

1917. van Nostrands Chemical Annual 1907, herausgegeben von J. C. Olsen. London 1907.
7103. Bericht des Deutschen Landwirtschaftsrats an das Reichsamt des Innern betreffend Untersuchungen über die Wirkung des Nahrungsfettes auf die Milchproduktion der Kühe. A) Allgemeiner Bericht. B) Spezialberichte der Versuchsansteller. Berlin 1907.
7104. Deutscher Verein für den Schutz des gewerblichen Eigentums. Vorschläge zur Reform des Patentrechts und des Warenabzeichenrechts. I. und II. Teil. Berlin 1907.

Der Vorsitzende:
S. Gabriel.

Der Schriftführer:
C. Schotten.

Mitteilungen.

566. A. W. Browne und F. F. Shetterly: Über die Oxydation des Hydrazins.

[1. Mitteilung.]

(Eingegangen am 20. Juli 1907).

Im Jahre 1902 zeigte Tanatar¹⁾, daß bei der Behandlung eines molekularen Gemisches von Hydrazinsulfat und Hydroxylaminchlorhydrat mit gewissen oxydierenden Agenzien in saurer Lösung Stickstoffwasserstoffsäure entsteht; 3 Jahre später wurde dann im hiesigen Laboratorium²⁾ der Nachweis erbracht, daß die Säure N_2H auch durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Hydrazinsulfat allein, und zwar bei Gegenwart von freier Schwefelsäure, gewonnen werden kann. Letztere Mitteilung ließ sich dann kurze Zeit darauf³⁾ durch die Beobachtung ergänzen, daß auch eine ganze Reihe anderer Oxydationsmittel in saurer Lösung aus dem Hydrazinsulfat wechselnde Mengen von Stickstoffwasserstoffsäure zu erzeugen vermag. In der vorliegenden Abhandlung findet sich nun die Beschreibung einer größeren Zahl von Versuchen, die den Zweck verfolgen, festzustellen, unter welchen Bedingungen Stickstoffwasserstoffsäure bei der

¹⁾ Diese Berichte 35, 1810—1811 [1902].

²⁾ Browne, diese Berichte 38, 1825—1829 [1905].

³⁾ Browne, Science [2] 22, 81 [1905].

Einwirkung von Ammonium-metavanadat auf Hydrazinsulfat in saurer Lösung zu erhalten ist.

Prüfung der verwendeten Ausgangsmaterialien. Um die Reinheit des von Kahlbaum (Berlin) bezogenen Hydrazinsulfats zu kontrollieren, haben wir in 6 verschiedenen Proben den Schwefelgehalt ermittelt:

Ber. S 24.64. Gef. S 24.57, 24.60, 24.56, 24.59, 24.58, 24.54.

In dem von Merck (Darmstadt) gelieferten Ammonium-metavanadat stellten wir den Vanadengehalt durch Wägen des sich beim Verglühen einer bestimmten Quantität des Präparates bildenden Vanadinpentoxydes fest:

Ber. V 43.67. Gef. V 43.23, 43.18, 43.19, 43.17.

Den in dem Salz vorhandenen Stickstoff bestimmten wir dadurch, daß wir das aus einer bekannten Menge Substanz durch Alkali in Freiheit gesetzte Ammoniak in einen gemessenen Überschuß titrierter Salzsäure hineindestillierten.

Ber. N 11.95. Gef. N 11.84, 11.85.

Herstellung der Lösungen. Es wurden zwei verschieden starke Hydrazinsulfatlösungen angewendet; die eine derselben enthielt 15, die andere 10 g des Salzes im Liter. Die Ammoniummetavanadat-Lösung wurde in jedem einzelnen Fall in der Weise bereitet, daß eine geeignete Menge des Salzes in einem abgemessenen Volumen reiner konzentrierter Schwefelsäure aufgenommen und die Lösung dann nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur mit einer bekannten Quantität Wasser vermischt wurde.

Arbeitsmethode. Ein abgemessenes Volumen der Hydrazinsulfat-Lösung wurde in einen Destillierkolben von ungefähr 1 l Kapazität gebracht. Mit Hilfe eines Scheidetrichters wurde dann ein bekanntes Volumen der Ammoniummetavanadat-Lösung einfließen gelassen. Hiernach wurde ein schwacher Luftstrom durch den Kolben geleitet, um die bei der Reaktion entstehende Stickstoffwasserstoffsäure in den Absorptionsapparat hinüber zu treiben. Dieser Absorptionsapparat bestand im wesentlichen aus einem Erlenmeyer-Kölbchen von 150 ccm Fassungsraum und einer Münckeschen Gaswaschflasche. Das Kölbchen wurde mit einem doppelt durchbohrten Stopfen verschlossen; durch die eine Bohrung ging ein Vorstoß, der einerseits mit dem Kühler in Verbindung stand und mit seinem anderen Ende unter die Oberfläche der absorbierenden Flüssigkeit eintauchte. Nach dem Passieren des Erlenmeyer-Kölbchens strich das Gas noch durch eine zweite Quantität der gleichen Lösung, die sich in der Gaswaschflasche befand.

Die zur Absorption benutzte Flüssigkeit wurde hergestellt durch Zufügen von 2 ccm einer Natriumacetatlösung (die 10 g des Salzes in 100 ccm enthielt) und 5 ccm einer Silbernitratlösung (mit ebenfalls 10 g Salz in 100 ccm Lösung) zu 35 ccm Wasser. Die sich entwickelnde Stickstoffwasserstoffsäure schied sich dann vollständig als Silbertrinitrid ab, da die Gegenwart von Natriumacetat die Löslichkeit des AgN_3 verringert¹⁾. Bei allen Versuchen war die Absorption der gasförmigen Säure bereits in dem Erlenmeyer-

¹⁾ Dennis und Isham, Journ. Amer. Chem. Soc. 29, 18 [1907].

Kölbchen eine vollständige. Die Ausbeute an Stickstoffwasserstoffsäure wurde nach der Methode von Dennis und Isham¹⁾ bestimmt.

Versuchsergebnisse.

Es wurden 4 Reihen von Versuchen ausgeführt, um festzustellen, wie weit sich die Ausbeute an Stickstoffwasserstoffsäure veränderte, wenn man 1. die Temperatur, bei welcher sich die Umsetzung vollzog, 2. die Menge der verwendeten Metavanadatlösung, 3. die Art, wie man die Metavanadatlösung hinzugab, und 4. die Menge der vorhandenen Schwefelsäure variierte. Die in den verschiedenen Versuchsreihen erzielten Resultate sind in den Tabellen Nr. I—IV zusammengestellt.

Tabelle I.

Nr. des Versuchs	N ₂ H ₄ . H ₂ SO ₄ (10 g im Liter) ccm	(NH ₄)VO ₃ -Lösung			Temp.	AgCl erhalten g	Ausbeute an N ₂ H %
		ccm	(NH ₄)VO ₃ in 100 ccm g	konz. H ₂ SO ₄ in 100 ccm g			
1	30	100	1.2709	12.8	20°	0.00345	2.09
2	30	100	1.2709	12.8	60°	0.0049	2.97
3	20 ²⁾	100	1.2709	12.8	60°	0.00485	2.94
4	30	100	1.2709	12.8	100°	0.0126	7.62
5	30	100	1.2709	12.8	100°	0.01215	7.35

In der sechsten Kolonne ist für jeden Versuch die höchste Temperatur angegeben, auf welche das Reaktionsgemisch erwärmt wurde. Der Umstand, daß die Ausbeuten an Stickstoffwasserstoffsäure um so erheblichere wurden, je höher man die Temperatur steigerte, ist wenigstens zum Teil dadurch zu erklären, daß die sich bildende Säure nur dann vollständig in die Absorptionsapparate überdestillierte, wenn die Temperatur des Gemisches 100° erreichte. Bei diesen Versuchen wurde das Metavanadat auf einmal zugegeben; aus diesem Grunde war die Ausbeute selbst bei 100° nicht so hoch, als wenn man unter im übrigen gleichen Bedingungen die Lösung Tropfen für Tropfen hinzuließen ließ (vergl. Versuch 6).

Als beste Arbeitsmethode erwies sich die folgende: Das reagierende Gemisch wurde, solange die Zugabe der Metavanadatlösung dauerte, bei einer Temperatur von 80° erhalten; hiernach wurde bis zum Sieden erhitzt und wenige Minuten im Kochen belassen, um das voll-

¹⁾ loc. cit.

²⁾ 15 g N₂H₄.H₂SO₄ im Liter.

ständige Entweichen der Stickstoffwasserstoffsäure aus dem Gemisch zu sichern. Dieses Verfahren ist bei allen in den Tabellen II, III und IV berücksichtigten Versuchen innegehalten worden.

Tabelle II.

Nr. des Versuchs	N ₂ H ₄ . H ₂ SO ₄ (10 g im Liter ccm)	(NH ₄)VO ₃ -Lösung			AgCl erhalten g	Ausbeute an N ₂ H %
		ccm	(NH ₄)VO ₃ in 100 ccm g	konz. H ₂ SO ₄ in 100 ccm g		
6	20 ¹⁾	100	1.2709	12.8	0.0207	12.52
7	30	100	1.0811	12.8	0.01735	10.50
8	30	100	0.9009	12.8	0.01845	11.16
9	30	100	0.7205	12.8	0.0166	10.04
10	30	100	0.5405	12.8	0.0135	8.17

Bei den Versuchen Nr. 7, 8, 9 und 10 entsprechen die angewendeten Mengen Metavanadatlösung 12, 10, 8 und 6 Mol. des Salzes auf 3 Mol. Hydrazinsulfat. Hierbei wurde stets die Metavanadatlösung tropfenweise hinzugefügt, nachdem die Hydrazinsulfatlösung auf 80° angewärmt worden war. Aus den Resultaten dieser Versuche ergibt sich augenscheinlich die allgemeine Regel, daß die Bildung der Stickstoffwasserstoffsäure innerhalb gewisser Grenzen durch Vermehrung der Metavanadatmenge begünstigt wird.

Tabelle III.

Nr. des Versuchs	N ₂ H ₄ . H ₂ SO ₄ (10 g im Liter) ccm	(NH ₄)VO ₃ -Lösung			Art des Zugebens	AgCl erhalten g	Ausbeute an N ₂ H %
		ccm	(NH ₄)VO ₃ in 100 ccm g	konz. H ₂ SO ₄ in 100 ccm g			
11	30	100	1.0811	12.8	auf einmal	0.0135	8.17
7	30	100	1.0811	12.8	tropfenweise	0.01735	10.50
12	30	100	0.9009	12.8	auf einmal	0.01055	6.38
8	30	100	0.9009	12.8	tropfenweise	0.01845	11.16
13	30	100	0.7207	12.8	auf einmal	0.0135	8.17
9	30	100	0.7207	12.8	tropfenweise	0.0166	10.04

Bei den Versuchen 11, 12 und 13 wurde die Ammoniummetavanadat-Lösung auf einmal hinzugefügt; aus der Zusammenstellung ist

¹⁾ 15 g N₂H₄.H₂SO₄ im Liter.

jedoch klar ersichtlich, daß die Ausbeute an Stickstoffwasserstoffsäure nicht unwesentlich größer ausfällt, wenn das Oxydationsmittel tropfenweise eingetragen wird.

Tabelle IV.

Nr. des Versuchs	N ₂ H ₄ · H ₂ SO ₄ (10 g im Liter) ccm	(NH ₄)VO ₃ -Lösung			Ag Cl erhalten g	Ausbeute an N ₃ H %
		ccm	(NH ₄)VO ₃ in 100 ccm g	konz. H ₂ SO ₄ in 100 ccm g		
14	30	100	0.9009	6.4	0.0181	10.95
8	30	100	0.9009	12.8	0.01845	11.16
15	30	100	0.9009	19.2	0.0224	13.55
16	30	100	0.9009	19.2	0.0169	10.23
17	30	100	0.9009	25.6	0.0200	12.10
18	30	100	0.9009	38.4	0.01285	7.78
19	30	100	0.9009	76.8	—	—

Aus den vorstehend mitgeteilten Versuchen ergibt sich, daß, wenn die Konzentration der Schwefelsäure so gewählt wird, wie dies bei Versuch Nr. 15 geschehen ist, das Maximum der Ausbeute an Stickstoffwasserstoffsäure erreicht wird. Bei Versuch Nr. 16 wurde die Metavanadatlösung rascher als bei dem vorausgehenden Versuch hinzugegeben, wodurch eine starke Verminderung der Ausbeute an Stickstoffwasserstoffsäure verursacht wurde. Bei allen übrigen Versuchen ließ man das Oxydationsmittel Tropfen für Tropfen zufließen.

Identifizierung der entstandenen Stickstoffwasserstoffsäure. Die Eigenschaften der freien Säure und ihres Silbersalzes wurden fast genau in derselben Weise untersucht, wie dies in einer vorausgegangenen Mitteilung¹⁾ empfohlen worden ist.

Der Metallgehalt des Silbersalzes wurde mit folgendem Ergebnis festgestellt:

0.21635 g Sbst.: 0.20605 g AgCl. — 0.21735 g Sbst.: 0.20680 g AgCl.

AgN₃. Ber. Ag 71.97. Gef. Ag 71.69, 71.62.

Diese Zahlen entsprechen 3.04 bzw. 3.05 Atomen Stickstoff auf 1 Atom Silber.

Bei allen in der vorliegenden Abhandlung mitgeteilten Rechnungen wurden die von dem Internationalen Atomgewichtsausschuß in dessen für 1907 erstatteten Bericht empfohlenen Atomgewichtszahlen benutzt.

Um mit Sicherheit festzustellen, ob die Menge des vorhandenen Ammoniaks im Verlaufe der Reaktion irgendwelche Zunahme oder

¹⁾ Browne, diese Berichte 38, 1825—1829 [1905].

Abnahme erleidet, wurden die in Tabelle V zusammengestellten Versuche ausgeführt. Bei den Versuchen-Nr. 1, 2, 3 und 4 derselben wurden 50 ccm einer Ammoniummetavanadat-Lösung, die 12.85 g des Salzes und 128 ccm reiner, konzentrierter Schwefelsäure im Liter aufwies, langsam zu 10 ccm einer Hydrazinsulfatlösung hinzugegeben, die 15 g des Salzes im Liter enthielt und auf ungefähr 80° erwärmt war. Die Flüssigkeit wurde dann durch Eintragen eines bestimmten Überschusses von Natriumhydroxydlösung alkalisch gemacht und das frei werdende Ammoniak unter den üblichen Vorsichtsmaßregeln in einen abgemessenen Überschuß von $\frac{1}{5}$ -n. Salzsäure hineindestilliert. Die Menge des übergegangenen Ammoniaks wurde schließlich durch Zurücktitrieren mit $\frac{1}{5}$ -n. Natronlauge ermittelt. Zu den beiden blinden Versuchen Nr. 5 und 6 dienten je 50 ccm der Ammoniummetavanadat-Lösung, jedoch ohne Zusatz von Hydrazinsulfat.

Tabelle V.

Nr. des Versuchs	Gesamtmenge des NH ₃ g	Während der Reaktion entstandenes NH ₃	
		g	%
1	0.09353	0.00174	17.7
2	0.09327	0.00148	15.1
3	0.09370	0.00191	19.5
4	0.09388	0.00209	21.3
5	0.09179	—	—
6	0.09179	—	—

Die Menge des bei den ersten vier Versuchen entstandenen Ammoniaks wurde in der Weise gefunden, daß man in jedem einzelnen Fall das Gewicht des bei Versuch 5 und 6 erhaltenen Ammoniaks von dem Gesamtgewicht des Ammoniaks, welches der betreffende Versuch geliefert hatte, in Abzug brachte. Die prozentualen Mengen des entstandenen Ammoniaks wurden dann unter Zugrundelegung der auf S. 3960 gegebenen Gleichung ermittelt, die auch zur Berechnung der prozentualen Ausbeute an sich bildender Stickstoffwasserstoffsäure diente.

Über die Verwendung des Ammonium-metavanadats zur Bestimmung des Hydrazins.

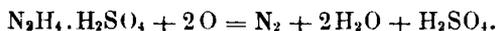
Die Verwendung des Ammonium-metavanadats zur Bestimmung des Hydrazins ist von Hofmann und Küspert¹⁾ empfohlen worden.

¹⁾ Diese Berichte 81, 64–67 [1898].

Nach der von ihnen vorgeschlagenen Methode fügt man eine stark mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung des genannten Salzes zu der Hydrazinsulfat-Lösung hinzu und erwärmt, nachdem die ungefähr 20 Minuten dauernde Stickstoffentwicklung beendet ist, die Flüssigkeit mehrere Minuten auf ungefähr 60°. Hiernach wird die in dieser Zeit reduzierte Menge Metavanadat durch Titration mit Permanganatlösung festgestellt. Als Ergänzung dieses volumetrischen Verfahrens haben Hofmann und Küspert dann ein gleichzeitiges Messen des entweichenden Stickstoffs in Vorschlag gebracht; in diesem Fall muß man die Reaktion in einem Strom von Kohlendioxyd ausführen, der das sich entwickelnde Gas in die Meßapparate hinübertreibt.

Bei seiner historischen Übersicht über mehrere zur Bestimmung des Hydrazins in Vorschlag gebrachte Verfahren hat Rimini¹⁾ die besprochene Methode als die beste empfohlen.

Nach Hofmann und Küspert vollzieht sich die Umsetzung im Sinne der nachstehenden Gleichung:



Bei den Versuchen 1—6 (vergl. die Tabellen I und II) haben wir die verwendeten Mengen Hydrazinsulfat, Ammonium-metavanadat und Schwefelsäure proportional so bemessen, wie dies Hofmann und Küspert bei ihren Versuchen getan haben, und in jedem einzelnen Fall recht merkliche Mengen von Stickstoffwasserstoffsäure beobachtet. Bei Versuch Nr. 3 haben wir die von Hofmann und Küspert empfohlenen Bedingungen fast genau inne gehalten, indem wir das Gemisch so lange bei Zimmertemperatur stehen ließen, bis das Schäumen aufgehört hatte, und dann einige Minuten auf 60° erwärmten. Aber selbst unter diesen der quantitativen Entfernung und Absorption der entstandenen Stickstoffwasserstoffsäure wenig günstigen Bedingungen wurde eine Ausbeute von nahezu 3% an der genannten Säure erzielt. Bei Versuch Nr. 2 waren die Bedingungen die gleichen wie bei Nr. 3, nur war die Hydrazinsulfatlösung etwas verdünnter; aber auch hier war keine merkliche Änderung in der Ausbeute an Stickstoffwasserstoffsäure nachzuweisen. Bei den Versuchen Nr. 4 und 5 war die Ausbeute an Stickstoffwasserstoffsäure sogar noch beträchtlich größer. Bei Versuch Nr. 6 wurde die Art des Hinzufügens der Metavanadatlösung geändert und wurden auch die günstigsten Temperaturbedingungen in Anwendung gebracht. In diesem Fall entstanden 12.52% Stickstoffwasserstoffsäure.

¹⁾ Gazz. Chim. Ital. **29**, I, 265—269 [1899].

Mit Rücksicht auf die größere Einfachheit sind die prozentualen Ausbeuten sowohl an Stickstoffwasserstoffsäure wie auch an Ammoniak nach der folgenden Gleichung berechnet worden:



Aus der Tatsache indessen, daß auch unter den günstigsten Bedingungen die Ausbeuten an Ammoniak höher gefunden wurden, als diejenigen an Stickstoffwasserstoffsäure, ist augenscheinlich der Schluß zu ziehen, daß die sekundäre Reaktion sich nicht quantitativ im Sinne dieser Gleichung abspielt.

Die Größe des durch die obige Nebenreaktion kenntlich gemachten Fehlers hängt augenscheinlich von der Art und Weise der benutzten analytischen Methode ab. Wird das oxydimetrische Verfahren angewendet, so wird der Fehler numerisch kleiner sein als die prozentuale Ausbeute an Stickstoffwasserstoffsäure, während bei der gasometrischen Methode der prozentuale Verlust an Stickstoff, der durch die Entstehung von Stickstoffwasserstoffsäure hervorgerufen wird, numerisch gleich sein muß der prozentualen Ausbeute an Stickstoffwasserstoffsäure.

Bei den vier von Hofmann und Küspert ausgeführten Versuchen wurde gefunden, daß 1 Mol. Hydrazinsulfat erforderte 1.996, 1.964, 1.959 und 1.939 Atome Sauerstoff (Theorie 2 Atome); der gleiche Fehlbetrag an verbrauchtem Sauerstoff (0.0355 Atome Sauerstoff pro Mol. Hydrazinsulfat oder 1.78 %) entspricht einer Ausbeute von 3.55 % Stickstoffwasserstoffsäure, wobei vorausgesetzt ist, daß auf anderen Ursachen beruhende Fehler nicht in Rechnung zu setzen sind.

Um nun experimentell das Verhältnis festzulegen, welches zwischen den bei beiden Methoden bedingten Fehlern besteht, haben wir eine Reihe von Bestimmungen ausgeführt, bei welchen wir das Volumen des frei werdenden Stickstoffs und denjenigen Betrag an Sauerstoff, der bei der Oxydation einer bekannten Menge Hydrazinsulfat verbraucht wurde, ermittelten. Zu diesen Versuchen diente ein Lungesches Nitrometer, und das gewöhnliche Gasentwicklungsgefäß wurde ersetzt durch ein Erlenmeyer-Kölbchen von 125 ccm Kapazität, das mit einem schräg gestellten Probierröhrchen verbunden war. Das Kölbchen wurde in ein mit Wasser gefülltes Gefäß versenkt, wodurch sich Irrtümer, die durch das Schwanken der Temperatur verursacht werden konnten, vermeiden ließen. Die Lösungen von Hydrazinsulfat und Ammoniummetavanadat waren in ihrer Zusammensetzung identisch mit den von Hofmann und Küspert benutzten, und auch das angewendete Volumen einer jeden Lösung war dasselbe wie bei jenen Autoren, d. h. 10 ccm einer Hydrazinsulfat-Lösung, die 15 g Salz im Liter enthielt, und 50 ccm einer Ammoniummetavanadat-Lösung, die

12.85 g des Salzes und 128 ccm konzentrierter Schwefelsäure im Liter enthielt. Nachdem das Kölbchen durch Einstellen in das Gefäß mit Wasser auf Zimmertemperatur gebracht worden war, wurden die beiden Lösungen mit einander vermischt und blieben dann solange unter häufigem Durchschütteln bei gewöhnlicher Temperatur stehen, bis die eintretende Gasentwicklung zum größten Teil beendet erschien. Hierauf wurde, um die Vollständigkeit der Gasentbindung zu sichern, noch wenige Minuten auf 60° erwärmt. Nachdem der Apparat dann wiederum auf Zimmertemperatur gebracht worden war, wurde das Volumen des entwickelten Gases genau gemessen. Da als Absperrflüssigkeit Wasser verwendet worden war, wurde auch die Korrektur für die Tension des Wasserdampfes angebracht. Die Menge des verbrauchten Sauerstoffs wurde von Fall zu Fall durch Titration der hinterbleibenden Lösung, nach dem Verdünnen derselben auf 250 ccm, mit einer Kaliumpermanganatlösung ermittelt, die 7.0274 g des Salzes im Liter enthielt. Da sich einige Schwierigkeiten in der scharfen Feststellung des Endpunktes ergaben, mußte stets ein kleiner Überschuß an Oxydationsmittel angewendet werden, für welchen sich dann allerdings keine genügend genaue Korrektur anbringen ließ. Aus diesem Grunde wurde der dem oxydimetrischen Verfahren anhaftende Fehler in gewissem Grade kompensiert durch die Ungenauigkeit, welche das Vorhandensein eines geringen Überschusses an Permanganat bedingte.

Die so gewonnenen Resultate sind in Tabelle VI zusammengestellt.

Tabelle VI.

Nr. des Versuchs	Entwickelter Stickstoff (0°, 760mm) ccm	Fehlbetrag an Stickstoff %	KMnO ₄ -Lösung ccm	Verbrauchter Sauerstoff g	Atome Sauerstoff pro Molekül Hydrazin	Fehlbetrag an Sauerstoff %
1	24.65	4.57	20.4	0.03626	1.966	1.70
2	24.17	6.43	20.45	0.03635	1.971	1.45
3	24.61	4.72	20.5	0.03644	1.976	1.20
4	24.86	3.76	20.7	0.03679	1.995	0.25
5	24.70	4.07	20.6	0.03661	1.985	0.75
6	25.02	3.14	20.65	0.03670	1.990	0.50
Durchschnitt		4.45	—	—	—	0.975

Aus den obigen Versuchen geht augenscheinlich hervor, daß, wenn die Reaktion zwischen Hydrazinsulfat und Ammoniummetavanadat in schwefelsaurer Lösung sich in einem Lungeneschen Nitrometer abspielt,

der auf die Bildung von Stickstoffwasserstoffsäure zurückzuführende Fehler bei Anwendung der gasometrischen Methode im Durchschnitt etwa 4.5 % ausmacht, während er sich durch Benutzung des oxydimetrischen Verfahrens auf etwa 1 % herabdrücken läßt.

Zusammenfassung.

Werden Hydrazinsulfat und Ammoniummetavanadat in geeigneter Weise bei Gegenwart von Schwefelsäure zur Umsetzung gebracht, so tritt in einem von den Versuchsverhältnissen abhängigen Umfange eine sekundäre Reaktion ein, die zur Bildung von Stickstoffwasserstoffsäure und Ammoniak führt. Unter den von uns ermittelten besten Bedingungen erreicht die Ausbeute an Stickstoffwasserstoffsäure 13.55 % der sich aus der Gleichung:



berechnenden Quantität. Die höchsten Ausbeuten an Ammoniak entsprachen 21.3 % der nach derselben Gleichung zu erwartenden Menge. Die von Hofmann und Küspert in Vorschlag gebrachte Anwendung von Ammoniummetavanadat zur Bestimmung des Hydrazins ist theoretisch mit einem prozentualen Fehler behaftet, der numerisch äquivalent ist der Ausbeute an Stickstoffwasserstoffsäure, wenn man die Nitrometer-Methode in Anwendung bringt, aber bei Benutzung des oxydimetrischen Verfahrens erheblich kleiner wird. Beim Gebrauch eines Lungeschen Nitrometers entsprach der in Rede stehende Fehler bei der gasometrischen Methode ungefähr 4.5 %; er sank aber auf 1 %, sobald man sich des oxydimetrischen Verfahrens bediente.

Cornell-University, Juni 1907.

567. R. Ehrenfeld: Über die Reduktion des Arsentri- und -pentasulfids zum Arsendisulfid.

[Mitteilung aus dem Laboratorium des Prof. Dr. J. Habermann an der Deutschen Technischen Hochschule in Brünn.]

(Eingegangen am 1. Oktober 1907.)

Es ist eine wiederholt beobachtete Tatsache, daß der Anfänger in der qualitativen Analyse hin und wieder Antimon statt Arsen findet, sobald auch Zinn in der Probe vorliegt. Die Lösung von kohlensaurem Ammonium, mittels welcher die Sulfide der Zinngruppe digeriert werden, liefert beim Ansäuern einen roten, statt des gelben Niederschlages. Versuche zur Aufklärung dieser Erscheinung wurden