

50X1-HUM

CLASSIFICATION CONFIDENTIAL

CENTRAL INTELLIGENCE AGENCY
INFORMATION REPORT

COUNTRY USSR

DATE DISTR. 3 JAN 54

SUBJECT Survey of Higher Education in Chemistry in the USSR

NO. OF PAGES 4

PLACE ACQUIR

NO. OF ENCLS. 2
(LISTED BELOW)

DATE ACQUIR

SUPPLEMENT TO REPORT NO.

DATE OF

THIS DOCUMENT CONTAINS INFORMATION AFFECTING THE NATIONAL DEFENSE OF THE UNITED STATES, WITHIN THE MEANING OF TITLE 18, SECTIONS 793 AND 794, OF THE U.S. CODE, AS AMENDED. ITS TRANSMISSION OR REVELATION OF ITS CONTENTS TO AN UNAUTHORIZED PERSON IS PROHIBITED BY LAW. THE REPRODUCTION OF THIS FORM IS PROHIBITED.

THIS IS UNEVALUATED INFORMATION

50X1-HUM

50X1-HUM

1. Selection of Students

In the USSR, membership in the Communist Party, or the Komsomol, always entitled applicants for admission to an institution of higher education to special consideration and privileges as did proletarian origin and personal connections. If the applicant met all other requirements, his financial situation was unimportant, since scholarships and stipends could be easily obtained. In 1939, uniform tuition fees were introduced for all college-level educational institutions. All students with a good academic background were eligible for the various scholarships then in existence, with Party and Komsomol members having preference. The most outstanding students (about one and one half per cent) received the so-called Stalin Scholarship which was from four to five times larger than the ordinary scholarship.

50X1-HUM

Secondary school grades did not play an important role. However, if a student was not an "Otlichnik" (excellent student) in the secondary school, he had to take an entrance examination before being admitted to a university or institute. About 30% of all applicants were in the "Otlichnik" class. The competitive type entrance examination played an important role in the admission of non-Otlichniks and non-Communists. It gave the authorities an opportunity to weed out all unacceptables and undesirables.

The well known universities and technical institutes were always first on the list of a student's choice. Consequently, entrance requirements for such institutions were higher because of the larger number of applicants. The next most desirable institutes were medical schools and following these came agricultural and teachers' colleges.

2. Textbooks

The technical textbooks in the USSR were of very good quality and were adequate in number. The quality of paper and print was poor, however. The ratio of new texts

50X1-HUM

CLASSIFICATION CONFIDENTIAL

STATE	X	NAVY	X	OSI/C	EX	DISTRIBUTION														
ARMY	X	AIR	X	SRD	X															

CONFIDENTIAL/

-2-

50X1-HUM

to old was progressively increasing each year. There were some books in Chemistry and Physics that were translated from German, English, and French. The majority, however, were of domestic (Soviet) origin. There were adequate problems and illustrations set forth in the texts, all of good quality. The technical books very rarely contained errors of substance.

3. Quality and Methods of Presentation of Chemistry Courses

There were about 1,000 students admitted annually at Kiev University. They were divided into ten or eleven major courses such as Chemistry, Physics, Law, etc. The chemistry course (or class) contained an average of 90 students. Lectures would be given to the class as a whole, while for laboratory work the class would be broken up into groups of 18 to 20 students each. All students received 36 hours of instruction in theory and laboratory weekly. Training aids were of fair quality and were adequate in supply. They were well utilized. No private tutors were available; however a student could obtain individual advice through consultations with his instructor. Each group of 18 to 20 students in the laboratories had an assistant professor assigned for guidance and supervision. Some graduate students were used as technical aids in the laboratories only.

4. Formality of Instruction

The formality of the professors depended upon their individual characteristics. However, they followed a pattern of strict observance of set rules and procedures inasmuch as deviation meant criticism and trouble.

5. Scope of Instruction

Area demands had no influence on the scope of instruction with the exception of certain language requirements, for a student could be sent anywhere in the USSR after graduation. Insofar as industrial requirements were concerned, these were taken into consideration in setting up the college programs for the respective courses.

6. Quality of Laboratory Instruction and Facilities

Laboratory classes numbered from 18 to 20 students. Each class received from 12 to 24 hours of laboratory instruction a week, or from 1/3 to 2/3 of total study. Graduate students were used for technical assistance in the laboratories. Each student was required to successfully complete certain laboratory problems and to write a report covering his work. Failure to submit such reports made a student ineligible to take the term or final examination.

7. Curriculum

Each chemistry student spent time on the following subjects as shown:

Analytical Chemistry - 600 hours per year
 Inorganic Chemistry 200 hours per year
 Organic Chemistry - 200 hours per year
 Physical Chemistry - 250 hours per year

The individual work constituted about 75% of all laboratory study while 25% was given through group demonstrations. Before starting laboratory work a student had to pass a test proving he had the necessary theoretical background

Each chemistry student had to have six weeks of general practical training during his summer vacation of his third year and six weeks of special practical training during the summer vacation after his fourth year.

8. System of Examinations

All examinations were oral, with the exception of entrance tests and laboratory work, and were given at the end of each term. They covered all theoretical work studied and were objective. They were not standardized, varying with the individual professors. Political influence was present in marking, Party and Komsomol members receiving special consideration. A four grade system was used, the marks being excellent, good, satisfactory and unsatisfactory. The examination grades played a decisive part in the successful completion of the course.

CONFIDENTIAL

CONFIDENTIAL/

-3-

50X1-HUM

9. Employment of Leading Scientists in Education

There were many leading scientists teaching at the University of Kiev and various institutes in Kiev up to 1941 when I left. Many are still there. Some of these were as follows:

Nikolay N Boglyubov - Mathematics
 Vladimir Yavorskiy - Organic Chemistry
 (fnu) Shtukin - Organic Chemistry
 (fnu) Kuryshko - Organic Chemistry
 Efim Yakovlich Gorenbeyn - Physical Chemistry
 Vladimir A Plotnikov - Physical Chemistry
 A. V. Palladin - Bio-Chemistry
 Ilorion Mil Podorvan - Organic Chemistry
 J Solomonovich - Balyasnyy - Organic Chemistry
 (fnu) Rumyantsev - Chemistry (Z. A. Rumyantseva, Organic Chemist?)
 Anotoly Petrovich Sementsov - Pharmacological Chemistry

Leading professors were often required to furnish advice and consult with industrial organizations and administrative agencies. All professors had a work load at their schools of about 400 hours a year. Instructors conducted graduate research and; in addition, had extra duties such as civic lectures, classes, etc. About half of their school work was spent on research. Some instructors were complete failures but held their positions because of Party membership or NKVD associations. Many, however, were good scientists, some, outstanding.

10. Research and Theses

At the beginning of every fiscal year a meeting was held by the staff of each faculty department at the University of Kiev. At this meeting each scientist would submit suggestions for research to be conducted. All such suggestions had to be practical in nature and have an economic significance; they could not be purely scientific. In addition, there was a financial limitation; the research program had to correspond to the amount allocated to the department. After 1936 a special fund was allocated for university research work. Out of this fund various departments were in turn allotted a certain amount. As an example, the Department of Analytical Chemistry received a fund of ten thousand rubles. This permitted five scientific teams to work on research in the department, each team being comprised of from three to five scientists, all staff members.

11. System of Coordination among Universities

Up until 1936 there was too little planning and coordination among universities and institutes. This was true of departments within a university and even of faculties. There was no central body responsible for avoidance of duplication of research and it was a weakness of the system. Attempts made to improve this situation were moderately successful. For example, a bulletin was made up each year covering research approved and under way by all universities. Then, too, results of research of universities and institutes were published and made available to all university and institute libraries. Military research as well as industrial research institutes had their own system of controlling their work. (an issue of this bulletin available upon request from Scientific Branch, 00/G)

[redacted] research work was suggested by departmental staffs and was subject to the approval of the Chairman of the department. The scientist had to justify his work both from the practical and economic standpoint. An example of one such project was one in analytical chemistry; "Development of the Methods of Analysis of Organic and Inorganic Technically Significant Compounds - to be practically applied in that accurate and speedy methods could be adopted in the production of important compounds."

[redacted] No undergraduate worked in research as such, all of their work being routine, instructional problems.

12. Facilities for Conducting Classified Research

No university [redacted] had the facilities for conducting classified research. The equipment was insufficient and too many people were involved. However, from time to time [redacted] the University of Kiev were called upon to make a classified analysis.

CONFIDENTIAL

50X1-HUM

50X1-HUM

50X1-HUM

50X1-HUM

CONFIDENTIAL/

-4-

50X1-HUM

50X1-HUM

13. Chemical Institutes in Kiev

The academic institutes affiliated with the University of Kiev did not include a chemical institute. Such chemical institutes in Kiev were affiliated with the Academy of Sciences; namely, Yavorskiy's Institute, Plotnikov's Institute (also known as the Organic and Physical Institute) and the Chemical Technological Institute.

14. Theoretical Theses

No theses of purely theoretical interest were acceptable and all subjects had to be approved by the respective department heads. Negative results were not acceptable. Party and Komsomol members received special consideration when certain dissertations were made by them. While the great majority of themes originated in the universities and institutes, some were requested by outside sources and came through the usual channels of the corresponding ministry. All theses were published if they were not classified. A board of judges and official opponents was appointed for each dissertation which was then publicly defended and discussed.

50X1-HUM

50X1-HUM

15. Graduation Requirements

A student had to have "satisfactory" grades in all subjects required by the specific curriculum in which he was enrolled to graduate. A thesis or research project report was not necessary for undergraduates since they obtained a diploma only and not a degree upon graduation. Political influence was always a factor for the party functionaries at a university to step in in the case of any question as to whether a Party or Komsomol member would graduate. A student had to be "loyal" not only to enter and remain at any educational institution, but also to graduate. He had to have "satisfactory" marks in political courses given to all students.

50X1-HUM

Students who failed necessary courses were usually given an opportunity to make up these failures.

16. Graduate Assignments

Every university, institute, and educational institution had a quota to fill from their graduates. These quota assignments were made to certain areas or industries in accordance with an all-union plan. The university administration, the so-called "triangle" (university director, Party advisor, and trade union advisor) had the control of the allocation of graduates within this quota. The majority of chemistry graduates were sent to various industries. It was exceptional for industrial training to be given in coordination with academic training except for practical work during summer periods. It was also exceptional for graduates to be assigned to other institutions of higher learning, the exceptions usually being Party or Komsomol members who were retained for graduate work and instructors.

After graduation, those appointed as instructors had to participate in various seminars in which new theories, inventions and discoveries were discussed in order to keep them informed. There were, of course, always the published reports of domestic (Soviet) research to assist the graduate, although these were usually limited to the libraries of the educational institution or of the various industrial, ministerial libraries.

50X1-HUM

CONFIDENTIAL

Page Denied

КАТОВИЦЬКИЙ УНІВЕРСИТЕТ І. П. П. ШКОЛА — UNIVERSITATE
 DE CLUJ-AP. A. II. ȘCOALA NAȚIONALĂ DE ȘTIINȚE
 T. IV, P. II, 1950

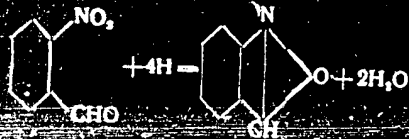
Способ застосування рідкої цинкової амальгами
 кількісного визначення нітробензальдегідів
 Бензальдегідах

М. М. Лобунець

Application of Liquid Zinc Amalgam in the
 Quantitative Analysis of the Nitro Group in Nitrobenzaldehydes

M. M. Lobunets

Відома форма амінобензальдегіду можна титрувати бромом
 в присутності аміаку. Отже кількісне відновлення нітробензальдегідів
 в присутності амальги дало б змогу кількісно визначити їх по нітро-
 групі. Спроби відновлення орто-нітробензальдегіду, з метою визначення
 кількості його, не дали бажаних наслідків. Цього й можна
 було очікувати. Річ в тому, що орто-амінобензальдегід одержують
 відновленням нітробензальдегіду відновленням сіллю двоамінобензальдегіду
 в кислому середовищі; амальгама алюмінію в нейтраль-
 ному середовищі переводить орто-нітробензальдегід у відновлене
 амінобензальдегідове похідне, а Sn в середовищі CH_3COOH в анионі



орто-амінобензальдегіду в продукті конденсації амінобензальдегіду і част-
 кою нітробензальдегіду.
 Крім того, від даними світла орто-нітробензальдегіду перегрупо-
 вані в орто-нітробензойну кислоту. Беручи це все на увагу,
 можна сказати, що нічого дивного нема в тому, що і амальгама не
 дає змоги до 100° відновлення до аміну. Хоч спроби і закінчилися
 невдачею, однак я подаю матеріал про ці спроби, оскільки все ж
 було деякі цікаві наслідки.
 Спроби проводились так:
 Ріштина орто-нітробензальдегіду змивалась водою (50 см^3) темпе-
 ратури $30-60^\circ$ в редутор з цинковою амальгамою, куди потім
 додавалось 10 см^3 конд. соляної кислоти. При струмуванні розтоп-
 леного орто-нітробензальдегіду негайно ж емульсується і раптово від-
 фарбується, що видно через зникнення жовтого забарвлення, яке
 виникає на початку струмування. Через деякий час розчин про-
 стим, залишаючи трохи забарлюється в жовтуватий колір. Цікаво
 було б знати, чи не для Науковій записки Катівського державного університету,
 1950, № 1, с. 11-12.

Висновки про вплив температури на процес відновлення метаброму за допомогою натрію при різних умовах дослідження. Слід зауважити, що при підвищенні температури процес відновлення прискорюється.

Висновки про вплив температури на процес відновлення метаброму за допомогою натрію при різних умовах дослідження.

Наважка	0,630 г (в 280 см ³)
Відновлення метаброму натрієм	25 см ³
Відношення до бромату 0,2	10,8 см ³
Помилка при обчисленні	11,7 см ³
Помилка у %	8,8%

Спроба титрування за методом зайвими дала помилку на 0,5—1% меншу. Паралельне титрування нітратом дало помилку, трохи меншу (6—7%).

Наважка	0,630 г (в 280 см ³)
Відновлення метаброму натрієм	18,0 см ³
Відношення до бромату 0,2	14,5 см ³
Помилка при обчисленні	15,5 см ³
Помилка у %	6,5%

При діазотуванні випадає діазопродукт.

Слід відмітити, що при бромуванні і при діазотуванні не було великих відхилень від вказаних помилок, що говорить за більш-менш постійний склад продукту відновлення, який утворюється при умовах вказаних, так і при інших (може температура і кислотність, які мали різні значення: температура від 40° до 60° і кислотність від 2N до 4N). Термін відновлення зовсім не впливав на процес, як це показала така спроба. Розчин продукту відновлення діазотувався, а друга частина розчину знову струнувалася з амальгамою і теж діазотувалася. Кількість розчину нітрату натрію при титруванні в першому і другому випадках була зовсім однаковою.

Вказує про поведінку орто-нітробензальдегіду при відновленні його, а також наведені зараз числові дані наслідків титрування кажуть, що кількісне визначення вказаним шляхом неможливе.

Одним наслідком бромування і діазотування продукту відновлення і головне те, що вони досить близько збігаються, показує, що цинкова амальгама + HCl відновлює орто-нітробензальдегід не так, як Zn + HCl, який веде до помилки, якщо допустити продукт відновлення.

Спроба відновлення метанітробензальдегіду, проведена при таких же умовах, як відновлення орто-ізомеру, дала наслідки, на підставі яких можна зробити висновок, що метод відновлення цинковою амальгамою можна застосувати для кількісного визначення мета-ізомеру. Продукт відновлення можна бромувати і титрувати нітратом натрію майже з однаковим успіхом. Потрібно додержуватись нижчезказаних умов при відновленні та послідовному титруванні. Наважка 0,5—0,6 г переноситься в редуктор 50 см³ теплої води (45—50°), куди потім додається 10 см³ конц. соляної кислоти. На початку відновлення розчин забарвлюється в мало помітний рожевий колір, який скоро зникає. Бромувати продукт від-

і ці температури бромування вибрані з таких міркувань. За дослідами Френсіса і Хілла при бромуванні пара- і орто-амінобензальдегідів при температурі, нижчій за 15°, бром вступає в кількості двох атомів в молекулу сполучки і при температурі, вищій за 45°, в кількості трьох атомів, тобто при температурах, вищій за 45°, бром антикає альдегідну групу.

При температурах між 15° і 45° бром вступає в невеликій кількості.

Sonderabdruck
 aus der „Zeitschrift für analytische Chemie“, 128. Band, 2./3. Heft, 1948.
 J. F. Bergmann, München / Springer-Verlag, Berlin und Heidelberg.

Über die Verwendung von flüssigen Amalgamen zur Untersuchung organischer Verbindungen.

1. Quantitative Bestimmung aromatischer Nitroverbindungen.

Von

Dozent NIKOLAUS LOBUNETZ.

(Eingegangen am 19. Juli 1947.)

Flüssige Amalgame, die von japanischen Chemikern für die quantitative Bestimmung anorganischer Verbindungen verwendet worden sind¹, können nach unseren Versuchen auch zur quantitativen Bestimmung organischer Verbindungen dienen²; ferner sind sie zur Untersuchung von Reduktionsvorgängen an organischen Verbindungen (Mechanismus, Kinetik, Wärmeeffekte usw.) geeignet und für diese Zwecke manchmal durch andere Reduktionsmittel nicht zu ersetzen.

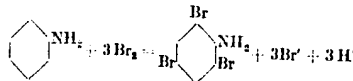
Die Reduktionen mit flüssigen Amalgamen verlaufen viel rascher als die mit festen Metallen. So wird z. B. Nitrobenzol durch flüssige Amalgame in wenigen Minuten reduziert, während seine Reduktion durch feste Metalle einige Stunden erfordert. Dies ist darauf zurückzuführen, daß sich die flüssigen Amalgame beim Schütteln mit den zu reduzierenden Stoffen in eine große Anzahl von kleinen Kügelchen mit sehr großer Gesamtoberfläche zerteilen. Mit den festen Metallen wird meist bei erhöhter Temperatur gearbeitet und dabei entstehen im Falle der Reduktion organischer Ver-

¹ Vgl. diese Z. 66, 281 (1925); 78, 445 (1929); 85, 197 (1931); 87, 131 (1932).
² LOBUNETZ, N.: Bl. sci. Univ. Etat Kiev, Sér. chim. B II, 1, 69-72 (1930); Chem. Zbl. 109 II, 3432 (1938); PERRIER, M. J. u. N. LOBUNETZ: Bl. sci. Univ. Etat Kiev, Sér. chim. B II, 1, 73-79 (1936); Chem. Zbl. 108, II, 3432 (1938).

schließt mit dem Glasstöpsel und schüttelt kräftig. Es entsteht die Emulsion des Nitrobenzols, die sich infolge Bildung eines Reduktions-Zwischenproduktes bald gelb färbt, nach 3-5 Minuten aber wieder farblos wird. Die Entfärbung der Flüssigkeit zeigt das Ende der Reduktion an. Man läßt nun das Amalgam in den zweiten Trichter abfließen und überträgt die überstehende wäßrige Flüssigkeit in einen Meßkolben. Das Amalgam im zweiten Trichter wird mit etwas salzsäurehaltigem Wasser gewaschen und das Washwasser mit der Lösung im Meßkolben vereinigt. Die Bestimmung des Reduktionsproduktes kann durch Bromierung oder durch Diazotierung erfolgen. Wir ziehen das erste Verfahren im allgemeinen vor. Es ist die genaueste Methode zur quantitativen Bestimmung der Amine.

Arbeitsvorschrift: Man wägt ungefähr 1 g Nitrobenzol ab und reduziert mit 20 ml 2%igem Zink-Amalgam und 50 ml 4n Salzsäure. Nach der Reduktion wird die Lösung in einen Meßkolben von 250 ml Inhalt gebracht und zur Marke aufgefüllt. Man überträgt 50 ml der Flüssigkeit in einen Bromierungskolben¹, fügt 1 g Kaliumbromid, 50 ml 0,2n Kaliumbromatlösung und 10 ml konzentrierte Salzsäure zu, verschließt den Bromierungskolben rasch und gießt in seinen oberen erweiterten Teil etwa 10 ml 40%ige Kaliumjodidlösung. Die Mischung bleibt unter zeitweiligem Umschwenken 15 Minuten stehen. Dann wird der Stöpsel herausgenommen, die Kaliumjodidlösung gelangt in den Kolben und man titriert den Bromüberschuß mit Thioisulfatlösung.

Die Bromierung des aus Nitrobenzol entstandenen Anilins erfolgt nach der Gleichung:



1 ml 0,2n KBrO₃-Lösung entspricht daher 0,004101 g C₆H₅NO₂.

Analysen-Beispiel: Einwage 1,0370 g C₆H₅NO₂, aufgefüllt auf 250 ml, zur Titration abpipettiert 25 ml, dazu 43,7 ml 0,2 n KBrO₃-Lösung, rücktitriert mit 48,5 ml 0,19886n Na₂S₂O₃-Lösung. Daher gefunden 1,0386 g C₆H₅NO₂. Fehler + 0,15%.

Die Fehler anderer Bestimmungen betragen höchstens 0,2%. Berücksichtigt man die Flüchtigkeit des Nitrobenzols, so muß man feststellen, daß seine Bestimmung durch keine andere Methode so genau ausgeführt werden kann.

Das Titrieren kann nicht nur durch Bromat-, sondern auch durch Nitritlösung durchgeführt werden, das erste Verfahren ist aber günstiger.

Die Bestimmung von *Dinitrobenzol* wird auf folgende Weise durchgeführt:

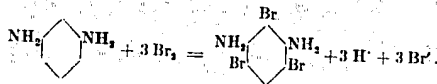
¹ Vgl. DAY, A. R. u. W. T. TAGGART: Ind. eng. Chem. 20, 545 (1928); Chemist 4 N, 16, 187 (1931).

252

NIKOLAUS LÖBUNETZ:

Die abgewogene Menge Dinitrobenzol (0,3-0,4 g) löst man in Methylalkohol (ca. 10 ml) und versetzt mit etwa 40 ml 4 n Salzsäure und etwa 15 ml 2%igem Zink-Amalgam. Man schüttelt die Mischung, bis die Reduktion vollzogen ist, was man an der Entfärbung der Lösung erkennt. Das Weitere wird so wie bei der Bestimmung von Nitrobenzol ausgeführt.

Die Bromierung verläuft wie folgt:



Beispiel: Es werden 0,2905 g m-Dinitrobenzol abgewogen und wie oben angegeben reduziert. Die Lösung kommt in einen Meßkolben von 260 ml Inhalt. Für die Titrierung entnimmt man 25 ml, versetzt mit 30 ml 0,2 n KBrO_3 -Lösung, rücktitiert mit 23,65 ml 0,19867 n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung. Daher gefunden 0,2913 g $\text{C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)_2$. Fehler: + 0,28%.

Das Äquivalent des Anilins (und anderer Amine) bei der Bromierung ist besonders niedrig. Z. B. entsprechen 20 ml 0,01 n KBrO_3 -Lösung nur 0,0031 g Anilin, die aus 0,005 g Nitrobenzol entstanden sind. Daher besteht die Möglichkeit, mit Hilfe von Amalgam kleine Mengen von Nitrobenzol zu bestimmen. Auf diese Weise ist unsere Methode von B. Gordon und W. Dachsow¹ zur Bestimmung von sehr kleinen Nitrobenzolen in Anilobenzin verwendet worden.

Nitrobenzoesäuren.

Die folgenden Versuche beziehen sich auf Meta-, Para- und Ortho-Nitrobenzoesäure. Bei der Reduktion der Ortho-Nitrobenzoesäure trübt sich die klare Lösung. Die Trübung wird beseitigt, wenn man die Säurekonzentration der Lösung erhöht. Die Versuche, die unter nachstehenden Bedingungen ausgeführt wurden, verlaufen meistens normal. Die Analysenfehler liegen unter 0,5%.

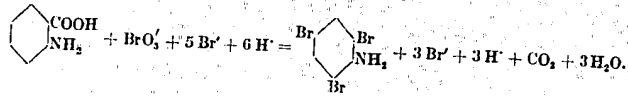
Die abgewogene Menge - ca. 0,5 g - löst man unter Erwärmen in 60 ml Wasser und bringt diese Lösung in einen Reduktor. Man versetzt mit 5 ml konz. Salzsäure, läßt erkalten, gibt hierauf noch 10 ml konz. Salzsäure dazu. Die gesamte Flüssigkeitsmenge soll 100-110 ml betragen (einschließlich des Wassers zum Abwaschen des Gefäßes). Dann fügt man noch 30 ml Zink-Amalgam hinzu. Die Reduktion verläuft in einigen Minuten; die farblose, klare Lösung bringt man in einen 250 ml-Meßkolben und entnimmt für die Titrierung 50 ml.

¹ Petrol. Ind. (russ.) 19, Nr. 9, 53 (1938); vgl. diese Z. 119, 309 (1940).

Verwendung von flüssigen Amalgamen.

283

Die Bromierung in dem oben angegebenen Kolben dauert ungefähr eine Stunde. Unter diesen Bedingungen treten 3 Bromatome in den Benzolkern ein, wobei die Carboxylgruppe sich absplittet:



Statt zu bromieren kann man das Reduktionsprodukt auch mit Nitritlösung titrieren.

Beispiel: Einwage 0,5229 g. aufgefüllt auf 250 ml, zur Titration abpipettiert 50 ml, dazu 25 ml 0,19817 n KBrO_3 -Lösung, rücktitriert mit 10,1 ml 0,11726 n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung. Daher gefunden 0,5241 g $\text{o-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$. Fehler 0,32%.

Das Para-Isomere der Nitrobenzoesäure ist in Wasser schwer löslich. Die Reduktion der Para-Verbindung verläuft bedeutend langsamer als die Reduktion der Meta-Verbindung. Die Hauptmasse wird nicht reduziert, solange die Substanz in Form kleiner Krystalle auf dem Amalgam schwimmt. Die Reduktion kann beschleunigt werden, wenn man die abgewogene Menge der Nitrobenzoesäure in Natronlauge löst, die Lösung im Reduktor mit Salzsäure ansäuert und sofort mit der Reduktion beginnt. Das Auflösen in Alkohol ist zwecklos. Während der Reduktion läßt sich keine Färbung feststellen. Die Bromierung des Reduktionsproduktes verläuft ohne Nebenreaktionen (Oxydation, Verharzung u. a.). Die Ergebnisse schwanken aber, was damit zu erklären ist, daß die Carboxylgruppe in Para-Stellung zur Aminogruppe durch Brom nicht völlig ersetzt wird. Daher kann man das Reduktionsprodukt nur durch Diazotierung bestimmen. Der Schluß der Diazotierung wird durch Tüpfeln auf Jodkaliumstärkepapier 5 Minuten nach der Zugabe von Nitrit festgestellt.

Beispiel: Abgewogen: 0,5734 g. Nach der Reduktion wurde die Lösung in einen Meßkolben, Inhalt 200 ml, gebracht. Für die Diazotierung entnimmt man 100 ml der Lösung. Verbraucht 17,10 ml 0,1 n NaNO_2 -Lösung, die 0,5711 g $\text{p-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ entsprechen. Differenz 0,0023 g = 0,4%.

Meta-Nitrobenzoesäure löst sich ziemlich schwer und langsam im kalten Wasser auf. Deswegen wurden die Versuche zur Reduktion der Meta-Nitrobenzoesäure folgendermaßen ausgeführt. Die abgewogene Menge der Nitrosäure (ca. 0,5 g) bringt man in den Reduktor mit Amalgam (20 ml) und mit 2 n Salzsäure (50-60 ml). Die Mischung wird geschüttelt. Man läßt die Lösung nicht erkalten, damit die Nitrosäure keine Krystalle bildet. Die Reduktion vollzieht sich schnell, man merkt aber oft, daß die Lösung trübe wird. Diese Trübung verschwindet auch nicht bei weiterem Schütteln. Es ist versucht worden, die Temperatur bei der Reduktion höher zu halten, das hat aber auch nicht genutzt. Auch Verdünnung mit Wasser und Zugabe von

Methylalkohol führt nicht zum gewünschten Ziel. Im Gegenteil, oft wurde festgestellt, daß die Trübung durch heißes Wasser entsteht. Bei der Diazotierung verschwindet die Trübung nicht, sondern kann nur in Lauge aufgelöst werden. Es sind viele Versuche gemacht worden, um festzustellen, unter welchen Bedingungen die Reduktion quantitativ zu Aminverbindungen erfolgt. Die besten Resultate erzielten wir bei Reduktion der Nitrosäure im suspendierten Zustand. Dieser Versuch wird wie folgt ausgeführt:

Die fein zerkleinerte, abgewogene Menge der Nitrosäure bringt man in den Reduktor mit 40 ml Zink-Amalgam und 60 ml 2n Salzsäure. Beim Schütteln verschwindet die feste Phase ziemlich schnell und es bildet sich eine ganz klare und farblose Lösung, die mit Bromat-Bromid oder Nitrit titriert werden kann. Es wurde festgestellt, daß das Diazotierungsprodukt sich mit β -Naphthol zu einem roten Farbstoff koppelt. Bei Bromierung des Reduktionsprodukts fällt ein Niederschlag aus, der bei 170° schmilzt, was dem Schmelzpunkt der 2,4,6-Tribrom-Meta-Aminobenzoesäure entspricht. Auch die analytischen Ergebnisse bestätigen die quantitative Reduktion der Meta-Nitrobenzoesäure zu Meta-Aminobenzoesäure.

Beispiel: Die Reduktion von 0,4043 g Meta-Nitrobenzoesäure wurde unter o. a. Bedingungen ausgeführt. Die Lösung des Reaktionsprodukts kam in einen 250 ml-Meßkolben. Zur Bromierung wurden 25 ml entnommen. Die Bromierung wurde 15 Minuten lang durchgeführt, hierauf wurde die Kaliumjodidlösung aus dem breiten Teil des Bromierungskolbens eingegossen und das freigewordene Jod mit Thiosulfat titriert.

Vorgelegt 20 ml 0,2n $KBrO_3$ -Lösung, zur Titration verbraucht 21,45 ml 0,11828 n $Na_2S_2O_3$ -Lösung. Daher gefunden 0,4065 g m-Nitrobenzoesäure. Differenz 0,0022 g = 0,54%.

Bei einer großen Anzahl anderer Versuche schwankten die Fehler zwischen 0,4% und 0,6%. Nach der Titrierung des Jods mit Thiosulfat wird die Lösung manchmal ganz farblos und manchmal bleibt sie leicht gefärbt. Oft kommt es vor, daß bei der Bromierung ein Niederschlag ausfällt. In allen diesen Fällen ist die Menge von Thiosulfat praktisch dieselbe.

Die Diazotierung des Reduktionsprodukts gibt auch gute Resultate. Die Diazotierung verläuft ohne Schwierigkeiten; ihren Schluß kann man mit Hilfe von Jodkaliumstärkepapier feststellen. Die Diazotierung führt man bei gewöhnlicher Temperatur tropfenweise unter ständigem Umrühren aus, um einen Verlust von salpetriger Säure zu vermeiden.

Beispiel: 0,4202 g Meta-Nitrobenzoesäure wurden unter o. a. Bedingungen reduziert. Die Lösung des Reduktionsprodukts wurde in ein dickwandiges Glas übertragen und mit Waschwasser bis ca. 100 ml verdünnt.

Zu dieser Lösung fügte man 8-10 ml konz. Salzsäure und titrierte wie oben beschrieben mit Nitritlösung. Verbraucht 25,30 ml 0,1n $NaNO_2$ -Lösung, entsprechend 0,4226 g m-Nitrobenzoesäure. Fehler 0,0024 g = 0,57%.

Meta-Nitrozimtsäure.

Die Reduktion der m-Nitrozimtsäure durch Zink-Amalgam wurde entweder in wässriger Lösung oder in Methylalkohollösung ausgeführt. Im ersten Fall verläuft die Reduktion langsamer, gibt aber die Möglichkeit, das Reduktionsprodukt auch mit Nitrit zu titrieren. Man verfährt im einzelnen wie folgt:

Man löst 0,5 g m-Nitrozimtsäure in ca. 2 ml 20%iger Natronlauge und gießt noch 20 ml Wasser dazu. Die Lösung wird in einen Reduktor gebracht; dazu werden 30 ml 10%iger Salzsäure und 35-40 ml 2%iges Zink-Amalgam gegeben. Ausfallende Nitrosäure löst sich während der Reduktion allmählich auf. Die Lösung des Reduktionsprodukts titriert man mit 0,1n Nitritlösung bei 5-8°.

Beispiel: Einwage 0,4626 g, verbraucht 24,10 ml 0,1n NaNO_2 -Lösung, entsprechend 0,4652 g m-Nitrozimtsäure, Fehler + 0,0026 g = 0,56%.

Die Reduktion der m-Nitrozimtsäure mit nachfolgender Bromierung des Reduktionsprodukts ist am besten in Methylalkohol auszuführen. 0,5-0,7 g m-Nitrozimtsäure bringt man in einen Reduktor mit 25-30 ml Zink-Amalgam und 30 ml Methylalkohol und versetzt mit 20 ml Salzsäure. Die Lösung wird bis zu ihrer völligen Entfärbung geschüttelt und dann mit Bromid-Bromat bromiert (Überschuß 1-2 ml, Bromierungszeit 10-15 Minuten). Der Bromüberschuß wird schließlich mit Thioisulfatlösung titriert.

Beispiel: Abgewogen 0,6826 g, aufgefüllt auf 250 ml, zur Titration abpipettiert 50 ml, versetzt mit 22,90 ml 0,2n KBrO_3 -Lösung, zur Titration verbraucht 2,70 ml 0,11828n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung, entsprechend 0,6853 g m-Nitrozimtsäure. Fehler 0,0027 g = 0,4%.

Ortho-Nitrozimtsäure.

Ortho-Nitrozimtsäure ist in Wasser und auch in Methylalkohol sehr schwer löslich. Die Reduktion in Wasser verläuft bedeutend langsamer als die Reduktion in Methylalkohol. Sie wird bei 30-35° ausgeführt.

0,5 g Nitrosäure, 25-30 ml absolut. Methylalkohol und 30 ml Zink-Amalgam werden in einen Reduktor gebracht; dann fügt man 4-5 ml konz. Salzsäure hinzu. Beim Schütteln wird die feste Nitrosäure allmählich reduziert und geht in Lösung. Man bromiert das Reduktionsprodukt unter denselben Bedingungen wie das Meta-Isomere. Während in der Meta-Verbindung 3 Wasserstoffatome durch Bromatome ersetzt werden, werden in dem Ortho-Molekül nur 2 Wasserstoffatome durch Bromatome ersetzt. Äußerlich verläuft die Reduktion fast genau so wie beim Meta-Isomeren. Aber während die Meta-Verbindung in allen Fällen ziemlich genau quantitativ bestimmt werden kann, steigt bei dem o-Isomeren der Fehler bis 7%. Versuche zeigten, daß bei der Reduktion des o-Isomeren außer der Amino-

säure noch Carbestiryl und Aminophenylglycinsäure gebildet werden, was als Grund dieser Fehler zu betrachten ist¹.

Para-Nitrozimtsäure.

Während bei der Reduktion der Ortho-Nitrozimtsäure durch Zink-Amalgam mehrere Produkte entstehen, führt die Reduktion der Para-Verbindung quantitativ zur Bildung von Aminozimtsäure. Die Para-Nitrozimtsäure ist in Wasser und Alkohol nahezu unlöslich. Trotzdem wird sie beim Schütteln mit Zink-Amalgam innerhalb einer Stunde reduziert, wenn man den Versuch folgendermaßen ausführt:

Etwa 0,5 g der Säure werden im Reduktor in 10 ml 2n Natronlauge aufgelöst, dann gibt man 50-60 ml 2n HCl und 60 ml Zink-Amalgam (2%) dazu. Die Lösung des Reduktionsprodukts, die in ein dickwandiges Glas gebracht wird, säuert man mit 5 ml konz. Salzsäure an, fügt 1-2 g KBr hinzu und diazotiert während 10 Minuten.

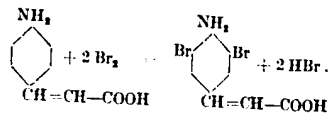
Beispiel: Abgewogen 0,4245 g Para-Nitrozimtsäure, verbraucht 21,90 ml 0,1 n Nitritlösung, daher gefunden 0,4228 g p-Nitrozimtsäure. Differenz 0,0017 g = 0,4%.

Wenn die Reduktionsprodukte bromiert werden, erhält man ganz andere Ergebnisse.

Wie aus der Tabelle zu erschen ist, wird um so mehr Brom gebunden, je größer der Bromüberschuß und je länger die Zeit der Bromierung ist. Spätere Versuche zeigten, daß die Bromat-Menge, die an der Reaktion beteiligt ist, von der Konzentration der Säure sowie von der Konzentration des NH_2 -Produkts abhängt:

Lfd. Nr.	Überschuß $KBrO_3$ -Lösung in %	Bromierungszeit Minuten	Reagierendes Br in Gramm-Atomen	Überschuß im Vergleich zu der Gleichung in %
1	300	15	4,73	19,8
2	300	25	5,09	27,2
3	60	34	4,48	12,0
4	60	60	5,01	27,2
5	60	5	4,09	2,2

Die Bromierungsreaktion der Para-Aminozimtsäure verläuft wahrscheinlich folgendermaßen:



¹ LOBUNETZ, N.: Bl. sci. Univ. Etat Kiev. Sér. chim. B IV, 2, 23 (1939).

Verwendung von flüssigen Amalgamen.

287

In den zwei letzten Spalten der Tabelle ist die Zahl der Brom-Atome, die mit einem Mol der Aminosäure reagieren (Spalte 4), und der Bromüberschuß in %, im Vergleich zu der Menge, die für die Gleichung notwendig ist (Spalte 5), angegeben. Wie man aus der Tabelle ersehen kann, ist die reagierende Brom-Menge um so größer, je größer der Überschuß an Bromat ist und je länger er einwirkt.

Nitrophenole.

Die Verwendung der flüssigen Amalgame zur Bestimmung der Nitrogruppe des *o*-Nitro-Phenols ist ohne Bedeutung, weil die entsprechende *o*-Aminoverbindung - das *o*-Aminophenol - nicht quantitativ diazotiert werden kann.

Die vor kurzem ausgearbeitete Methode der Bestimmung der Aminophenole durch Bromierung kann hier nicht angewandt werden, weil *o*-Nitrophenol leicht dieselbe Brommenge aufnimmt¹. Die Reduktion von *o*-Nitrophenol durch flüssige Amalgame hat nur ein Interesse für die Untersuchung der Reduktionsreaktion.

Man bringt 2%iges Zn-Amalgam, 2n Salzsäure und eine kleine Menge *o*-Nitrophenol in einen Reduktor. Die Reduktion verläuft beim Schütteln bereits im Laufe von wenigen Minuten, dabei kann man folgende Farbensfolge beobachten: gelb, rot, dunkelrot, braunschwarz, dunkelblau, blau, fast farblos. Beim Stehen färbt sich die farblose Lösung wieder blau. Während der Reduktion des Para-Nitrophenols treten nicht so viel Zwischenfärbungen auf. Nach Beendigung der Reduktion wird die Lösung ebenfalls farblos, nach kurzem Stehen wird sie wieder farbig, aber nicht blau, sondern violett. Einige Tropfen dieser violetten Lösung färben eine ziemlich große Wassermenge gold-gelb.

Wenn man das Schütteln bei irgendeiner Färbung aussetzt und das Amalgam entfernt, kann man die Lösung in dem betreffenden Reduktionsstadium untersuchen.

Was oben über die Möglichkeit der quantitativen Bestimmung des *o*-Nitrophenols gesagt worden ist, gilt auch für *m*-Nitrophenol. Para-Aminophenol kann jedoch durch Diazotierung quantitativ bestimmt werden, daher ist das flüssige Amalgam zur quantitativen Bestimmung von *p*-Nitrophenol geeignet. Günstige Ergebnisse zeigte besonders Cd-Amalgam.

Nitrobenzaldehyde.

Alle drei Isomere der Aminobenzaldehyde können mit Bromid-Bromat und Nitrit titriert werden². Von den drei Nitrobenzaldehyden läßt sich

¹ SHUPE, J. S.: J. Assoc. off. agric. Chemists **23**, 721 (1940); Chem. Zbl. **112**, 1, 2290 (1941).

² FRANCIS, A. W. u. A. J. HILL: J. Am. chem. Soc. **46**, 2498 (1924).

aber nur die Meta-Verbindung zu dem entsprechenden Amin quantitativ reduzieren. Das Reduktionsprodukt kann mit gleichem Erfolg sowohl mit Nitrit- als auch mit Bromatlösung titriert werden. Zur Bromierung wird 100%iger Überschuß des Bromats verwendet. Es wird 20 Minuten lang bromiert¹. Die Versuche mit o- und p-Nitrobenzaldehyd hatten keinen Erfolg.

Nitrotoluole.

Alle drei Nitrotoluole werden durch flüssiges Amalgam quantitativ zu den entsprechenden Aminoverbindungen reduziert². Dies ist nicht nur durch Bromierung und Diazotierung des Reduktionsprodukts, sondern auch durch Kuppelung der entsprechenden Diazoverbindungen mit β -Naphthol bewiesen worden. Flüssige o- und m-Nitrotoluole werden beim Schütteln mit Amalgam und verdünnter Salzsäure emulgiert und schnell reduziert, p-Nitrotoluol ist in Methylalkohol zu lösen. Bei Zugabe von verdünnter Salzsäure fällt dann p-Nitrotoluol in Form von feiner Suspension aus, die ziemlich schnell reduziert wird.

Die Bromierung der Reduktionsprodukte wird für jedes Isomere unter verschiedenen Bedingungen durchgeführt. Meta-Aminotoluol wird mit einem Überschuß von 10–20 ml 0,1n Bromatlösung versetzt, der Überschuß wird nach 15–20 Minuten titriert. Für p-Aminotoluol darf der Bromat-Überschuß nicht größer sein als 3–4 ml, die Bromatlösung wird allmählich zugefügt. Für o-Aminotoluol darf kein Bromat-Überschuß angewendet werden, d. h. die Lösung muß mit Bromat direkt titriert werden (mit Jodkaliumstärkepapier als Indikator). Wenn p- oder besonders o-Aminotoluol schnell titriert wird, so tritt oft Verharzung des Aminotoluols ein. Methode und Technik der Arbeit sind die gleichen wie bei der Bestimmung des Nitro- und Dinitrobenzols.

Beispiele: Einwage 1,8214 g o-Nitrotoluol. Nach der Reduktion wurde die Lösung des Reduktionsproduktes im Meßkolben auf 500 ml aufgefüllt. Für die Bromierung entnahm man 50 ml. Verbraucht wurden a) 52,85 ml, b) 52,95 ml 0,1n KBrO_3 -Lösung, daher gefunden a) 99,45%, b) 99,65% o-Nitrotoluol. Differenz a)–0,55%, b)–0,35%. (Daß die Reduktion vollzogen ist, konnte man mit Hilfe von Jodkaliumstärkepapier erkennen.)

Einwage 1,4460 g m-Nitrotoluol, nach der Reduktion auf 500 ml aufgefüllt, für die Bromierung 50 ml entnommen. Zugesetzt 40,3 ml 0,2n KBrO_3 -Lösung, rücktitriert mit 17,5 ml 0,1n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung, daher gefunden 0,1442 g m-Nitrotoluol oder 99,7%. Fehler 0,3%.

Einwage 1,4538 g p-Nitrotoluol, nach der Reduktion auf 500 ml aufgefüllt, für die Titrierung 50 ml entnommen. Zugesetzt 24,0 ml 0,2n KBrO_3 -

¹ LOBUNETZ, N.: Bl. sci. Univ. Etat Kiev, Sér. chim. IV F. 11, 41–44 (1938).

² PERRIER, M. J.: Bl. sci. Univ. Etat Kiev, Sér. chim. 3 [N. S.] Nr. 3, 37–41 (1937); Chem. Zbl. 111, 11, 1187 (1940).

NIKOLAUS LOBUNETZ: Verwendung von flüssigen Amalgamen. 289

Lösung, rücktitriert mit 5,8 ml 0,1n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung, daher gefunden 1,4464 g p-Nitrotoluol oder 99,54%. Fehler = -0,46%.

Nitrosulfosäuren.

Für die Versuche wurde als Benzolabkömmling die m-Nitrosulfosäure angewandt, als Naphthalinabkömmlinge dienten 1,5-, 1,6-, 1,7- und 1,8-Nitronaphthalinsulfosäure. Versuche wurden auch mit α -Nitronaphthalin durchgeführt.

Die Bestimmung der Nitrogruppe in Nitrobenzol-sulfosäure kann nach unseren Versuchen mit großer Genauigkeit und mit geringem Zeitaufwand sehr einfach durchgeführt werden. Die Bedingungen für die Versuche sind folgende: Lösung für die Reduktion: 1n Salzsäure, Konzentration des zu analysierenden Objekts 0,8-1%. Man wägt ungefähr 1 g ab. Das Reduktionsprodukt kann durch Bromat oder auch durch Nitrit titriert werden.

Ein anderes Bild beobachten wir bei den Naphthalinabkömmlingen. Der Fehler bei den Bestimmungen dieser Verbindungen steigt bis zu einigen Prozenten und die Zink-Amalgam-Methode kann in diesem Fall nur für annähernde Bestimmungen verwendet werden. Da sich bei den einzelnen Versuchen fast gleiche Fehler ergeben, kann man, wenn man bestimmte Koeffizienten einsetzt, flüssige Amalgame in der Betriebskontrolle verwenden. Flüssige Amalgame sind für die Reduktion von einigen komplizierten Nitroverbindungen verwendet worden. Dabei ergaben sich in manchen Fällen mit Cadmium-Amalgam bessere Resultate als mit Zink-Amalgamen. Die Forschungsarbeit wird in dieser Richtung fortgesetzt.

Zusammenfassung.

1. Flüssige Amalgame können für quantitative Bestimmung von aromatischen Nitroverbindungen verwendet werden, sogar in den Fällen, wo andere Bestimmungsverfahren wegen Flüchtigkeit oder Unauflösbarkeit der Nitroverbindungen nicht zum Ziele führen.
2. Auf Grund ihrer Einfachheit und Schnelligkeit kann die Methode der flüssigen Amalgame auch für die Betriebskontrolle empfohlen werden.
3. Die flüssigen Amalgame können mit Vorteil zum Stadium der Reduktionsreaktionen der Nitroverbindungen herangezogen werden, weil der Reaktionsablauf bequem beobachtet werden kann.

¹ LOBUNETZ, N.: Bl. sci. Univ. Etat Kiev. Sér. chim. 3 [N. S.] Nr. 3, 71-75 (1937); Chem. Zbl. 111, II, 1187 (1940).

