

0.1245 g Sbst.: 0.3748 g CO<sub>2</sub>, 0.0560 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 82.21, H 4.88.

Gef. » 82.1, » 5.0.

Die Reaktion der Dehydracetsäure mit Ammoniak führt, wie bekannt, zur Bildung einer Verbindung mit dem Ammoniakrest in der Seitenkette, welche Amid der Dehydracetsäure genannt wird. Diese Verbindung spaltet sehr leicht bei der Einwirkung von Salzsäure Ammoniak ab, wobei sich die Dehydracetsäure zurückbildet. Unsere Versuche mit dem Lactam der Dehydro-benzoylessigsäure erlauben zu vermuten, daß bei energischem Erhitzen des Amids der Dehydracetsäure mit Salzsäure das Lutidon erhalten werden könnte. Damit würde bewiesen sein, daß das Produkt der Reaktion zwischen Ammoniak und der Dehydracetsäure nicht ein Amid, sondern ein Lactam ist.

Das Experiment zeigte aber, daß beim 3-stündigen Erhitzen des Amids der Dehydracetsäure im zugeschmolzenen Rohre mit Salzsäure bei 180° sich Ammoniak abspaltet, welches quantitativ bestimmt wurde.

0.1512 g Sbst.: 0.0633 g Pt.

(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>. Ber. Pt 42.06. Gef. Pt 41.86.

Dies beweist, daß das Produkt der Einwirkung des Ammoniaks auf Dehydracetsäure, wie auch angenommen wird, ein Amid ist. Der Versuch kann auch zu gleicher Zeit als ein indirekter Beweis unserer Lactam-Formel für das Produkt der Einwirkung des Ammoniaks auf Dehydro-benzoylessigsäure dienen.

Odessa, Universität.

#### 428. Oskar Baudisch und Gabriel Klinger: Über eine neue gasanalytische Methode zur Bestimmung von Stickoxyd. I.

(Eingegangen am 6. November 1912.)

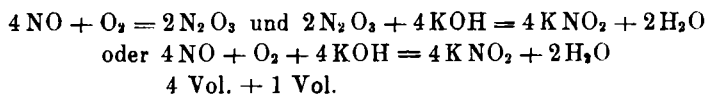
Die Oxyde des Stickstoffs sind in neuester Zeit wieder in den Vordergrund des chemischen Interesses getreten. In der anorganischen Chemie sind die Stickoxyde bei der Gewinnung des Luftstickstoffs von hohem Interesse und großer Bedeutung, in der organischen Chemie spielt besonders in letzter Zeit das Stickoxyd wegen seines ungesättigten Charakters bei Synthesen eine wichtige Rolle. Bis jetzt hat es an einfachen und exakten Methoden zur Bestimmung des Stickoxydes neben anderen Gasen vollständig gefehlt; durch unsere neue Methode ist nun diese Lücke vollständig ausgefüllt worden. Die bisher bekannten Methoden sind die folgenden: Stickoxyd läßt

sich sowohl durch Absorption mittels einer konzentrierten Lösung von Ferrosulfat oder einer sauren Kaliumpermanganatlösung bestimmen als auch durch Absorption mittels einer alkalischen Natriumsulfatlösung.

Sind jedoch neben Stickoxyd in Wasser lösliche Gase vorhanden, so kann man diese Absorptionsmethode nicht benützen. Bedeutend besser gelingt die Bestimmung des Stickoxydes mittels der Verbrennungsanalyse, indem man das Stickoxyd mit Wasserstoff mischt, in einer Drehschmidtschen Platincapillare zu Stickstoff verbrennt, wobei sich aber bei unvorsichtigem Arbeiten leicht Ammoniak bildet. Nimmt man statt Wasserstoff Kohlenoxyd, so muß man das gebildete Kohlendioxyd sofort mit Kalilauge entfernen, weil sonst die Verbrennung nicht quantitativ verläuft.

Die neue Methode, die der alten gegenüber mehrere Vorteile aufweist, beruht auf Folgendem:

Leitet man zu Stickoxyd, welches mit festem Kaliumhydroxyd in Verbindung steht, atmosphärische Luft, so bildet sich  $N_2O_3$ , welches von dem anwesenden Kali momentan in  $KNO_2$  verwandelt und somit außerordentlich rasch absorbiert wird. Der Prozeß verläuft nach folgender Gleichung:



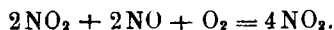
Es verbrauchen somit 4 Volumen Stickoxyd (NO) 1 Volumen  $O_2$ , wodurch eine Kontraktion von 5 Volumen verursacht wird, d. h. mit anderen Worten,  $\frac{1}{5}$  Tle. der Kontraktion entsprechen dem Volumen von NO und  $\frac{1}{5}$  Tl. dem Volumen von  $O_2$ .

Bei dieser Reaktion entsteht kein Stickstoffdioxyd ( $NO_2$ ). Schon Raschig hat gezeigt, daß die Bildung von  $NO_2$  aus NO und  $O_2$  in zwei Phasen verläuft, die ganz verschiedene Reaktionsgeschwindigkeiten aufweisen.

Die erste Phase entspricht der Bildung eines Gemenges von NO und  $NO_2$ , also  $N_2O_3$ ,



und sie verläuft außerordentlich schnell, die zweite Phase entspricht der Bildung von  $NO_2$  aus diesem Gemenge und verläuft verhältnismäßig sehr langsam.



Raschig<sup>1)</sup> hatte Stickoxyd mit der fünf- bis zehnfachen Menge Luft (also vier- bis achtmal so viel  $O_2$  als die Theorie zur Bildung

<sup>1)</sup> Z. Ang. 17, 1781 [1904].

von  $\text{NO}_2$  verlangt) gemengt, diese Gase in  $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge aufgefangen und titriert. Gesah die Absorption in Natronlauge wenige Sekunden nach der Vereinigung von  $\text{NO}$  und  $\text{O}_2$ , so enthielt das Gemenge ausschließlich  $\text{N}_2\text{O}_3$ . Wurde das Gemenge der Gase erst nach 15 Minuten langem Stehen in Natronlauge absorbiert, so enthielt diese den Stickstoff nur in Form von  $\text{NO}_2$ .

Unsere neue gasanalytische Methode zur Bestimmung von  $\text{NO}$  wurde nun folgendermaßen ausgeführt: Man leitet zu Stickoxyd, welches mit festem Kaliumhydroxyd in Berührung steht, Luft. Es bildet sich dann aus  $\text{NO}$  momentan  $\text{N}_2\text{O}_3$ , welches von dem anwesenden Kali augenblicklich gebunden wird. Damit ist natürlich die Bildung von  $\text{NO}_2$  vollkommen ausgeschlossen, da das entstehende  $\text{N}_2\text{O}_3$  sofort aus dem System entfernt wird. Überschüssiger Luft-Sauerstoff kann erst in dem Moment auftreten, wenn alles  $\text{NO}$  über  $\text{N}_2\text{O}_3$  an das anwesende Kali gebunden ist.

Wir führten die Versuche in dem Fullerschen Gasanalysier-Apparat<sup>1)</sup> aus und verfahren dabei wie folgt:

In einer Pipette befand sich festes, ein wenig feuchtes Stangenkali; sowohl die Pipette als auch das darin befindliche Kali wurde durch Quecksilber absolut luftleer gemacht.

Zuerst leitet man das abgemessene Gas (G) in die Pipette, so daß dieses Gas mit dem Kali in Berührung steht. Nun treibt man die abgemessene Luft (L) in die Pipette über, worauf die oben erwähnte Reaktion vor sich geht. Man saugt hierauf das zurückgebliebene Gas wieder ab und mißt dessen Volumen (V):

$$G + L - V = K.$$

Man erhält auf diese Weise die Kontraktion K, wovon  $\frac{4}{5}$  dem vorher anwesenden Stickoxyd,  $\frac{1}{5}$  dem zur Oxydation verwendeten Sauerstoff entspricht. Da die Luft Kohlensäure enthält, welche von dem Kali ebenfalls absorbiert wird, so muß man die Luft entweder vor dem Abmessen von der Kohlensäure befreien, indem man sie einige Zeit in der erwähnten Kali-Pipette stehen läßt, oder aber man rechnet die Luft-Kohlensäure einfach von der Kontraktion ab.

Beispiele:

	I.	II.
Gas ( $\text{NO}$ enthaltend) . . . . .	17.30 ccm	17.80 ccm
Luft ( $\text{CO}_2$ -frei) . . . . .	49.14 »	51.30 »
	66.44 ccm	69.10 ccm
Nach Absorption mit festem Kali .	50.46 »	52.68 »
	15.98 ccm	16.42 ccm
$\text{NO} = \frac{K \times 4}{5} =$	$\frac{15.98 \times 4}{5}$	$\frac{16.42 \times 4}{5}$
	12.78 ccm	13.12 ccm

<sup>1)</sup> H. Fuller, Dissertation, Zürich, Eidg. Techn. Hochschule 1912.

- I. 17.30 ccm Gas enthalten 12.78 ccm NO oder 73.87 %  
 II. 17.80 » » » 13.12 » » » 73.70 »

Da die Kontraktion die Differenz von zwei Ablesungen ist, so braucht man den Sauerstoffgehalt der Luft nicht zu kennen. Man muß nur darauf sehen, daß Sauerstoff zum Schluß im Überschuß vorhanden ist.

Man kann diese neue Methode bei vollkommen gleicher Versuchsanordnung auch umgekehrt zur Bestimmung von Sauerstoff benutzen, nur muß dann Stickoxyd im Überschuß vorhanden sein. Auch hier kann das Stickoxyd Stickstoff oder Stickoxydul enthalten.

Unsere neue Methode hat den alten Methoden gegenüber mehrere Vorteile.

Sie ist vor allem absolut genau, dabei leicht und rasch ausführbar. In 12 Minuten ist eine Bestimmung vollkommen beendet.

Besonders wichtig ist die Tatsache, daß man mit dieser neuen Methode den Stickoxydgehalt eines Gases bestimmen kann, ohne die qualitative Zusammensetzung der anderen gleichzeitig mitanwesenden Gase ermitteln zu müssen. Es hat gar nichts zu sagen, wenn neben Stickoxyd z. B. Stickoxydul oder Wasserstoff anwesend sind. Bei den schon bekannten Methoden ist das nicht der Fall, denn bei den Absorptionsmethoden würde z. B.  $N_2O$  stören, bei der Verbrennungsanalyse dagegen sowohl Wasserstoff als auch  $N_2O$ .

Ganz andere Resultate erhält man, wenn man die Versuchsanordnung umkehrt, d. h. wenn man Stickoxyd (NO) in eine mit festem Kali und Sauerstoff oder Luft gefüllte Pipette einströmen läßt.

Sauerstoff ist jetzt immer im Überschuß vorhanden, es ist somit die Gelegenheit da, daß sich das intermediär gebildete  $N_2O_3$  weiter zu  $NO_2$  oxydiert. Das ist nun in der Tat der Fall, denn man erhält zum Schluß ein Gemisch von  $N_2O_3$  und  $NO_2$ .

Damit ist gleichzeitig bewiesen, daß  $NO_2$  sich nicht direkt aus NO und  $O_2$  bildet, sondern daß immer  $N_2O_3$  intermediär auftritt.

Diese Tatsache hat übrigens schon längst Lunge<sup>1)</sup> bewiesen. Dieser Forscher erhielt bei der Einwirkung von  $O_2$  auf NO in Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure Nitrosylschwefelsäure, d. h. also eine Lösung von  $N_2O_3$  in Schwefelsäure.

Bei unseren obigen Versuchen könnte man ja eigentlich erwarten, daß das primär entstehende  $N_2O_3$  von dem anwesenden Kali wieder sofort absorbiert würde. Das ist ja auch zum Teil der Fall; der andere Teil dagegen hat genügend Zeit, mit dem im Überschuß vorhandenen Sauerstoff in Berührung zu kommen und kann sich auf diese

<sup>1)</sup> Z. Ang. 17, 1781 [1904].

Weise weiter bis zu  $\text{NO}_2$  oxydieren. Das bei der hier beschriebenen Versuchsanordnung immer auftretende  $\text{N}_2\text{O}_3$  beweist aber, daß die Bildung von  $\text{NO}_2$  aus  $\text{N}_2\text{O}_3$  und  $\text{O}_2$  nicht übermäßig rasch verläuft.

Beispiel (Temperatur und Druck waren konstant):

$\text{O}_2$ . . . . .	27.47 ccm
Gas ( $\text{NO} + \text{N}_2$ ) . . . . .	19.17 »
	46.64 ccm
Nach $\text{KOH}$ -Absorption . . . . .	23.08 »
Kontraktion . . . . .	23.56 ccm

Bestimmung, wie viel Sauerstoff verbraucht wurde:

Gasrest nach der Absorption . . . . .	23.08 ccm
Wasserstoff . . . . .	56.56 »
	79.64 ccm
Verbrannt . . . . .	17.46 »
Kontraktion . . . . .	62.25 ccm,

ein Drittel von diesem Resultat entspricht dem  $\text{O}_2$ , welches nicht verbraucht wurde:

$$\text{O}_2 = 20.75 \text{ ccm.}$$

$\text{O}_2$ . . . . .	27.47 ccm
	20.75 »
$\text{O}_2$ . . . . .	6.72 ccm,

das ist die Menge Sauerstoff, welche bei der Absorption verbraucht wurde.

Zieht man diese von der Kontraktion ab, so erhält man die Menge  $\text{NO}$ :

	23.56 ccm
	6.72 »
	16.83 ccm $\text{NO}$ .

In dem angewandten Gas waren somit 16.83 ccm Stickoxyd vorhanden, der Rest = 2.34 ccm ist Stickstoff.

Nun haben 16.83 ccm  $\text{NO}$  6.72 ccm  $\text{O}_2$  verbraucht. Wenn nur  $\text{N}_2\text{O}_3$  entstanden wäre, so hätten 4.21 ccm Sauerstoff verschwinden müssen:

$$4\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{N}_2\text{O}_3 \quad 16.83:4 = 4.21$$

4 Vol. 1 Vol.

Wenn nur  $\text{NO}_2$  sich gebildet hätte, dann wären 8.41 ccm Sauerstoff verbraucht worden:

$$2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2 \quad 16.83:2 = 8.41$$

2 Vol. 1 Vol.

Nun sind aber weder 4.21 ccm, noch 8.41 ccm Sauerstoff, sondern 6.72 ccm dieses Gases verschwunden, somit kann man daraus schließen, daß sich ein Gemisch von  $\text{N}_2\text{O}_3$  und  $\text{NO}_2$  in der Pipette gebildet hat.

Durch eine Kontrollrechnung kann man leicht konstatieren, daß die Analysen genau ausgeführt wurden. Rechnet man von der letzten Ablesung (17.40 ccm), welches den Stickstoff aus dem Gas und den überschüssigen Wasserstoff enthält, die 2.34 ccm Stickstoff ab, so erhält man den überschüssigen Wasserstoff (15.06 ccm). Wird dieser nun von 56.60  $\text{H}_2$ , d. i. der zur

Verbrennung hinzugegebenen Menge Wasserstoffs abgerechnet, so bleiben 41.54 ccm H<sub>2</sub>, das ist jener Wasserstoff, welcher bei der Verbrennung verbraucht wurde und deshalb  $\frac{2}{3}$  Tle. der Kontraktion sein muß, was auch stimmt.

Dieser Versuch wurde öfters wiederholt, und immer konnte man die Bildung eines Gemisches von N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und NO<sub>2</sub> konstatieren.

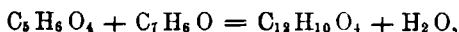
Zürich, Chemisches Institut der Universität.

#### 424. Otto Mumm: Über die »Benzal-aceton-oxalsäure«.

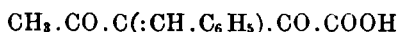
[Aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 6. November 1912.)

In Gemeinschaft mit Bergell habe ich kürzlich<sup>1)</sup> über die freie Aceton-oxalsäure berichtet und unter anderem auch ein Kondensationsprodukt mit Benzaldehyd beschrieben, das nach folgender Gleichung entstanden ist:

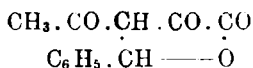


und in dem wir die Benzal-aceton-oxalsäure von der Formel



vermuteten. Dafür sprachen besonders die stark sauren Eigenschaften der Verbindung, dagegen die Tatsache, daß sie die Eisenchlorid-Reaktion<sup>2)</sup> gibt.

Unsere Annahme hat sich als irrtümlich erwiesen. In Wirklichkeit liegt vielmehr ein mit der Benzal-aceton-oxalsäure isomeres Produkt der Formel:



vor. Die Bildung derartiger Lactone ist zuerst von Claisen und Kerstiens<sup>3)</sup> bei der Einwirkung aliphatischer Aldehyde auf Aceton-oxalsäureester beobachtet worden. Etwas später hat dann W. Wislicenus<sup>4)</sup> für sein Kondensationsprodukt aus Benzaldehyd und Oxal-essigester, das er anfangs<sup>5)</sup> für eine Benzalverbindung gehalten hatte, ebenfalls die Lactonformel angenommen. Einen analogen Stoff hat

<sup>1)</sup> B. 45, 3040 [1912].

<sup>2)</sup> Bergell, Inaugural-Dissertation, Kiel 1912, S. 26.

<sup>3)</sup> Kerstiens, Inaugural-Dissertation, München 1890. Vergl. ferner die kurze Notiz darüber von Claisen, B. 24, 116 [1891].

<sup>4)</sup> B. 26, 2144 [1893].

<sup>5)</sup> Wislicenus und Jensen, B. 25, 3448 [1892].