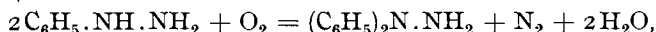


218. B. Glaßmann und Frau Rochwarger-Walbe: Über den Mechanismus der Osazon-Bildung.

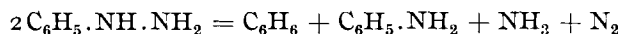
[Aus d. Laborat. d. Nahrungsmittel-Truists zu Odessa.]

(Eingegangen am 18. Mai 1928.)

Den Ausgangspunkt der in dieser Abhandlung beschriebenen Untersuchungen bildete die gelegentliche Beobachtung, daß Phenyl-hydrazin in essigsaurer Lösung beim Erhitzen an der Luft, außer im Sinne der Berthelotschen Gleichung, unter Bildung von *asymm.* Diphenyl-hydrazin¹⁾:

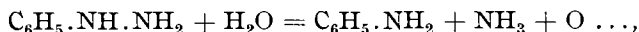


vorherrschend aber und im Vakuum ausschließlich infolge Selbstreduktion, nach der Gleichung von Walther²⁾:



zerstört wird.

Da die Osazon-Bildung gemäß der E. Fischerschen Formulierung ebenfalls mit einer eigentümlichen Reduktion des sonst schwer reduzierbaren Phenyl-hydrazins zu Ammoniak und Anilin verknüpft ist, wobei aber unseres Wissens weder Anilin noch Ammoniak dabei jemals quantitativ bestimmt worden sind, und da des weiteren in der Literatur auch die³⁾ Vermutung ausgesprochen wurde, daß möglicherweise das Phenyl-hydrazin bei der Osazon-Bildung in saurer Lösung direkt oxydierend auf die Hydrazone der Zucker einwirkt.



was den oben erwähnten Erfahrungen zu widersprechen scheint, so haben wir es unternommen, das bei der Osazon-Bildung entstehende Ammoniak quantitativ zu ermitteln, um auch hierdurch eine Bestätigung der E. Fischerschen Formulierung des so wichtigen Osazon-Bildungsprozesses zu erhalten; denn wie aus der obigen Darlegung erhellt, kann die qualitative Prüfung der Osazon-Filtrate auf Ammoniak und Anilin in dieser Hinsicht nicht beweiskräftig sein.

Zu diesem Zwecke war es zunächst notwendig, eine quantitative Bestimmungsmethode kleiner Ammoniak-Mengen in Gegenwart von Phenyl-hydrazin und Anilin auszuarbeiten. Wir verfahren zuerst so, daß nach dem Vorgange von Fuchs und Nißel⁴⁾ das Phenyl-hydrazin in einer gemessenen Menge des Osazon-Filtrates kochend mit Fehlingscher Lösung nach Strache⁵⁾ zerstört, das Destillat in $\frac{1}{10}$ -*n.* Salzsäure aufgefangen und mit Methylorange als Indicator auf eine Vergleichsfärbung titriert wurde. Nach der Titration wurde mit Bromwasser versetzt, das ausgeschiedene Tribrom-anilin abfiltriert, getrocknet und gewogen. Die Differenz zwischen Titrationswert und Anilin ergab das Ammoniak.

¹⁾ Bull. Soc. chim. France [3] **11**, 898 [1894].

²⁾ Journ. prakt. Chem. **161**, 442 [1896].

³⁾ Neubauer-Huppert, Analyse des Harns [1910], S. 332.

⁴⁾ B. **60**, 213 [1927].

⁵⁾ Monatsh. Chem. **12**, 524 [1891]; Hans Meyer, Analyse und Konstitutions-Ermittlung organischer Verbindungen [1903], S. 454.

Diese Methode bewährte sich aber wegen ihrer großen Umständlichkeit zu unseren Serien-Bestimmungen kleiner Ammoniak-Mengen nicht, und wir waren deshalb genötigt, eine andere Bestimmungsmethode auszuarbeiten. Diese letztere basiert darauf, daß Permutit in sehr verdünnten Lösungen eines Gemisches von Phenyl-hydrazin, Anilin und Ammoniak das letztere quantitativ bindet, während die ersteren beiden quantitativ ausgewaschen werden können. Das aus dem Permutit durch Lauge freigemachte Ammoniak läßt sich mit Nessler's Lösung colorimetrisch sehr scharf bestimmen⁶⁾.

Mit Hilfe dieser Methode verfolgten wir: 1. die Zerstörung des Phenyl-hydrazins in essigsaurer Lösung bei der Temperatur des siedenden Wasserbades, wobei außer Ammoniak noch der dabei sich entwickelnde Stickstoff gemessen wurde. Es ergab sich, daß Phenyl-hydrazin dabei teilweise, wie schon erwähnt wurde, einer Selbstreduktion zu Benzol, Anilin, Ammoniak und Stickstoff unterliegt. 2. Verfolgten wir die Ammoniak-Werte der Osazon-Filtrate, was uns ergab, daß sie sich quantitativ summieren: 1) aus dem Ammoniak, welches durch Reduktion des Phenyl-hydrazins, gemäß der E. Fischerschen Formulierung der Osazon-Synthese, entsteht, 2) aus dem von der thermischen Selbstreduktion des Phenyl-hydrazins herrührenden Ammoniak und 3) aus dem im käuflichen Phenyl-hydrazin, auch infolge Selbstreduktion, schon vorgebildeten Ammoniak.

Beschreibung der Versuche.

Bestimmung des Ammoniak-Gehaltes im käuflichen Phenyl-hydrazin „Kahlbaum“ nach vorausgegangener Zerstörung des letzteren mittels Fehlingscher Lösung.

Konzentration der Fehlingschen Lösung: I. 35 g $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ in 1 l, II. 92.8 g $\text{NaOH} + 175$ g Seignette-Salz in 1 l.

In einen 800 ccm fassenden Kolben aus Jenaer Glas bringt man etwa 125 ccm der Lösungen I und II und läßt die Flüssigkeit 30 Min. sieden, damit etwa in den Reagenzien vorhandenes Ammoniak ausgetrieben wird. Man verschließt sodann den Kolben mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen, durch dessen eine Öffnung ein Meßtrichter bis nahe an den Boden des Kolbens reicht, während durch die andere Öffnung eine gebogene Glasröhre führt, welche in einen Erlenmeyer-Kolben mit vorgelegten 10–15 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure mündet. Der Kolben wird mit Eiswasser gekühlt. 1 ccm (genau gemessen), oder eine entsprechende Einwage von Phenyl-hydrazin löst man in 20 ccm Wasser und setzt 1 ccm 80-proz. Essigsäure hinzu. Die Phenyl-hydrazin-Lösung bringt man in den unten mit einem Hahn verschlossenen Meßtrichter, erhitzt die Fehlingsche Lösung wieder zum Sieden und läßt sodann vorsichtig die schon erwärmte Phenyl-hydrazin-Lösung in kleinen Portionen zufließen. Hat man alles Phenyl-hydrazin in den Kolben gebracht, so spült man noch den Meßtrichter 2-mal mit je 10 ccm heißem Wasser nach und setzt sodann die Destillation 45 Min. lang fort. Das Destillat titriert man und berechnet den Ammoniak-Gehalt.

Versuch 1.

Angewandt 1 ccm Phenyl-hydrazin. Zur Titration des Ammoniaks verbraucht 1.93 ccm $\frac{1}{10}$ -HCl = 0.0017 · 1.93 = 0.003281 g NH_3 .

⁶⁾ Nach dem Verfahren von Ellinghaus, Ztschr. physiol. Chem. 150, 211 [1925].

Im Destillat eines parallelen Veruchs wurden Phenol und Anilin nachgewiesen, deren Tribromprodukte 0.0062 g wogen. Nehmen wir an, daß die Hälfte des letzteren Wertes dem Tribrom-anilin angehört, so würde dies 0.00015 g NH_3 entsprechen. Es kann deshalb der obige Ammoniak-Wert des Phenyl-hydrazins ohne Korrektur stehen bleiben.

Colorimetrische Bestimmung des Ammoniaks im Phenyl-hydrazin nach seiner vorausgegangenen Trennung von dem letzteren durch Permutit.

Zunächst stellt man sich ammoniak-freies destilliertes Wasser her, indem man 1 l dest. Wasser mit 3 g Permutit nach Folin 20 Min. schüttelt und dann absetzen läßt. Nun bringt man in einen 150 ccm fassenden Meßkolben 1 ccm Phenyl-hydrazin, löst es in 20 ccm Wasser, gibt 1 ccm Essigsäure hinzu und füllt bis zur Marke auf. In einen zweiten 200 ccm fassenden Meßkolben bringt man 3 g Permutit, gibt 5 ccm 2-proz. Essigsäure hinzu, schüttelt 5 Min. durch und wäscht den Permutit 2-mal mit je 30 ccm ammoniak-freien Wassers nach und gießt das Wasser nach dem Absetzen des Pulvers ab. Nun bringt man 2 ccm der obigen verdünnten Phenyl-hydrazin-Lösung in den Kolben, setzt 5 ccm Wasser hinzu und schüttelt 5 Min. lebhaft. Dann gibt man etwa 40 ccm Wasser hinzu, schüttelt, läßt das Pulver sich zu Boden setzen und gießt das Wasser ab. Der Permutit wird noch einmal mit 50 ccm Wasser geschüttelt und wieder das obenstehende Wasser abgegossen. Nachdem so der Permutit von Phenyl-hydrazin und etwa vorhandenem Anilin gereinigt ist, gibt man etwa 20 ccm Wasser in den Kolben, fügt 5 ccm 10-proz. Natronlauge hinzu und füllt den Kolben zu $\frac{3}{4}$ mit Wasser. Jetzt gibt man in den Kolben unter ständigem Schütteln und Kühlen unter der Wasserleitung 10 ccm Nesslerisches Reagens. Die Vergleichsflüssigkeit wird so hergestellt, daß man in einen zweiten 200-ccm-Kolben 2,5 ccm der Vergleichslösung füllt (0,4716 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ in 1 l, 10 ccm = 1 mg N), 5 ccm 10-proz. NaOH zugibt und den Kolben bis zu $\frac{3}{4}$ mit Wasser füllt. Darauf werden 10 ccm Nesslerische Lösung zugegeben, beide Kolben bis zur Marke aufgefüllt und nach 10 Min. der colorimetrische Vergleich vorgenommen.

Versuch 2.

Stand der Vergleichslösung am Colorimeter von Duboscq 42.4,
 „ „ analysierten NH_3 -Lösung..... 31.3.

Der Ammoniak-Gehalt des Phenyl-hydrazins ergibt sich sodann durch folgende Berechnung: $(42.4 \times 0.25) : 31.3 = 0.0003384$ g N = 2 ccm der Phenyl-hydrazin-Lösung; folglich sind in den 150 ccm = 1 ccm Phenyl-hydrazin enthalten: $0.000338 \times 75 = 0.0254025$ g Ammoniak-Stickstoff oder auf NH_3 umgerechnet: $(0.0254025 \times 17) : 14 = 0.0030845$ g NH_3 .

Die Differenz zwischen dem Titrations- und dem colorimetrischen Ammoniak-Wert eines ccm Phenyl-hydrazin beträgt also rund 0.19 mg $\text{NH}_3 = 0.003281 - 0.0030845$ g.

Weitere Prüfung der Permutit-Methode.

Hierzu wurden gemessene Mengen von Phenyl-hydrazin, Anilin (für sich oder in Lösung) und Ammoniak-Lösungen von bestimmtem NH_3 -Gehalt miteinander vermischt, schwach mit Essigsäure angesäuert, das Ammoniak durch Permutit gebunden, das Phenyl-hydrazin und Anilin weggewaschen und in schon beschriebener Weise das NH_3 colorimetrisch bestimmt.

Versuch 3.

1 ccm Phenyl-hydrazin + 2 ccm einer Anilin-Lösung (mit 3.5 ccm Anilin in 100 ccm) = 0.0768 g Anilin + 0.0294485 g NH₃ in Lösung wurden in einem Meßkolben von 150 ccm in 100 ccm Wasser gelöst, 3 ccm Essigsäure zugegeben und bis zur Marke aufgefüllt. In 2 ccm dieser Lösung wurde wie beschrieben das Ammoniak bestimmt, unter Anwendung von 5 ccm einer Vergleichslösung von (NH₄)₂SO₄ = 0.5 mg N.

Colorimeterstand der Vergleichslösung 36.4

„ „ analysiert. NH₃-Lösung 49.0

(36.4 × 0.5) : 49 = 0.000371 g N; 0.000371 × 75 = 0.027825 g N und (0.027825 × 17) : 14 = 0.0337 g NH₃ in der gesamten (150 ccm) Lösung.

Berechnet: 0.003084 g NH₃ Ammoniak-Titer des Phenyl-hydrazins

+ 0.0294485 g „ zugesetztes

Summe 0.0325325 g NH₃

Differenz: 0.0337—0.0325 = 0.0012 g.

Versuch 4.

2 ccm Phenyl-hydrazin + 3 ccm der vorigen Anilin-Lösung = 0.1 ccm Anilin + 0.040416 g NH₃ in Lösung + 3 ccm Essigsäure, wie zuvor verdünnt und behandelt, ergaben folgendes Resultat.

Vergleichslösung: 5 ccm (NH₄)₂SO₄-Lösung = 0.5 mg N.

Colorimeterstand der Vergleichslösung 30

„ „ analysiert. NH₃-Lösung. 30

(30 × 0.5) : 30 = 0.0005 g N; 0.0005 × 75 = 0.0375 g; (0.0375 × 17) : 14 = 0.04553 g NH₃.

Berechnet: 0.006168 g NH₃ in 2 ccm Phenyl-hydrazin

+ 0.040416 g „ zugesetzt

0.046584 g NH₃

Differenz: 0.0466—0.0455 = 0.00105 g.

Versuch 5.

3 ccm Phenyl-hydrazin + 4 ccm der Anilin-Lösung = 0.14 ccm Anilin + 0.034391 g NH₃ in Lösung + 3 ccm Essigsäure, bis auf 150 ccm verdünnt und hiervon 10 ccm zu der Analyse entnommen, ergaben:

Vergleichslösung: 0.9 ccm einer Ammoniak-Lösung mit einem Gehalt von 0.00344 g NH₃ in 1 ccm.

Colorimeterstand der Vergleichslösung 30.3

„ „ analysiert. NH₃-Lösung. 31.6

(30.3 × 0.00309) : 31.6 = 0.002963 g NH₃; 0.002963 × 15 = 0.044445 g NH₃.

Berechnet: 0.00924 g NH₃ in 3 ccm Phenyl-hydrazin enthalten

+ 0.034391 g „ zugesetzt

Summe 0.043631 g NH₃

Differenz: 0.0444—0.0436 = 0.0008 g NH₃.

Versuch 6.

1 ccm Phenyl-hydrazin + 1 ccm reines Anilin + 0.021337 g NH₃ in Lösung + 1 ccm Essigsäure auf 150 ccm aufgefüllt und hiervon zur Analyse 2 ccm genommen:

Vergleichslösung: 5 ccm (NH₄)₂SO₄-Lösung = 0.5 mg N.

Colorimeterstand der Vergleichslösung 18.6

„ „ analysiert. NH₃-Lösung. 33.9

(18.6 × 0.5) : 33.9 = 0.0002773 g N in 2 ccm Lösung; 0.0002773 × 75 = 0.0205725 g N in 150 ccm Lösung; (0.0205725 × 17) : 14 = 0.02498 g NH₃.

Berechnet: 0.003084 g NH_3 in 1 ccm Phenyl-hydrazin
 $+ 0.021337 \text{ g ..}$ zugesetzt
 Summe 0.024421 g NH_3
 Differenz: $0.02498 - 0.024421 = 0.00056 \text{ g NH}_3$.

Versuch 7.

1 ccm Phenyl-hydrazin + 1 ccm reines Anilin + 0.01533 g NH_3 in Lösung
 + 2 ccm Essigsäure wie zuvor verdünnt und 2 ccm zur Analyse entnommen:
 Vergleichslösung: 2.5 ccm $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lösung = 0.25 mg N .

Colorimeterstand der Vergleichslösung 21.7
 „ „ analysiert. NH_3 -Lösung. 28.3

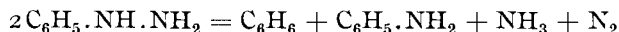
$(21.7 \times 0.25) : 28.3 = 0.0001924 \text{ g N}$; $0.0001924 \times 75 = 0.01443 \text{ g N}$; $(0.01443 \cdot 17) : 14 = 0.017522 \text{ g NH}_3$.

Berechnet: 0.003084 g NH_3 des 1 ccm Phenyl-hydrazins
 $+ 0.015330 \text{ g ..}$ zugesetzt
 Summe 0.018414 g NH_3
 Differenz: $0.018414 - 0.017522 = 0.000892 \text{ g}$.

Aus den obigen Versuchen folgt, daß die Permutit-Methode gestattet, sehr scharf das Ammoniak von Phenyl-hydrazin und Anilin zu trennen und sodann colorimetrisch zu bestimmen.

Versuche über die Selbstreduktion des Phenyl-hydrazins in essigsaurer Lösung.

Daß Phenyl-hydrazin, in salzsaurer Lösung und für sich im Autoklaven erhitzt, quantitativ nach der Gleichung:



zerstört wird, wurde, wie schon erwähnt, von Walther bewiesen. Da aber bei der Osazon-Synthese das im Überschuß anwesende Phenyl-hydrazin in essigsaurer Lösung längere Zeit erhitzt wird, so war auch hier eine Selbstreduktion zu erwarten. Um diesen Prozeß zu studieren, haben wir je 1, 2 und 3 ccm Phenyl-hydrazin in essigsaurer Lösung erhitzt, den sich entbindenden Stickstoff gemessen und in parallelen Versuchen mit gleichen Phenyl-hydrazin-Mengen das Ammoniak bestimmt:

Versuch 8.

In einem Erlenmeyer-Kolben von 200 ccm wurde 1 ccm Phenyl-hydrazin in 40 ccm ammoniak-freiem Wasser gelöst, nach Zugabe von 1 ccm Essigsäure der Kolben mit einem Rückflußkühler verbunden, $1\frac{1}{2}$ Std. im siedenden Wasserbade erhitzt, abgekühlt und nach Verdünnen auf 150 ccm wie beschrieben das Ammoniak bestimmt. Es wurden dabei 0.0077385 g NH_3 ermittelt. Da 1 ccm des zu unseren Versuchen benutzten Phenyl-hydrazins 0.003084 g NH_3 schon vorgebildet enthielt, so ergibt die Differenz: $0.077385 - 0.003084 = 0.0046545 \text{ g}$, diejenige Gewichtsmenge Ammoniak, welche bei der Selbstreduktion des Phenyl-hydrazins sich gebildet hat.

Eine gleiche Phenyl-hydrazin-Lösung wurde ebenso lange in Verbindung mit der Hempelschen Gasbürette erhitzt und der sich entwickelnde Stickstoff in bekannter Weise gemessen. Gef. 5.1 ccm N (15° , 760 mm).

Nach der obigen Gleichung entsprechen 5.1 ccm N : $(17 \times 0.0012508 \times 5.1) : 28 = 0.003874 \text{ g NH}_3$.

Direkt wurden, wie oben angegeben, 0.0046545 g NH_3 ermittelt. Differenz: $0.0046545 - 0.003874 = 0.0007805 \text{ g NH}_3$.

Versuch 9.

2 ccm Phenyl-hydrazin + 40 ccm Wasser + 1 ccm Essigsäure, wie im Versuch 8 behandelt, ergaben 0.01607985 g NH_3 . Berechnung: in 2 ccm Phenyl-hydrazin sind vorgebildet enthalten $0.003084 \times 2 = 0.006168$ g NH_3 .

Die Differenz $0.01607985 - 0.006168 = 0.00991185$ g ergibt die durch Selbstreduktion sich entwickelnde Ammoniak-Menge. Eine gleiche Lösung erhitzt, ergab 12 ccm N (bei 15° , 760 mm). Diese Stickstoff-Menge entspricht nach der Waltherschen Gleichung 0.009115 g NH_3 . Differenz: $0.00991185 - 0.009115 = 0.00079685$ g NH_3 .

Versuch 10.

3 ccm Phenyl-hydrazin, mit 40 ccm Wasser und 2 ccm Essigsäure erhitzt, ergaben 0.02199985 g NH_3 und 17.10 ccm N (15° , 760 mm), während theoretisch dieser Stickstoff-Menge 0.01299 g NH_3 entsprechen. In den 3 ccm Phenyl-hydrazin sind vorgebildet enthalten $0.003084 \times 3 = 0.009252$ g NH_3 ; durch Selbstreduktion sind also $0.02199985 - 0.00925 = 0.01274985$ g NH_3 entstanden. Differenz zwischen dem berechneten und gefundenen Ammoniak-Wert: $0.01299 - 0.01274985 = 0.00024015$ g.

Aus den Versuchen folgt also, daß Phenyl-hydrazin in essigsaurer Lösung beim Erhitzen auf dem Wasserbade einer partiellen Selbstreduktion zu Benzol, Anilin, Ammoniak und Stickstoff im Sinne der Waltherschen Gleichung unterliegt.

Unmittelbare Bestimmung und Errechnung der Gesamtammoniak-Werte in Osazon-Filtraten.

(vergl. hierzu die Tabelle auf S. 1450/1)

Nachdem wir im Vorhergehenden den vorgebildeten Ammoniak-Gehalt und denjenigen der sich beim Erhitzen innerhalb $1\frac{1}{2}$ Stdn. im Wasserbade von 1, 2 und 3 ccm des zu unseren Versuchen benutzten Phenyl-hydrazins bildete, ermittelt hatten, schritten wir zu der Bestimmung der Gesamtammoniak-Werte in Osazon-Filtraten. Die Osazon-Synthesen wurden mit den in der Tabelle angegebenen Mengen von Traubenzucker, Phenylhydrazin und Essigsäure ausgeführt, wobei bei Anwendung von 1 ccm (= 1,097 g) und 2 ccm Phenyl-hydrazin, das letztere mit dem Zucker zunächst in 20 ccm Wasser, bei 3 ccm Phenyl-hydrazin in 40 ccm Wasser gelöst und sodann Essigsäure zugesetzt wurde. Der Kolben wurde mit einem Rückflußkühler verbunden und, tief in ein siedendes Wasserbad eingesenkt, $1\frac{1}{2}$ Stdn. erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Flüssigkeit mit 80 ccm Wasser verdünnt, der Osazon-Niederschlag in einen 150 ccm fassenden Meßkolben durch ein zuvor gewogenes Filter abfiltriert und mit kaltem Wasser bis zur Marke nachgespült. Das Osazon wurde bei 105° bis zur Konstanz getrocknet und gewogen und das Gewicht, entsprechend der Löslichkeit des Osazons in verd. Essigsäure und Wasser, gemäß den Angaben von E. Laves⁷⁾ korrigiert.

Von dem Osazon-Filtrate wurden 2 ccm zu der Ammoniak-Bestimmung nach der Permutit-Methode entnommen und die Analyse wie beschrieben ausgeführt.

Beispiel: Bei der Analyse 15 dienten als Vergleichslösung 5 ccm $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lösung = 0.5 mg N.

Colorimeterstand der Vergleichslösung	36.3
„ „ analysiert. NH_3 -Lösung ..	28.2

⁷⁾ Arch. Pharmaz. **231**, 366 [1893], Ztschr. analyt. Chem. **33**, 227 [1894].

Tabelle der unmittelbaren Bestimmungen und Errechnungen

Nr.	A.	B.	C.	D.	E.	F.
der Osazon- Syn- these	Ange- wandter Trauben- zucker in g	Ange- wandtes Phenyl- hydrazin in g	Ange- wandte Essigsäure in ccm	Gefundenes Osazon in g mit Korrektur nach Laves	Ammoniak in mg, aus dem Osazon berechnet: 1 Mol. Osazon = 1 Mol. NH ₃	Colorimetrisch ermittelte Gesamt- ammoniak-Menge in dem Filtrat des Osazons in mg
1	0.1	1.097	1	0.0873	4.1	12.56
2	0.1	1.097	1	0.0747	3.47	8.8
3	0.1	1.097	1	0.0426	1.98	9.55
4	0.1	1.097	1	0.0399	1.85	10.76
5	0.2	1.097	1	0.167	7.75	13.30
6	0.2	1.097	1	0.101	4.69	11.76
7	0.2	1.097	1	0.0991	4.60	11.76
8	0.2	1.097	1	0.1111	5.16	12.50
9	0.2	1.097	1	0.0933	4.33	10.75
10	0.2	1.097	1	0.1247	5.79	12.00
11	0.4	2.194	1	0.1026	4.76	19.51
12	0.4	2.194	1	0.2332	10.83	24.51
13	0.4	2.194	1	0.2347	10.90	24.51
14	0.6	3.291	3	0.8456	39.28	58.61
15	0.6	3.291	3	0.8307	38.59	58.61

Ein Vergleich der in der Tabelle wiedergegebenen Resultate der direkten Gesamt-Ammoniak-Bestimmungen mit den entsprechenden errechneten Werten zeigt Übereinstimmung beider innerhalb der zulässigen colorimetrischen Fehler und bestätigt folglich die E. Fischersche Formulierung des Osazon-Bildungsprozesses. Der sich im Vakuum bei der

Hieraus ergibt sich, daß in 2 ccm des Osazon-Filtrats (36.3×0.5): $28.2 = 0.00064361$ g Ammoniak-Stickstoff enthalten waren und in dem gesamten Filtrat $0.00064361 \times 75 = 0.04827075$ g N, oder (0.04827075×17): $14 = 0.05861$ g NH₃. Die (korrigierte) Gewichtsmenge Osazon, welche bei dieser Analyse ermittelt wurde, betrug 0.8307 g, welche gemäß der E. Fischerschen Formulierung 1 Mol. Osazon = 1 Mol. NH₃, 0.03859 g NH₃ und einem Verbrauch an 0.7518 g Phenyl-hydrazin entsprechen. Die Differenz zwischen diesem letzteren Wert und dem des in Arbeit genommenen Phenyl-hydrazins: $3.291 - 0.7518 = 2.5392$ g ergibt diejenige Gewichtsmenge des letzteren, welche an der Osazon-Synthese nicht teilgenommen hat und einer partiellen Selbstreduktion unter Bildung von Ammoniak unterlag. Da 3.291 g Phenyl-hydrazin dabei, aus der N-Entwicklung berechnet, 0.01299 g NH₃ ergeben, so werden die obigen 2.5392 g Phenyl-hydrazin 0.01002 g NH₃ liefern. 3.291 g (= 3 ccm) Phenyl-hydrazin enthielten des weiteren vorgebildet $0.003084 \times 3 = 0.00925$ g NH₃. Durch Addition der errechneten Ammoniak-Werte: 0.03859 g + 0.01002 g + 0.00925 g = 0.05786 g ergibt sich der berechnete Gesamtammoniak-Gehalt des Osazon-Filtrats in der Analyse 15 der Tabelle, während colorimetrisch 0.05861 g NH₃ ermittelt wurden. Die Differenz beträgt also abgerundet 0.75 mg.

Bei der Wiedergabe der Analysenresultate, die in der Tabelle zusammengestellt sind, wurden folgende Ammoniak-Werte des Phenyl-hydrazins den Berechnungen zugrunde gelegt:

1 ccm = 1.097 g Phenyl-hydrazin enthielt vorgebildet 0.003084 g NH₃, und aus den gemessenen N-Werten berechnet:

1 ccm Phenyl-hydrazin ergab bei $1\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen bei der Temperatur des siedenden Wasserbades.....	0.003874 g NH ₃
2 ccm = 2.194 g	0.009115 g "
3 ccm = 3.291 g	0.012990 g "

der Gesamt-Ammoniak-Werte in Osazon-Filtraten.

K.	L.	M.	N.	O.	P.
dem Osazon entsprechende äquivalente Gewichtsmenge Phenylhydrazin, welches zu der Osazon-Bildung verbraucht wurde in g	Phenyl-hydrazin in g welches an der Osazonreaktion nicht teilnahm und einer teilweisen Selbstreduktion unterlag	Ammoniak in mg, welches sich aus dem Phenylhydrazin (α) gebildet hat	Gesamtammoniakmenge in mg, berechnet durch Summierung von E+M+dem in dem Phenylhydrazin vorgebildeten NH_3	Differenz von F-N in mg	Stickstoff entwickelt in ccm (15°, 760 mm)
0.07901	1.01799	3.68	10.86	1.70	—
0.06759	1.02941	3.64	10.19	1.40	—
0.03856	1.05844	3.82	8.89	0.66	—
0.03611	1.06089	3.83	8.77	1.98	—
0.01511	0.9459	3.42	14.25	0.95	—
0.09139	1.00561	3.64	11.41	0.34	—
0.08969	1.00731	3.64	11.32	0.43	—
0.1006	0.9964	3.60	11.84	0.66	—
0.08444	1.01256	3.66	11.08	0.33	5.10
0.11290	0.9841	3.56	12.43	0.43	—
0.09074	2.10326	8.74	19.67	0.16	—
0.21110	1.98290	8.24	25.24	0.73	—
0.2076	1.98640	8.25	25.32	0.81	—
0.7654	2.5256	9.97	58.50	0.73	—
0.7518	2.5392	10.02	57.86	0.75	13.60

Osazon-Synthese entwickelnde Stickstoff ist durch eine partielle Selbstreduktion des an der Osazon-Bildung nicht teilnehmenden überschüssigen Phenyl-hydrazins bedingt. Des weiteren ist aus der Tabelle zu entnehmen, daß, auch unter gleichen Konzentrations- und Temperatur-Bedingungen dargestellt, die Osazon-Ausbeuten sehr variabel sind.

Bei den Osazon-Synthesen 9 und 15 wurde auch der sich entwickelnde Stickstoff gemessen.

Berechnet aus der Zersetzung von 1 ccm = 1.097 g Phenyl-hydrazin nach dem Ansatz: $1.097 : 5.1 = 1.01256 : x$, $x = 4.8$ ccm; gef. 5.1 ccm, und von 3 ccm = 3.291 g: $3.291 : 17.1 = 2.5392 : x$, $x = 13.9$ ccm; gef. 13.6 ccm.

Zusammenfassung.

1. Um den Mechanismus des Osazon-Bildungsprozesses studieren zu können, wurde mit Hilfe von Permutit eine Methode ausgearbeitet, um Ammoniak von Phenyl-hydrazin und Anilin quantitativ trennen zu können.

2. Zu demselben Zweck wurde die Zerstörung des Phenyl-hydrazins in essigsaurer Lösung bei der Temperatur des siedenden Wasserbades verfolgt, wobei es sich ergab, daß es dabei einer partiellen Selbstreduktion im Sinne der Waltherschen Gleichung (S. 1444) unter Bildung von Benzol, Anilin, Ammoniak und Stickstoff unterliegt.

3. Bei einer Reihe von Osazon-Synthesen wurde das Gesamt-Ammoniak in den Filtraten bestimmt; die erzielten Werte ergaben beim Vergleich mit der Summe der errechneten Ammoniak-Werte Übereinstimmung und somit eine analytische Bestätigung der E. Fischerschen Formulierung.

4. In Anbetracht der Zerstörung des Phenyl-hydrazins in essigsaurer Lösung nach der Formulierung von Walther, liegt kein Grund zu der Annahme vor, daß es möglicherweise bei der Osazon-Bildung direkt oxydierend (etwa im Sinne der auf S. 1444 gegebenen Gleichung) einwirkt.