

Eigenschaften nach, als Carbostyryl oder *Py-2- $\alpha$ -Oxychinolin*,

$C_6H_4 \begin{matrix} CH:CH \\ \swarrow \\ N=C.OH \end{matrix}$ , anzusehen. Der Sicherheit wegen wurde durch

Fällung mit Silbernitrat in ammoniakalischer Lösung noch die charakteristische, von Friedländer und Weinberg<sup>1)</sup> beschriebene Silberverbindung dargestellt; sie löste sich leicht in Ammoniak, krystallisirte daraus in weissen Nadeln und enthielt 42.79 pCt. Ag, während sich für  $C_9H_6ON$ . Ag 42.85 pCt. berechnet.

Ueber die Bedingungen, unter denen sich das Carbostyryl gebildet und abgesetzt hat, kann Näheres nicht angegeben werden, da die beim Verbrennen und Veraschen der Laugen eintretenden Reactionen jedenfalls höchst verwickelte sind; es sei jedoch darauf aufmerksam gemacht, dass die aus den Melassen-Schlempeöfen abziehenden Dämpfe, bezw. die aus ihnen durch Waschen oder Condensiren abzuschleudenden Substanzen, eine wahre Fundgrube der mannigfaltigsten Stickstoffkörper (einfacher, schwefelhaltiger Oxykörper u. s. f.) vorstellen und gründlicher Untersuchung seitens einer Hand, die in der Entwirrung solcher Gemische geübt ist, jedenfalls sehr werth erscheinen.

### 660. A. Binz und W. Sondag: Zur Kenntniss des Natriumhydro-sulfits. III<sup>2)</sup>.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 13. November 1905.)

Natriumhydro-sulfit reagirt, wie der Eine von uns qualitativ festgestellt hat, mit Natriumthiosulfat unter Bildung von Schwefelnatrium. Zur Aufklärung des Reactionsverlaufes mussten in dem uns zur Verfügung stehenden Hydro-sulfitpulver die verschiedenen Verbindungsformen des Schwefels quantitativ bestimmt werden. Derartige Analysen<sup>3)</sup> gehörten bisher zu den schwierigeren, lassen sich aber leicht und exact in folgender Weise ausführen:

0.3005 g Substanz wurden nach Ekker<sup>4)</sup> im Kohlensäurestrom mit Ferricyankalium (80 g im Liter) titirt. Verbraucht 11.4 ccm, ent-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 15, 1422 [1882].

<sup>2)</sup> S. diese Berichte 37, 3519 [1904]; 38, 2051 [1905].

<sup>3)</sup> Bernthsen, Ann. d. Chem. 208, 162 [1881]; Binz und Bertram, Zeitschr. für angew. Chem. 18, 168 [1905].

<sup>4)</sup> Rec. trav. chim. Pays-Bas 13, 36 [1894].

sprechend 80.2 pCt.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  oder 29.52 pCt Hydrosulfitschwefel. Eine Controllbestimmung<sup>1)</sup> ergab 79.8 pCt.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ .

Aus 5.210 g Substanz wurde das Schwefeldioxyd durch Kochen mit Salzsäure und Kohlensäure entfernt. Das vom Schwefel Abfiltrirte gab 0.3520 g Baryumsulfat, entsprechend 0.93 pCt. Sulfatschwefel.

20 g Substanz wurden in 500 ccm 1.7-proc. Natronlauge mit Luft geschüttelt, bis die reducirende Wirkung einer Probe auf essigsäure Indigcarminlösung ausblieb. 100 ccm von den 500 wurden nach W. Feld<sup>2)</sup> mit Magnesiumchlorid neutralisirt und mit Jod-Jodkalium versetzt, bis Stärke sich blau färbte. Das entstandene Tetrathionat gab beim Kochen mit Salzsäure und reinem Aluminiumblech im Kohlen-säurestrom Schwefelwasserstoff, der 16.7 ccm Jodlösung verbrauchte, entsprechend 0.67 pCt. Thiosulfatschwefel.

Aus 10 ccm der mit Luft geschüttelten 500 ccm wurde nach Zerlegung des Thiosulfats mit Quecksilberchlorid (Feld, a. a. O.) die schweflige Säure in  $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung übergetrieben<sup>3)</sup>. Verbraucht 53.6 ccm. Da ein Theil des Hydrosulfits bei der Oxydation unmittelbar Sulfat giebt<sup>4)</sup>, so musste auch Letzteres bestimmt werden. 20 ccm der 500 gaben nach Austreiben des Schwefeldioxyds 0.7930 g Baryumsulfat. Addirt man die Schwefelmengen der beiden letzten Bestimmungen und subtrahirt die Werthe des Hydrosulfit- und Sulfat-Schwefels, so findet man 4.60 pCt. Sulfitschwefel.

Eine Probe des hier analysirten Hydrosulfitpulvers B. A. S. F.<sup>5)</sup>, war bereits 10 Monate früher untersucht worden<sup>6)</sup>. Die Substanz hatte inzwischen über Schwefelsäure im Exsiccator gestanden. Ein Vergleich der Werthe zeigt, dass sie sich in einer Weise gehalten hat<sup>7)</sup>,

<sup>1)</sup> Eine weitere Analyse durch Ausscheidung von Quecksilber aus Jodkalium-Quecksilberjodid, Lösen des Metalles in Jod-Jodkalium — stets bei bekanntem Jodgehalt — und Rücktitration des Jodüberschusses ergab 80.4 pCt. Der Autor dieser Methode (Orloff, Chem. Centralbl. 1905, 1, 692) löst das Quecksilber in alkalischer Jodlösung, was wegen der Möglichkeit der Hypojodit- und Jodat-Bildung gewagt erscheint.

<sup>2)</sup> Die quantitative Bestimmung von Schwefelwasserstoff, schwefliger Säure und Thioschwefelsäure (Chem. Industrie 21, 372, [1898]).

<sup>3)</sup> Die Feld'schen Absorptionsapparate ersetzten wir in jedem Fall durch das einfachere Lunge'sche Kugelrohr für die Jodvorlage und eine darauf folgende Saugflasche für die Thiosulfatvorlage. Die Kohlensäure wurde aus geschmolzener Soda-Pottasche entwickelt.

<sup>4)</sup> J. Meyer, Zeitschr. für anorg. Chem. 34, 56 [1903].

<sup>5)</sup> Bazlen, diese Berichte 38, 1062 [1905].

<sup>6)</sup> Binz und Bertram, a. a. O.

<sup>7)</sup> Vergl. Lumière und Seyewetz, Bull. soc. chim. [3] 33, 931 [1905].

die in Anbetracht der Veränderlichkeit von wässrigem Hydrosulfit überraschend ist:

Schwefel in Form von	December 1904 pCt.	September 1905 pCt.
Hydrosulfit . . . .	32.59	29.52
Sulfit . . . . .	2.06	4.60
Thiosulfat . . . .	0.89	0.67
Sulfat . . . . .	0.52	0.93
	36.06	35.72

Zum Studium der Einwirkung von Natriumthiosulfat auf das so analysirte Hydrosulfitpulver wurden 1.066 g davon mit 2.818 g Thiosulfat (enthaltend 99.3 pCt.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) und 9 g 20-proc. Natronlauge 5 Stunden lang unter Luftausschluss auf 57—62° erwärmt. Nach weiterem zwölfstündigem Stehen ohne Erwärmen wurde mit luftfreiem Wasser auf 100 ccm aufgefüllt.

Die Prüfung mit Indigocarmin ergab Abwesenheit von Hydrosulfit.

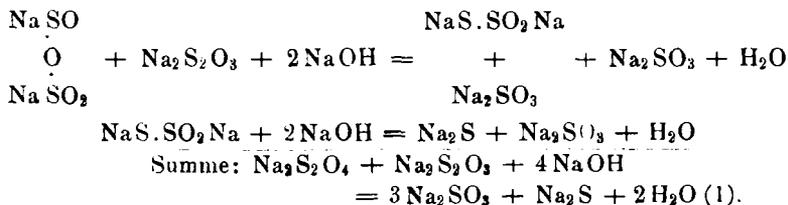
50 ccm enthielten Natriumsulfat im Betrage von 0.0450 g Baryumsulfat.

Zur Bestimmung von Sulfid, Sulfit und Thiosulfat nach Feld wurden 10 ccm mit 20 ccm 25-procentiger Magnesiumchloridlösung versetzt. Der aus dem Magnesiumsulfid ausgetriebene Schwefelwasserstoff verbrauchte 8.1 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung. Nach Zerstörung des Thiosulfats in denselben 10 ccm durch 1.5 g Quecksilberchlorid verbrauchte die durch Salzsäure ausgetriebene, schweflige Säure 28.4 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung. In weiteren, mit Magnesiumchlorid neutralisirten 10 ccm wurde nach genügendem Jod-Jodkalium-Zusatz das entstandene Tetrathionat wie oben angegeben reducirt. Der entwickelte Schwefelwasserstoff entsprach 31.3 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung.

Daraus und aus den Zahlen, die sich bei der Analyse des Hydrosulfits gefunden hatten, berechnet sich folgende Zusammensetzung des Gemisches vor und nach der Reaction:

Schwefel in Form von	Vor der Reaction g	Nach der Reaction g
Hydrosulfit . . . .	0.3148	0.0
Sulfid . . . . .	0.0	0.1298
Sulfit . . . . .	0.0491	0.4552
Thiosulfat . . . .	0.7299	0.5017
Sulfat . . . . .	0.0099	0.0124
	1.1037	1.0991

Den neuerdings<sup>1)</sup> bekannt gewordenen Zerfallreactionen des Hydrosulfits würde nachstehende Auffassung der Thiosulfatwirkung entsprechen:



Sucht man diese Erklärung der Sulfidbildung mit den analytischen Befunden in Einklang zu bringen und legt dabei den für Sulfidschwefel gefundenen Werth zu Grunde, so müssen von den ursprünglich vorhandenen 0.3148 g Hydrosulfitschwefel 0.2596 g nach Gleichung (1) umgesetzt worden sein. Es bleiben 0.0552 g übrig, auf die sich die Gleichung<sup>2)</sup>



anwenden lässt, da Hydrosulfit bekanntlich leicht in diesem Sinne zerfällt. Dieser Zerfall wurde hier zur Nebenreaction<sup>3)</sup>, weil die angewandte Thiosulfatmenge eine grosse war und darum die neue, zu untersuchende Reaction in den Vordergrund treten musste.

Durch Abzug von je  $\frac{0.0552}{2}$  g von dem nach beendeter Reaction gefundenen Sulfit- und Thiosulfat-Schwefel lässt sich die Gleichung (2) rechnerisch ausschalten. Aus den so corrigirten Zahlen ergeben sich folgende Molekularverhältnisse:

		Durch die Reaction			
		verschwunden		entstanden	
Mol.:		Hydrosulfit	Thiosulfat	Sulfit	Sulfid
		1.00	0.99	2.92	1.00

Diese Zahlen stimmen vortrefflich zu Gleichung (1), sodass sie als Ausdruck der Reaction zwischen Hydrosulfit und Thiosulfat

<sup>1)</sup> Reinking, Dehnel und Labhardt, diese Berichte 37, 3549 [1904]. A. Binz, a. a. O., Ueber die Einwirkung des Dimethylsulfats auf Hydrosulfit sind weitere Versuche im Gang.

<sup>2)</sup> Bernthsen, Ann. d. Chem. 208, 161 [1881], vergl. J. Meyer, Zeitschr. für angew. Chem. 34, 156 [1903].

<sup>3)</sup> Eine andere theoretisch mögliche Nebenreaction  $4\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 3\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{S}_5$  (Dammer, Handbuch für anorgan. Chem. 1, 615) kommt nicht in Betracht, da der Sulfatschwefel sich durch die Reaction so gut wie garnicht vermehrt hat.

gelten darf. Demnach nimmt Hydrosulfit aus Thiosulfat, ebenso wie aus Polysulfid<sup>1)</sup>, ein Atom Schwefel in den Sulfoxyl-Complex auf und zerfällt dabei nach vorausgegangener Bildung eines labilen Thiosulfits in Sulfid und Sulfid.

**661. A. E. Tschitschibabin:**

**Ueber die Bildung von unvollständig hydrirten Pyridinen bei der Reaction von Wyschnegradsky-Ladenburg.**

(Eingegangen am 13. November 1905.)

Das Erscheinen der Abhandlung von W. Königs und K. Bernhard (diese Berichte 38, 3042 [1905]) veranlasst mich auf meine vor drei Jahren veröffentlichte Untersuchung<sup>2)</sup>: »Reductionsproducte von  $\alpha$  und  $\gamma$ -Benzylpyridinen« hinzuweisen, welche die Entdeckung der beiden ersten Fälle der Bildung von Tetrahydropyridinen bei der Reduction von Pyridinbasen mit Natrium und Alkohol enthält. Zugleich giebt diese Untersuchung auch die Antwort auf die Frage, welche die genannten Forscher aufwerfen, »ob sich unvollständig hydrirte Pyridinbasen auch noch in anderen Fällen fassen lassen« u. s. w. (l. c. S. 3043).

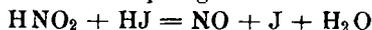
Meine, z. Th. noch nicht veröffentlichten Untersuchungen im Zusammenhange mit den Resultaten von Königs und Bernhardt machen die Voraussetzung wahrscheinlich, dass die Bildung von Tetrahydropyridinen in mehr oder weniger grosser Menge bei der Reaction von Wyschnegradsky-Ladenburg eine allgemeine Erscheinung ist.

**662. Jacob Meisenheimer und Friedrich Heim: Zur Bestimmung der Salpeter- und salpetrigen Säure.**

[Aus dem chem. Laboratorium der Landwirthschaftl. Hochschule zu Berlin.]

(Eingegangen am 14. November 1905.)

Die Reaction zwischen salpetriger Säure und Jodwasserstoff:



findet in der quantitativen Analyse beschränkte Anwendung; gebräuchlich ist nur ein darauf beruhendes, colorimetrisches Verfahren zur Bestimmung der salpetrigen Säure in natürlichen Wässern, bei welchem

<sup>1)</sup> s. die 2. Mittheilung.

<sup>2)</sup> Journ. d. Russ. phys.-chem. Ges. 34, 508. Chem. Centralbl. 1902, II, 597.