

|                         |        |       |        |        |        |      |
|-------------------------|--------|-------|--------|--------|--------|------|
| Glutaminsäure . . . . . | 0.0599 | }     | 2.038  | 0.0961 | 0.0362 | 33.1 |
|                         |        |       | 1.732  | 0.0921 | 0.0322 | 31.6 |
|                         |        |       | 1.229  | 0.0826 | 0.0227 | 31.8 |
|                         |        |       | 1.002  | 0.0787 | 0.0188 | 31.2 |
|                         |        |       | 0.815  | 0.0748 | 0.0149 | 30.1 |
|                         |        |       | 0.408  | 0.0673 | 0.0074 | 32.4 |
|                         |        |       | 0.204  | 0.0637 | 0.0038 | 31.5 |
|                         |        |       | 0.082  | 0.0616 | 0.0017 | 28.2 |
|                         |        | 0.041 | 0.0608 | 0.0009 | 26.7   |      |
|                         |        |       |        |        | Mittel | 30.7 |
| Phenyl-alanin . . . . . | 0.1470 | }     | 2.504  | 0.1479 | 0.0009 | —    |
|                         |        |       | 2.003  | 0.1471 | 0.0001 | —    |
|                         |        |       | 1.763  | 0.1478 | 0.0008 | —    |
|                         |        |       | 4.938  | 0.1481 | 0.0011 | —    |
| Tyrosin . . . . .       | 0.0047 | }     | 2.504  | 0.0047 | —      | —    |
|                         |        |       | 2.003  | 0.0045 | —      | —    |
|                         |        |       | 4.938  | 0.0048 | —      | —    |
|                         |        |       | 4.073  | 0.0047 | —      | —    |

Tabelle III.

| CSäure                  | Calcd. | C | c <sub>x</sub> | K <sub>1</sub> | K <sub>2</sub> |      |      |
|-------------------------|--------|---|----------------|----------------|----------------|------|------|
| Leucyl-glycin . . . . . | 0.1758 | } | 2.504          | 0.3100         | 0.1342         | 3.10 | 6.54 |
|                         |        |   | 2.003          | 0.2644         | 0.0886         | 3.79 | 6.61 |
|                         |        |   | 1.763          | 0.2462         | 0.0704         | 4.22 | 6.57 |
|                         |        |   | 1.211          | 0.2064         | 0.0306         | 6.78 | 7.59 |
|                         |        |   | 0.938          | 0.1948         | 0.0187         | 8.64 | 7.62 |
|                         |        |   | 0.875          | 0.1927         | 0.0161         | 9.37 | 7.75 |

#### 46. Carl Faurholt: Über den Nachweis von Salpetersäure mit Ferrosulfat.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Kgl. Tierärztl. u. Landwirtschaftl. Hochschule in Kopenhagen.]

(Eingegangen am 4. Dezember 1922.)

I. Im hiesigen Unterrichtslaboratorium hat man bisher zum Nachweis der Salpetersäure das folgende, wohl allgemein übliche Verfahren angewandt:

2 ccm der durch Kochen der Analysen-Substanz mit Soda bereiteten Lösung wurden mit verd. Schwefelsäure angesäuert und mit dem gleichen Volumen konz. Schwefelsäure gemischt. Die abgekühlte Lösung wurde dann mit einer schwach sauren Ferrosulfat-Lösung (ca. 20-proz. FeSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O) überschichtet.

Die Resultate waren dabei merkwürdig schwankend, indem die braune Zone oft momentan, häufig aber erst nach einiger Zeit er-

schien und nicht selten gänzlich ausblieb, trotzdem die verschiedenen Lösungen die gleiche Nitrat-Menge enthielten. Auf Anregung von Hrn. Prof. Dr. N. Bjerrum habe ich nun die Ursachen dieser Schwankungen klarzulegen versucht. Aus einigen qualitativen Versuchen von W. Manchot und F. Huttner<sup>1)</sup> scheint hervorzugehen, daß die Reduktion von Salpetersäure durch Ferrosulfat bei Zimmertemperatur nur in hochprozentiger Schwefelsäure mit einer für die Zwecke der Analyse hinreichend großen Geschwindigkeit verläuft, zumindest, wenn nur wenig Nitrat zugegen ist.

Es war daher naheliegend, das gelegentliche Versagen der Probe auf eine allzu kleine Reaktionsgeschwindigkeit zurückzuführen, welche ja bedeutenden Schwankungen unterworfen sind, je nachdem die beiden Flüssigkeitsschichten mehr oder minder scharf getrennt bleiben, wodurch die Temperatur der Grenzzone beeinflußt wird. Von dieser Annahme ausgehend, erscheint das folgende Prinzip als sehr geeignet für eine zuverlässige Ausführung der Reaktion: Die Salpetersäure muß mit Hilfe eines geeigneten Reduktionsmittels momentan reduziert werden, was am leichtesten in der warmen, schwefelsauren Lösung geschieht. Durch Überschichten der (abgekühlten) Flüssigkeit mit Ferrosulfat muß dann die dunkle Zone sofort erscheinen.

Als Reduktionsmittel wurden Sulfite, Arsenite, Zinnchlorür, sowie (unzureichende Mengen von) Ferrosulfat angewandt; es zeigte sich jedoch, daß verd. Salzsäure weitaus am besten und sichersten wirkt.

Bei der Ausführung der Reaktion nach der bisher geübten Methode — nur mit dem Unterschiede, daß man vor dem Schwefelsäure-Zusatz einen Tropfen 4-n. Salzsäure zufügt — erscheint die braune Zone sofort beim Überschichten mit Ferrosulfat-Lösung<sup>2)</sup>; ist Ferrosulfat im Überschuß zugegen, so färbt sich beim Schütteln des Glases die ganze Flüssigkeit hell- oder dunkelbraun, je nach den Nitrat-Mengen. 1 mg  $\text{KNO}_3$  in 2 ccm Lösung gibt eine, selbst für den Anfänger sehr deutliche Reaktion, was für die meisten Zwecke wohl genügend ist. Aber selbst mit 0.5 mg Nitrat erscheint die dunkle Zone sofort und zuverlässig. Die Grenze für die Brauchbarkeit der Methode liegt ungefähr bei 0.2 mg Kaliumnitrat; es entsteht zwar noch eine schwach gefärbte Zone, doch kommt hier bereits die gelbe Farbe von Ferrichlorid zur Geltung, so daß man einen blinden Versuch ausführen muß, um

<sup>1)</sup> A. 372, 177 [1910].

<sup>2)</sup> Eine schwach saure Lösung mit 10%  $\text{FeSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ .

sicher zu sein, daß die Zone durch die Stickoxyd-Ferroverbindung verschuldet wurde.

Bei der alten Arbeitsweise (ohne HCl-Zusatz) hat die Reaktion gelegentlich sogar mit 10 mg  $\text{KNO}_3$  versagt. Es ist nun leicht begreiflich, daß die überaus schwankenden Resultate im wesentlichen dadurch verursacht wurden, daß einige Analysen-Substanzen Chloride enthielten, andere nicht.

II. Nachstehend werden die bei der Nitrat-Probe mitspielenden Prozesse etwas näher besprochen: Daß Salzsäure in der ca.  $120^\circ$  warmen, schwefelsäure-haltigen Lösung Salpetersäure momentan zu reduzieren vermag, geht daraus hervor, daß die Flüssigkeit schon in Anwesenheit von kleinen Nitratmengen (z. B. 10 mg  $\text{KNO}_3$  in 2 ccm) durch Stickoxyde, deren Chloride bzw. Chlor gelblich gefärbt wird. Dagegen tritt keine Färbung ein, wenn Salzsäure abwesend ist. Durch Überschichten der Ferrosulfat-Lösung mögen diese Stoffe momentan reduziert werden, unter Bildung der braunen Stickoxyd-Ferroverbindung.

Es besteht aber auch die Möglichkeit, daß Salzsäure die Oxydation des Ferrosalzes stark beschleunigt, und so beim Überschichten mit Ferrosulfat die sofortige Bildung der braunen Zone bewirkt. Folgende Reagensglas-Versuche zeigen, daß eine beschleunigende Wirkung der Salzsäure tatsächlich besteht, daß sie aber bei der angegebenen Arbeitsweise nur von untergeordneter Bedeutung ist. Aus den Versuchen ersieht man gleichzeitig den starken Einfluß der Temperatur und der Schwefelsäure-Konzentration auf die Geschwindigkeit des Prozesses.

Zu allen Versuchen wurden angewandt: je 2 ccm Kaliumnitrat-Lösung (= 1 mg  $\text{KNO}_3$ ), 2 ccm 10-proz. Ferrosulfat-Lösung und 4 ccm konz. Schwefelsäure. Das Fortschreiten der Reaktion wurde auf Grund der Farbe beurteilt, welche von der Stickoxyd-Ferroverbindung herrührt.

1. Versuch (bei  $18^\circ$ , mit Salzsäure). Das Gemisch von Schwefelsäure und Nitrat-Lösung (abgekühlt auf  $18^\circ$ ) wurde mit Ferrosulfat überschichtet. Die zwei Schichten wurden unter Ausschluß einer nennenswerten Temperatur-Erhöhung gemischt (langsames Schwenken des Glases in Wasser von  $18^\circ$ ). Zusatz von 1 Tropfen 4-n. Salzsäure. Nach 5 Min. besteht eine schwach bräunliche Farbe, die jedoch erst nach mehreren Stunden ihr Maximum erreicht.

2. Versuch (bei  $18^\circ$ , ohne Salzsäure). Wie Versuch 1, aber 1 Tropfen Wasser statt der Salzsäure. Nach 10 Stdn. noch farblos. Bei nachträglichem Salzsäure-Zusatz: Farbe wie bei Versuch 1. Dagegen erzeugt 1 mg Kaliumnitrit sofortige Braunfärbung in der HCl-freien Flüssigkeit.

3. Versuch (bei  $50^\circ$ , mit Salzsäure). Ausgeführt wie Versuch 1, aber ohne Abkühlung beim Vermischen mit Ferrosulfat. Die Temperatur stieg bis etwa  $50^\circ$ . Sofortige deutliche Braunfärbung.

4. Versuch (mit Salzsäure; neue Ausführungsform). Kaliumnitrat mit 1 Tropfen Salzsäure versetzt, dann Schwefelsäure. Temperatur steigt bis 120°. Abkühlung auf 18°. Mit Ferrosulfat überschichtet, durchgemischt. Flüssigkeit sofort braun, viel dunkler als in Versuch 3.

Bei Anwendung von nur 2 ccm Schwefelsäure erscheint bei Versuch 4 die braune Farbe sofort; bei den übrigen Versuchen nicht einmal nach 10 Stdn.

Nach diesen Versuchen kann die Prüfung auf Nitrat auch in folgender Weise zuverlässig erfolgen.

Das Gemisch von 2 ccm Lösung und 4 ccm konz. Schwefelsäure wird abgekühlt (starke Kühlung ist nicht notwendig) und mit 1 Tropfen 4-n. Salzsäure versetzt. Beim Überschichten mit Ferrosulfat verursacht die Schwefelsäure eine bedeutende Erwärmung an der Grenzfläche, was infolge der Anwesenheit der Salzsäure das sofortige Entstehen der braunen Zone bewirkt. Versuche mit 1 mg  $\text{KNO}_3$  bestätigen die Zuverlässigkeit dieser Ausführungsform, die sich mit 0,2 mg Nitrat noch etwas empfindlicher erwies, als die oben beschriebene.

III. Folgende Versuche zeigen, daß in einer Mischung von 2 ccm Nitrat-Lösung (1 mg  $\text{KNO}_3$ ) und 4 ccm konz. Schwefelsäure in Anwesenheit von Salzsäure schon bei 18° bedeutende Mengen von Stickoxyden entstehen, nicht aber, wenn die Salzsäure fehlt.

Ausführung der Versuche: In dem auf 18° abgekühlten Gemisch von Schwefelsäure und Nitrat-Lösung (mit oder ohne 1 Tropfen Salzsäure) wurde (sofort oder später) mit Ferrosulfat auf Stickoxyde geprüft, wobei folgende Vorsichtsmaßregeln beobachtet wurden. Das Gemisch hat man auf -15° abgekühlt und mit 2 ccm eiskaltem Ferrosulfat überschichtet, worauf die beiden Schichten durch langsames Schwenken des in ein Kältegemisch eingetauchten Glases gemischt wurden. Die tiefe Temperatur, bezweckte, die Reaktionsgeschwindigkeit (in Anwesenheit von HCl bei Versuch 5 und 6), zu mäßigen, um den Stickoxyd-Gehalt der schwefelsauren Flüssigkeit selbst nachweisen zu können.

5. Versuch (mit HCl). Verweilen bei 18°: 1 Min.; mit  $\text{FeSO}_4$ : schwach braun.  
 6. Versuch (mit HCl). " " 18°: 12 Stdn.; " " deutlich braun.  
 7. Versuch (ohne HCl). " " 18°: 12 Stdn.; " " farblos.

Die Versuche deuten darauf hin, daß die Oxydation des Ferrosulfats in den salzsäure-salpetersäure-haltigen Lösungen im wesentlichen so verläuft, daß zunächst diese Säuren mit einander reagieren, und erst durch die entstandenen Reaktionsprodukte ( $\text{NOCl}$  und  $\text{Cl}_2$ ) die Oxydation des Ferrosulfats bewirkt wird. Demgegenüber spielt die Oxydation des Ferrosulfats durch Salpetersäure, die bei großen Nitrat- und Schwefelsäure-Konzentrationen, oder bei höherer Temperatur auch in Abwesenheit von Salzsäure leicht beobachtet werden kann, unter den angegebenen Versuchsbedingungen keine wesentliche Rolle.

IV. Die Beeinflussung der Nitrat-Ferrosulfat-Probe durch Salzsäure erinnert an die Einwirkung dieser Säure auf den Ver-

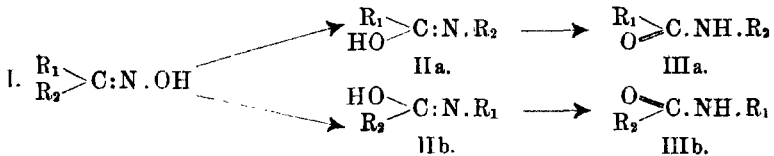
lauf der Reaktion zwischen Diphenylamin-Schwefelsäure<sup>1)</sup> und Salpetersäure. Beim Nachweis von ganz kleinen Nitratmengen, wozu ja dieses Reagens gebraucht wird, tritt die Reaktion bei Abwesenheit von Chlorid gleichfalls nicht, oder höchstens sehr langsam ein. Selbst wenn Chloride gegenwärtig sind, verläuft die Reaktion, welche in der Regel bei Zimmertemperatur ausgeführt wird, nur langsam, und die blaue Farbe erreicht erst in 1 Stde. ihre maximale Intensität.

#### 47. Ernst Beckmann, Otto Liesche und Erich Correns: Bildung und Umlagerung der Naphthylketoxime.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem.]

(Eingegangen am 17. Mai 1922.)

Unabhängig von jeder Theorie kann die experimentelle Tatsache der Umlagerung von Ketoximen der allgemeinen Form I in substituierte Säure-amide darin gesehen werden, daß eines der beiden Radikale ( $R_1$  oder  $R_2$ ) seinen Platz mit der OH-Gruppe austauscht, und die zunächst entstehende Enolform IIa bzw. IIb in die stabile Form IIIa bzw. IIIb umschlägt:



Weil die Oxime der Form I meist in 2 Isomeren gefunden werden, von denen die eine bei der Umlagerung zu der Form IIIa, die andere zu der Form IIIb führt, nahmen A. Hantzsch und A. Werner<sup>2)</sup> Veranlassung, den Unterschied der beiden Oximformen stereochemisch nach dem Vorbild der Äthylen-Isomerie zu deuten und ihnen folgende sterische Formeln beizulegen (IVa und IVb):



Der Konfigurationsbestimmung der beiden Oxime wurde nur die willkürliche, aber zunächst plausible Annahme zugrunde

<sup>1)</sup> J. Tillmanns Z. Unters. Nahrungs- u. Genußm. **20**, 676 [1910]; J. Smith. Fr. 56, 28 [1917].

<sup>2)</sup> B. **23**, 11 [1890].