

XIII.

Bestimmung der Hydrazingruppe ($\overset{\text{II}}{\text{NH}}-\text{NH}_2$).

A. Methode von H. Strache und S. Iritzer¹⁾.

a) Kochende Fehling'sche Lösung verseift die Säurehydrazide und oxydirt dann das entstandene Phenylhydrazin unter quantitativer Abspaltung des Stickstoffs.

Die Bestimmung des letzteren wird nach der von Strache²⁾ ausgearbeiteten Methode vorgenommen.

Die Substanz wird, wenn möglich, in Wasser oder Alkohol gelöst und nach dem Vertreiben der Luft aus dem Apparate durch den Trichter einfließen gelassen. Bei Verwendung von alkoholischen Lösungen können die S. 60 geschilderten Uebelstände eintreten, weshalb man in der dort beschriebenen Weise die Lösung unter erhöhten Druck bringt oder Amylalkohol zusetzt.

Bei unlöslichen oder schwer löslichen Hydraziden ersetzt man den Hahntrichter durch ein in das Loch des Stopfens von unten eingestecktes, gebogenes Glaslöffelchen, welches die gewogene Substanz enthält. Durch Eindrücken eines gleichkalibrigen Glasstabes von oben kann dann dasselbe in die siedende Lösung geworfen werden, wobei die Zersetzung ebenfalls sofort beginnt und bald beendigt ist.

Handelt es sich bloss um die Analyse von Säurehydraziden, so kann man die Substanz auch durch mehrstündiges

¹⁾ M. 14, 37. — Vgl. Holleman und de Vries, Rec. 10, 229. — De Vries B. 27, 1521. — B. 28, 2611. — Petersen, Z. An. 5, 2.

²⁾ Siehe S. 56 ff.

Kochen mit konzentrierter Salzsäure verseifen, auf 100 ccm verdünnen, die eventuell ausgeschiedene Säure durch ein trockenes Filter entfernen — wobei man die ersten Tropfen des Filtrates verwirft — und 50 ccm der klaren Lösung in den Apparat bringen. Zur Unterscheidung der Säurehydrazide von den Hydrazonen ist dieses Verfahren jedoch nicht anwendbar, da letztere gewöhnlich ebenfalls durch Salzsäure spaltbar sind.

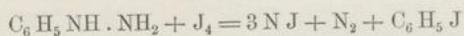
Ein vorhergehendes Verseifen wird nur dann von Vortheil sein, wenn die freie Säure im Wasser respektive Salzsäure unlöslich ist, so dass dieselbe — bei kostbaren Substanzen — wiedergewonnen, oder, wie die Stearinsäure, deren Kalisalz durch starkes Schäumen jede genaue Bestimmung unmöglich macht — entfernt werden kann.

In derartigen Fällen, wo also in der Lösung nur salzsaures Phenylhydrazin enthalten ist, kann man auch die

B. Jodometrische Methode von E. v. Meyer¹⁾

anwenden.

In stark verdünnten Lösungen und bei Anwendung überschüssigen Jods wird Phenylhydrazin quantitativ nach der Gleichung:



oxydirt, so dass man dasselbe titrimetrisch bestimmen kann.

Man wendet zu diesem Zwecke ein abgemessenes Volum $\frac{1}{10}$ Normal-Jodlösung (im Ueberschuss) an, fügt dazu, nach Zusatz von Wasser, die stark verdünnte Lösung der Base oder ihres salzsauren Salzes und titrirt das unangegriffene Jod in bekannter Weise mit schwefliger Säure oder unterschwefligsaurem Natrium.

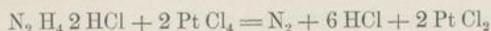
Auch mittelst Jodsäure, welche das Phenylhydrazin bei Gegenwart verdünnter Schwefelsäure leicht oxydirt, lässt sich dasselbe titrimetrisch bestimmen; man hat nur überschüssige Jodsäurelösung, deren Wirkungswerth gegenüber einer schwef-

¹⁾ J. pr. 149, 115.

ligen Säure von bekanntem Titer feststeht, mit Phenylhydrazin und Schwefelsäure in starker Verdünnung zusammenzubringen und sodann zu ermitteln, wie viel von der schwefligen Säure bis zum Verschwinden des Jods erforderlich ist.

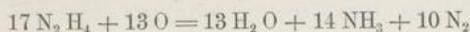
Phenylhydrazin lässt sich auch ziemlich genau mit Salzsäure unter Anwendung von Methylorange als Indikator titrieren (Strache und Iritzer).

Salzsaures Hydrazin wird beim Kochen mit einer salzsauren Platinchloridlösung nach der Gleichung



zersetzt. Der entwickelte Stickstoff wird nach der S. 93 beschriebenen Methode bestimmt (Curtius¹⁾).

Bei passend gewählter Konzentration der schwefelsauren Lösung (6—12 %) lassen sich die Hydrazinsalze mit Kaliumpermanganat nach der Gleichung:



titrieren (Petersen²⁾).

Nach der Strache'schen Methode können auch die Hydrazide des Ortho- und Para-Tolylhydrazins untersucht werden³⁾.

¹⁾ J. pr. Ch. 147, 37.

²⁾ Z. An. 5, 3.

³⁾ M. 14, 38.