entwicklungskolben keine Spur von Brom mehr enthielt. Ein zweites Péligot-Rohr vorzulegen, ist nicht zu empfehlen, weil schon bei einem der Luftdruck gegen Ende der Reaction so gross wird, dass Flüssigkeit davon leicht in den Kühler geräth. Die angestellten Versuche ergaben 0.68—6.07 pCt. zu wenig. Positive Resultate lieferten wiederum die Analysen im Druckrohr.

Analyse I: 0.2190 g  $\text{KBrO}_3$ , in einer Bombe elf Stunden<sup>1)</sup> bis auf  $280^\circ$  mit ca. 0.3 g Silbernitrat und 2—3 ccm concentrirter Salpetersäure erhitzt, gaben 0.2460 g  $\text{AgBr} = 47.80$  pCt. Br (Theorie = 47.85).

Analyse II: 0.2556 g  $\text{KBrO}_3$ : 0.2872 g = 47.82 pCt. Br (Theorie = 47.85).

Es wurden nun auch bei dem Bromate die Versuche mit rother rauchender Salpetersäure angestellt. Durch Behandlung mit derselben und nachheriger Fällung mit Silbernitrat konnten jedoch hier keine quantitativen Brombestimmungen erreicht werden<sup>2)</sup>.

Bei einer neuen Analyse wurde das in Wasser gelöste Kaliumbromat nicht nach einander mit Salpetersäure und Silbernitrat, sondern gleich mit einem Gemenge beider versetzt, zunächst noch ohne Besserung im Resultat.

Da aber unter solchen Verhältnissen eine starke Erwärmung eintritt, so unternahmen wir noch gleichartige Versuche bei sorgfältigster Eiskühlung, welche zu den folgenden, sehr genauen Ergebnissen führten:

Analyse I: 0.2245 g  $\text{KBrO}_3$ , in 25 ccm Wasser gelöst und dann unter Kühlung mit Eiswasser mit einem Gemisch aus 25 ccm rother rauchender Salpetersäure und 10 ccm Silbernitratlösung (1 : 10) versetzt, lieferten 0.2524g  $\text{AgBr} = 47.84$  pCt. Br (Theorie 47.85).

Analyse II: 0.2358 g  $\text{KBrO}_3$ : 0.2659 g  $\text{AgBr} = 47.99$  pCt. Br.

Schliesslich gelang uns die vollständige Zerlegung des Bromats durch rothe rauchende Salpetersäure auch ohne die immerhin etwas umständliche Eiskühlung, indem wir aus der Lösung des Salzes zunächst alles Brom durch Silbernitrat als weisses bromsaurer Silber fällten, welches alsdann durch nachträgliches gelindes Kochen mit rother rauchender Salpetersäure leicht in gelbes Bromsilber übergeführt werden konnte, wie folgende Analysen zeigen:

<sup>1)</sup> 6—9-stündige Erhitzung genügte nicht. Siehe Jahn's Inaug.-Dissertation a. a. O.

<sup>2)</sup> cf. die Resultate in Jahn's Inaug.-Diss. a. a. O.

Analyse I: 0.2302 g  $\text{KBrO}_3$ : 0.2592 g  $\text{AgBr}$  = 47.91 pCt. Br.

Analyse II: 0.2493 g  $\text{KBrO}_3$ : 0.2805 g  $\text{AgBr}$  = 47.85 pCt. Br.

### 3. Jodsaures Kalium.

Schon die qualitativen Versuche ergaben, dass eine Reduction des Jodates durch die gewöhnliche concentrirte Salpetersäure nicht möglich ist, da nach erfolgter Einwirkung bei dem Fällen mit Silbernitrat nur das äusserst beständige Silberjodat aus dem Flüssigkeitsgemisch herausfällt.

Aber auch unter Druck wirkt die gewöhnliche concentrirte Salpetersäure nicht vollkommen reducirend. Der in den Bomben gebildete Niederschlag erwies sich bei näherer Prüfung als ein mehrere Procente Silberjodat enthaltendes Gemenge, welches bei dem Glühen Sauerstoffgas entwickelte.

Ein ähnliches Verhalten zeigte den Jodaten gegenüber die rothe rauchende Salpetersäure.

Die Fehlbeträge beliefen sich je nach der Einwirkungsdauer der Reagentien etc. auf 3.12—20.37 pCt.

Am Ende wurde die Einwirkung der rothen rauchenden Salpetersäure unter gleichzeitiger Anwendung von Druck versucht und erst hier gelang es, die ungeweine Widerstandskraft des Kaliumjodates gegen das Reductionsmittel zu überwinden. Wir erhitzen das Jodat mit Silbernitrat und rother rauchender Salpetersäure in einer Bombe 9 Stunden bis auf  $340^\circ$  erhitzt.

Analyse I: 0.1861 g  $\text{KJO}_3$  zusammen mit 0.3 g  $\text{AgNO}_3$  und 25 ccm rother rauchender Salpetersäure gaben 0.2044 g  $\text{AgJ}$  = 59.34 pCt. J (Theorie = 59.28 pCt.).

Analyse II: 0.2222 g  $\text{KJO}_3$ : 0.2439 g  $\text{AgJ}$  = 59.31 pCt. J.

### II. Reductionen mit Wasserstoffsperoxyd.

Es wurde zuvörderst eine Reihe qualitativer Versuche angestellt, die zeigen sollten, inwieweit das Wasserstoffsperoxyd zur Reduction halogensaurer Salze geeignet sei. In alkalischer Lösung führten dieselben zu keinem positiven Resultat, und in salpetersaurer Lösung zeigte sich besonders das Kaliumjodat als in höchstem Grade widerstandsfähig; dagegen versprachen die Vorproben für das Chlorat, sowie das Bromat eine quantitative Verwendbarkeit. Da jedoch bei dem Bromat die gewöhnliche Salpetersäure an sich schon zur Zersetzung genügt, beschränkten wir unsere Untersuchung nur auf das Chlorat.

Zuerst wurden 0.2514 g  $\text{KClO}_3$  in 50 ccm Wasser gelöst, gut mit Salpetersäure übersättigt und mit 10 ccm 30-procentigem Wasserstoffsperoxyd <sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Conc., chemisch reines, im Vacuum destillirtes Präparat von Merck, Darmstadt.

eine Viertelstunde in einem hohen bedeckten Becherglase gekocht. Sie ergaben 0.780 pCt. zu wenig. Wie vorauszusehen, entweicht also bei dem angestellten Experimente eine beträchtliche Quantität von freiem Chlor. Daraufhin bemühten wir uns, das entweichende Chlor dadurch zu binden, dass wir der Lösung von vornherein Silbernitratlösung hinzugaben, im übrigen aber wie bei dem vorigen Versuche verfahren. Die in dieser Richtung angestellten Versuche hatten Fehlbeträge von 1.69—3.95 pCt.

Da auf diese Weise direct keine quantitativen Resultate erreicht werden konnten, so benutzten wir wieder den weiter oben beschriebenen, mit Rückflusskühler und Péligot-Rohr verbundenen Kolben, wobei es in der That gelang, das entweichende Chlor in der vorgelegten Absorptionsflüssigkeit (Natronlauge und Wasserstoffsperoxyd) vollständig zu binden.

Hierzu lösten wir die Substanz in 50 ccm Wasser unter reichlichem Zusatz von Salpetersäure, worauf die Silbernitratlösung (1 : 2) und das Wasserstoffsperoxyd (10 ccm) hinzukamen. Nach  $\frac{1}{2}$ -stündigem Kochen und Abkühlen wurden die Flüssigkeiten jede für sich im Becherglase vorschriftsmässig mit Silbernitratlösung gefällt und die erhaltenen Niederschläge auf einem gemeinsamen Filter gesammelt u. s. w.

I. Analyse: 0.2475 g  $\text{KClO}_3$ : 0.2888 g  $\text{AgCl}$  = 28.95 pCt. Cl (Theorie = 28.92).

II. Analyse: 0.1997 g  $\text{KClO}_3$ : 0.2344 g  $\text{AgCl}$  = 29.02 pCt. Cl.

Diese Analysen beweisen zur Genüge die vollständige Reducirbarkeit des Kaliumchlorates durch Wasserstoffsperoxyd bei gleichzeitiger Gegenwart von freier Salpetersäure.

### III. Reductionen mit Hydrazinsulfat.

Als weiteres Reducionsmittel für Chlor-, Brom- und Jod-Säure wählten wir nunmehr das Hydrazinsulfat. Die qualitativen Vorversuche, welche zunächst in alkalischer Lösung angestellt wurden, ergaben hier die beachtenswerthe Thatsache, dass die Reducionsfähigkeit mit fallendem Molekulargewicht der halogensauren Salze abnahm, während bei der Einwirkung von concentrirter und rother, rauchender Salpetersäure gerade das umgekehrte Verhältniss stattgefunden hatte, sich also das Chlorat am leichtesten, das Jodat am schwersten reduciren liess. Entsprechend diesen Resultaten wurden die quantitativen Bestimmungen mit dem am leichtesten zu reducirenden Körper, dem Kaliumjodat, begonnen. Auch hier stellten sich zunächst Fehler in den Vorresultaten ein, die später aber durch geeignete Modificationen der methodischen Ausführung vollständig vermieden werden konnten.

#### 1. Jodsäures Kalium.

0.1976 g  $\text{KJO}_3$  wurden mit ca. 2 g Hydrazinsulfat trocken zusammengebracht und mit einem Gemisch aus 20 ccm starker Natronlauge und 40 ccm

Wasser übergossen, wobei unter Gasentwicklung freiwillig die Reduction stattfand. Nach Beendigung derselben und Ansäuern mit Salpetersäure erfolgte die Fällung in der Kälte mit wenig überschüssiger Silbernitratlösung, darauf die Erwärmung der Flüssigkeit, das Absitzenlassen des Niederschlages u. s. f. Es betrug das erhaltene Jodsilber = 0.2160 g, entsprechend 59.06 pCt. Jod, während die Theorie 59.28 pCt. verlangt.

Die genauesten Resultate lieferte schliesslich das folgende Verfahren: Die Substanz wurde trocken mit ca. 2 g Hydrazinsulfat zusammengebracht und darauf mit einem Gemenge von 10 ccm reiner, concentrirter Natronlauge und 90 ccm Wasser übergossen. Nach beendeter Reaction ist stark zu verdünnen, anzusäuern und mit Silbernitratlösung in geringem Ueberschuss zu fällen. Man verabsäume nicht, das Silberjodid auf dem Filter recht anhaltend mit kochendem Wasser zu waschen.

I. Analyse: 0.2179 g  $KJO_3$ : 0.2391 g  $AgJ$  = 59.29 pCt. J (Theorie = 59.28 pCt.).

II. Analyse: 0.2966 g  $KJO_3$ : 0.3255 g  $AgJ$  = 59.29 pCt. J.

## 2. Bromsaures Kalium.

Die Ausführung der folgenden Analysen geschah in derselben Weise, wie oben bei dem Jodate beschrieben ist.

I. Analyse: 0.4058 g  $KBrO_3$ : 0.4552 g  $AgBr$  = 47.74 pCt. Br (Theorie = 47.85).

II. Analyse: 0.7271 g  $KBrO_3$ : 0.8157 g  $AgBr$  = 47.75 pCt. Br.

III. Analyse: 0.8639 g  $KBrO_3$ : 0.9720 g  $AgBr$  = 47.88 pCt. Br.

## 3. Chlorsaures Kalium.

Verfahren wir bei diesem Salze unter denselben Bedingungen wie bei dem Jodate und Bromate, so konnte nur ein Opalisiren der Flüssigkeit bei der nachträglichen Fällung mit Silbernitrat beobachtet werden. Es wurde deshalb die ursprüngliche, natronalkalische Flüssigkeit zunächst eine halbe Stunde gekocht, um die Wirkung des Hydrazinsulfates dadurch zu steigern. Aber auch so war nur eine geringe Reductionswirkung desselben zu erreichen:

(3 ausgeführte Analysen lieferten nur 4.66—9.19 pCt. Cl statt 28.92 pCt.).

Da obige Einwirkung quantitativ versagte, so unternahmen wir noch Versuche mit Hydrazinsulfat und Wasserstoffsperoxyd zusammen in der Erwartung einer Reactionssteigerung. Dies war jedoch nicht der Fall. Wir führten 6 Analysen mit dem Gemenge aus, erhielten aber stets zu niedrige Werthe, gleichviel, in welchem Mengenverhältniss wir die Substanzen anwandten.

Bei einem Theil der Analysen war zunächst das Kaliumchlorid trocken mit Hydrazinsulfat gemischt und dann mit einer alkalischen Lösung von Wasserstoffsperoxyd versetzt worden, bei einem anderen wurde erst eine alkalische Lösung von chlorsaurem Kalium hergestellt und dieser dann Hy-

drazinsulfat und Wasserstoffsperoxyd hinzugegeben; selbst eine längere Erhitzung solcher Mischungen änderte nichts an den Resultaten.

Hieran schlossen sich noch Versuche mit Hydrazinsulfat in saurer Lösung, die aber ebenfalls nur zu negativen Resultaten führten. Die Versuche erfolgten einmal in einem Becherglas und später im Kolben mit Rückflusskühler und Pélégot-Rohr (Natronlauge und Wasserstoffsperoxyd enthaltend). Im letzteren Falle beobachteten wir eine reichliche Bildung von Stickstoffwasserstoffsäure<sup>1)</sup>, was diese Experimente gefahrdrohend gestaltete.

#### IV. Reductionen mit Ameisensäure.

Als weiteres Reduktionsmittel nahmen wir Ameisensäure.

Die zunächst qualitativ angestellten Versuche zeigten, dass bei chlorsaurem Kalium keine Reduction stattfand, dagegen war eine deutliche Einwirkung bei Kaliumbromat zu bemerken. Bei dem Jodate ging die Reduction sogar bis zur Ausscheidung von metallischem Jod.

##### 1. Bromsaures Kalium.

Die Substanz wurde in 100 ccm Wasser gelöst und mit 12 ccm concentrirter Ameisensäure eine halbe Stunde gekocht, die Flüssigkeit darauf abgekühlt, unter Kühlung mit einer reichlichen Menge Salpetersäure<sup>2)</sup> versetzt, mit etwas Wasser verdünnt und endlich mit Silbernitratlösung gefällt. Der Zusatz von Wasser und Silbernitrat musste in der Kälte erfolgen, da sich in der Wärme leicht Silberoxyd bildet.

I. Analyse: 0.2708 g  $\text{KBrO}_3$ : 0.3049 g  $\text{AgBr}$  = 47.92 pCt. Br (Theorie = 47.85).

II. Analyse: 0.2388 g  $\text{KBrO}_3$ : 0.2690 g  $\text{AgBr}$  = 47.94 pCt. Br.

##### 2. Jodsaures Kalium.

Da bei der Einwirkung von Ameisensäure auf Kaliumjodat sich freies Jod entwickelt, so hat hier das Erhitzen am Rückflusskühler zu geschehen. Die ersten Versuche ergaben ein zu niedriges Resultat, wie die folgende Analyse zeigt, bei welcher wir 0.2686 g  $\text{KJ O}_3$ , in 100 ccm Wasser gelöst, zusammen mit 15 ccm Ameisensäure am Rückflusskühler kochten. Sehr bald färbte sich die Flüssigkeit durch freies Jod, das rasch verdampfte und im Rückflusskühler sublimirte. Nach dem Erkalten wurde alles Jod aus dem Kühlrohr

<sup>1)</sup> cf. Sabanejeff, Zeitschr. für anorgan. Chem. 20, 21; Chem. Centralbl. 1899, I, 817. — Den Chlorsilber-Niederschlägen waren nicht unbeträchtliche Mengen von Silberazid in Form lebhaft glänzender Blättchen beigemischt, und explodirten kleine, auf dem Platinblech erhitzte Proben unter starkem Knall. Die Gegenwart von freier Stickstoffwasserstoffsäure in der salpetersauren Flüssigkeit machte sich sofort durch ihren widerwärtigen Geruch und die Hervorrufung von heftigen Kopfschmerzen bemerkbar.

<sup>2)</sup> Es wird so viel Salpetersäure zugesetzt, als erforderlich ist, um bei der Fällung mit Silbernitrat die Ausscheidung von ameisensaurem Silber zu verhindern.

mit der Spritzflasche in den Kolben zurückgespült, die Flüssigkeit mit Salpetersäure übersättigt und mit Silbernitrat gefällt. Das so erhaltene Silberjodid wog 0.2902 g entsprechend 58.38 pCt. J, während die Theorie 59.28 pCt. J verlangt.

Bei den folgenden Analysen wurde nunmehr in der gleichen Weise verfahren, aber nach dem Herunterspülen des Jods aus dem Kühlrohr die durch freies Jod gefärbte Lösung zunächst mit schwefliger Säure eben entfärbt, dann mit Silbernitrat gefällt und am Schluss erst mit Salpetersäure versetzt. Auf diese Weise glückte die quantitative Bestimmung des Jods im Jodat vollkommen.

I. Analyse: 0.2088 g  $\text{KJO}_3$ : 0.2294 g  $\text{AgJ}$  = 59.35 pCt. J (Theorie = 59.28).

II. Analyse: 0.2203 g  $\text{KJO}_3$ : 0.2411 g  $\text{AgJ}$  = 59.11 pCt. J.

### 3. Chlorsaures Kalium.

Da bei unseren qualitativen Proben, wie schon erwähnt, bei dem Chlorate mit Ameisensäure keine ordentliche Reduction vor sich ging (es erfolgte bei dem schliesslichen Zusatz von Silbernitrat nur ein schwaches Opalisiren der Flüssigkeit), so versuchten wir noch, diese im geschlossenen Rohr zu vollenden, allein es entwickelte sich stets ein so starker Druck, dass die Röhren zersprangen, weshalb wir vorläufig auf weitere Modificationen des Verfahrens verzichteten<sup>1)</sup>.

Auf Grund der bei der reducirenden Wirkung der Ameisensäure erzielten Resultate ist es wahrscheinlich möglich, Jod von Brom zu trennen, da bei dem Bromate nicht die geringste Ausscheidung von freiem Brom stattfindet, während sich aus dem Jodate das Jod leicht verflüchtigt. Wir beabsichtigen daher, einige Versuche über diesen Gegenstand anzustellen, worüber wir später berichten wollen.

#### V. Reductionen mit Traubenzucker und Acetaldehyd.

Die qualitativen Versuche lieferten zunächst in essigsaurer Lösung durchweg negative Resultate. Es wurde deshalb salpetersaure Lösung angewandt. Da aber bei dem Bromate, wie früher angegeben, Salpetersäure schon allein wirksam ist, so brauchten die Versuche nur mit dem Jodate und Chlorate angestellt zu werden. Es zeigte sich nun, dass bei dem Jodate durch Behandlung sowohl mit Traubenzucker, wie mit Aldehyd keine Reduction zu erzielen war; in beiden Fällen führte die spätere Fällung mit Silbernitrat zu jodsaurem Silber. Anders dagegen bei dem Chlorate. Hier wurde in beiden Fällen ein Chlorsilberniederschlag erhalten, welcher sich aber in der Folge nicht als quantitativ erwies.

<sup>1)</sup> S. die Versuche in Jahn's Inaug.-Diss. a. a. O.

### 1. Reduction des Kaliumchlorates durch Traubenzucker.

Da die qualitativen Versuche ergeben hatten, dass dabei etwas Chlor entwickelt, so wurde zu den quantitativen Versuchen wieder das am Rückflusskühler angeschliffene, mit Natronlauge und Wasserstoffsperoxyd gefüllte Péligot-Rohr vorgelegt. Die Analysen gestalteten sich wie folgt:

Ca. 0.2 g  $\text{KClO}_3$  wurden in 50 ccm Wasser gelöst und mit 1–3 g Traubenzucker versetzt, dann mit Salpetersäure angesäuert und gekocht, bei einigen Analysen nach vorherigem Zusatz von Silbernitrat. Die Resultate fielen durchweg um mehrere Procente zu niedrig aus.

### 2. Reduction des Kaliumchlorates durch Acetaldehyd.

Die qualitativen Versuche hatten hier ergeben, dass ein sofortiger Zusatz von Salpetersäure und von Silbernitrat erforderlich war; trotzdem wurden schlechtere Resultate als bei der Behandlung mit Traubenzucker erzielt.

### 3. Behandlung des Kaliumchlorates mit Traubenzucker unter Druck.

Da also auf die vorher angegebene Weise weder mit Traubenzucker noch mit Aldehyd eine vollständige Reduction zu erreichen war, so wurde jetzt der Versuch mit Traubenzucker unter Druck wiederholt. In diesem Falle ist jedoch, wie früher angegeben, Salpetersäure allein wirksam. Der Versuch musste daher in essigsaurer Lösung ausgeführt werden.

Bei den Analysen wurde die Substanz in einer Bombe mit einer essigsaurigen Lösung von Traubenzucker und ca. 0.5 g Silbernitrat wenigstens vier Stunden auf  $200^\circ$  erhitzt. Nach der Entleerung der Bombe ist die Flüssigkeit noch mit einer reichlichen Menge Salpetersäure zu versetzen.

I. Analyse: 0.2702 g  $\text{KClO}_3$ : 0.3202 g  $\text{AgCl}$  = 29.30 pCt. Cl (Theorie = 28.92).

Das eine Kleinigkeit zu hohe Resultat ist wahrscheinlich einer zu kurzen, nur zweistündigen Erhitzungsdauer zuzuschreiben.

II. Analyse: 0.2724 g  $\text{KClO}_3$ : 0.3171 g  $\text{AgCl}$  = 28.79 pCt. Cl (Theorie = 28.92).

## VI. Reductionen mit schwefelsaurem Hydroxylamin.

Schliesslich unternahmen wir noch eine Reihe von Reductionsversuchen mit Hydroxylamin. In Anwendung kam schwefelsaures Hydroxylamin.

Es wurden zunächst qualitative Versuche in salpetersaurer, sowie in ammoniakalischer Lösung angestellt. Dieselben hatten folgendes Ergebniss:

#### a) In saurer Lösung.

Aus dem jodsaurigen Kalium wurde durch die hier äusserst energische Reduction sofort metallisches Jod abgeschieden.

Bei dem Bromat fiel der verwandte Versuch aus, weil die freie Salpetersäure an und für sich schon reducirend wirkt.

Bei chlorsaurem Kalium verlief die Reduction mittels schwefelsauren Hydroxylamins vollkommen normal, sodass bei der späteren Ausfällung mit Silbernitrat ein namhafter Niederschlag von Chlorsilber erfolgte.

### b) In ammoniakalischer Lösung.

Bei Zusatz von schwefelsaurem Hydroxylamin zu einer ammoniakalischen Lösung von jodsaurem Kalium begann sofort eine lebhafte Gasentwicklung, die wir gegen Ende durch etwas Erwärmen unterstützten. Alsdann kühlten wir ab und säuerten mit etwas Salpetersäure an. Da sich hierbei die Lösung schwach durch ausgeschiedenes Jod färbte, so wurde zunächst mit etwas schwefeliger Säure entfärbt, dann Silbernitrat und zuletzt ein Ueberschuss von Salpetersäure zugegeben, wodurch ein bedeutender Niederschlag von Jodsilber entstand.

Bei dem Bromate musste nach dem Zusatz von schwefelsaurem Hydroxylamin erwärmt werden, um die Reaction einzuleiten. Dann wurde abgekühlt, mit Salpetersäure angesäuert und am Ende mit Silbernitrat gefällt. Es entstand auch hier ein namhafter Niederschlag von Bromsilber.

Bei chlorsaurem Kalium bildete sich bei der gleichen Behandlung erst nach ca. 12–15-stündigem Stehen mit der nachträglich zugefügten Silberlösung ein ganz geringer Niederschlag, sodass die Einwirkung des Hydroxylamins hier nur eine ganz schwache sein konnte.

## A. Die Analysen in saurer Lösung.

### Kaliumchlorat.

Ca.  $\frac{1}{4}$  g des Salzes wurde in 50 ccm Wasser gelöst, die Lösung mit 5 g schwefelsaurem Hydroxylamin in festem Zustande versetzt, mit einem guten Ueberschuss von Salpetersäure angesäuert und erwärmt, wonach die Umsetzung des gebildeten Chlorides mit Silbernitratlösung erfolgte.

Analyse I: 0.2441 g  $KClO_3$ : 0.2841 g  $AgCl$  = 28.78 pCt. Cl (Theorie = 28.92).

Analyse II: 0.2509 g  $KClO_3$ : 0.2908 g  $AgCl$  = 28.66 pCt. Cl.

Während bei dem Chlorate die Anwendung saurer Lösung am besten zum Ziele führt, ist bei dem Bromate und Jodate die Reduction in ammoniakalischer Lösung am vortheilhaftesten zu wählen.

## B. Die Analysen in ammoniakalischer Lösung.

### 1. Kaliumbromat.

Die Substanz wurde in 50 ccm Wasser gelöst, mit Ammoniak im Ueberschuss versehen, schwefelsaures Hydroxylamin zugesetzt (4–6 g) und im übrigen genau wie früher verfahren.

Analyse I: 0.2282 g  $KBrO_3$ : 0.2563 g  $AgBr$  = 47.80 pCt. Br (Theorie = 47.85).

Analyse II: 0.3033 g  $KBrO_3$ : 0.3405 g  $AgBr$  = 47.78 pCt. Br.

## 2. Kaliumjodat.

Die Substanz wird in der gleichen Weise wie oben behandelt, wobei schon in der Kälte eine reichliche Gasentwicklung vor sich geht. Es ist jetzt nur noch nöthig, die im Gange befindliche Reaction durch Erwärmung der Flüssigkeit zu unterstützen, um einer völligen Zersetzung des Jodates sicher zu sein.

I. Analyse: 0.3985 g  $KJO_3$ ; 0.4376 g  $AgJ = 59.33$  pCt. J (Theorie = 59.38).

II. Analyse: 0.4084 g  $KJO_3$ ; 0.4485 g  $AgJ = 59.34$  pCt. J.

Am Schluss unserer Arbeit möchten wir nicht unerwähnt lassen, dass die für die einzelnen Methoden zu verwendenden Reagentienmengen sehr abhängig sind von der Menge der angewandten Analysesubstanz und dementsprechend gesteigert oder verringert werden müssen.

Desgleichen machen wir darauf aufmerksam, dass man an Stelle des Hydroxylamin- oder Hydrazin-Sulfates unter Umständen vortheilhafter andere Salze derselben, wie das Acetat etc. etc. bezw. direct die freien Basen nehmen wird, zumal wenn man bei der Chlorsilberfällung die gleichzeitige Gegenwart der störend wirkenden Sulfate zu vermeiden hat. Dass man eventuell den decantirten Silberchloridniederschlag mit verdünnter Salpetersäure zur Beseitigung von etwa beigemengtem Silbernitrit besonders auskochen soll, brauchen wir wohl nicht erst extra zu betonen.

Unter Beobachtung der von uns sichergestellten Grundlagen dürfte es dem Geübten und Tüchtigen kaum Schwierigkeiten verursachen, die für Einzelfälle geeigneten Modificationen herauszufinden. Das von uns zuerst erschlossene Arbeitsfeld ist noch zahlreicher Ergänzungen und Erweiterungen fähig; so fehlt noch das Studium der Einwirkung von Persulfaten, die Reduction der Perhalogenate, wie Kaliumchlorat<sup>1)</sup>, und anderes, worüber wir später zu berichten gedenken. —

## Nachtrag.

Von Paul Jannasch.

Zur Wahrung unserer Priorität haben wir noch anzugeben, dass die vorstehende ausführliche Untersuchung bereits in der Zeit vom Mai 1901 bis Juni 1902 angefangen und vollendet wurde<sup>2)</sup>, gegenüber einer

<sup>1)</sup> Ueber die Bestimmung des Chlors im Kaliumperchlorat nach einem Schmelzverfahren (mit Kaliumnitrit) liegt eine erst ganz kürzlich von M. Dittrich und H. Bollenbach publicirte Arbeit vor, diese Berichte 38, 751 [1905].

<sup>2)</sup> Siehe meine im Herbst 1903 erschienene II. Auflage des »Praktischen Leitfadens der Gewichtsanalyse« (Leipzig, Verlag von Veit & Co.), S. 401, und die weiteren kurzen historischen Notizen darin auf S. 131, 142, 438 u. 439.

neuerdings erschienenen Arbeit von Max Schlötter<sup>1)</sup> über die Reduction von Alkali-Jodaten und -Chloraten mit Hydrazinsulfat und einer dieses Gebiet ebenfalls berührenden Mittheilung von U. Roberto und F. Roncali<sup>2)</sup>. Meine Einführung des Hydroxylamins in die quantitative Analyse datirt bereits aus dem Jahre 1893<sup>3)</sup> und diejenige des Hydrazins aus dem Jahre 1898<sup>4)</sup>.

Heidelberg. Universitätslaboratorium, April 1905.

### 271. Julius Tafel und Hermann Stern: Ueber Diaminobernsteinsäureäthylester.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 1. April 1905.)

Vor etwa 18 Jahren hat der eine von uns durch Reduction des Dioxyweinsäurediphenylosazons Diaminobernsteinsäure<sup>5)</sup> dargestellt, und später haben Tafel und Farchy<sup>6)</sup> nachgewiesen, dass dabei die beiden möglichen Stereoisomeren, die racemische und die Meso-Diaminobernsteinsäure gebildet werden.



Seither haben diese Diaminobernsteinsäuren keine Bearbeitung mehr gefunden, was wohl damit zusammenhängt, dass nur bei ganz genauer Einhaltung der früher gegebenen Vorschrift die Darstellung der Säuren Erfolg hat. Wir haben neuerdings aus 100 g käuflichen dioxyweinsäuren Natrium<sup>7)</sup> etwa 120 g zur Reduction brauchbares Osazon erhalten. Die Ausbeute an Diaminobernsteinsäure aus diesem Product hängt wesentlich von der Temperatur bei seiner Darstellung

<sup>1)</sup> Chem. Centralblatt 1904, I, 495.

<sup>2)</sup> Chem. Centralblatt 1904, II, 616.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 26, 1786 [1893].

<sup>4)</sup> Diese Berichte 31, 2377 [1898]; cf. weiter daselbst 33, 631 [1900]; 37, 1980, 2210, 2219, 2441 [1904]; desgl. Erdmann und Makowka, daselbst 2694.

<sup>5)</sup> Diese Berichte 20, 244 [1887]. <sup>6)</sup> Diese Berichte 26, 1980 [1893].

<sup>7)</sup> Die Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen hat uns für diese Untersuchung eine grössere Menge desselben zur Verfügung gestellt, wofür wir ihr bestens danken.