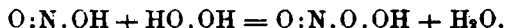
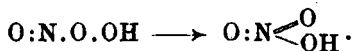


nicht entspricht, sondern gewissermaßen als Hydroperoxydester der salpetrigen Säure aufgefaßt werden kann, wie dies folgende Gleichung ausdrückt:



Die große Unbeständigkeit der Säure könnte dann durch die leicht sich vollziehende, von Raschig nachgewiesene Umlagerung in Salpetersäure eine angemessene Erklärung finden:



Die Raschigsche Säure wäre nach dieser Auffassung übersalpetrige Säure ( $\text{HNO}_3$ ).

## 180. Richard Willstätter und Rikō Majima: Über die quantitative Bestimmung der Chinone.

(XXII. Mitteilung über Chinoide.)

[Aus dem Chem. Laborät. des Schweizerischen Polytechnikums in Zürich.]

(Eingegangen am 11. April 1910.)

Die Struktur von hochmolekularen chinoiden Verbindungen, namentlich von polymeren Chinon-iminen, ergibt sich aus dem Betrag von Benzochinon, den sie bei der Oxydation liefern<sup>1)</sup>. Das aus Anilinschwarz entstehende Chinon haben Willstätter und Dorogi<sup>2)</sup> mit Hilfe von Jodwasserstoff und Thiosulfat bestimmt. Wir haben nun dieses analytische Verfahren geprüft und wollen es so genau beschreiben, daß man danach arbeiten kann.

Die Bestimmung von Chinon mit schwefliger Säure nach R. Nietzki<sup>3)</sup> ist für ätherische Lösungen noch nicht benützt und ausgearbeitet worden; sie hat für diesen Fall Nachteile, wie gezeigt worden ist<sup>4)</sup>. H. Wieland<sup>5)</sup> beschreibt irrtümlich als Titration von Nietzki die Einwirkung von Chinon auf Jodwasserstoffsäure ähnlich wie bei der Bestimmung von Willstätter und Dorogi; nur verwendet er dabei zur Titration des frei gemachten Jods schweflige Säure anstatt Thiosulfat.

Auch eine neue Methode der Chinon-Bestimmung hat in jüngster Zeit Wieland<sup>6)</sup> mitgeteilt. Er reduziert zunächst das Chinon mit

<sup>1)</sup> Diese Berichte 42, 1902, 2147, 4118, 4135 [1909].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 42, 2165 [1909].

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 215, 128 [1882].

<sup>4)</sup> Diese Berichte 42, 2165, Fußnote 1 [1909].

<sup>5)</sup> Diese Berichte 43, 716 [1910].    <sup>6)</sup> Diese Berichte 43, 715 [1910].

Zinkstaub, oxydiert das gebildete Hydrochinon quantitativ mit Jodlösung und reduziert wieder das Chinon mit Jodwasserstoffsäure, um dann zur Kontrolle das frei werdende Jod mit Thiosulfat zu titrieren; für die Berechnung des Chinons dienen die Zahlen von Thiosulfat. Bei ätherischen Auszügen hat Wieland mit dieser Methode keine guten Werte erzielt, nämlich 93.2 und 91.6 %.

Die Titration von Willstätter und Dorogi beruht auf der Methode von A. Valeur<sup>1)</sup>, welche gut ist, wenn Chinone in Substanz oder in Form von Chinhydrone vorliegen, die sich aber ohne Abänderungen für ätherische Lösungen von Chinon, namentlich für unreine, nicht eignet, weil in diesem Fall die Anwendung von Stärke notwendig wird.

Valeur löst das Chinon in wenig Alkohol und fügt dazu die Mischung von je 20 ccm konzentrierter Salzsäure, Alkohol und 10-prozentiger Jodkaliumlösung. Das entbundene Jod wird sofort mit Thiosulfat auf farblos titriert.

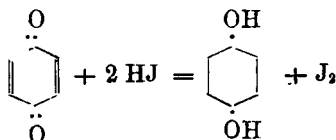
Dabei treten zwei einander entgegengesetzte kleine Fehler auf. Die alkoholische Jodwasserstoffsäure läßt, wie Valeur selbst bemerkt, Jod frei werden. Andererseits addiert sich Salzsäure an Chinon.

0.2529 g Chinon in 30 ccm Alkohol wurden mit 20 ccm 37-prozentiger Salzsäure versetzt. Nach 3–4 Minuten war die Lösung entfärbt. — 0.2031 g Chinon in 30 ccm Alkohol wurden mit 40 ccm 18-prozentiger Salzsäure vermischt. Nach 45 Minuten ergab die Titration nur noch 31 % vom Chinon.

Die Mischung aus Chinon und Jodwasserstoff enthält, wie gezeigt werden soll, immer etwas Chinon, das mit dem Chlorwasserstoff reagieren kann. Indessen machen die Bedingungen von Valeur (rasches Arbeiten, viel Jodwasserstoff) diesen zweiten Fehler sehr geringfügig.

#### Titration von ätherischen Chinonlösungen mit Jodwasserstoff und Thiosulfat.

##### 1. Die Reaktion



verläuft selbst unter den Bedingungen der Titration, also in saurer Lösung, nicht ganz quantitativ, sondern führt zu einem Gleichgewicht. Die Bestimmung wird nur dann quantitativ, wenn man durch eine geeignete Störung des Gleichgewichtes die Umsetzung vervollständigt.

Die Lösungen von 5.5 g Hydrochinon und 12.7 g Jod in je 125 ccm reinem Äther werden vereinigt; schüttelt man diese Mischung mit 25 ccm

<sup>1)</sup> Compt. rend. 129, 552 [1899].

Wasser, so fällt sofort Chinhydron aus (0.4 g), und die wäßrige Schicht reagiert sauer. Sie erfordert nach dem Waschen mit Äther zur Neutralisation viel weniger Alkali (nur 0.45 ccm *n*-Kalilauge), als dem gebildeten Chinon entspricht, weil ätherische Jodlösung Jodwasserstoffsäure bindet. — Auf Hydroxylochinon (3.45 g) wirkt unter ähnlichen Bedingungen Jod (6.35 g) noch viel stärker ein. Das entstandene *p*-Xylochinon bildet zwar kein Chinhydron, aber die wäßrige Schicht enthält 1.65 ccm *n*-Jodwasserstoff, und der Äther gibt bei nochmaligem Durchschütteln mit 150 ccm Wasser weitere 10.46 ccm *n*-Jodwasserstoff ab.

Bei der Bestimmung des von Chinon entbundenen Jods muß man daher Jodwasserstoff im Äther zurücklassen, damit er während der Titration mit Thiosulfat noch weiter einwirken kann.

Außerdem ist es für den quantitativen Verlauf der Reaktion erforderlich, daß die Jodwasserstoffsäure ziemlich konzentriert und die ätherische Chinonlösung nicht gerade außerordentlich verdünnt angewandt wird.

2. Die Titration des frei gemachten Jods geschieht, wenn die Chinonlösungen rein sind, am einfachsten bei Gegenwart von Säure auf Entfärbung.

0.1945, 0.2017, 0.1914 g Chinon in 50 ccm Äther schüttelten wir mit 2 ccm 30-prozentiger Jodkaliumlösung und 1 ccm 30-prozentiger Schwefelsäure; danach wurde etwas Wasser zugefügt, aber nicht damit durchgeschüttelt. Dann titrierten wir unter gelindem Schütteln mit Thiosulfat. Verbraucht 35.72, 37.20, 35.68 statt ber. 36.02, 37.35, 35.44 ccm. Gef. 99.2, 99.6, 100.7 % vom angewandten Chinon.

Ist hingegen das zu bestimmende Chinon von gefärbten Verunreinigungen begleitet — und dies ist gerade am häufigsten der Fall bei der Bildung durch Oxydation aus höher molekularen Verbindungen —, so soll man nach Willstätter und Dorogi nach dem Freiwerden des Jods mit konzentrierter Bicarbonatlösung versetzen (nicht durchschütteln), um die Säure abzustumpfen und Thiosulfat im Überschuß zufügen zu können. Dieses läßt sich dann unter Anwendung von Stärke zurücktitrieren. Wesentlich ist dabei, daß die Reaktion sauer bleibt, und dies ist der publizierten Vorschrift hinzuzufügen; erstens wegen der Vervollständigung der Reaktion des Jodwasserstoffs und zweitens besonders deshalb, weil in der bicarbonathaltigen Lösung Hydrochinon mit dem Jod reagieren und die Bildung der Jodstärke verhindern würde.

Wir ziehen es vor, den Zusatz von Natriumbicarbonat ganz zu unterlassen. Man kann nämlich auch zur sauren Lösung Überschuß von Thiosulfat zufügen, ohne daß dieses sich zersetzt, wenn die Thiochwefelsäure hinlänglich verdünnt ist.

Je 2.00 ccm  $\frac{1}{10}$ -*n*. Thiosulfat wurden mit 60 ccm Wasser und a) mit 0.3 ccm, b) mit 2 ccm 30-proz.  $H_2SO_4$  versetzt und 2 Minuten lang mit 10 ccm Äther

geschüttelt. Danach verbrauchte das Thiosulfat a) 2.03, b) 2.03 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung.

### 3. Die Wirkung des Äthers

ist eine merkliche Fehlerquelle, entgegengesetzt dem Hauptfehler der Methode, der Unvollständigkeit der Reaktion. Der Äther muß sorgfältig gereinigt sein, sonst macht er sofort beträchtlich Jod frei. Aber auch bei ganz reinem Äther wird aus konzentrierter Jodwasserstoffsäure durch die Wirkung des Luftsauerstoffes Jod entbunden. Aus diesem Grunde ist ein großer Überschuß von Jodwasserstoff zu vermeiden. Der Jodwasserstoff verdünnt sich dann sofort dadurch, daß das Chinon ihn zum großen Teil verbraucht. Überdies vermindern wir den Einfluß dieses Fehlers, indem wir den Jodwasserstoff verdünnter als Willstätter und Dorogi, nämlich die Jodkaliumlösung 30-prozentig, anwenden. Das Reagens darf andererseits nach unserer Erfahrung nicht zu verdünnt sein.

### 4. Zur Ausführung der Analyse

wird die Lösung von Chinon in reinem Äther (ca. 0.2—0.4-volumprozentig) im gut geschliffenen Scheidetrichter mit 2 ccm 30-prozent. JK-Lösung und 1 ccm 30-prozent.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  für je ca. 0.2 g Chinon versetzt. Man schüttelt damit etwa zwei Minuten lang, bis die wäßrige Schicht sich während einiger Sekunden nicht mehr trübt. Nun fügt man 50—60 ccm Wasser ohne Durchschütteln<sup>1)</sup> hinzu und versetzt sofort mit  $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat in Portionen von je ca. 10 ccm, wobei nach jedem Zusatz kurz umgeschüttelt wird. Ist die Farbe der Ätherschicht hell rotbraun geworden, so erfolgt der Zusatz in kleineren Portionen, z. B. von 2 ccm. Wird der Äther farblos, so kommt man nicht in die Gefahr, zu großen Überschuß von Thiosulfat anzuwenden. Wenn aber Beimischungen den Äther färben, muß man am Ende Thiosulfat vorsichtig zufügen, bis keine Aufhellung mehr wahrzunehmen ist; bewirkt ein Zusatz von 0.5 ccm keine deutliche Aufhellung, so ist Thiosulfat sicher schon im Überschuß. In zweifelhaften Fällen läßt man einige Tropfen der wäßrigen Schicht ab und prüft mit Jod. Auf diese Weise vermeidet man, mehr als 2 ccm Überschuß von Thiosulfat zu bekommen. Die wäßrige Schicht wird

<sup>1)</sup> Schüttelte man mit dem Wasser tüchtig durch, so würde der ätherischen Schicht Jodwasserstoff entzogen und die Reduktion des Chinons bei der Wegnahme von Jod mittels Thiosulfat sich nicht vervollständigen. Unter solchen Umständen finden wir etwas zu wenig Chinon; z. B. titrierten wir nach der beschriebenen Methode, aber unter zwei Minuten langem Durchschütteln der Ätherlösung mit den zugefügten 60 ccm Wasser, 0.1328 g und 0.2196 g Chinon. Sie erforderten 24.06 und 40.03 statt 24.59 und 40.66 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat. Gefunden 97.9 und 98.5 % vom angewandten Chinon.

abgelassen; sie nachzuwaschen, ist unnötig. Endlich wird das Thiosulfat unter Anwendung von Stärke zurückeritriert.

0.2131, 0.1328, 0.1809, 0.2129, 0.1859 g Chinon erforderten  
39.56, 24.57, 33.30, 39.29, 34.30 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat statt  
Ber. 39.46, 24.59, 33.49, 39.43, 34.40 ccm.  
Gef. 100.3, 99.9, 99.4, 99.7, 99.6 % vom angewandten Chinon.

##### 5. Bestimmung der Chinone mit überschüssigem Jodwasserstoff in $\text{CO}_2$ -Atmosphäre.

Die Reaktion mit dem angesäuerten Jodkalium verläuft sehr schnell beim Benzochinon, auch noch bei Toluchinon, aber unter den beschriebenen Bedingungen viel langsamer bei Xylo- und Thymochinon. Bei den letzteren ist längeres, etwa 5—8 Minuten dauerndes Schütteln erforderlich. Dabei wird natürlich aus der ätherischen Jodwasserstoffsäure etwas Jod frei. Aber auch dann geht die Reduktion dieser Chinone nicht zu Ende. Sie bleibt nur wenig unvollkommen bei Toluchinon, beträchtlich unvollständiger bei Xylo- und Thymochinon. In diesen Fällen zeigt am Ende der Bestimmung der Äther noch ein wenig Chinon-Farbe.

Bei je 2 Bestimmungen mit Tolu-, Xylo- und Thymochinon ermittelten wir 97.9, 97.1 und 94.2, 93.6 und 96.7, 93.4 % vom angewandten Chinon.

Es gelingt indessen, auch die homologen Chinone in Äther zu bestimmen, wenn man den Überschuß des Jodwasserstoffs vergrößert. Wir vermehren nämlich die Menge des Jodwasserstoffes aufs Dreifache (6 ccm 30-proz. JK-Lösung und 3 ccm 30-proz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) und arbeiten dann zur Verhütung der sonst beträchtlichen Oxydation der ätherischen Jodwasserstoffsäure mit  $\text{CO}_2$ -gesättigtem Äther und in  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre.

100 ccm frisch destillierter, reiner Äther, mit 6 ccm 30-proz. JK-Lösung und 3 ccm 30-proz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  3 Minuten im Scheidetrichter geschüttelt, erfordert zur Entfärbung des frei gewordenen Jods 4.37 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat. Unter gleichen Bedingungen erfordert der Äther, wenn wir ihn vor dem Versuch mit  $\text{CO}_2$  sättigen und den Scheidetrichter mit  $\text{CO}_2$  füllen, nur 0.18 ccm Thiosulfat.

0.1756 g Toluchinon erforderten 28.90 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat statt ber. 28.78. Gef. 100.4 %.

0.1763 g Xylochinon erforderten 25.61 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat statt ber. 25.93. Gef. 98.8 %.

0.2046 g, 0.2485 g Thymochinon erforderten 24.91, 30.37 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat statt ber. 24.95, 30.30. Gefunden 99.8, 100.2 % vom Chinon.

Auch bei Benzochinon selbst bietet diese Arbeitsweise Vorteile.