

Einige weitere, im hiesigen Laboratorium ausgeführte Versuche haben gezeigt, dass Stickstoffwasserstoffsäure — allerdings in kleinen Quantitäten — aus Hydrazinsulfat auch mit Hülfe gewisser anderer Oxydationsmittel als Hydroperoxyd erhalten werden kann; mehrere von diesen Agentien sind bereits früher von anderen Autoren und zwar zur quantitativen Bestimmung des Hydrazins verwerthet worden. In einer späteren Mittheilung werde ich über diese Versuche eingehender Bericht erstatten.

Zum Schluss möchte ich Hrn. Prof. L. M. Dennis meinen Dank für das freundliche Interesse aussprechen, das er dieser Arbeit entgegengebracht hat, und ebenso für seine schätzenswerthen Anregungen, durch welche meine Bemühungen wesentlich gefördert worden sind.

Cornell-Universität, März 1905.

313. M. Dittrich und A. Reise: Ueber quantitative Bleibestimmungen durch Persulfate in saurer Lösung.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 12. April 1905.)

Fügt man zu einer Lösung von Bleinitrat eine etwa 10-proc. Lösung von reinem Ammoniumpersulfat, so entsteht sofort ein weisser, krystallinischer Niederschlag, der sich bei längerem Erwärmen auf dem Wasserbade dunkel färbt. Der anfänglich ausfallende, weisse Niederschlag besteht aus Bleisulfat. Dieses verwandelt sich dann bei längerer Einwirkung des Persulfats entweder theilweise in dunkles Bleisuperoxyd um, oder die letzten noch in Lösung befindlichen Bleimengen fallen gleich als Superoxyd aus und färben den Niederschlag dunkel. Eine vollständige Umwandlung des ganzen Niederschlages in Bleisuperoxyd ist aber nicht zu erreichen. Die Fällung ist nach etwa 5 Stunden beendet; der Niederschlag lässt sich mit verdünnter Ammoniumsulfatlösung auswaschen, ohne dass eine Spur Blei in Lösung geht, und nach dem Veraschen unter Zugabe eines Tropfens Schwefelsäure quantitativ in Sulfat überführen. Diese Fällung ist weit bequemer als die übliche durch Schwefelsäure und Alkohol; man braucht nicht erst lange (12 Stunden) stehen zu lassen, auch fällt sowohl das langsame Auswaschen des Niederschlages mit Alkohol wie das Verjagen des letzteren weg. Ebenso wenig findet ein Mitreissen von fremden Metallen, wie verschiedene Versuche zeigten, statt.

Zu den Analysen wurde eine Lösung von Bleinitrat verwendet, welche in je 20 ccm 0.4217 g Pb enthielt, und zwar ergab die Bestimmung nach der Sulfatmethode 0.6181 g $\text{PbSO}_4 = 0.4221$ g Pb, nach der Chromatmethode 0.6579 g $\text{PbCrO}_4 = 0.4214$ g Pb, auf elektrolytischem Wege 0.4217 g Pb, im Mittel also 0.4217 g Pb; nach dem oben angegebenen Verfahren wurden gefunden:

I. 0.6181 g $\text{PbSO}_4 = 0.4221$ g Pb. — II. 0.6178 g $\text{PbSO}_4 = 0.4219$ g Pb.

Weit rascher erfolgt die Fällung bezw. Umwandlung in PbO_2 , wenn der Bleilösung etwas Silbernitrat zugesetzt wird. In diesem Falle ist die Abscheidung schon nach etwa dreistündigem Erhitzen auf einem etwa 80° warmem Wasserbade vollständig; das Auswaschen erfolgt ebenfalls zweckmässig mit etwa 3-proc. Ammoniumsulfatlösung.

Besonders schön erhält man den Niederschlag, wenn man das Bleinitrat in eine etwa 2-proc. Lösung von Persulfat, die eine Spur Silbernitrat enthält und auf etwa 80° erhitzt ist, eintropfen lässt; die Fällung ist dann ebenfalls nach 3 Stunden filtrirfähig.

Beim Uebergiessen mit Salzsäure entwickelt der Niederschlag reichlich Chlor, und in der erhaltenen Lösung lässt sich Sulfat nur in Spuren nachweisen. Eine vollständige Ueberführung in Superoxyd lässt sich jedoch auch bei längerem Erwärmen und weiterer Zugabe von Persulfat nicht durchführen; mit Wasser konnten immer noch nachweisbare Mengen Bleisulfat ausgelaugt werden.

Es wurde versucht, den Gehalt des Niederschlages an PbO_2 auf jodometrischem Wege zu bestimmen; die erhaltenen Werthe schwankten jedoch und gaben ungefähr 30 pCt. PbO_2 , ohne dass es möglich war, auch bei gleichmässiger Darstellung übereinstimmende Zahlen zu erhalten.

Offenbar besteht also der Niederschlag aus einem wechselnden Gemenge von Bleioxyd mit Bleisuperoxyd, denen noch geringe Mengen Bleisulfat beigemischt sind.

Zu den folgenden Analysen wurde eine Lösung von Bleinitrat verwendet, welche in 25 ccm 0.2334 g Pb (nach der Sulfatmethode bestimmt) enthielt. Durch Persulfat bei Gegenwart von Silbernitrat wurde in der gleichen Menge gefunden:

I. 0.3422 g $\text{PbSO}_4 = 0.2337$ g Pb. — II. 0.3421 g $\text{PbSO}_4 = 0.2336$ g Pb.

In einer zweiten Lösung waren vorhanden in 50 ccm 0.3079 g Pb; nach der Persulfatmethode wurden gefunden in:

I. 50 ccm 0.4511 g $\text{PbSO}_4 = 0.3081$ g Pb. — II. 45 ccm 0.4054 g $\text{PbSO}_4 = 0.2769$ g Pb, also in 50 ccm 0.3077 g g Pb. — III. 5 ccm 0.0451 g $\text{PbSO}_4 = 0.0308$ g Pb, also in 50 ccm 0.3080 g Pb.

Bei der oben beschriebenen Reaction verstärkt offenbar, wie auch schon H. Marshall¹⁾ in einzelnen Fällen beobachtete, das Silbersalz

¹⁾ Proc. R. Soc. Edinburgh 23, 163—168.

die Oxydationswirkung der sauren Persulfatlösung; es bildet sich ein Silbersuperoxyd, welches leicht reinen Sauerstoff zur Oxydation des Bleies abgibt und sofort neuen Sauerstoff aus dem Persulfat aufnimmt.

Da die Fällung des Bleies in saurer Lösung erfolgt, so war anzunehmen, dass dieselbe auch zu Trennungen von anderen Metallen zu benutzen ist, ohne dass Blei mitgerissen wird. Wir haben bereits einige derartige Trennungen ausgeführt und hoffen, demnächst darüber berichten zu können.

Heidelberg, Laboratorium von Prof. M. Dittrich.

314. Emil Maass: Ueber die Reduction des Metanicotins mit Natrium und absolutem Alkohol.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 26. April 1905.)

Reducirt man das Metanicotin in der bekannten Weise mit Natrium und absolutem Alkohol, so werden sechs Wasserstoffatome an das Metanicotin addirt. Die Reaction verläuft, wenn man sie im flotten Gang hält, ausserordentlich glatt. Nach Zersetzung des gebildeten Alkoholats durch Wasser gehen kleine Verunreinigungen, die aus nicht vollständig reducirten und leicht zersetzlichen, basischen Producten bestehen, beim Abdestilliren des Alkohols mit diesem über, während die Base zurückbleibt und sich als dunkelbraun gefärbtes Oel auf der Natronlauge abscheidet.

Im Gegensatz zum Metanicotin ist das Hydrirungsproduct im Aether sehr leicht löslich. Daher kann man den vom Alkohol befreiten Rückstand sofort mit Aether ausschütteln und nach Verjagen desselben die Base destilliren. Diese siedet bei 251—252° in der Hauptmenge und geht als eine wasserhelle, ölige Flüssigkeit über; die Ausbeute betrug 82 pCt. hydrirte Base.

$C_{10}H_{20}N_2$. Ber. C 71.43, H 11.93.
Gef. » 71.89, 71.58, » 12.15, 12.10.

Das Hexahydro-metanicotin zeigt das spec. Gewicht 0.944 auf Wasser bei 15° bezogen; es erinnert lebhaft an den Geruch des Piperidins und ist wie das Metanicotin ebenfalls optisch inactiv.

Was nun die Constitution dieses Körpers anbelangt, so sind die Doppelbindungen in dem Pyridinkern gelöst, in dem Pyrrolring dagegen muss eine Doppelbindung ungelöst geblieben sein, eine An-