

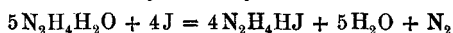
Mittheilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

17. Die titrimetrische Bestimmung von Hydrazin und die Verwendung von Hydrazinsulfat zur Titerstellung der Jod- lösung;

von

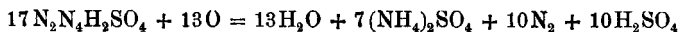
R. Stollé.

Curtius und Schulz¹⁾ haben festgestellt, dass die Einwirkung von Jod auf Hydrazinhydrat nach der Gleichung



verläuft und dass diese Reaktion so empfindlich ist, dass man dieselbe zur titrimetrischen Bestimmung des Gehalts einer Lösung an Hydrazinhydrat verwenden kann.

Petersen²⁾ erhielt bei der Titration von Hydrazinsulfat mit kochender Fehling'scher Lösung keine völlig konstanten Resultate, während die volumetrische Bestimmung des bei Einwirkung eines Ueberschusses von Fehling'scher Lösung auf Hydrazinsulfat entwickelten Stickstoffs eine zuverlässige Methode zur quantitativen Bestimmung des Hydrazins darstellt. Derselbe Forscher hat dann festgestellt, dass die Titration mit Kaliumpermanganat nur dann constante Resultate im Sinne der Gleichung



ergiebt, wenn die zu titirende Flüssigkeit 60°—70° heiss ist und etwa 10% H_2SO_4 enthält.

Hofmann und Rüspert³⁾ bestimmen Hydrazin in schwefelsaurer Lösung durch Behandeln mit Vanadinsäurelösung und Bestimmung des verbrauchten Sauerstoffs durch Rücktitration mit Kaliumpermanganat. Rimini⁴⁾ erwärmt eine Lösung von

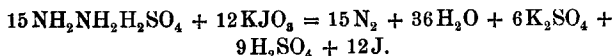
¹⁾ Dies. Journ. [2] 42, 539.

²⁾ Z. f. anorg. Ch. 5, 3 (1894).

³⁾ Ber. 31, 64 (1898).

⁴⁾ Gazz. chim. 29, I, 265 (1899).

Hydrazinsulfat mit einer Lösung von jodsaurem Kali von bekanntem Gehalt und titirt nach dem Verjagen des in Freiheit gesetzten Jods den Ueberschuss von jodsaurem Salz nach dem Ansäuern mit Thiosulfatlösung zurück. Die Einwirkung von jodsaurem Kali auf Hydrazin verläuft im Sinne der Gleichung



Die titrimetrische Bestimmung von Hydrazin sowohl in Hydrazinhydrat wie in Hydrazinsalzen gelingt nun ausserordentlich einfach mit volumetrischer Jodlösung unter Zusatz von Natrium- oder Kaliumbicarbonat, wobei Umsetzung im Sinne der Gleichung



statthat, also auf ein Molekül Hydrazin bzw. Hydrazinsalz 4 Atome Jod verbraucht werden. Gegenwart von Ammoniak oder Ammonsalzen beeinträchtigt die Reaktion nicht, dagegen ist zu beachten, dass sofort nach dem Zusatz von Bicarbonat titirt werden muss, da eine verdünnte wässrige Lösung von Hydrazinhydrat bzw. -carbonat sich nach und nach zersetzt. Es wurde unter Zusatz von Bicarbonat und Stärkelösung bis zu nicht mehr verschwindender Violettfröbung titirt.

Gehalt der angewandten $\frac{1}{10}$ Jodlösung (mit Bichromat und Thiosulfatlösung festgestellt) 12,584 Grm. Jod in 1000 Ccm.

I. 3,255 Grm. Hydrazinsulfat (Handelspräparat, zweimal aus Wasser umkrystallisirt und bei 100° getrocknet) in 1000 Ccm. Wasser von 17,5° aufgelöst.

25 Ccm. der Lösung, mit 1 Grm. KHCO_3 in 15 Ccm. H_2O und 2 Ccm. 2 procent. Stärkelösung versetzt, verbrauchten 25,20 Ccm. (Mittel von drei Bestimmungen) obiger Jodlösung.

Gehalt an Hydrazinsulfat auf 1000 Ccm. aus der verbrauchten Jodmenge berechnet: 3,2549 Grm.

Gehalt der Jodlösung, von Hydrazinsulfat ausgehend, berechnet: 12,584 Grm. J in 1000 Ccm.

II. 5,8765 Grm. Hydrazinsulfat (Präp. wie I) in 1000 Ccm. H_2O von 17,5° aufgelöst.

25 Ccm. der Lösung, mit 2 Grm. KHCO_3 in 30 Ccm. H_2O und 2 Ccm. Stärkelösung versetzt, verbrauchten 45,57 Ccm. Jodlösung (Mittel von zwei Bestimmungen).

Daraus berechnet

Gehalt der Hydrazinsulfatlösung: 5,8859 Grm. in 1000 Ccm.

Gehalt der Jodlösung: 12,563 Grm. in 1000 Ccm.

334 Stollé: Die titrimetr. Bestimmung von Hydrazin etc.

15 Ccm. der Lösung II, mit 1 Grm. NH_4Cl , 2 Grm. KHCO_3 in 30 Ccm. H_2O und Stärkelösung versetzt, verbrauchten 27,31 Ccm. Jodlösung, 15 Ccm. der Lösung II mit 2 Grm. NH_4Cl , 3 Grm. KHCO_3 in 45 Ccm. H_2O und Stärkelösung versetzt, 27,32 Ccm. Jodlösung.

Daraus berechnet

Gehalt der Hydrazinsulfatlösung: 5,8801 Grm. in 1000 Ccm.

III. 13,02 Grm. Hydrazinsulfat (Handelspräparat, einmal aus Wasser umkrystallisirt und bei 100° getrocknet) in 1000 Ccm. Wasser von $17,5^\circ$ gelöst.

15 Ccm. der Lösung verbrauchten 60,54 Ccm. Jodlösung (Mittel von zwei Bestimmungen).

Daraus berechnet

Gehalt der Hydrazinsulfatlösung: 13,03 Grm. in 1000 Ccm.

Gegen Ende der Titration tritt die Entfärbung langsamer ein; erst wenn die Violettfärbung 2—4 Minuten lang bestehen bleibt, ist die Titration als beendet anzusehen. Der nächste Tropfen Jodlösung bewirkt dann Blaufärbung. Abgesehen von dem etwas grösseren Zeitverlust eignet sich Hydrazinsulfat vorzüglich zum Einstellen einer Jodlösung, zumal eine Thio-sulfatlösung dadurch unter Umständen entbehrlich wird. Da Hydrazinsulfat ausserdem mit Methylorange als Indicator zum Einstellen von Alkalilösungen verwandt werden kann,



die Reindarstellung in Folge der Schwerlöslichkeit auch keine Schwierigkeiten bereitet, dürfte seine Verwendung als Ur-titer-substanz¹⁾ in Erwägung zu ziehen sein. Bezüglich der Haltbarkeit der wässrigen Lösungen ist zunächst festgestellt, dass dieselben innerhalb von vier Wochen ihren Titer nicht geändert haben.

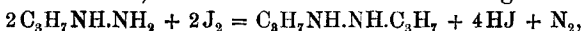
Im Anschluss an diese Untersuchungen wurde auch das Verhalten substituirtter Hydrazine in Bicarbonatlösung gegen Jodlösung untersucht.

Propylhydrazin²⁾ scheint in symmetrisches Dipropylhydra-

¹⁾ Der Wirkungswerth des Hydrazinsulfats gegenüber dem von Kaliumbichromat, Kaliumchromat, Kaliumbijdod kann natürlich erst durch eine grössere Zahl von mit der nöthigen Sorgfalt neben einander angestellten Versuchen bestimmt werden. Vgl. J. Wagner, Zeitschr. f. anorg. Ch. 19, 429: „Ueber die Titerstellung in der Jodometrie.“

²⁾ Siedep. 119° , gewonnen durch Erhitzen von propylschwefelsaurem Kali mit Hydrazinhydrat.

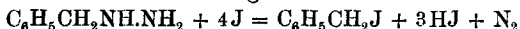
zin übergeführt werden, indem auf 2 Moleküle 4 Atome Jod verbraucht werden, wohl im Sinne der Gleichung



doch muss die Identität des Reactionsproduktes mit dem symmetrischen Dipropylhydrazin noch nachgewiesen werden. Isobutylhydrazin scheint nicht so einfache Umsetzung zu erleiden. Auch hier ist zu beachten, dass die verdünnten wässrigen Lösungen der Hydrazine sich zersetzen.

Die Einwirkung von Jod auf eine Lösung von salzsaurem Benzylhydrazin und Natriumbicarbonat haben schon Wohl und Oesterlin¹⁾ studirt und festgestellt, dass die Reaction unter Entwicklung von Stickstoff und Abscheidung reichlicher Mengen von Benzyljodid verläuft.

Ich habe titrimetr. feststellen können, dass die Reaction genau im Sinne der Gleichung



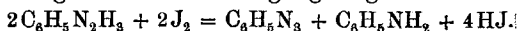
verläuft, wenn man die Jodlösung schnell zufließen lässt.

2,109 Grm. salzsaures Benzylhydrazin (von Herrn Dr. Darapsky freundlichst zur Verfügung gestellt) wurden in 1000 Ccm. Wasser gelöst.

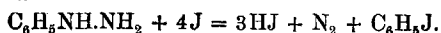
15 Ccm. (0,0316 Grm. $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH.NH}_2\text{HCl}$) verbrauchten nach Zusatz von Bicarbonat 7,46 Ccm. Jodlösung (13,46 Grm. J im Liter), entsprechend 0,1004 Grm. Jod = 3,97 Atome Jod auf 1 Mol. Benzylhydrazin.

Die Titration von Phenylhydrazin ergab den Verbrauch von ungefähr 2 Atomen J auf 1 Mol. der Base.

E. Fischer²⁾ hat beim Schütteln einer wässrigen kalten Emulsion von Phenylhydrazin mit Jod bezw. bei abwechselndem vorsichtigen Zusatz von Kalilauge und Jod Diazobenzolimid, Anilin und geringe Mengen jodhaltiger harziger Substanzen erhalten und giebt für den Vorgang folgende Gleichung



E. von Meyer³⁾ liess überschüssiges Jod auf Phenylhydrazin einwirken und erhielt unter Entwicklung von Stickstoff Monojodbenzol:



Der Verbrauch von 2 Atomen Jod auf 1 Mol. Phenylhydrazin lässt also auf einen Reactionsverlauf schliessen, der

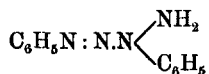
¹⁾ Ber. 33, 2736 (1900).

²⁾ Das. 10, 1335 (1877).

³⁾ Dies. Journ. [2] 36, 115 (1887). Diese Reaction verläuft unter richtigen Bedingungen so genau, dass die scharfe Filtration von Phenylhydrazin mittelst Jod möglich ist.

dem von E. Fischer beobachteten entsprechen würde, und es galt nur, bei einem in etwas grösserem Massstabe angestellten Versuche die Bildung von Diazobenzolimid und Anilin nachzuweisen. Das eisgekühlte Gemisch von 27 Grm. Phenylhydrazin, 200 Grm. Natriumbicarbonat und ziemlich viel Wasser wurde unter Umrühren tropfenweise mit einer Lösung von 63,5 Grm. Jod und 120 Grm. Jodkalium in Wasser im Laufe von $1\frac{1}{2}$ Stunden versetzt, wobei die Ausscheidung von braunen Flocken beobachtet wurde. Letztere durch Absaugen von der Flüssigkeit zu trennen, gelang zunächst nicht, indem dieselben verschmierten und mit der Flüssigkeit durch das Filter gingen. Die Lösung wurde daher zur Bindung von gebildetem Anilin und unverändertem Phenylhydrazin angesäuert und ausgeäthert. Der ätherische Auszug wurde eingedampft und der rothgefärbte Rückstand aus dem Wasserbade unter vermindertem Druck destillirt, wobei ein gelbes, bei stärkerem Erhitzen im Probirrohr verpuffendes Oel, Diazobenzolimid, überging. Um nun die offenbar als Zwischenprodukt entstehenden Flocken rein zu erhalten, wurde der Versuch etwas abgeändert.

9 Grm. Phenylhydrazin und 70 Grm. Natriumbicarbonat in $1\frac{1}{2}$ Liter Wasser wurden unter guter Kühlung in einem mit Rührwerk versehenen Kolben im Kohlensäurestrom mit einer Lösung von 21 Grm. Jod und 40 Grm. Jodkalium in 500 Ccm. Wasser innerhalb von etwa 10 Minuten versetzt. Die sich ausscheidenden Flocken wurden schnell abfiltrirt und auf Thon abgepresst. Das zurückbleibende gelbe Pulver verpuffte unter Lichterscheinung beim Erhitzen, ebenso beim Uebergiessen mit concentrirter H_2SO_4 (zeigte beim Uebergiessen mit Alkohol schon in der Kälte Gasentwicklung), löste sich leicht in Aether, Alkohol, Ligoïn und Benzol. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung wurden Krystalle erhalten, die bei 71° unter Gasentwicklung schmolzen und die sich als identisch mit dem von Wohl¹⁾ bei Einwirkung von Diazobenzol auf Phenylhydrazin erhaltenen Diazobenzolphenylhydrazid

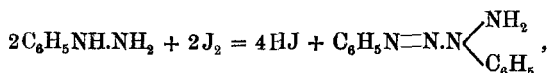


erwiesen.

¹⁾ Ber. 26, 1588 (1893).

E. Fischer¹⁾ sagte also mit Recht: „es ist deshalb nicht unwahrscheinlich, dass sich aus der Hydrazinbase durch den oxydirenden Einfluss des Jods vorübergehend eine Diazoverbindung bildet“, nur dass der Nachsatz „welche wieder in der bekannten Weise auf ein zweites Molekül des Phenylhydrazins reagirt“ unter Berücksichtigung der Wohl'schen²⁾ und der vorliegenden Beobachtungen verstanden werden muss.

Der Reactionsverlauf entspricht also der Gleichung



wobei als Zwischenprodukt Diazobenzoljodid³⁾ auftreten dürfte.

Bezüglich des Auftretens von Diazobenzolimid und Anilin unter weniger sorgfältig gewählten Versuchsbedingungen ist nach Wohl anzunehmen, dass diese Substanzen im Laufe einer von der Bildung der Diazohydrazide unabhängigen Reaction entstehen.

Diazobenzolphenylhydrazid wurde dann auch nach Wohl aus Diazobenzolchlorid und Phenylhydrazin dargestellt, nur mit der Abänderung, dass nicht in essigsaurer⁴⁾, sondern in kohlensaurer Lösung gearbeitet wurde, wobei kaum Diazobenzolimid entsteht, das Reactionsprodukt sich vielmehr glatt absaugen lässt. Dasselbe zeigte vollständige Uebereinstimmung der Eigenschaften mit dem bei Einwirkung von Jod auf Phenylhydrazin erhaltenen Diazobenzolphenylhydrazid. Durch Einwirkung von Jod auf Tolyhydrazin in Bicarbonatlösung — nachdem zunächst wieder titrimetrisch der Verbrauch von etwa 2 At. Jod auf 1 Mol. Tolyhydrazin festgestellt worden war — wurde eine nach dem Behandeln mit Aether bei 95° schmelzende Substanz gewonnen, wohl Diazotoluoltolyhydrazid, welche, wie die Ein-

¹⁾ Ber. 10, 1336 (1877).

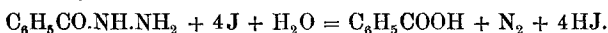
²⁾ Ber. 26, 1588 (1893); 33, 2741 (1900).

³⁾ Vgl. Hantzsch, Ber. 28, 683. Bezüglich der Einwirkung von Brom auf Phenylhydrazin in stark salzsaurer Lösung hat L. Michaelis, Ber. 26, 2190 (1893), festgestellt, dass neben p-Bromphenylhydrazin p-Bromdiazobenzol entsteht, vgl. auch dies. Journ. [2] 49, 541.

⁴⁾ Der Ersatz von Na-Acetat bei derartigen Reactionen durch Na-Bicarbonat ist nicht nur angängig, sondern scheint auch vielfach von Vortheil, wie eine Anzahl von Versuchen, die noch fortgesetzt werden, gezeigt haben.

wirkungsprodukte von Jod auf andere Hydrazine, noch weiter untersucht werden soll.

Bezüglich der Einwirkung von Jod auf Na-Bicarbonat und Säurehydrazide ist zunächst nur festgestellt worden, dass auf 1 Mol. Benzhydrazid, wenn ein Ueberschuss von Jodlösung bei gewöhnlicher Temperatur zugegeben und nach etwa 15 Min. mit Thiosulfatlösung zurücktitrirt wurde, 4 At. Jod verbraucht wurden entsprechend der Gleichung



Je 30 Ccm. Benzhydrazidlösung (0,05349 Grm.) wurden mit Na-Bicarbonat und

- I. 19,15 Ccm. Jodlösung (13,46 Grm. in 1000 Ccm.),
- II. 16,51 Ccm.,
- III. 30,31 Ccm.

versetzt. Zur Entfärbung wurden gebraucht:

- I. 5,32 Ccm. Thiosulfatlösung (1 Ccm. entspricht 0,0114 Grm. Jod),
- II. 2,55 Ccm.,
- III. 17,7 Ccm.

Verbrauch an Jod:

- I. 0,1971 Grm., d. i. auf 1 Mol. Benzhydrazid 3,95 At. J.
- II. 0,1921 Grm., d. i. auf 1 Mol. Benzhydrazid 3,87 At. J.
- III. 0,2062 Grm., d. i. auf 1 Mol. Benzhydrazid 4,12 At. J.

Wird dagegen bei 0° mit Jodlösung titrirt, so werden 2 At. Jod auf 1 Mol. Benzhydrazid verbraucht.

30 Ccm. Benzhydrazidlösung (0,081105 Grm.) verbrauchten 12,7 Ccm. obiger Jodlösung, d. i. 0,17004 Grm. J oder auf 1 Mol. Benzhydrazid 2,1 At. Jod.

Die Bildung von Dibenzhydrazid liess sich bei einem in etwas grösserem Massstabe angestellten Versuche leicht feststellen und entspricht der allgemeinen Bildungsweise der sekundären Säurehydrazide, Einwirkung alkoholischer Jodlösung auf eine alkoholische Lösung des primären Hydrazids, die schon vor längerer Zeit von Curtius¹⁾ entdeckt worden ist.

Die Untersuchungen werden nach den verschiedenen Richtungen hin fortgesetzt.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 50, 281 u. 300 (1894).