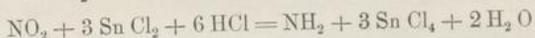


XIV.

Bestimmung der Nitrogruppe ($\overset{1}{\text{NO}_2}$).

A. Methode von H. Limpricht¹⁾.

Wird eine gewogene Menge einer organischen Nitroverbindung mit einem bestimmten Volumen Zinnchlorürlösung von bekanntem Gehalte erwärmt, so erfolgt die Umwandlung von NO_2 in NH_2 nach der Gleichung:



und aus der nicht verbrauchten Zinnchlorürlösung, deren Menge durch Titiren zu bestimmen ist, lässt sich dann der Gehalt an NO_2 in der Nitroverbindung bestimmen.

Zum Titiren der Zinnchlorürlösung wird am besten nach Jenssen²⁾ Jodlösung, eventuell Chamäleonlösung angewandt.

Erforderliche Reagentien.

1. Zinnchlorürlösung. Etwa 150 g Zinn löst man in konzentrierter Salzsäure auf, giesst die Lösung klar ab vom Bodensatz und verdünnt sie nach Zusatz von etwa 50 ccm konzentrierter Salzsäure zu einem Liter.

2. Sodalösung. 180 g wasserfreie Soda und 240 g Seignettesalz löst man zu einem Liter.

3. Jodlösung. 12,54 g Jod werden mit Anwendung von Jodkalium zu einem Liter gelöst. Von dieser $\frac{1}{10}$ Normal-Jodlösung entspricht

$$1 \text{ ccm} = 0,0059 \text{ g Sn} = 0,0007655 \text{ g NO}_2.$$

4. Stärkelösung. Dieselbe muss verdünnt und filtrirt sein.

5. Chamäleonlösung. Dieselbe kann statt der Jodlösung dienen. Sie soll $\frac{1}{10}$ normal sein, und ist ihr Titer vorher auf Eisen zu stellen.

¹⁾ B. 11, 35.

²⁾ Journ. pr. Ch. 78, 193.

Ausführung der Bestimmung.

1. Verfahren bei nicht flüchtigen Verbindungen.

Nach der Titerstellung der Zinnchlorürlösung werden circa 0,2 g der zu analysirenden Nitroverbindung abgewogen und in einem mit eingeriebenem Glasstopfen verschliessbaren 100 ccm-Fläschchen mit 10 ccm der Zinnchlorürlösung übergossen und eine halbe Stunde erwärmt. Nach dem Erkalten füllt man das Fläschchen bis zur Marke, schüttelt um und hebt von der so verdünnten Lösung zur Analyse 10 ccm mit der Pipette heraus.

Diese werden in einem Becherglase mit etwas Wasser verdünnt, dann mit der Sodalösung bis zur vollständigen Auflösung des zuerst entstandenen Niederschlages vermischt und nach Zugabe von etwas Stärkelösung bis zum Eintreten der blauen Färbung mit der $\frac{1}{10}$ Jodlösung aus einer Bürette versetzt.

Oder die 10 ccm werden mit einer Eisenchloridlösung gekocht und das gebildete Ferrosalz mit der Chamäleonlösung bestimmt.

Die Berechnung der Analyse erfolgt dann leicht nach der Gleichung:

$$\text{NO}_2 = (a - b) \cdot 0,0007655 \text{ g,}$$

wobei

a die Anzahl Kubikcentimeter der Jodlösung bedeutet, welche 1 ccm der Zinnchlorürlösung verbraucht,

b die Menge Jodlösung in Kubikcentimetern, welche zum Titriren des bei der Reduktion der Nitroverbindung nicht verbrauchten Zinnchlorürs nöthig waren,

0,0007655, die einem Kubikcentimeter Jodlösung äquivalente Menge NO_2 in Gramm bedeutet.

2. Modifikation des Verfahrens für flüchtige Verbindungen.

Bei flüchtigen Nitroverbindungen wird die zu analysirende Substanz in einem Reagensröhrchen von ca. 30 cm Länge und 8 mm Weite, welches mit einem Korke verschlossen ist, abge-

wogen, und darauf das Röhrchen nach Entfernen des Korkes in ein Einschmelzrohr von 13 bis 15 mm Weite und 20 cm Länge hineinfallen gelassen. Nachdem noch 10 ccm der titrirten Zinnchlorürlösung aus einer Pipette hinzugelassen sind, wird vor der Lampe das offene Ende des grösseren Rohres zugeschmolzen.

Da das Rohr später kaum einen Druck auszuhalten hat, kann es aus dünnem, leicht schmelzbarem Glase bestehen.

Man erhitzt in einem Wasserbade, wobei von Zeit zu Zeit umgeschüttelt wird, um die in dem leeren Theil des Rohres sich absetzende Nitroverbindung mit dem Zinnchlorür in Verbindung zu bringen.

Nach beendigter Reduktion — 1 bis 2 Stunden — lässt man erkalten, öffnet das eine Ende des Rohres und bringt den Inhalt quantitativ in ein 100 ccm-Fläschchen und füllt mit dem Wasser, mit dem das Rohr ausgespült wird, das Fläschchen bis zur Marke.

Von diesen 100 ccm werden nach dem Umschütteln mit einer Pipette 10 ccm herausgenommen und in ihnen, wie schon früher beschrieben, das Zinnchlorür bestimmt.

Diese Modifikation des Verfahrens empfiehlt sich auch für nicht flüchtige Substanzen, bei denen man beim Erhitzen im verstopften Kölbchen oft zu niedrige Resultate erhält.

B. Verfahren von Gattermann.

Wenn die Methode von Limpricht im Stiche lässt, muss man den Amidokörper aus dem Nitroprodukte darzustellen trachten, und, wie weiter oben¹⁾ angegeben, auf Amidogruppen prüfen.

So kann man z. B. nach Gattermann²⁾ aus Metanitrobenzaldehyd in einer einzigen Operation Metachlorbenzaldehyd darstellen, indem man den Nitrokörper mit der 6fachen Menge concentrirter Salzsäure und $4\frac{1}{2}$ Theilen Zinnchlorür reducirt, ohne das Zinn zu fällen mit der berechneten Menge Nitrit diazotirt, und das gleiche Gewicht Kupferpulver einträgt.

¹⁾ Seite 86.

²⁾ B. 23, 1222.