

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 Thio-sulfits 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 Tetrahydro-pyridinen 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).

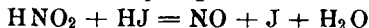
Meine, z. Th. noch nicht veröffentlichten Untersuchungen im Zusammenhange mit den Resultaten von Königs und Bernhardt machen die Voraussetzung wahrscheinlich, dass die Bildung von Tetrahydro-pyridinen in mehr oder weniger grosser Menge bei der Reaction von Wyschnegradsky-Ladenburg eine allgemeine Erscheinung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

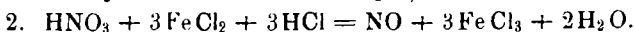
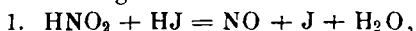
<sup>1)</sup> s. die 2. Mittheilung.

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

aus der Intensität der Blaufärbung durch die entstehende Jodstärke auf die vorhandene Menge salpetriger Säure geschlossen wird.

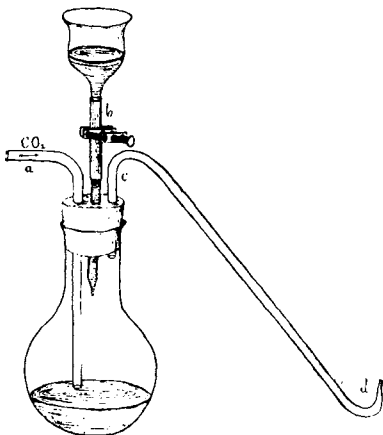
Dagegen hat die von W. Kalman<sup>1)</sup> angegebene Methode einer auf dieselbe Reaction begründeten gasvolumetrischen Bestimmung der salpetrigen Säure durch Messung des gebildeten Volumens Stickoxyd, analog dem Schulze-Tiemann'schen Verfahren zur Bestimmung der Salpetersäure, keinen Eingang in die analytische Praxis gefunden, offenbar wegen der umständlichen, von Kalman benutzten Versuchsanordnung.

Im Folgenden wird ein Verfahren angegeben, welches bequem, schnell und genau salpetrige Säure nach obigem Principe zu ermitteln gestattet und ausserdem zur Bestimmung von Salpeter- und salpetriger Säure nebeneinander sehr geeignet ist. Die Trennung beider Säuren beruht auf der Ueberführung derselben nacheinander in Stickoxyd nach den Gleichungen:



#### Ausführung.

Die schwach alkalische Lösung der Substanz (0.1—0.2 g Nitrit) befindet sich in einem etwa 50 ccm fassenden Rundkölbehen, dessen weiter Hals einen dreifach durchbohrten Gummistopfen trägt (vgl. nebenstehende Figur). Die Spitze *d* taucht in eine mit 12-procentiger Natronlauge gefüllte Wanne. Durch *a* wird ein im Kippischen Apparatentwickelter, durch Waschen mit Kaliumcarbonatlösung von mitgerissener Salzsäure befreiter, luftfreier Kohlensäurestrom eingeleitet, bis alle Luft verdrängt ist (10 Min.). Nachdem man sich hiervon überzeugt hat, verlangsamt man den Kohlensäurestrom, stülpt über die Spitze *d* ein mit Natronlauge obiger Concentration angefülltes Eudiometer, lässt nun durch das Trichterrohr *b*, welches vor Beginn des Versuchs durch Ansaugen bis über die Klemmschraube mit Wasser gefüllt worden ist, 10—15 ccm einer fünfprocentigen Jodkaliumlösung und darauf langsam ebensoviel verdünnte Salzsäure einfließen. Die



<sup>1)</sup> Zeitschr. f. analyt. Chem. 29, 194 [1890].

Stickoxydentwicklung beginnt unter Jodabscheidung sofort; die Reaction wird durch gelindes Erwärmen mit einem Mikrobrenner, schliesslich bis zum eben beginnenden Sieden befördert, und gleichzeitig alles Stickoxyd durch den wieder verstärkten Kohlensäurestrom übergetrieben. Sobald sich das aufgefangene Gasvolumen nicht mehr vermehrt, nimmt man das Eudiometer weg, schüttelt zur Absorption der letzten Kohlensäurereste einmal durch, führt in einen hohen Cylinder mit Wasser über und liest nach 10 Minuten ab.

Ist im Rückstand noch Salpetersäure zu bestimmen, so bringt man über *d* ein neues, mit Natronlauge gefülltes Eudiometer, lässt durch das Trichterrohr *b* 10—20 ccm einer stark salzsauren, concentrirten Eisenchlorürlösung einfließen und verfährt weiter, wie bei der von Spiegel<sup>1)</sup> angegebenen Modification der Schulze-Tiemann'schen Methode.

## Beleganalysen:

No.	Angew. Subst. in g		Gef. NO in ccm aus		pCt. NO aus NaNO <sub>2</sub>		pCt. NO aus KNO <sub>3</sub>	
	NaNO <sub>2</sub>	KNO <sub>3</sub>	NaNO <sub>2</sub>	KNO <sub>3</sub>	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.
1	0.1467	—	50.3 (12.5 <sup>o</sup> , 760 mm)	—	43.36	43.48	—	—
2	0.1171	—	40.4 (13.5 <sup>o</sup> , 760 mm)	—	43.47	43.48	—	—
3	0.1438	—	49.7 (14 <sup>o</sup> , 760 mm)	—	43.42	43.48	—	—
4	—	0.1130	—	27.1 (17 <sup>o</sup> , 757 mm)	—	—	29.62	29.70
5	—	0.1069	—	25.2 (13 <sup>o</sup> , 761 mm)	—	—	29.79	29.70
6	—	0.0887	—	20.9 (13.5 <sup>o</sup> , 761 mm)	—	—	29.69	29.70
7	0.1047	0.1366	36.3 (15.5 <sup>o</sup> , 764 mm)	32.3 (15.5 <sup>o</sup> , 764 mm)	43.50	43.48	29.67	29.70
8	0.0995	0.1623	34.5 (15.5 <sup>o</sup> , 764 mm)	38.4 (15.5 <sup>o</sup> , 764 mm)	43.51	43.48	29.69	29.70
9	0.1566	0.1061	54.4 (15.5 <sup>o</sup> , 763 mm)	24.95 (15.5 <sup>o</sup> , 763 mm)	43.53	43.48	29.47	29.70

Die Vortheile des hier angegebenen Verfahrens scheinen uns darin zu liegen, dass es nur sehr wenig Zeit in Anspruch nimmt — die sämtlichen Operationen inclusive Wägungen und Ablesungen erfordern höchstens 1½ Stunden, wenn man erst einmal den Apparat zu-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 1361 [1890].

sammengebaut hat --, dass es die Bestimmung beider Säuren mit der gleichen Substanzmenge gestattet und schliesslich, dass es beide Säuren direct ermittelt und somit die mit jeder indirecten Methode verbundenen Fehlerquellen vermeidet.

**663. Alfred Stock und Werner Siebert:  
Die Modificationen des Antimons.**

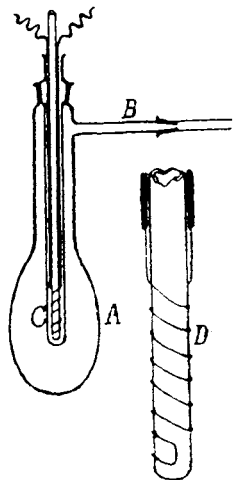
[Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 15. November 1905.)

Wie das Arsen existirt das Antimon in einer gelben, einer schwarzen und einer metallisch-grauen Modification.

Bisher findet sich nur die Letztere in der Literatur beschrieben. Sie ist die beständigste Form, die einzige, die auch in der Natur vorkommt. Ihre Dichte ist 6.7; ihr Schmp.  $632^{\circ}$ <sup>1)</sup>.

Reines, schwarzes Antimon lässt sich nach drei Methoden erhalten, die aber alle nur geringe Mengen darzustellen erlauben: durch Umwandlung aus der gelben Form, durch Einwirkung von Sauerstoff oder Luft auf flüssigen Antimonwasserstoff bei Temperaturen über  $-90^{\circ}$  und durch schnelle Abkühlung der Dämpfe des gewöhnlichen Antimons. Zum letzteren Zweck bedienten wir uns eines Apparates, der dem gleich, in welchem wir früher schwarzes Arsen in gelbes überführten<sup>2)</sup>. Im Inneren des äusseren Gefässes *A* (s. Figur), das durch Rohr *B* mit einer Quecksilberluftpumpe verbunden war, befand sich, durch einen Schliff gehalten, Rohr *C*. Sein unteres Ende konnte durch eine innen angebrachte Heizvorrichtung (ihr unteres Stück ist in *D* in natürlicher Grösse wiedergegeben) erwärmt werden. Diese Heizvorrichtung bestand aus einem Porzellanrohr, auf welches ein 0.25 mm starker Platindraht in der aus



<sup>1)</sup> Als Schmelzpunkt des Antimons ist in der älteren Literatur ca.  $430^{\circ}$  genannt. Hérard (Compt. rend. 107, 420 [1888]) erhielt durch Destillation von Antimon in einem Stickstoffstrom ein graues Pulver, das nach seiner Ansicht eine neue Modification des Antimons darstellte, wie er durch Bestimmung des Schmelzpunktes ( $614^{\circ}$ ) und der Dichte (6.22) bewiesen zu haben meinte. Auch er glaubte der Tradition, dass der Schmelzpunkt des gewöhnlichen Antimons bei ca.  $430^{\circ}$  liege. Die Dichte fand er wohl wegen eines Oxydhaltes des verwendeten Antimons zu gering; auch aus der Analyse geht hervor, dass seine vermeintliche neue Modification Oxyd einschloss.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 37, 4572 [1904].