

340. Heinz Gehlen: Zur Kenntnis des Kaliumnitrosodisulfonats ($\text{KSO}_3)_2\text{NO}^1$).

(Aus Berlin eingegangen am 16. August 1937.)

Eine neue Bestimmungsmethode: Als einzige rasche und bequeme Methode zur quantitativen Analyse des Kaliumnitrosodisulfonats steht bisher nur die jodometrische nach A. Hantzsch und W. Semple²⁾ zur Verfügung, die in schwach essigsaurer Lösung ausgeführt wird. Eine ebenso einfache und rasche gasometrische Bestimmung, die den Vorteil hat, in alkalischer Lösung anwendbar zu sein, läßt sich auf die von H. Gehlen³⁾ beschriebene Reaktion des Kaliumnitrosodisulfonats mit Stickoxyd gründen. Das Prinzip der Methode besteht darin, daß die blauviolette Lösung des Salzes in verdünnter Natronlauge in der Bunte-Bürette mit einer abgemessenen Menge Stickoxyd bis zur Entfärbung geschüttelt und die Menge des absorbierten Stickoxyds gemessen wird. In der Arbeit von H. Gehlen ist auf diese Methode schon hingewiesen und gezeigt worden, daß sie zur annähernden Gehaltsbestimmung des Kaliumnitrosodisulfonats brauchbar ist. Die dort angegebenen Werte waren aber mitunter um mehrere Procente geringer als die mit der jodometrischen Methode erhaltenen. Wesentlich genauere Ergebnisse, die gut mit denen der jodometrischen Bestimmung übereinstimmen, liefert folgende Vorschrift: Eine Lösung von 0.5 bis 1 g des Salzes in 35 ccm *n*-Natronlauge wird bis auf einen sehr kleinen Rest in die etwa 100 ccm Stickoxyd enthaltende Bunte-Bürette fließen gelassen, nachdem in dieser durch Senken des Niveaurohres ein geringer Unterdruck erzeugt worden ist. Dann werden beide Hähne der Bürette geschlossen und diese ein paarmal umgekehrt. Das kleine Becherglas, in dem die Lösung des Kaliumnitrosodisulfonats hergestellt worden ist, wird mit etwa 10 ccm *n*-Natronlauge ausgespült, und diese läßt man ebenfalls in die Bürette fließen. Nun wird so lange geschüttelt, bis gerade Entfärbung eingetreten ist (Bürette in der Längsrichtung gegen einen weißen Hintergrund betrachten), was bei einer Einwaage von 1 g Salz etwa 5 Min. dauert, und die absorbierte Stickoxydmenge gemessen. Einen Überblick über die Genauigkeit der Methode geben folgende Zahlen, die mit einem Präparat ausgeführt wurden, dessen jodometrische Gehaltsbestimmung einen Wert von 98.2% ergeben hatte:

Einwaage in g	0.5410	0.5508	0.5648	0.9249	0.9272	0.9077
Gehalt in %	98.29	98.76	98.48	98.03	98.38	98.70

Für ein zweites Präparat, dessen jodometrische Bestimmung einen Gehalt von 98.7% ergeben hatte, wurde auf gasometrischem Wege ein Wert von 99.08% gefunden. Die Methode ist also für die meisten Zwecke genügend genau. Daß die Werte im allgemeinen etwas höher liegen als die mit dem jodometrischen Verfahren erhaltenen Zahlen, dürfte auf die Löslichkeit des Stickoxyds in der Lösung des Kaliumnitrosodisulfonats und in der Waschflüssigkeit zurückzuführen sein.

Über die Beständigkeit des Kaliumnitrosodisulfonats in Natronlauge: Bekanntlich ist das Kaliumnitrosodisulfonat nur in alkalischen Lösungen einigermaßen beständig. Wird die blauviolette alkalische

¹⁾ Die Versuche wurden im Jahre 1933 im Chem. Institut d. Universität Königsberg ausgeführt.

²⁾ B. 28, 2744 [1895].

³⁾ B. 66, 296 [1933].

Lösung des Salzes angesäuert, so tritt augenblicklich Zersetzung unter Entfärbung der Lösung ein. Ich habe nun beobachtet, daß die auch in alkalischen Lösungen eintretende langsame Zersetzung des Kaliumnitrosodisulfonats von dem Alkaligehalt der Lösung abhängig ist und um so rascher vor sich geht, je größer der Gehalt der Lösung an Natriumhydroxyd ist. Werden z. B. 3 g des Salzes in 120 ccm 8.7-n. Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur gelöst, so tritt schon nach 1 Stde. 40 Min. vollkommene Entfärbung der tief blauvioletten Lösung ein, während Lösungen des Salzes in verd. Natronlauge tagelang haltbar sind. Die Beständigkeit der Lösung des Kaliumnitrosodisulfonats in verschiedenen konzentrierten Natronlauge zeigt folgende Tabelle, in der die erste Reihe die Normalität der angewandten Natronlauge, die zweite Reihe die Anzahl Tage, die bis zum Eintritt der vollständigen Entfärbung der Lösung vergehen, angibt:

0.1-n.	0.2-n.	0.4-n.	0.8-n.	5-n.	8.7-n.	16.5-n.
23	14	10	7	0.87	0.07	0.02

Die Versuche sind dabei in der Weise ausgeführt worden, daß immer 6 g Salz in 240 ccm Lauge aufgelöst wurden. Wurde das Salz in Wasser gelöst, dem nur so viel Natronlauge zugesetzt worden war, daß die Wasserstoffionenkonzentration einem p_H von 8.5 entsprach, so war die Lösung schon nach 19 Stdn. vollkommen entfärbt. Aus diesen Versuchen geht also hervor, daß die mit wachsendem Gehalt an Natriumhydroxyd zunehmende Beständigkeit der Lösung des Kaliumnitrosodisulfonats ein Maximum durchläuft, das bei einer Laugenkonzentration von 0.1-n. schon erreicht oder überschritten ist.

341. Eiichi Funakubo: Über die Einführung der Triphenylmethyl-Gruppe (II. Mittel.).

[Aus d. Chem. Institut d. Techn. Fakultät d. Kaiserl. Universität zu Osaka, Japan.]
(Eingegangen am 18. August 1937.)

In der I. Mitteilung¹⁾ war berichtet worden, daß man aus Isochavibetol durch Einwirkung von Triphenylchlormethan in absol. Pyridin Isochavibetol-triphenylmethyl-äther (I) und Triphenylmethyl-isochavibetol (II) bekommen kann. Zur Erklärung der Reaktion möchte ich folgendes anführen.

Isochavibetol wird nach Zusatz von Triphenylchlormethan etwa 1 Stde. erhitzt, wodurch das Oxoniumsalz IIa entsteht. Durch längeres Erhitzen erhält man einerseits Isochavibetol-triphenylmethyl-äther (I), andererseits sein Umlagerungsprodukt II. Die Ausbeute an dem Äther I hat nach 10-stdg. Erhitzen ein Maximum erreicht und fällt dann wieder langsam ab. Die Ausbeute an dem Umlagerungsprodukt II erreicht ihren Höhepunkt erst nach 40 Stdn. (s. Abbild.). Aus den Kurven geht hervor, daß die Ausbeuten, also auch die Reaktionsgeschwindigkeiten, nach 18-stdg. Erhitzen bei beiden Produkten gleich sind und daß die Ausbeute an Verb. II bis zum Maximum

¹⁾ B. 69, 2123 [1936].